



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Caracterización de las variables críticas que afectan la retención de nanopartículas en medios porosos**

**Melanie Suárez Pulido**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2016



# **Caracterización de las variables críticas que afectan la retención de nanopartículas en medios porosos**

**Characterization of the critical variables that affect the nanoparticles retention in porous media**

**Melanie Suárez Pulido**

Trabajo Final de Maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Maestría en ingeniería – Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

Ph.D., Juan Manuel Mejía Cárdenas

Línea de Investigación:

Retención de Nanopartículas en Medios Porosos

Grupo de Investigación:

Laboratorio Computacional de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2016



## **Agradecimientos**

Inicialmente quiero agradecer a Dios todas sus bendiciones en mi vida y por permitirme cumplir cada uno de los objetivos que me he propuesto.

A mi tutor Ph. D. Juan Manuel Mejía Cárdenas, docente y amigo quien con sus grandes enseñanzas me ha acompañado a culminar este trabajo final de maestría. Gracias por su incondicional apoyo y por haber sido parte primordial de mi formación académica.

A mis padres, José Suárez Barraza y María Pulido Arango, por haberme forjado como la persona que soy hoy en día y por haber infundado en mí la motivación constante de alcanzar mis sueños.

A Rafael Arrieta Garay, mi compañero de vida y quien ha estado a mi lado para brindarme su amor, comprensión, ánimos y siempre impulsándome a dar lo mejor de mí.



## Resumen

La retención de nanopartículas en yacimientos de hidrocarburos controla en gran medida la economía de la inyección de nanofluidos para recobro mejorado, estimulación de pozos entre otras aplicaciones para las cuales se ha comprobado su efectividad. Un amplio radio de penetración es prerequisite de estos tratamientos, y el transporte de las nanopartículas está limitado por el grado de retención de ellas en la roca. Numerosos estudios experimentales han demostrado que la concentración de nanopartículas en el efluente no alcanza la concentración inyectada, indicando que cierta cantidad de nanopartículas se retiene. Es por esto, que el objetivo de este trabajo es investigar las variables que más impactan los fenómenos de transferencia de masa durante el mecanismo de retención de nanopartículas en medios porosos, a través de una extensa revisión bibliográfica. Además, el desarrollo de funciones matemáticas de retención de nanopartículas con respecto a las variables críticas más importantes y la evaluación de su implementación, se llevaron a cabo. El producto de este estudio permite concluir que la retención no solo depende del tipo de nanopartícula, de la naturaleza de la roca o de los fluidos presentes, sino también de variables operativas como la concentración de inyección y la tasa de flujo. A mayor tamaño de nanopartícula, concentración inicial de inyección, salinidad y contenido de arcilla en la roca, se evidencia incremento en la cantidad de nanopartículas retenidas. Por su parte, el tamaño de grano y la tasa con la que se inyectan las nanopartículas, son inversamente proporcionales a la retención.

**Palabras clave:** Nanopartículas, Nanofluidos, Retención, Variables Críticas, Transporte en medios porosos.

## Abstract

The retention phenomenon largely controls the economy injection of nanoparticles in enhanced oil recovery, wells stimulation, among others; for which it has been proved effective. A large penetration of these treatments is required, and transport of nanoparticles is limited by the degree of retention of them in the porous media. Numerous experimental studies were shown that the effluent nanoparticle concentration does not reach the injection concentration during the slug injection, indicating the existence of a retention capacity. In this way, the aim of this study is to investigate the variables that most impact mass transfer phenomena in the retention mechanism of nanoparticles in porous media, through an extensive bibliographic review. Furthermore, develop of mathematical functions of nanoparticles retention in respect of the most critical variables and the evaluation of its implementation were done. The results of this investigation let conclude that nanoparticle retention depend not only on the type of nanoparticles, porous media and fluids properties, but also on the operating conditions such as injection concentration and flow rate. The higher nanoparticle size, injection concentration, salinity and clay content, the greater nanoparticle retention. In the other hand, grain size and flow rate are inversely proportional to retention.

**Keywords: Nanoparticles, Nanofluids, Retention, Critical Variables, Transport in porous media.**

# Contenido

|                                                                                                                                                    | Pág.       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Resumen</b> .....                                                                                                                               | <b>VII</b> |
| <b>Lista de figuras</b> .....                                                                                                                      | <b>XI</b>  |
| <b>Lista de tablas</b> .....                                                                                                                       | <b>XII</b> |
| <b>Introducción</b> .....                                                                                                                          | <b>1</b>   |
| <b>1. Marco Teórico</b> .....                                                                                                                      | <b>5</b>   |
| 1.1 Estructura y Propiedades de las Nanopartículas .....                                                                                           | 5          |
| 1.2 Superficie Química de las Nanopartículas .....                                                                                                 | 5          |
| 1.3 Movilidad de las nanopartículas .....                                                                                                          | 6          |
| 1.4 Retención de nanopartículas .....                                                                                                              | 7          |
| 1.5 Mecanismos de retención de nanopartículas .....                                                                                                | 7          |
| 1.5.1 Retención por velocidad de bulto (Distancia considerable de la superficie porosa con respecto al diámetro de partícula) .....                | 10         |
| 1.5.2 Retención por interacciones interfaciales (Distancia entre superficie y partícula iguales) .....                                             | 12         |
| 1.5.3 Retención por restricción de tamaño de garganta de poro (Diámetro de garganta de poro menor al tamaño de nanopartículas) .....               | 13         |
| 1.6 Curvas de efluente de nanopartículas .....                                                                                                     | 16         |
| 1.7 Cobertura superficial ( $\theta$ ) .....                                                                                                       | 18         |
| <b>2. Revisión bibliográfica de los modelos y experimentos propuestos para el transporte y retención de nanopartículas en medios porosos</b> ..... | <b>21</b>  |
| 2.1 Modelo transporte y retención con cinética de Langmuir .....                                                                                   | 21         |
| 2.1.1 Consideraciones y ecuaciones matemáticas .....                                                                                               | 21         |
| 2.1.2 Aplicabilidad del modelo cinético de Langmuir .....                                                                                          | 25         |
| 2.1.3 Resumen y conclusiones .....                                                                                                                 | 27         |
| 2.2 Modelo de Doble paso para el transporte y retención de nanopartículas .....                                                                    | 28         |
| 2.2.1 Consideraciones y ecuaciones matemáticas .....                                                                                               | 28         |
| 2.2.2 Aplicabilidad del Modelo de Doble Paso .....                                                                                                 | 31         |
| 2.2.3 Resumen y conclusiones .....                                                                                                                 | 32         |
| 2.3 Modelo de Doble Sitio Activo para el transporte y la retención de nanopartículas .....                                                         | 33         |
| 2.3.1 Consideraciones y modelo matemático .....                                                                                                    | 33         |
| 2.3.2 Aplicabilidad del modelo de Doble Sitio Activo .....                                                                                         | 35         |
| 2.3.3 Resumen y conclusiones .....                                                                                                                 | 37         |

|                                                                                                                                         |                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4                                                                                                                                     | Modelo de Doble Tasa para el transporte y retención de nanopartículas .....     | 37        |
| 2.4.1                                                                                                                                   | Consideraciones y ecuaciones matemáticas .....                                  | 37        |
| 2.4.2                                                                                                                                   | Aplicabilidad del modelo de Doble Tasa .....                                    | 39        |
| 2.4.3                                                                                                                                   | Resumen y conclusiones.....                                                     | 41        |
| 2.5                                                                                                                                     | Otros modelos matemáticos y numéricos .....                                     | 41        |
| 2.5.1                                                                                                                                   | Ecuación de transporte con término de remoción de nanopartículas.....           | 41        |
| 2.5.2                                                                                                                                   | Modelo de dos fases para el transporte de Nanopartículas en medios porosos..... | 45        |
| <b>3. Parámetros que inciden sobre la retención de nanopartículas en medios porosos.....</b>                                            |                                                                                 | <b>49</b> |
| 3.1                                                                                                                                     | Tamaño de nanopartículas .....                                                  | 49        |
| 3.2                                                                                                                                     | Concentración inicial de inyección .....                                        | 51        |
| 3.3                                                                                                                                     | Tamaño de grano.....                                                            | 54        |
| 3.4                                                                                                                                     | Salinidad.....                                                                  | 56        |
| 3.5                                                                                                                                     | Contenido de Arcilla.....                                                       | 60        |
| 3.6                                                                                                                                     | Tasa de Inyección.....                                                          | 64        |
| 3.7                                                                                                                                     | Litología o Tipo de roca.....                                                   | 67        |
| 3.8                                                                                                                                     | Temperatura .....                                                               | 74        |
| 3.9                                                                                                                                     | Longitud de la columna.....                                                     | 75        |
| <b>4. Evaluación de las variables críticas más importantes que inciden sobre la retención de nanopartículas en medios porosos .....</b> |                                                                                 | <b>76</b> |
| 4.1                                                                                                                                     | Función de retención vs. Tasa de inyección.....                                 | 77        |
| 4.2                                                                                                                                     | Función de retención vs. Concentración de inyección.....                        | 80        |
| 4.3                                                                                                                                     | Retención de nanopartículas en condición de equilibrio.....                     | 81        |
| <b>5. Conclusiones y recomendaciones .....</b>                                                                                          |                                                                                 | <b>91</b> |
| 5.1                                                                                                                                     | Conclusiones .....                                                              | 91        |
| 5.2                                                                                                                                     | Recomendaciones .....                                                           | 91        |
| <b>6. Anexos.....</b>                                                                                                                   |                                                                                 | <b>93</b> |
| 6.1                                                                                                                                     | Anexo 1: Recopilación de datos experimentales.....                              | 93        |
| <b>7. Bibliografía.....</b>                                                                                                             |                                                                                 | <b>96</b> |

# Lista de figuras

|                                                                                                                                                                                           | Pág. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Figura 1-1:</b> Historia de efluente de nanopartículas.....                                                                                                                            | 16   |
| <b>Figura 1-2:</b> Patrón de empaquetamiento hexagonal .....                                                                                                                              | 19   |
| <b>Figura 2-1:</b> Datos experimentales (puntos) e historiales de efluentes simulados (curvas) por el modelo cinético de Langmuir para los experimentos 1, 2 y 3.....                     | 26   |
| <b>Figura 2-2:</b> Curvas de energía de interacción entre nanopartículas y superficies sólidas en función de la distancia de separación.....                                              | 29   |
| <b>Figura 2-3:</b> Curvas experimentales y simuladas con el modelo de doble paso. ....                                                                                                    | 31   |
| <b>Figura 2-4:</b> Esquema de la rugosidad superficial del grano de arena y el campo de la velocidad del fluido cerca de la superficie.....                                               | 34   |
| <b>Figura 2-5:</b> Curvas experimentales y simuladas con el modelo de doble sitio activo. ....                                                                                            | 36   |
| <b>Figura 2-6:</b> Curvas de efluentes experimentales y simulados con el modelo de doble tasa. ....                                                                                       | 40   |
| <b>Figura 2-7:</b> Simulación numérica vs. datos experimentales de (A) nanopartículas de carbón y (B) nanopartículas de carbón modificadas. ....                                          | 44   |
| <b>Figura 3-1:</b> Curva de efluente de nanopartículas de 8nm y 52nm de diámetro. ....                                                                                                    | 50   |
| <b>Figura 3-2:</b> Cobertura superficial de nanopartículas de 8nm y 52nm de diámetro. ....                                                                                                | 51   |
| <b>Figura 3-3:</b> Cobertura superficial de nanopartículas con concentración de inyección de $2.7 \times 10^{11}$ , $1.4 \times 10^{12}$ y $1.3 \times 10^{13}$ (nanopartículas/ml). .... | 52   |
| <b>Figura 3-4:</b> Efecto de la concentración de inyección inicial sobre la cobertura superficial. ....                                                                                   | 54   |
| <b>Figura 3-5:</b> Curvas de efluente de nanopartículas en empaques de arena con tamaño de grano entre (a) 63- 75 $\mu m$ y (b) 297- 420 $\mu m$ .....                                    | 56   |
| <b>Figura 3-6:</b> Curvas de efluente para nanopartículas dispersas en en agua deionizada, en salmueras con concentraciones de 0.01, 0.1 y 1wt% de KCl.....                               | 57   |
| <b>Figura 3-7:</b> Curvas de efluentes de nanopartículas con diferentes salinidades a) 3wt% de NaCl, b) 8wt% NaCl -salmuera API. ....                                                     | 59   |
| <b>Figura 3-8:</b> Curvas de efluente de nanopartículas en empaques de arena (a) libre de Kaolinita, (b) 5 wt% kaolinita, (c) 10 wt% kaolinita y (d) 25 wt% kaolinita.....                | 60   |
| <b>Figura 3-9:</b> Efecto del contenido de arcilla sobre la cobertura superficial.....                                                                                                    | 62   |
| <b>Figura 3-10:</b> Efecto del contenido de arcilla en la retención de nanopartículas de sílice a) 3M, b) Nexsil DP. ....                                                                 | 63   |
| <b>Figura 3-11:</b> Efecto de la velocidad de flujo sobre la cobertura superficial.....                                                                                                   | 66   |
| <b>Figura 3-12:</b> Curva de efluente de nanopartículas cambiando la velocidad de flujo de inyección para nanopartículas de a) Óxido de Hierro, b) Sílice Nexsil DP, c) Sílice 3M..       | 66   |

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3-13:</b> Curvas de efluente de nanopartículas de carbón en diferentes medios porosos.....                                                          | 68 |
| <b>Figura 3-14:</b> Diagrama esquemático del sistema experimental para el transporte de nanopartículas en medios porosos.....                                 | 70 |
| <b>Figura 3-15:</b> Retención de nanopartículas en tres rocas diferentes. ....                                                                                | 71 |
| <b>Figura 3-16:</b> Curva de efluente de nanopartículas y cambio en la caída de presión en (a) arenisca (b) caliza (c) dolomita. ....                         | 72 |
| <b>Figura 3-17:</b> Curvas de efluentes de nanopartículas a diferentes temperaturas a) 21°C b) 55°C c) 80°C.....                                              | 74 |
| <b>Figura 3-18:</b> Curvas de efluentes de nanopartículas en columnas de 9ft de longitud a) empaques con arenisca de Boise b) empaque con piedra caliza ..... | 75 |
| <b>Figura 4-1:</b> $S_{1max}$ en función de la tasa de inyección.....                                                                                         | 78 |
| <b>Figura 4-2:</b> Retención de nanopartículas en función de la tasa de inyección.....                                                                        | 79 |
| <b>Figura 4-3:</b> Retención de nanopartículas en función de la velocidad intersticial. ....                                                                  | 79 |
| <b>Figura 4-4:</b> $S_{1max}$ en función de la concentración de inyección. ....                                                                               | 80 |
| <b>Figura 4-5:</b> Cobertura monocapa en función de la concentración de inyección. ....                                                                       | 81 |
| <b>Figura 4-6:</b> Momento del equilibrio de la retención de nanopartículas.....                                                                              | 82 |
| <b>Figura 4-7:</b> Concentración de inyección de nanopartículas en función de la Concentración de nanopartículas en el equilibrio. ....                       | 84 |
| <b>Figura 4-8:</b> $S_{max}$ en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.....                                                           | 85 |
| <b>Figura 4-9:</b> $S_{2max}$ en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio. ....                                                         | 86 |
| <b>Figura 4-10:</b> $S_{1max}$ en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio. ....                                                        | 86 |
| <b>Figura 4-11:</b> Cantidad máxima de retención de nanopartículas en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.....                     | 87 |
| <b>Figura 4-12:</b> Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #1.....                                                                  | 88 |
| <b>Figura 4-13:</b> Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #2.....                                                                  | 89 |
| <b>Figura 4-14:</b> Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #3.....                                                                  | 89 |

# Lista de tablas

|                                                                                                                                                                              | Pág. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Tabla 1-1:</b> Clasificación de los mecanismos de retención de nanopartículas .....                                                                                       | 14   |
| <b>Tabla 2-1:</b> Condiciones de flujo del experimento 1, 2 y 3. ....                                                                                                        | 25   |
| <b>Tabla 2-2:</b> Parámetros de simulación en el modelo cinético de Langmuir (Ecuación (2.2))<br>y fracción de nanopartículas recuperadas de los experimentos 1, 2 y 3. .... | 25   |
| <b>Tabla 2-3:</b> Parámetros del modelo de doble paso y recobro de nanopartículas. ....                                                                                      | 31   |
| <b>Tabla 2-4:</b> Parámetros del modelo de doble sitio activo y recobros de nanopartículas...                                                                                | 36   |
| <b>Tabla 2-5:</b> Parámetros de simulación del modelo de doble tasa y fracciones de recobro.<br>.....                                                                        | 40   |
| <b>Tabla 2-6:</b> Parámetros de simulación para (A) nanopartículas de carbón y (B)<br>nanopartículas de carbón modificadas. ....                                             | 45   |
| <b>Tabla 3-1:</b> Condiciones de los experimentos realizados para el estudio del efecto de la<br>concentración inicial de inyección.....                                     | 53   |
| <b>Tabla 3-2:</b> Recobro de nanopartículas en diferentes concentraciones de arcilla (caolinita)<br>en el medio poroso.....                                                  | 61   |
| <b>Tabla 3-3:</b> Porcentaje de recuperación variando la tasa de inyección.....                                                                                              | 65   |
| <b>Tabla 4-1:</b> Agrupación de los experimentos reportados en literatura según sus<br>condiciones. ....                                                                     | 77   |
| <b>Tabla 6-1:</b> Datos experimentales recopilados para nanopartículas de sílice Salt-<br>tolerant.....                                                                      | 93   |
| <b>Tabla 6-2:</b> Datos experimentales recopilados para nanopartículas de Nycol Dp. ....                                                                                     | 94   |
| <b>Tabla 6-3:</b> Datos experimentales recopilados para nanopartículas Flourescent silica. ...                                                                               | 95   |



# Introducción

Desde inicios del siglo XIX se ha venido estudiando el uso de las nanopartículas en la industria de hidrocarburos y se ha encontrado que éstas brindan una alternativa para suplir la creciente demanda mundial por el petróleo al contribuir en el aumento de movilidad del crudo (Kong & Ohadi, 2010). Así pues, Y. Jie, B. Jacob, et al. en el año 2010 llevaron a cabo un estudio experimental para investigar las propiedades que fundamentan el transporte y retención de nanopartículas en el medio poroso bajo condiciones variables de yacimiento, como salinidad, temperatura, presión y heterogeneidad de distribución de tamaño de poro. Los resultados encontrados, sugieren que la existencia de iones de sal en el medio poroso retarda el tiempo de *breakthrough* de las nanopartículas aumentando su capacidad de retención (Jie Yu et al., 2010).

El efecto de las condiciones de transporte, tal como variaciones en la tasa de flujo, fue estudiado por Lecoanet y Wiesner en el 2004 quienes se percataron de que a menor tasa de flujo se presenta mayor cantidad de retención de nanopartículas en la misma columna de roca (Lecoanet, Bottero, & Wiesner, 2004).

Wang et. al hacia el año 2012 evaluaron experimentalmente el efecto de la concentración y tamaño de nanopartícula, concluyendo que la concentración inicial de inyección es directamente proporcional a la cantidad de nanopartículas retenidas. Por su parte, al comparar nanopartículas de diferente tamaño, Wang et. al demostraron que las más pequeñas conllevan a mayor retención relativa, tasa de retención más rápida y menor cobertura superficial del medio poroso (Wang et al., 2012).

El fenómeno de retención controla en gran medida la economía de la inyección de nanofluidos en procesos químicos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inhibición y remediación del daño de formación por escamas orgánicas, reducción de la viscosidad del crudo para aumento de movilidad, cambio de humectabilidad de la roca, entre otros;

para los cuales se ha demostrado su efectividad (Caldelas, Murphy, Huh, & Bryant, 2011; Onyekonwu & Ogolo, 2010; Jie Yu et al., 2010).

Las nanopartículas deben retenerse muy poco en la superficie mineral, en concentraciones límites para lograr que el tratamiento sea efectivo sin que sus componentes incrementen el costo total. Un amplio radio de penetración en la formación es prerequisite de estos tratamientos de inyección de nanofluidos, sin embargo el transporte de nanopartículas está limitado por el grado de retención de ellas en el medio poroso. Así, el éxito y perdurabilidad del tratamiento está ligado a la movilización de las nanopartículas de la superficie de la roca y determinará el recobro final (Caldelas et al., 2011).

A la fecha los estudios concernientes a los factores que afectan la trayectoria, transporte y retención de nanopartículas en medios porosos permanecen incompletos y generalmente, son investigaciones aisladas que no compilan todas las variables críticas y su efecto (Wang et al., 2012). Es así como el objetivo de este estudio se centra en investigar las variables que más impactan los fenómenos de transferencia de masa presentes durante la retención de nanopartículas en medios porosos, con el propósito de obtener un mejor entendimiento de las interacciones nanopartículas- fluido- matriz que rigen este mecanismo.

Con la realización del presente trabajo se podrá obtener una recopilación bibliográfica, antecedentes y estado actual de las variables críticas presentes en la retención de nanopartículas en medios porosos, su incidencia en la cantidad de nanopartículas retenidas y los resultados de la evaluación de la inclusión de estas variables en un simulador de flujo. Inicialmente se revisará el estado del arte de las teorías propuestas para modelar la retención y movilización de nanopartículas en medios porosos. Paso seguido, se identificarán los hallazgos experimentales y teóricos acerca de los parámetros que tienen implicación sobre la retención de nanopartículas, sus expositores y las suposiciones que tuvieron en cuenta.

Por último, se desarrollarán funciones matemáticas de retención de nanopartículas en medios porosos con respecto a las variables críticas más relevantes, las cuales se acoplarán en un simulador de transporte/retención de nanopartículas – desarrollado en el Laboratorio Computacional de Yacimientos de Hidrocarburos de la Universidad Nacional

de Colombia- para evaluar el efecto de su implementación sobre la cantidad de nanopartículas retenida.

El entendimiento de las interacciones entre fluido, matriz y nanopartículas permitirá esclarecer la retención de estas últimas en el medio poroso. Así, una amplia revisión bibliográfica de los parámetros que influyen en la retención y la evaluación del papel que estos cumplen, serán herramientas valiosas al tenerlas en cuenta para el diseño de tratamientos de inyección de nanofluidos en la roca, asegurando su efectividad y perdurabilidad.



# **1. Marco Teórico**

Las nanopartículas son generalmente definidas como un material particulado que poseen un tamaño menor a los 100 nanómetros (Christian, Von Der Kammer, Baalousha, & Hofmann, 2008). El desarrollo de la nanotecnología y sus amplias aplicaciones en las investigaciones científicas e industriales han conducido a implementaciones en los medios porosos. La inyección de nanofluidos durante operaciones de superficie puede permitir el transporte y penetración de estos materiales en yacimientos de hidrocarburos. Por lo tanto es importante entender las propiedades, fenómenos de flujo, transporte y retención de los nanofluidos en conjunto con las interacciones que se den con la superficie porosa.

A continuación se presentan algunos conceptos claves involucrados en el fenómeno retención de nanopartículas en el medio poroso.

## **1.1 Estructura y Propiedades de las Nanopartículas**

Aunque a menudo es tentador considerar a las nanopartículas como simples moléculas o material particulado puro, estas en realidad son un complejo de mezclas que se encuentran en equilibrio con el medio que los rodea. Cada nanopartícula absorbe la luz como un tinte de manera diferente de acuerdo a su composición, estas se disuelven como cualquier otra partícula en el medio acuoso y poseen un área superficial excepcional con respecto a su relación de volumen; esta última es una de las razones por las que exhiben propiedades inusuales de adsorción y fuerzas de interacción eléctricas (Christian et al., 2008).

## **1.2 Superficie Química de las Nanopartículas**

Las nanopartículas poseen una alta área superficial en su superficie, que las hace más reactivas y necesitadas de un equilibrio con el medio que les rodea. Es usual encontrar una ligera capa superficial de otros elementos, ocasionando una diferencia sustancial de

sus propiedades originales (Conductividad térmica, interacciones electroestáticas con otras partículas, etc). En el caso de materiales de sílice su estructura de núcleo SiO<sub>2</sub> es un ejemplo muy común en donde al ponerse en contacto con una solución acuosa su superficie toma la siguiente composición SiO<sub>2</sub>-x(OH)<sub>2</sub>x; como resultado la capa externa de la nanopartícula posee una composición y propiedades distintas (Christian et al., 2008).

### 1.3 Movilidad de las nanopartículas

El proceso de difusión de las nanopartículas es controlada por diversos factores como lo son fuerzas gravitacionales, flotabilidad y movimiento Browniano. Estos factores pueden tenerse en cuenta usando la ley de difusión de Einstein (Ecuación  $Df = kT$

$$(1.1)).$$

$$Df = kT \tag{1.1}$$

En donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $f$  es el coeficiente de fricción de partículas,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del medio. El coeficiente de fricción de partículas puede derivarse de la ley de Stokes, como se muestra en la Ecuación

$$f = 6\pi\mu a$$

(1.2).

$$f = 6\pi\mu a \tag{1.2}$$

En donde  $\mu$  es la viscosidad del medio y  $a$  es el radio de partícula. De las ecuaciones anteriores, el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al radio de la partícula, por lo tanto, el promedio de desplazamiento de una única partícula en el tiempo será proporcional al inverso de la raíz cuadrada del radio de la nanopartícula (Christian et al., 2008).

## 1.4 Retención de nanopartículas

El fenómeno de retención,  $R$ , ocurre cuando la concentración de nanopartículas dentro de un medio poroso,  $C_{np}$ , no es igual a la del flujo inyectado,  $C_o$ . Así la retención puede ser positiva ( $C_{np} > C_o$ ) o negativa ( $C_{np} < C_o$ ), reversible o irreversible. En particular, cualquier diferencia entre la velocidad de la nanopartícula,  $v_{np}$ , y la velocidad del solvente,  $v_s$ , además de ciertas heterogeneidades del medio inducen una retención de las partículas en el medio ( $R > 0$ , si  $v_{np} < v_s$  y  $R < 0$ , si  $v_{np} > v_s$ ), demostrando que la retención no está restringida por los casos triviales de inmovilización coloidal ni de fenómenos de puenteo o interacciones de superficie únicamente (Crist, Zevi, McCarthy, Throop, & Steenhuis, 2005).

## 1.5 Mecanismos de retención de nanopartículas

Las interacciones entre nanopartículas, fluidos y superficie de granos, presentes durante el transporte de nanopartículas en medios porosos incluyen colisión nanopartícula-roca, interacción estática nanopartícula-roca, fuerzas termodinámicas y fuerzas hidrodinámicas (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014).

- La colisión entre nanopartícula y roca ocurre cuando un grano de arena interfiere en la trayectoria de flujo de la nanopartícula, y como consecuencia ésta se puede retener en un punto activo de la superficie del grano.
- Las interacciones estáticas entre nanopartícula y roca involucran la fuerza de

$$\text{atracción de van der Waals (Ecuación } \Phi_v = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln\left(\frac{h}{h+2a}\right) \right]$$

(1.3) ) y la fuerza de repulsión de doble

capa

(Ecuación

$$\Phi_{EDL} = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa (\psi_s^2 + \psi_p^2) \int_0^a \left( \begin{array}{l} -\coth \left[ \kappa \left( h + a - a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] + \\ \coth \left[ \kappa \left( h + a + a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] + \\ \frac{2\psi_s \psi_p}{(\psi_s^2 + \psi_p^2)} \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{csc} h \left[ \kappa \left( h + a - a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] - \\ \operatorname{csc} h \left[ \kappa \left( h + a + a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] \end{array} \right\} \end{array} \right) r dr$$

(1.5)), según la teoría DLVO (Derjaguin- Landau- Verwey- Overbeek).

$$\Phi_v = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left( \frac{h}{h+2a} \right) \right] \quad (1.3)$$

En donde  $A_H$  es la constante de Hamaker, la cual puede ser estimada entre  $4.71 \times 10^{-21}$  hasta  $7.5 \times 10^{-20}$  joules;  $a$  es el radio promedio de las nanopartículas y  $h$  es la distancia entre nanopartícula- superficie.

En la ecuación para la fuerza de repulsión de doble capa,  $\varepsilon_0$  es la permisividad al vacío ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\varepsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa al agua (78.5),  $\psi_s$  y  $\psi_p$  son la energía potencial de la superficie porosa y de las nanopartículas respectivamente. Por último,  $\kappa$  es el inverso de la longitud de Debye ( $0.18 \text{ nm}^{-1}$ ) definida como sigue (ver

$$\text{Ecuación } \kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^z I_c N_A} \right)^{0.5}$$

(1.4)).

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^z I_c N_A} \right)^{0.5} \quad (1.4)$$

Siendo  $\ell$  la carga elemental del electrón ( $1.60 \times 10^{-19}$  C),  $I_c$  la fuerza iónica de suspensión entre partículas (3.065 mM),  $N_A$  es la constante del número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  m<sup>2</sup> kg s<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>).

$$\Phi_{EDL} = \pi \epsilon_0 \epsilon_r \kappa (\psi_s^2 + \psi_p^2) \int_0^a \left( \begin{array}{l} -\coth \left[ \kappa \left( h + a - a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] + \\ \coth \left[ \kappa \left( h + a + a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] + \\ \frac{2\psi_s \psi_p}{(\psi_s^2 + \psi_p^2)} \left\{ \begin{array}{l} \csc h \left[ \kappa \left( h + a - a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] - \\ \csc h \left[ \kappa \left( h + a + a \sqrt{1 - (r/a)^2} \right) \right] \end{array} \right\} \end{array} \right) r dr \quad (1.5)$$

- La fuerza termodinámica se refiere a la fuerza causada por la diferencia de potencial químico de un soluto que se moviliza entre una superficie sólida y una fase acuosa, dependiendo de su concentración en cada ubicación. Por ejemplo, en la inyección de nanofluidos en un empaque de arena, las fuerzas termodinámicas atraen a las nanopartículas hacia la superficie del sólido. Luego, durante el post flujo la fase acuosa no contiene nanopartículas y la dirección de la fuerza termodinámica se da en sentido contrario, ocasionando la movilización de las nanopartículas anteriormente retenidas. Este tipo de retención es siempre reversible.
- La fuerza hidrodinámica es aquella relacionada con la velocidad que tiene una fase fluyente y que es capaz de remover nanopartículas retenidas en la superficie de la roca. Se necesita una mínima tasa de flujo para movilizar las nanopartículas, esta velocidad crítica es función del tamaño de las nanopartículas y de la rugosidad de la superficie rocosa.

Para un mejor entendimiento del fenómeno de retención y movilización de nanopartículas, estos mecanismos son clasificados de la siguiente manera de acuerdo a su localización en el medio cuando ocurre el evento (El-diasty, Aly, Technical, & Services, 2015).

1. Retención por velocidad de bulto (Distancia considerable de la superficie porosa con respecto al diámetro de partícula).
2. Retención por interacciones interfaciales (Distancia entre superficie y partícula iguales)
3. Retención por restricción de tamaño de garganta de poro (Diámetro de garganta de poro menor al tamaño de partícula)

A cada mecanismo propuesto, se le describe su fenómeno dominante: efectos estéricos, hidrodinámicos o físico-químicos y se le asigna un número, con el fin de poder comparar los fenómenos y mecanismos en la Tabla 1-1.

### **1.5.1 Retención por velocidad de bulto (Distancia considerable de la superficie porosa con respecto al diámetro de partícula)**

#### **1. Gradientes de concentración inducidos por convección**

Cuando el número de Peclet local de una partícula es mayor que la unidad, los gradientes de concentración entre poro y fluidos pueden inducir un fenómeno de retención siempre y cuando el tamaño del poro sea más pequeño que la partícula. De lo anterior, en un medio poroso en el equilibrio, en donde los efectos de convección hidrodinámica y difusión browniana se encuentren estables, la velocidad de las partículas  $v_c$  es cero en esas zonas; sin embargo, las concentraciones de las partículas que son inyectadas corriente arriba son altas y comienzan a difundirse y asentarse en estas zonas en donde las fuerzas hidrodinámicas son muy bajas.

Este tipo de retención es positiva en el equilibrio, por lo tanto se incrementa conforme aumenta el número de Peclet de las partículas. Aun así, puede disminuir a altas tasas de deformación de las partículas por altos efectos hidrodinámicos.

## **2. Fenómeno de retención inducido por velocidad perpendicular al flujo**

Existe una diferencia entre la velocidad de las partículas coloidales y las de un solvente, esto ha sido demostrado que ocurre en cualquier situación de flujo de fluidos, donde los gradientes de velocidad de las partículas coloidales no son homogéneos en un medio poroso altamente heterogéneo. En cierta forma los coloides retrasan el flujo del fluido, causando ciertas variaciones de la velocidad en gargantas de poros, haciendo que el flujo de la fase se manifieste en dirección perpendicular. Por lo tanto, estos cambios de velocidad bruscos generan un escenario propicio para la retención de las partículas en el medio, esperándose una fuerte caída de la presión en la zona y disminución de la movilidad de las partículas suspendidas (Chauveteau. 1992).

## **3. Fenómenos de interacción hidrodinámicas**

Durante la movilización de las nanopartículas a una distancia muy cercana de la superficie porosa, ocurren fenómenos hidrodinámicos en las entradas de las gargantas de poro haciendo que la trayectoria de varias partículas se desvíe del flujo de bulto hacia estas, generando un perfil de concentración no uniforme cerca de la superficie porosa (retención en el medio).

Un segundo efecto se puede generar cuando la concentración de nanopartículas aumenta en zonas de bajas concentración de estas. Las condiciones de interacción hidrodinámicas entre partículas causan un desvío de los canales de flujo a zonas con menos concentración y así incrementar la viscosidad del fluido en estas zonas (Chauveteau. 1992).

## **4. Gradientes de concentración inducidos por entropía**

En zonas con altas tasas de flujo, los coloides no esféricos o deformables pierden entropía, debido a los espacios en el medio que deja disponible las partículas, en la cual esta debe ser compensada por las diferencias en la concentración de coloides en esas zonas. Lo anterior conduce a altas concentraciones en zonas con bajas tasas de flujo y por ende retención en el medio por efectos de interacciones hidrodinámicas (Chauveteau. 1992).

### **5. Retención de nanopartículas por efectos convectivos**

Cuando las partículas suelen tener volúmenes muy pequeños comparados con los de los canales de flujo, estas se mueven evitando colisiones y contacto con la superficie porosa, promoviendo una mayor distancia en la propagación en el medio poroso. De esta forma las partículas no son retenidas en el medio, incrementándose este efecto a velocidades de flujo de bulto altas (Chauveteau. 1992).

## **1.5.2 Retención por interacciones interfaciales (Distancia entre superficie y partícula iguales)**

### **6. Retención y movilización de nanopartículas inducido por el flujo de bulto**

En zonas del medio poroso en donde las fuerzas de cizallamiento son fuertes, las fuerzas hidrodinámicas tienden a movilizar las partículas retenidas en la superficie. Sin embargo en zonas en donde el flujo se comprime las fuerzas hidrodinámicas incrementan la retención de las nanopartículas en la superficie (Chauveteau. 1992).

### **7. Retención de nanopartículas: proceso irreversible**

Cuando las interacciones entre nanopartículas/superficie son atractivas a corta distancia (Fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno e interacciones hidrofóbicas) las nanopartículas tienden a retenerse en la superficie de la pared del poro y a reducir la permeabilidad absoluta del medio, por ende también ocasionan una reducción de la porosidad (Chauveteau. 1992).

### **8. Retención de nanopartículas: proceso reversible**

Cuando las curvas de isotermas de adsorción son de tipo I, mostrando una parte lineal a bajas concentraciones de nanopartículas, el proceso de retención es reversible. En estas condiciones, la retención y movilización puede ocurrir simultáneamente y sus efectos en la permeabilidad y porosidad del medio resultan en una competencia entre estos dos fenómenos. Por lo regular, después de la inyección de un fluido se espera una total restauración de las propiedades físicas del medio (Chauveteau. 1992).

### **9. Efectos de repulsión estéricas de la superficie del poro**

Cuando las interacciones entre nanopartículas/superficie son estrictamente repulsivas a corta distancia, existe una movilización de los coloides cerca de la interfaz, en la cual también se experimenta una reducción de la viscosidad y un incremento en la velocidad del coloide en la fase en que se transporte (Chauveteau. 1992).

### **1.5.3 Retención por restricción de tamaño de garganta de poro (Diámetro de garganta de poro menor al tamaño de nanopartículas)**

#### **10. Retención por Inmovilización hidrodinámica**

Este tipo de retención a corta distancia requiere que el tamaño de las nanopartículas sea mayor que el diámetro de poro, al igual que una alta velocidad de desplazamiento en la fase. Sin embargo la eficiencia de retención es baja para este tipo de fenómeno, dado a la dificultad de acertar una colisión perfecta para generar un entrapamiento. Se espera que sea despreciable con respecto a otros tipos de retención (Chauveteau. 1992).

#### **11. Aglomeración inducida por el flujo de bulto**

Si se desprecian las fuerzas atrayentes entre partículas a corta distancia en una misma fase, las fuerzas de repulsión electroestáticas que son responsables de la dispersión browniana o de estabilidad de la solución, se sobreponen a causa de las fuerzas hidrodinámicas a altas velocidades. Bajo estas condiciones, las partículas pueden aglomerarse, precipitarse y retenerse en el medio poroso bajo cualquiera de los fenómenos de retención antes hablados; conduciendo a entrapamiento o puentes en gargantas de poro (Chauveteau. 1992).

#### **12. Entrampamiento en gargantas por efectos estéricos**

Este tipo de retención corresponde a un entrapamiento dentro de un poro rodeado por gargantas de poros más pequeñas que las nanopartículas. Usualmente se presenta con partículas deformables dado a las fuerzas hidrodinámicas del canal de flujo o de altas concentraciones de partículas que deseen pasar por el mismo camino (Chauveteau. 1992).

#### **13. Deformación de nanopartículas inducida por compresión del medio**

En el desplazamiento de las partículas en los canales de flujo del medio poroso, puede ocurrir un fenómeno parecido al entrapamiento en gargantas por efecto estéricos. Sin embargo, este mecanismo sucede cuando la roca se comprime haciendo las gargantas de poros más pequeñas que en un estado inicial. Causando retención de las partículas coloidales en las gargantas de poros (Chauveteau. 1992).

#### **14. Deformación de nanopartículas inducida por puenteo o entrapamiento en gargantas de poros**

Este tipo de retención se presenta en altas tasas de esfuerzos, en donde las partículas se mueven a través de las gargantas de poros con dificultad. Estas fuerzas tienden a deformar considerablemente la estructura interna de las partículas y ocasionar puenteo o entrapamiento en gargantas por efectos de retención de múltiples partículas alargadas y deformes, que no tienen el tiempo suficiente para recuperar su estructura normal (Chauveteau. 1992).

#### **15. Volumen poroso no accesible**

En el medio poroso existen pequeños espacios en donde las nanopartículas no pueden acceder debido al tamaño inferior de las gargantas de poros con respecto a estas. Luego el entrapamiento de las partículas por efectos estéricos conduce a una rápida disminución de la permeabilidad del medio y al aumento de la velocidad de las nanopartículas debido a grandes cambios de presión (Chauveteau. 1992).

**Tabla 1-1:** Clasificación de los mecanismos de retención de nanopartículas

| <p><b>Localización</b></p> <p><b>Fenómeno dominante</b></p> | <p><b>Retención por velocidad de bulto</b></p> <p><b>(d &gt; a)</b></p>                                                                                                                           | <p><b>Retención por interacciones interfaciales</b></p> <p><b>(d = a)</b></p>                               | <p><b>Retención por restricción de tamaño de gargantas de poros</b></p> <p><b>(a &lt; rp)</b></p>                                                                          |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Hidrodinámica</b></p>                                 | <p>1. Gradientes de concentración inducidos por convección.</p> <p>2. Fenómeno de retención inducido por velocidad perpendicular al flujo.</p> <p>3. Fenómenos de interacción hidrodinámicas.</p> | <p>6. Retención y movilización de coloides inducida por el flujo de bulto</p>                               | <p>10. Retención por inmovilización hidrodinámica</p> <p>11. Aglomeración inducida por el flujo de bulto</p> <p>12. Entrampamiento en gargantas por efectos estéricos.</p> |
| <p><b>Fisicoquímicos</b></p>                                | <p>4. Gradientes de concentración inducidos por entropía.</p>                                                                                                                                     | <p>7. Retención de coloides (proceso irreversible)</p> <p>8. Retención de coloides (proceso reversible)</p> | <p>13. Deformación de coloides inducida por compresión del medio</p> <p>14. Deformación de coloides inducida por puenteo o entrampamiento en gargantas de poros.</p>       |
| <p><b>Estéricos</b></p>                                     | <p>5. Exclusión de retención de coloides por efectos convectivos.</p>                                                                                                                             | <p>9. Efectos de repulsión estéricas de la superficie del poro</p>                                          | <p>15. Volumen poroso no accesible</p>                                                                                                                                     |

Fuente: (Chauveteau. 1992).

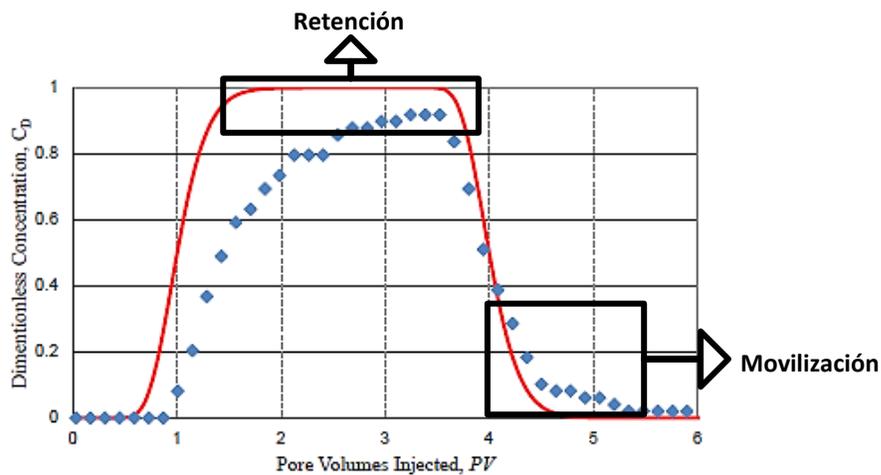
## 1.6 Curvas de efluente de nanopartículas

Se obtienen al graficar la concentración adimensional de nanopartículas en el efluente ( $C_D$ ) versus el volumen poroso inyectado. Donde  $C_D$  es la relación de la concentración de nanopartículas en el efluente sobre la concentración inyectada en un momento  $t$  ( $t$ , volumen poroso).

Las curvas de efluente permiten conocer el comportamiento de la concentración de nanopartículas al fluir en medios porosos y sacar conclusiones respecto a su retención, como se observa en la Figura 1-1.

La línea continua roja representa el comportamiento de un bache de fluido con trazador, en un desplazamiento tipo pistón en el medio poroso. Este tipo de desplazamiento sólo tiene en cuenta el transporte advectivo y difusivo de la fase, sin incluir efectos de retención o movilización lo cual se puede apreciar cuando la concentración en el efluente es igual a la concentración de inyección y por lo tanto  $C_D$  se hace igual a la unidad (Murphy, 2012).

**Figura 1-1:** Historia de efluente de nanopartículas.



Fuente: Extraído de (Murphy, 2012).

El comportamiento de las nanopartículas en la Figura 1-1 está dado por los puntos azules. En comparación con la curva del trazador, las nanopartículas exhiben un retraso en el inicio del flujo que indica la ocurrencia de retención de éstas y que es más significativa que el transporte advectivo. Además, la concentración de nanopartículas en el efluente no

alcanza a ser igual a la concentración de inyección, poniendo a la vista que cierta cantidad de ellas se retuvieron en el medio poroso y así  $C_D$  no muestra valores de uno. Por su parte, cierta cantidad de nanopartículas retenidas logra movilizarse y salir del medio poroso durante el posflujo (ver Figura 1-1).

La masa total de nanopartículas recuperada se calcula integrando la masa de nanopartículas en el efluente durante el tiempo de inyección y posflujo como se muestra a

$$\text{continuación (ver Ecuación } M_{\text{recuperada}} = \int_0^{t_f} qC_{ef}(t) dt$$

(1.6).

$$M_{\text{recuperada}} = \int_0^{t_f} qC_{ef}(t) dt \quad (1.6)$$

Donde  $t_f$  es el tiempo al cual termina la inyección de volúmenes porosos y  $C_{ef}(t)$  se refiere a la concentración de nanopartículas en el efluente al tiempo  $t$ .

La masa total de nanopartículas inyectada se calcula de acuerdo a la integral que se exhibe

$$\text{en la Ecuación } M_{\text{inyectada}} = \int_0^{t_s} qC_0(t) dt$$

(1.7).

$$M_{\text{inyectada}} = \int_0^{t_s} qC_0(t) dt \quad (1.7)$$

Donde  $C_0$  es la concentración de inyección de nanopartículas y  $t_s$  es el tiempo al cual se termina de inyectar la dispersión de nanopartículas.

El porcentaje de recobro de nanopartículas se define como la masa total de nanopartículas recuperadas en el efluente dividido por la masa total de nanopartículas inyectadas, tal

$$\text{como se observa en la Ecuación } R = \frac{M_{\text{recuperada}}}{M_{\text{inyectada}}} \times 100$$

(1.8).

$$R = \frac{M_{recuperada}}{M_{inyectada}} \times 100$$

(1.8)

## 1.7 Cobertura superficial ( $\theta$ )

Es un término calculado a partir de las curvas de efluente y mide el porcentaje de superficie rocosa cubierta por nanopartículas. Para determinar la cobertura superficial se tienen en cuenta el total de nanopartículas que se encuentran en el medio poroso a un tiempo dado, lo cual incluye las nanopartículas dispersas en la fase fluyente y las retenidas.

Vale la pena aclarar que al utilizar el concepto de cobertura superficial se asume que se forma una cobertura monocapa sobre la superficie del poro y que no ocurre movilización de las nanopartículas retenidas (Wang et al., 2012). En el modelamiento de la retención de nanopartículas, se asume que el diámetro de las mismas es menor al tamaño de garganta de poro, lo que implica que la retención se da completamente en la superficie de los granos de la roca por lo que la cobertura de monocapa será la capacidad máxima de retención del medio.

La concentración de retención de nanopartículas se halla dividiendo la masa de nanopartículas retenida por el área superficial total del empaque de arena ( $S$ ), como se muestra en la Ecuación  $R_{et} = (1 - R)q \frac{C_0 t_s}{S}$

$$(1.9)$$

$$R_{et} = (1 - R)q \frac{C_0 t_s}{S} \quad (1.9)$$

Además, para el cálculo de la densidad de la monocapa se asume que las partículas retenidas en la superficie del sólido siguen el patrón de empaquetamiento hexagonal, el cual se observa en la Figura 1-2.

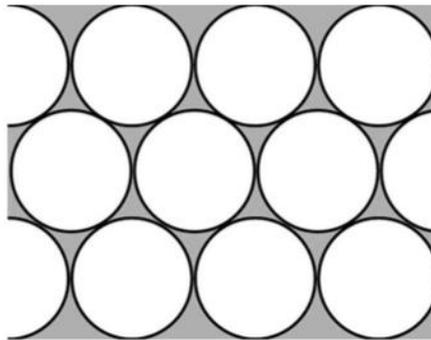
Así, conociendo el diámetro y la densidad de la nanopartícula, la densidad de la monocapa

se calcula de la siguiente manera (Ecuación  $R_{mono} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} d_p \rho_p$

(1.10))

$$R_{mono} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} d_p \rho_p \quad (1.10)$$

**Figura 1-2:** Patrón de empaquetamiento hexagonal



Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Neilson, et al., 2014)

Por último, la cobertura superficial o cobertura monocapa está dada por la Ecuación

$$\theta = \frac{R_{et}}{R_{mono}} \quad (1.11)$$

$$\theta = \frac{R_{et}}{R_{mono}} \quad (1.11)$$



## 2. Revisión bibliográfica de los modelos y experimentos propuestos para el transporte y retención de nanopartículas en medios porosos

Debido al importante papel que han venido jugando las nanopartículas en la industria del petróleo, numerosos autores se han preocupado por estudiar su transporte y retención al ser inyectadas a través de medios porosos. En este capítulo se presenta una recopilación bibliográfica de los aportes más relevantes en el tema, los modelos que se han propuesto son producto de las investigaciones experimentales realizadas por los exponentes del área de las nanopartículas.

### 2.1 Modelo transporte y retención con cinética de Langmuir

#### 2.1.1 Consideraciones y ecuaciones matemáticas

Cuando la retención de nanopartículas en la superficie sólida sólo es impulsada por el potencial químico, seguirá la isoterma de Langmuir en el experimento por lotes en equilibrio, la cual es:

$$\frac{c}{s} = \frac{1}{s_{\max} K_L} + \frac{c}{s_{\max}} \quad (2.1)$$

Donde  $C$  es la concentración de dispersión en el equilibrio,  $S$  es la concentración de adsorción en el equilibrio,  $S_{\max}$  es la concentración de máxima adsorción (denominada capacidad de adsorción), y  $K_L$  es una constante de equilibrio conocida como la constante de Langmuir. Es evidente que la retención y el desprendimiento impulsados por las

diferencias de potencial químico hacen que la retención de las nanopartículas sea un proceso inherentemente reversible. Esta es una distinción importante de la teoría de filtración coloidal, que es inherentemente irreversible. La introducción de la tasa de movilización en la filtración coloidal modificada es ad hoc, implementada para ajustar las observaciones macroscópicas de los experimentos de transporte más que desde una base teórica (Zhang, 2012).

La teoría de transporte con la retención de Langmuir en equilibrio está bien establecida. Sin embargo, debido a que los experimentos con arena muestran evidencia clara de que la retención y la movilización están limitados en función de la velocidad, es apropiado formular el modelo de transporte con adsorción cinética de nanopartículas de Langmuir en

un medio poroso, y se describe como muestra la Ecuación

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_a \left( 1 - \frac{s}{s_{\max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_d s$$

(2.2) (Namasivayam & Kavitha, 2002)

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_a \left( 1 - \frac{s}{s_{\max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_d s \quad (2.2)$$

Donde  $k_a$  y  $k_d$  son el coeficiente de velocidad de retención y movilización respectivamente.

$$K_L = \frac{1}{s_{\max}} \frac{\phi}{\rho_b} \frac{k_a}{k_d} \quad (2.3)$$

Las consideraciones tenidas en cuenta para el modelo cinético de Langmuir incluyen que:

- a) Existe una capacidad de retención intrínseca sobre la superficie sólida, que es independiente de las condiciones de flujo.
- b) Tanto los coeficientes de retención como los de movilización son uniformes en los medios porosos y son independientes de las condiciones de flujo.

- c) Todas las nanopartículas en la dispersión están disponibles para ser retenidas, y todas las nanopartículas retenidas sobre la superficie sólida pueden ser desprendidas.

La concentración de retención  $S$  se define como la masa de nanopartículas retenidas sobre la masa unitaria de sólidos. El  $S_{max}$  debe tener la misma unidad de  $S$ , que es (masa retenida de nanopartículas)/(masa de sólido). La interacción es entre nanopartículas y superficies sólidas, lo cual hace que la masa retenida de nanopartículas sobre la unidad de área de superficie sea contante. Hay un límite superior teórico sobre la capacidad de retención  $S_{max}$  que se determina por el patrón de adsorción de nanopartículas (por ejemplo, embalaje hexagonal) y el área superficial específica del medio (área superficial del medio por unidad de masa).

Con el mismo patrón de retención, la masa de nanopartículas retenidas (con tamaño y densidad fijos) por unidad de superficie debe ser constante. Así, para una retención monocapa con patrón de relleno hexagonal, la cantidad máxima de retención es igual a la

densidad de retención monocapa definida en la Ecuación

$$S_{max} = S_{mono} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} d_p \rho_p \rho_s$$

(2.4) donde,

$$S_{max} = S_{mono} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} d_p \rho_p \rho_s \tag{2.4}$$

El área superficial de la masa unitaria del empaque de arena ( $\rho_s$ ) depende del tamaño del grano de arena. Caldelas (2010) obtuvo una relación empírica entre la superficie específica de un empaque de arena y el tamaño medio de los granos de arena (ver Ecuación

$$\rho_s (m^2 / g) = \frac{49.223}{d_c (\mu m)} + 0.959$$

(2.5)),

$$\rho_s (m^2 / g) = \frac{49.223}{d_c (\mu m)} + 0.959 \tag{2.5}$$

Aplicando esta relación a un ejemplo de medio poroso empaquetado con granos de arena de 150- $\mu\text{m}$  de diámetro, la capacidad máxima de retención teórica para nanopartículas de sílice de 10 nm de diámetro con una densidad de 1,67 g/cm<sup>3</sup> es de 0,013 g/g.

Existe un estado de equilibrio entre la retención de nanopartículas y la movilización en la

$$0 = k_a \left( 1 - \frac{s}{s_{\max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_d s$$

Ecuación

(2.6) cuando su lado izquierdo es igual a cero.

$$0 = k_a \left( 1 - \frac{s}{s_{\max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_d s \quad (2.6)$$

Entonces, la concentración de retención en equilibrio con la concentración dada de

$$s = \frac{s_{\max}}{1 + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{k_d}{k_a} \frac{s_{\max}}{c}}$$

dispersión puede derivarse como se observa en la Ecuación

(2.7)

$$s = \frac{s_{\max}}{1 + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{k_d}{k_a} \frac{s_{\max}}{c}} \quad (2.7)$$

La ecuación anterior es la actual ecuación de Isotherma de Langmiur. Cuando los coeficientes de adsorción y desorción son fijos, y la dispersión de nanopartículas se inyecta continuamente con una concentración constante, la concentración de adsorción en equilibrio puede calcularse mediante la ecuación anterior con la concentración de dispersión igual a la concentración de inyección. Además, cuando se lleva a cabo el posflujo, la concentración de dispersión es cero. De la ecuación anterior, la concentración de adsorción de equilibrio durante el posflujo es también cero. Se supone que después de suficiente posflujo, no habrá nanopartículas en la superficie sólida (Zhang, 2012).

## 2.1.2 Aplicabilidad del modelo cinético de Langmuir

Zhang y sus colaboradores, realizaron experimentos en laboratorio para validar la aplicabilidad del modelo de Langmuir al reproducir los resultados obtenidos. Para simular el transporte de nanopartículas con el modelo cinético de Langmuir, los dos parámetros conocidos ( $k_a$  y  $k_d$ ) necesitaron ser determinados. Se supuso que los coeficientes de retención y movilización sólo dependen del tipo de nanopartículas.

Para cada tipo de nanopartículas, un software de optimización se empleó con el modelo cinético de Langmuir para que coincidiera con una de sus historias de efluentes y los valores de los parámetros se determinan mediante la mejor curva de ajuste. Después de eso, los dos parámetros se utilizaron como constantes en el modelo cinético de Langmuir para predecir las curvas de efluente de nanopartículas en otros experimentos con el mismo tipo de nanopartículas.

Los experimentos 1, 2 y 3 inyectan el mismo tipo de nanopartículas: nanopartículas de sílice. Las condiciones de flujo, los valores de los parámetros y la recuperación de nanopartículas, se muestran en la Tabla 2-1 y Tabla 2-2.

**Tabla 2-1:** Condiciones de flujo del experimento 1, 2 y 3.

| # Exp. | Concentración de inyección (wt%) | Tamaño del grano ( $\mu\text{m}$ ) | Caolinita, (wt%) | Porosidad | $D$ , ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |
|--------|----------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------|---------------------------------|
| 2      | 1059                             | 3                                  | 3.66E-02         | 1.34E-03  | 3.00E-03                        |
| 3      | 105                              | 3                                  | 3.66E-02         | 1.34E-03  | 3.00E-03                        |
| 1      | 1038                             | 1.9                                | 3.66E-02         | 1.34E-03  | 3.00E-03                        |

Fuente: (Zhang, 2012)

**Tabla 2-2:** Parámetros de simulación en el modelo cinético de Langmuir (Ecuación

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_a \left( 1 - \frac{s}{s_{\max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_d s$$

(2.2)) y fracción de nanopartículas recuperadas de los experimentos 1, 2 y 3.

| # Exp. | Velocidad Intersticial (Pie/día) | Tamaño del Bache (VP) | $s_{\max}$ , g/g | $k_a$ , (1/s) | $k_d$ , (1/s) | NP recup. en el EXP | NP recup. en la SIM |
|--------|----------------------------------|-----------------------|------------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|
| 2      | 1059                             | 3                     | 3.66E-02         | 1.34E-03      | 3.00E-03      | 0.84                | 0,97                |
| 3      | 105                              | 3                     | 3.66E-02         | 1.34E-03      | 3.00E-03      | 0.83                | 1.00                |

|   |      |     |          |          |          |      |      |
|---|------|-----|----------|----------|----------|------|------|
| 1 | 1038 | 1.9 | 3.66E-02 | 1.34E-03 | 3.00E-03 | 0.78 | 0.97 |
|---|------|-----|----------|----------|----------|------|------|

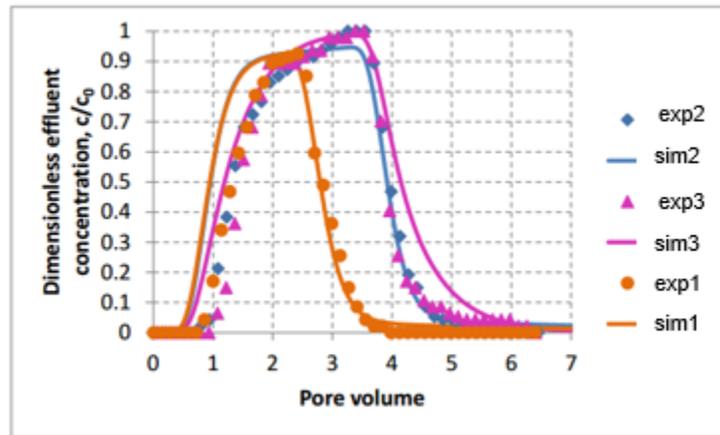
Fuente: (Zhang, 2012)

El experimento 2 se utilizó para determinar los valores de  $k_a$  y  $k_d$  para las nanopartículas de sílice en el modelo cinético de Langmuir mediante ajuste histórico de la curva experimental del efluente. Después, se hizo uso de estos parámetros conocidos por el modelo cinético de Langmuir para simular el transporte de nanopartículas de Si en los experimentos 3 y 2. Los resultados del experimento y la simulación se muestran en la Figura 2-1.

En la Tabla 2-2,  $S_{max}$  es igual a la densidad de cobertura monocapa de nanopartículas de sílice sobre la superficie plana. Los experimentos 2 y 3 tienen el mismo tamaño del bache pero la velocidad de flujo en el experimento 3 es 10 veces menor que la del experimento 2. La simulación 2 no representa la retención de nanopartículas observada en el experimento 2, pero se superponen en el borde de salida y en la parte de la cola de la curva. La simulación 3 coincide con el experimento 3 en el borde delantero y el hombro, pero la simulación se desvía del experimento en el borde de salida de la curva del efluente durante el pos-flujo.

Los experimentos 1 y 2 tienen las mismas condiciones de flujo, sin embargo el experimento 1 tiene un tamaño de bache inferior, y por lo tanto su curva de efluente posee una menor amplitud tanto en los datos experimentales como en la simulación. En la Tabla 2-2, se puede observar que los tres experimentos recobran menos del 85% de las nanopartículas inyectadas, mientras que los recobros simulados por el modelo cinético de Langmuir para los tres experimentos son más del 95%. Como se ha comentado anteriormente, si la retención de nanopartículas sigue el tipo de Langmuir, no habrá retención permanente de nanopartículas si se inyecta suficiente posflujo después de la dispersión de nanopartículas. Los datos experimentales sugieren que la retención de tipo Langmuir no se aplica para los experimentos de transporte de nanopartículas de Sílice.

**Figura 2-1:** Datos experimentales (puntos) e historiales de efluentes simulados (curvas) por el modelo cinético de Langmuir para los experimentos 1, 2 y 3.



Fuente: (Zhang, 2012).

### 2.1.3 Resumen y conclusiones

Con una capacidad de retención intrínseca y una retención reversible, el modelo cinético de Langmuir puede producir curvas de efluentes con hombro y cola, así como un gran retraso en el avance de las nanopartículas. Cuando el pos-flujo comienza, la concentración de efluente de nanopartículas disminuye rápidamente debido al desplazamiento por el agua. En el momento final del pos-flujo, la concentración de efluente con valores muy bajos ( $<0,1$  de la concentración de inyección) disminuye muy lentamente hacia cero, formando una cola que se puede observar en la curva del efluente.

Con retención totalmente reversible, el recobro simulado de las nanopartículas por el modelo cinético de Langmuir es siempre del 100%, pero nunca se observa en los experimentos. Esto sugiere que parte de la retención de las nanopartículas es irreversible, lo que contribuye a la retención final después del pos-flujo a largo plazo, y por lo cual este modelo no logra simular completamente el fenómeno de retención y transporte de nanopartículas en medios porosos.

## **2.2 Modelo de Doble paso para el transporte y retención de nanopartículas**

### **2.2.1 Consideraciones y ecuaciones matemáticas**

Zhang y colaboradores, en el 2014 publicaron un amplio estudio respecto al transporte de nanopartículas en medios porosos. Ellos discutieron y concluyeron que para obtener la retención no nula de nanopartículas después de suficiente pos-flujo, parte de la retención de nanopartículas durante el transporte a través de medios porosos debe ser irreversible.

Por otra parte, el hombro y la cola de las curvas de efluente de nanopartículas sugieren que la movilización o desprendimiento está involucrado en el proceso del transporte de estas. Así, algunas de las nanopartículas son retenidas permanentemente en la roca mientras que otras pueden ser movilizadas (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Neilson, et al., 2014).

Una posible razón para explicar la retención tanto permanente como reversible es que las nanopartículas retenidas pueden existir en diferentes etapas de retención. En el análisis de interacción, la curva de energía de interacción total entre las nanopartículas y la superficie sólida muestra un mínimo primario y un mínimo secundario a diferentes separaciones, como se observa en la Figura 2-2.

La forma de la curva de energía total, demuestra que cuando las nanopartículas se acercan a la superficie sólida, primero quedarán atrapadas en el orificio de energía mínima secundaria, a una separación de 25 nm en esta ocasión. Pero este orificio no es lo suficientemente profundo para retener la partícula de forma permanente. Con cierta cantidad de energía cinética o termodinámica, las nanopartículas pueden pasar por encima de la barrera de energía a la derecha y volver a la fase líquida, un proceso que correspondería a "desprendimiento", o pueden superar la barrera de energía a la izquierda y caer en el orificio de energía primaria, que es negativamente infinito. En el orificio de energía primaria, las nanopartículas están sometida a una atracción muy fuerte por parte de la superficie sólida y no puede escaparse en absoluto, lo que correspondería a retención permanente (Zhang, 2012).

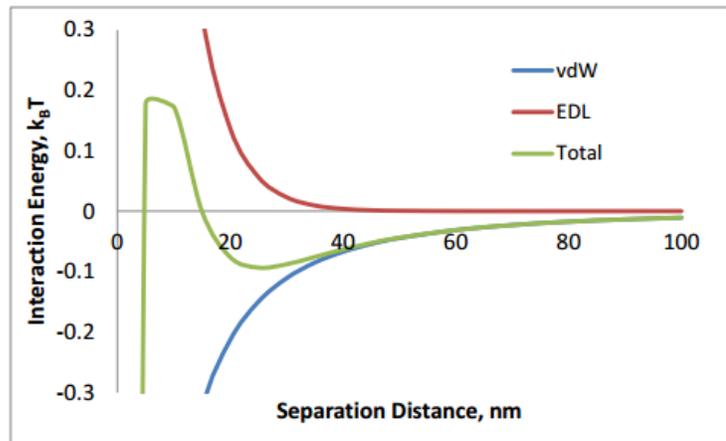
Para probar la hipótesis de que las nanopartículas pueden retenerse de forma reversible o irreversible a diferentes distancias de separación de la superficie sólida más cercana, Zhang et. al propusieron un modelo de doble paso para simular el transporte de las nanopartículas. En este modelo se incluye una capacidad de retención intrínseca total, que es la misma que en el modelo cinético de Langmuir y es igual a la densidad de retención monocapa de nanopartículas con patrón de empaquetamiento hexagonal (ver Ecuación

$$R_{mono} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} d_p \rho_p$$

(1.10)).

Para cada sitio disponible en la superficie sólida, las nanopartículas se pueden retener en el orificio de energía mínimo primario o secundario, pero cada sitio puede retener solamente una nanopartículas. Las partículas en el orificio de energía primaria llegan todas desde el orificio de energía secundaria, las partículas en el orificio de energía mínima secundaria pueden saltar al interior del primario o escapar de la superficie sólida y volver a ser arrastradas por la fase líquida (Zhang, 2012).

**Figura 2-2:** Curvas de energía de interacción entre nanopartículas y superficies sólidas en función de la distancia de separación.



Fuente: (Zhang, 2012)

En el modelo de doble paso para transporte y retención, la captura de una nanopartículas por el mínimo de energía secundaria es el primer paso, y el salto de esa partícula capturada

al mínimo primario es el segundo paso. El primer paso es reversible, y el segundo paso es irreversible.

Las ecuaciones matemáticas de la retención de nanopartículas en el modelo de doble paso pueden ser escritas como,

$$s = s_1 + s_2 \quad (2.8)$$

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_2 \left( 1 - \frac{s}{s_{max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_3 s_2 \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial s_1}{\partial t} = k_1 s_2 \quad (2.10)$$

Donde  $s$  es la capacidad de retención total de las nanopartículas sobre la superficie sólida en la unidad de masa de nanopartículas/masa de sólido,  $s_1$  y  $s_2$  son la capacidad de retención de las nanopartículas sobre la superficie sólida en el orificio de energía primaria y secundaria, respectivamente;  $s_{max}$  es la capacidad de retención total que se calcula del mismo modo que el  $s_{max}$  en el modelo cinético de Langmuir; posee las mismas unidades que  $s$ ,  $k_1$  es el coeficiente de velocidad de salto de las nanopartículas desde el orificio de energía mínima secundaria al primario,  $k_2$  y  $k_3$  son los coeficientes de velocidad de retención y desprendimiento de nanopartículas desde un orificio de energía secundario en la superficie sólida, y las unidades de los tres coeficientes de velocidad son 1/s.

Las consideraciones de este modelo incluyen:

- a) Las nanopartículas pueden ser retenidas tanto en el pozo de energía mínima primario o secundario. Las nanopartículas en el pozo de energía primaria sólo llegan allí a través del pozo de energía secundario. Los tres coeficientes de velocidad sólo dependen del tipo de partícula.

- b) La tasa de retención de nanopartículas de la dispersión es proporcional al número de sitios desocupados en la superficie sólida. La tasa de nanopartículas retenidas en el pozo de energía mínima primaria es proporcional a la densidad de número de nanopartículas en el pozo de energía mínima secundaria.
- c) El número total de sitios disponibles en la superficie sólida es igual al de retención monocapa con patrón de empaquetamiento hexagonal.

### 2.2.2 Aplicabilidad del Modelo de Doble Paso

Se desarrollaron tres experimentos para probar la efectividad del modelo de doble paso para el transporte de nanopartículas de sílice a través de empaques de arena saturadas de agua. Las condiciones de flujo de los experimentos se enumeran en la Tabla 2-3 y la Figura 2-3 muestra el comparativo de las curvas de efluentes que resultaron de los experimentos y la simulación.

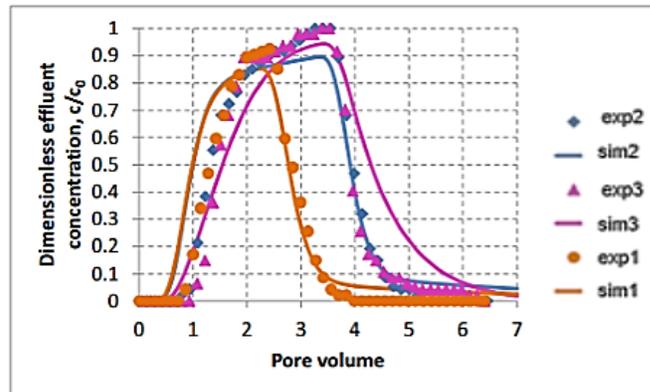
Para la verificación de la aplicabilidad se determinó los parámetros desconocidos ( $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ ) en el modelo de doble paso, ya que son necesarios para la simulación del transporte de nanopartículas.

**Tabla 2-3:** Parámetros del modelo de doble paso y recobro de nanopartículas.

| # Exp | Vel. Intersticial (Pie/día) | Tamaño del Bache (VP) | $s_{1max}$ , (g/g) | $k_1$ , (1/s) | $k_2$ , (1/s) | $k_3$ , (1/s) | NP rec. EXP | NP rec. SIM |
|-------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| 2     | 1059                        | 3                     | 3.96E-02           | 1.00E-04      | 3.00E-03      | 3.00E-03      | 0.84        | 0,93        |
| 3     | 105                         | 3                     | 3.96E-02           | 1.00E-04      | 3.00E-03      | 3.00E-03      | 0.83        | 0.94        |
| 1     | 1038                        | 1.9                   | 3.96E-02           | 1.00E-04      | 3.00E-03      | 3.00E-03      | 0.78        | 0.93        |

Fuente: (Zhang, 2012)

**Figura 2-3:** Curvas experimentales y simuladas con el modelo de doble paso.



Fuente: (Zhang, 2012)

De acuerdo a lo observado en la Figura 2-3 las curvas simuladas coinciden bien con los datos de los experimentos 1 y 2 en el borde de salida, sin embargo se puede identificar un retraso en el borde inicial de los datos experimentales con respecto a la simulación. De la curva de efluentes de nanopartículas del experimento 3 se observó que existe una desviación significativa tanto en el inicio, borde de salida y en la cola de la curva resultante de la simulación con respecto a los datos experimentales.

Los recobros de nanopartículas de la simulación son todas inferiores al 100%, lo que sugiere que algunas partículas se conservan irreversiblemente en la columna como sucede en los experimentos. Sin embargo el recobro resultante de la simulación es aún mayor que las mediciones experimentales.

### 2.2.3 Resumen y conclusiones

Se propuso y formuló el modelo de doble paso como mecanismo de retención irreversible puesto que en los experimentos de transporte a través de una columna siempre se obtuvo retención de nanopartículas en el medio poroso después del pos-flujo. El modelo de doble paso no representa de manera similar los resultados obtenidos en los experimentos, ya que la curva de efluentes de nanopartículas presenta grandes diferencias en el inicio o borde de salida, y los valores de recobro difieren en alrededor de 10 puntos.

## 2.3 Modelo de Doble Sitio Activo para el transporte y la retención de nanopartículas

### 2.3.1 Consideraciones y modelo matemático

Siguiendo con los hallazgos de Zhang y sus colaboradores, respecto a que se observaban retenciones reversibles e irreversibles en sus experimentos de transporte de nanopartículas, propusieron que otra posible razón es la heterogeneidad de la roca. Como todas las nanopartículas son idénticas en la dispersión y el potencial superficial del medio es constante a través de la columna, las interacciones entre cada nanopartículas y el poro deben ser las mismas en condiciones estáticas. En este modelo se examina la posibilidad de que existan dos tipos diferentes de sitios de retención (Zhang, 2012).

La heterogeneidad de la superficie sólida puede dar como resultado tanto retenciones reversibles como irreversibles al mismo tiempo en diferentes lugares del sólido. El medio poroso no es idealmente esférico y sus superficies no son lisas. Cuando las nanopartículas se transportan, estas son capaces de fijarse en cualquier punto de la superficie del grano debido a su pequeño tamaño y movimiento browniano.

La Figura 2-4 muestra las nanopartículas unidas a una superficie rugosa. Cuando la nanopartículas está atrapada en un lugar cóncavo (puntos azules), no hay manera de que esta pueda escapar. Si la nanopartículas se retiene en un lugar extruido o plano sobre la superficie (puntos naranja), existe la oportunidad de que pueda ser barrida de la superficie sólida lisa sin ninguna aspereza.

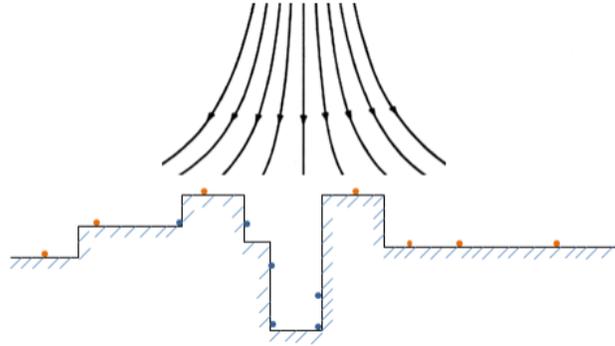
Todos los experimentos de laboratorio realizados por Zhang et al., se ejecutan a una salinidad constante, por lo que la irreversibilidad es con respecto a los cambios de velocidad de flujo, pero no a los cambios que afectan a la atracción electrostática.

Con base en el análisis anterior, Zhang. Y colaboradores propusieron un modelo de doble sitio activo para el transporte de nanopartículas. Las nanopartículas retenidas en un grupo de sitios están disponible para la movilización, mientras que las nanopartículas en el otro grupo no pueden escapar de la superficie sólida, el cual se llama "retenido irreversible".

La capacidad de movilización de nanopartículas desde la superficie está determinada por la forma de la superficie donde se retienen, que es una propiedad intrínseca del empaque de arena. Por lo tanto, los dos grupos de sitios activos son independientes, y cada grupo tiene su propia capacidad de retención.

Así, las ecuaciones matemáticas para la retención de nanopartículas, según el modelo de doble sitio activo, pueden escribirse como:

**Figura 2-4:** Esquema de la rugosidad superficial del grano de arena y el campo de la velocidad del fluido cerca de la superficie.



Fuente: (Zhang, 2012)

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_2}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} = k_{irr} \left( 1 - \frac{s_1}{s_{1max}} \right) c \quad (2.12)$$

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_2}{\partial t} = k_{ra} \left( 1 - \frac{s_2}{s_{2max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_{rd} s_2 \quad (2.13)$$

Donde  $s_1$  y  $s_2$  son la concentración de nanopartículas retenidas de forma irreversible e reversible sobre la superficie sólida, respectivamente,  $s_{1max}$  y  $s_{2max}$  son las capacidades máximas de retención irreversible y reversible, respectivamente,  $k_{irr}$  [1/t] es el coeficiente

de velocidad de adsorción irreversible,  $k_{ra}$  [1/t] es el coeficiente de tasa de retención reversible y  $k_{rd}$  [1/t] es el coeficiente de la tasa de desprendimiento o movilización.

Las consideraciones tenidas en cuenta para el modelo de doble sitio activo, incluyen que

- a) Se dispone de dos sitios diferentes para la retención de nanopartículas sobre superficie de grano de arena, uno es reversible y otro irreversible, dependiendo de la forma superficial de los sitios.
- b) Tanto las retenciones reversibles como las irreversibles tienen capacidades intrínsecas, que son independientes entre sí y su suma es igual a la densidad de cobertura monocapa.

### 2.3.2 Aplicabilidad del modelo de Doble Sitio Activo

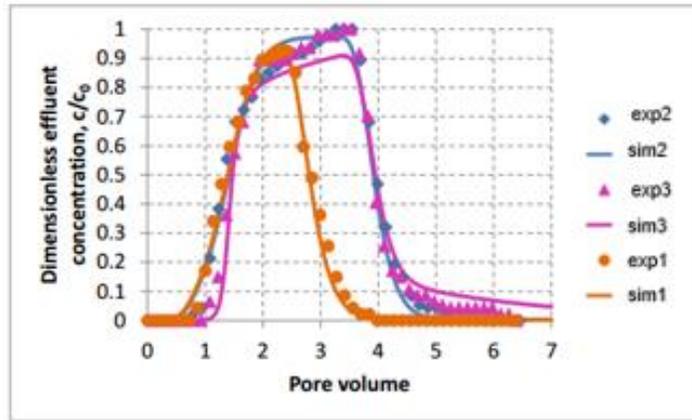
Para estudiar la aplicabilidad del modelo de doble sitio activo, Zhang et al. emplearon datos de transporte de nanopartículas con flujo monofásico obtenidos de sus experimentos. Definieron cuatro parámetros desconocidos en el modelo de doble sitio activo y que necesitan ser determinados para la simulación de transporte de nanopartículas ( $k_{irr}$ ,  $k_{ra}$ ,  $k_{rd}$ , y  $s_{1max}$ ).

Supusieron que los valores de los parámetros desconocidos sólo dependen del tipo de nanopartículas, entonces los experimentos que inyectan el mismo tipo de nanopartículas tendrán los mismos valores de parámetros y se determinaron por ajuste histórico con el modelo de doble sitio activo. Esos parámetros se utilizaron por el modelo para predecir las curvas de efluentes de nanopartículas cuando las condiciones de flujo cambian (Murphy, 2012).

Las curvas de efluentes obtenidas de la simulación se comparan con los datos de laboratorio correspondiente a los experimentos 1, 3 y 2 como se muestra la Figura 2-5. Los parámetros de simulación y la fracción de recuperación de esos experimentos se enumeran en la Tabla 2-4.

El  $s_{1max}$  y el  $s_{2max}$  ajustados equivalen al 20% y 80% de la densidad monocapa de las nanopartículas de sílice respectivamente como se puede ver en la Tabla 2-4. Zhang y colaboradores, dedujeron además que con valores de parámetros apropiados, el modelo de doble sitio activo podía coincidir perfectamente con la curva de efluentes experimentales, como se observa en el la Figura 2-5 para el experimento 1 (Zhang, 2012).

**Figura 2-5:** Curvas experimentales y simuladas con el modelo de doble sitio activo.



Fuente: (Zhang, 2012).

**Tabla 2-4.** Parámetros del modelo de doble sitio activo y recobros de nanopartículas

| # Exp | Vel. Intersticial (Pie/día) | Tamaño del Bache (VP) | $s_{1max}$ (g/g) | $s_{2max}$ (g/g) | $k_{irr}$ (1/s) | $k_{ra}$ (1/s) | $k_{rd}$ (1/s) | NP rec. EXP | NP rec. SIM |
|-------|-----------------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 2     | 1059                        | 3                     | 7.92E-03         | 3.17E-02         | 3.00E-02        | 3.73E-04       | 5.16E-04       | 0.84        | 0.83        |
| 3     | 105                         | 3                     | 7.92E-03         | 3.17E-02         | 3.00E-02        | 3.73E-04       | 5.16E-04       | 0.83        | 0.81        |
| 1     | 1038                        | 1.9                   | 7.92E-03         | 3.17E-02         | 3.00E-02        | 3.73E-04       | 5.16E-04       | 0.78        | 0.76        |

Fuente: (Murphy, 2012)

Los valores de los parámetros sugieren que la capacidad de retención reversible es aproximadamente cuatro veces la capacidad irreversible de retención en la superficie del grano de arena. El coeficiente de velocidad de retención irreversible es mucho mayor que el de la retención reversible.

El experimento 2, en comparación con el experimento 1, inyecta más dispersión de nanopartículas. Los resultados simulados con las condiciones de flujo del experimento 2 con el modelo de doble sitio activo coinciden satisfactoriamente con los datos experimentales. En comparación con el experimento 2, el experimento 3 tiene una velocidad de flujo diez veces menor. Con los mismos coeficientes de tasa de adsorción, el modelo de doble sitio activo predice un historial de efluentes con un avance posterior y una cola más larga con el caudal más bajo, lo que alcanza acuerdos bastante buenos con las observaciones experimentales.

### **2.3.3 Resumen y conclusiones**

A excepción de los valores exactos de las concentraciones de efluentes en el hombro y la cola de las curvas experimentales, las curvas simuladas capturan con éxito las tendencias del comportamiento del efluente cuando el tamaño del bache y la velocidad del flujo varían. Además, los recobros de nanopartículas inferidas en las curvas obtenidas por la simulación muestran una gran similitud con los valores experimentales medidos, especificados en la Tabla 2-4. De esta manera, el modelo de doble sitio activo es muy eficaz para simular el transporte de nanopartículas de sílice.

## **2.4 Modelo de Doble Tasa para el transporte y retención de nanopartículas**

### **2.4.1 Consideraciones y ecuaciones matemáticas**

Zhang y sus colaboradores expusieron que durante el transporte de nanopartículas en medios porosos, si la partícula es interceptada por granos de arena en los puntos estancados, se moviliza instantáneamente de la fase acuosa. Por su parte, si la

nanopartículas es llevada a la superficie sólida por el movimiento browniano, e interactúa con el grano de arena, su retención toma tiempo estipulado (Zhang, 2012).

El modelo de doble tasa fue propuesto a partir de los siguientes supuestos:

- a) Dos tipos de retención de nanopartículas pueden ocurrir durante su transporte en medios porosos. Uno es siempre más rápido que la velocidad del flujo y va a un estado de equilibrio instantáneamente, pero es irreversible; la otra retención es un proceso dinámico que tarda en alcanzar el estado de equilibrio y es reversible.
- b) La concentración de retención rápida es proporcional a la concentración de dispersión. La retención lenta de nanopartículas es similar al tipo de retención de la cinética de Langmuir.

Por eso, el modelo de doble tasa puede escribirse como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial(s_1 + s_2)}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} = k_{ads} \left( 1 - \frac{s_1}{s_{max}} \right) c - k_{des} M_p \frac{s_1}{s_{max}} \quad (2.15)$$

$$\frac{\rho_b}{\phi} s_2 = k_f c \quad (2.16)$$

Donde  $k_{ads}$  [t-1] y  $k_{des}$  [t-1L-3] son los coeficientes de retención y movilización, respectivamente,  $s_{max}$  es la capacidad de retención [-],  $M_p$  es la masa de una sola nanopartícula [M] y  $k_f$  [T-1] es el factor de retardo.

De acuerdo con la suposición de que la retención rápida es irreversible,  $k_f$  es cero durante

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_2}{\partial t}$$

pos-flujo, de las ecuaciones

$$(2.11) \quad \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_2}{\partial t} = k_{ra} \left( 1 - \frac{s_2}{s_{2max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_{rd} s_2$$

(2.13) se obtiene:

$$(1 + k_f) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.17)$$

$$\text{Las ecuaciones} \quad \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s_1}{\partial t} = k_{irr} \left( 1 - \frac{s_1}{s_{1max}} \right) c$$

$$(2.12) \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial (s_1 + s_2)}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

(2.14) son las dos ecuaciones diferenciales parciales para el modelo de doble tasa y se resuelven numéricamente utilizando el método de diferencias finitas.

## 2.4.2 Aplicabilidad del modelo de Doble Tasa

A diferencia de los modelos anteriores, la capacidad de retención  $s_{max}$  en el modelo de doble tasa no está dada como densidad de empaquetamiento monocapa para todos los experimentos. Por el contrario, es ajustable y depende del recubrimiento y tipo de nanopartículas al igual que los parámetros de retención y desprendimiento ( $k_{ads}$ ,  $k_{des}$ , y  $k_f$ ). Zhang et al. supusieron que los valores de esos parámetros no se ven afectados por la concentración de inyección o la velocidad del flujo, y que son constantes para experimentos que utilizan el mismo tipo de nanopartículas.

Las condiciones de flujo para los tres experimentos utilizados por Zhang y sus colaboradores, se enlistan en la Tabla 2-1. El experimento 1 sirvió de base para realizar el ajuste histórico y encontrar la magnitud de los parámetros ( $k_{ads}$ ,  $k_{des}$ ,  $s_{max}$  y  $k_f$ ) desconocidos en el modelo de doble tasa y sus valores se presentan en la Tabla 2-5.

Dichos parámetros fueron usados en el modelo de doble tasa para predecir las curvas de efluentes en los experimentos 2 y 3 (Caldelas et al., 2011).

Las curvas de efluente obtenidas en la simulación son comparadas con los datos experimentales de los experimentos 2, 3 y 1 en la

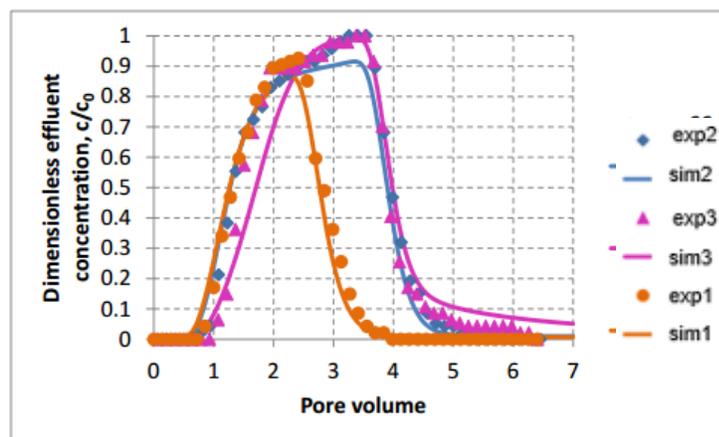
Figura 2-6. Las fracciones de recobro de nanopartículas también se encuentran listadas en la Tabla 2-5.

**Tabla 2-5:** Parámetros de simulación del modelo de doble tasa y fracciones de recobro.

| # Exp | Velocidad Intersticial (Pie/día) | Tamaño del Bache (VP) | $s_{max}$ , (g/g) | $k_f$ | $k_{ads}$ , (1/s) | $k_{des}$ , (1/s/m <sup>3</sup> ) | NP rec. EXP | NP rec. SIM |
|-------|----------------------------------|-----------------------|-------------------|-------|-------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| 2     | 1059                             | 3                     | 0.0096            | 0.3   | 0.0024            | 4.5E+18                           | 0.84        | 0,82        |
| 3     | 105                              | 3                     | 0.0096            | 0.3   | 0.0024            | 4.5E+18                           | 0.83        | 0.83        |
| 1     | 1038                             | 1.9                   | 0.0096            | 0.3   | 0.0024            | 4.5E+18                           | 0.78        | 0.76        |

Fuente:(Caldelas et al., 2011)

**Figura 2-6:** Curvas de efluentes experimentales y simulados con el modelo de doble tasa.



Fuente: (Zhang, 2012)

Con los parámetros apropiados, el modelo de doble tasa coincide de forma exitosa con la curva de efluente del experimento 1. Cuando el tamaño del bache aumenta desde el experimento 1 a 2, con los mismos valores de los parámetros, el modelo de doble tasa predice exitosamente la curva del efluente experimental. Además, si el caudal decrece diez veces desde el experimento 1 a 3, el modelo de doble tasa predice un retraso mayor en el borde delantero del banco de dispersión de nanopartículas y una cola más larga comparada con las de los datos experimentales. Otra parte de los datos experimentales (hombro y borde de salida) es capturada por el modelo.

### **2.4.3 Resumen y conclusiones**

Tanto con retenciones reversibles e irreversibles el modelo de doble tasa puede generar curvas de efluentes de nanopartículas con retraso, hombros y colas. Con los valores de los parámetros apropiados, la curva de efluente resultante del modelo puede coincidir con la obtenida experimentalmente especialmente para nanopartículas de sílice.

## **2.5 Otros modelos matemáticos y numéricos**

Diferentes autores se han preocupado por reproducir matemática, numérica y experimentalmente el transporte y la retención de nanopartículas en medios porosos, sin embargo aún existen temas por aclarar.

A continuación se presentan los aportes al área que han contribuido al entendimiento del comportamiento de las nanopartículas al fluir a través de medios porosos, mediante herramientas matemáticas y numéricas.

### **2.5.1 Ecuación de transporte con término de remoción de nanopartículas**

Yu et al. hacia el año 2010 se dedicaron a investigar las propiedades fundamentales del transporte y retención de nanopartículas bajo variantes condiciones de yacimiento. Los experimentos tenían como objetivo conocer el efecto de la concentración y tipo de sal en solución, sobre el transporte de nanopartículas.

En base a las conclusiones obtenidas, Yu et al. ajustaron un modelo 1-D con una ecuación de advección y difusión combinada con un término de primer orden para la movilización con el fin de obtener importantes parámetros de retención de nanopartículas (Jie Yu et al., 2010). La expresión de transporte que utilizaron se muestra en la Ecuación

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.18)$$

y fue inicialmente propuesta para químicos no reactivos a través de sólidos

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.18)$$

Donde  $c$  se refiere a la concentración de nanopartículas,  $D$  es el coeficiente de dispersión y  $R$  es el factor de retardación, este último expresado como (ver Ecuación  $R = 1 + \frac{\rho_b k_d}{\theta}$

(2.19))

$$R = 1 + \frac{\rho_b k_d}{\theta} \quad (2.19)$$

Siendo  $k_d$  el coeficiente de partición,  $\theta$  la porosidad del empaque, y  $\rho_b$  es la densidad de la roca, en este caso dolomita o arenisca. El primer término de la derecha en la Ecuación

$$R = 1 + \frac{\rho_b k_d}{\theta} \quad (2.19)$$

denota el efecto de la dispersión, mientras que el segundo término hace referencia a la contribución por convección en el fenómeno de transporte. Si los químicos son no reactivos, los números  $D$  y  $R$  obtenidos sirven para caracterizar las propiedades del medio poroso (Jie Yu et al., 2010).

Yu y sus colaboradores, tuvieron en cuenta una propiedad única de las nanopartículas como lo es su minúsculo tamaño, el cual comparado con los demás materiales les proporciona una difusión más activa conllevando a mejorar la interacción nanopartícula-

roca en el medio poroso. Así, propusieron la combinación de un término de remoción de nanopartículas (debido a su especial interacción con la superficie rocosa) junto con una ecuación de advección y dispersión en una dimensión, para simular los datos obtenidos

de sus estudios experimentales. La Ecuación  $R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma c$

(2.20) exhibe lo propuesto

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma c \quad (2.20)$$

Donde  $\gamma$  es la constante de tasa de remoción de primera orden, considerada de acuerdo a los recientes reportes a cerca del comportamiento y transporte de nanopartículas de hierro en empaques de arena de diferentes materiales.

La condición inicial usada se muestra en la Ecuación  $c_i(x, 0) = 0$ , cuando  $t = 0$

(2.21), definiendo  $t_0$  el momento en el cual

la suspensión de nanopartículas se empieza a inyectar en el empaque y  $c_i$  como la concentración de nanopartículas que sale del empaque luego de cierto intervalo de tiempo.

$$c_i(x, 0) = 0, \text{ cuando } t = 0 \quad (2.21)$$

Por su parte, las Ecuaciones  $c_i(0, t) = c_0$

$$(2.22) \text{ y } qc_0 = qc - \theta D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0^+}$$

(2.23), dejan ver las condiciones de fronteras utilizadas.

En ellas  $c_0$  es la concentración inicial de inyección de nanopartículas y  $q$  el flujo volumétrico.

$$c_i(0, t) = c_0 \quad (2.22)$$

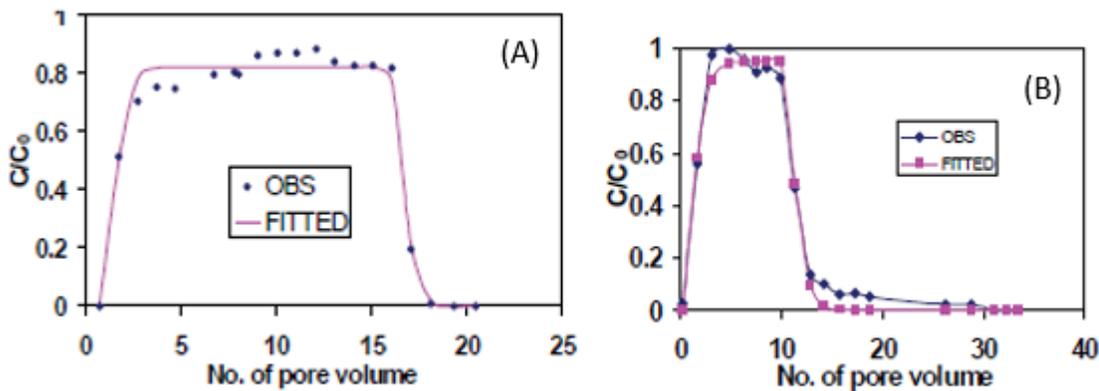
$$qc_0 = qc - \theta D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0^+} \quad (2.23)$$

Basado en el anterior análisis y luego de resolver la ecuación planteada, los resultados de modelar matemática y numéricamente los datos experimentales, se muestran en la Figura

2-7. Como se puede apreciar, la ecuación  $R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma c$

(2.20) logra ajustar de manera certera el transporte de nanopartículas de carbón en empaques de dolomita.

**Figura 2-7:** Simulación numérica vs. datos experimentales de (A) nanopartículas de carbón y (B) nanopartículas de carbón modificadas.



Fuente: Extraída de (Jie Yu et al., 2010).

Yu et al., a través del modelamiento de las curvas de efluente de nanopartículas, pudieron obtener los parámetros importantes (como factor de retardación, coeficiente de dispersión y constante de tasa de remoción) para predecir el transporte y retención de nanopartículas de muestras desconocidas y en ambientes diferentes. El resumen de los parámetros calculados se muestran en la

**Tabla 2-6** Tabla 2-6.

De la simulación numérica se demostró que cuando se inyectan nanopartículas de carbón dentro del empaque de arena, aproximadamente el 15% de ellas son removidas constantemente lo cual corresponde a una constante de tasa de remoción de  $0.02 \text{ min}^{-1}$ . Los factores de retardación de las nanopartículas de carbón y nanopartículas de carbón modificadas son muy similares, sin embargo estas últimas presentan mayor dispersión.

Estos resultados muestran además, que la remoción de nanopartículas de carbón modificadas es despreciable lo que sugiere que no se presenta retención irreversible entre este tipo de nanopartículas y el medio poroso.

El modelo de simulación numérica trabajado por Jie Yu y sus colaboradores, proporcionó un importante avance en el estudio del transporte y retención de nanopartículas para la aplicación de la industria del Oil&Gas.

**Tabla 2-6:** Parámetros de simulación para (A) nanopartículas de carbón y (B) nanopartículas de carbón modificadas.

|     | Tasa de Flujo (ml/min) | Coeficiente de dispersión ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) | Factor de retardación | Constante de tasa de remoción ( $\text{min}^{-1}$ ) |
|-----|------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| (A) | 0.14                   | 0.24                                                   | 1.72                  | 0.02                                                |
| (B) | 0.14                   | 0.74                                                   | 1.68                  | 0.005                                               |

Fuente: (Jie Yu et al., 2010)

## 2.5.2 Modelo de dos fases para el transporte de Nanopartículas en medios porosos

El- Amin y sus colaboradores, en el año 2012 presentaron un modelo matemático para describir el transporte de nanopartículas a través de medios porosos, en un sistema de dos fases, en el cual tuvieron en cuenta tanto fuerzas capilares como difusión Browniana (El- Amin, Salama, & Sun, 2012).

Las nanopartículas según su naturaleza pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas. Es decir, que algunas tienen preferencia por el agua y otras por el aceite. Para el modelamiento del transporte y retención de nanopartículas en un sistema bifásico agua- petróleo, El- Amin et al. tuvieron en cuenta la anterior anotación.

Aunque el tamaño de las nanopartículas está en un rango de 10 a 500 nm, se consideró difusión Browniana. Asumiendo además que el medio es homogéneo, la expresión de transporte para las nanopartículas que se encuentran en la fase acuosa se muestra en la

$$\text{ecuación } \frac{\partial(\phi S_w C_w)}{\partial t} + v_w \cdot \nabla C_w = \nabla \cdot (\phi S_w D_w \nabla C_w) + R_w \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial(\phi S_w C_w)}{\partial t} + v_w \cdot \nabla C_w = \nabla \cdot (\phi S_w D_w \nabla C_w) + R_w \quad (2.24)$$

Donde  $\phi$  se refiere a la porosidad del medio y  $S_w$  a la saturación de la fase acuosa. Asimismo,  $C_w$  es la concentración volumétrica de nanopartículas en el agua y  $v_w$  es el vector de velocidad Darcy. Por su parte,  $R_w$  da cuenta de la tasa neta de pérdida de nanopartículas y está dada por la variación de la porosidad a causa de la movilización o retención de nanopartículas, en el caso del agua se muestra en la ecuación  $R_w = \frac{\partial(\delta\phi)_w}{\partial t}$  (2.25).

$$R_w = \frac{\partial(\delta\phi)_w}{\partial t} \quad (2.25)$$

$$\partial(\delta\phi) = v_w + v_w^* \quad (2.26)$$

En la expresión  $\partial(\delta\phi) = v_w + v_w^*$

(2.26)  $v_w$  es el volumen de nanopartículas en contacto con la fase acuosa

presente en la superficie de los poros por unidad de volumen de roca; por su parte  $v_w^*$  es el volumen de nanopartículas de la fase acuosa por unidad de volumen de roca, atrapado en las gargantas de poro por taponamiento y puenteo.

El modelo de retención superficial de nanopartículas propuesto por El-Amin y colaboradores, tiene en cuenta la velocidad crítica de retención. A ésta velocidad sólo ocurre retención de las nanopartículas, mientras que por encima de ésta se presenta simultáneamente retención y movilización (El-Amin et al., 2012), tal como se muestra en la

$$\text{ecuación } \frac{\partial v_w}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,w} |v_w| C_w & \text{cuando } v_w \leq v_{wc}, \\ \alpha_{d,w} |v_w| C_w - \alpha_{e,w} v_w |v_w - v_{wc}| & \text{cuando } v_w > v_{wc} \end{cases}$$

(2.27).

$$\frac{\partial v_w}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,w} |v_w| C_w & \text{cuando } v_w \leq v_{wc}, \\ \alpha_{d,w} |v_w| C_w - \alpha_{e,w} v_w |v_w - v_{wc}| & \text{cuando } v_w > v_{wc} \end{cases} \quad (2.27)$$

Donde  $\alpha_{d,w}$  se refiere al coeficiente de velocidad de retención superficial y  $\alpha_{e,w}$  es el coeficiente de velocidad de arrastre de las nanopartículas, en la fase acuosa. Por último,  $v_{wc}$  es la velocidad crítica para el agua.

De manera similar, la tasa de atrapamiento de nanopartículas de la fase acuosa en la

$$\text{roca, está dada por la ecuación } \frac{\partial v_w^*}{\partial t} = \alpha_{pl,w} |v_w| C_w$$

(2.28).

$$\frac{\partial v_w^*}{\partial t} = \alpha_{pl,w} |v_w| C_w \quad (2.28)$$

Siendo  $\alpha_{pl,w}$  la constante de bloqueo de gargantas de poro.

Las anteriores ecuaciones se definen de manera análoga para la fase oleica y se resuelven numéricamente para obtener la representación matemática del fenómeno de transporte y retención de nanopartículas en un sistema bifásico (El-Amin et al., 2012).

### **3. Parámetros que inciden sobre la retención de nanopartículas en medios porosos**

Debido a la importancia de la retención de nanopartículas en medios porosos, numerosos autores se han preocupado por estudiar las variables que afectan este fenómeno. A continuación se encuentra una recopilación de los experimentos y teorías más relevantes desarrollados alrededor del tema, distinguiendo las suposiciones y los resultados obtenidos de su validación.

#### **3.1 Tamaño de nanopartículas**

Hacia el año 2012 los investigadores en temas referentes al transporte y retención de nanopartículas comenzaron a percatarse del efecto que podía tener el tamaño de éstas en su movilización a través del medio poroso. Además, las conclusiones obtenidas de los estudios realizados difieren dependiendo de si se tiene en cuenta la concentración másica (mg/l) o concentración del número de nanopartículas (partículas/ml) para los análisis.

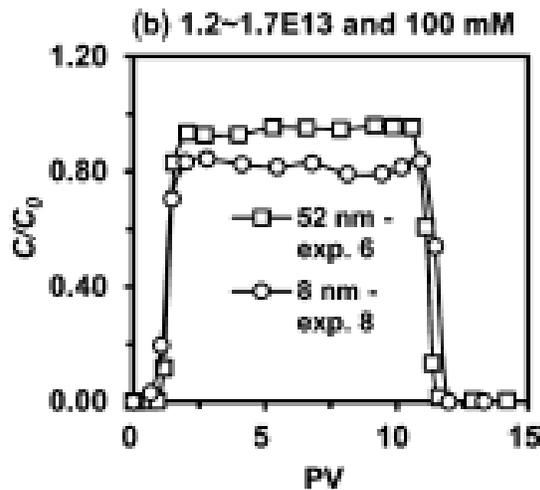
Wang et. al en el 2012, hicieron uso de nanopartículas de sílice con diámetro de 8nm y 52nm para examinar el efecto del tamaño sobre su transporte. Este tipo de nanopartículas fueron escogidas en sus experimentos por ser de las más estables, pues algunas nanopartículas como las de TiO<sub>2</sub>, aluminio o hierro, se aglomeran fácilmente y enmascaran el verdadero efecto del tamaño de nanopartículas durante su trayectoria en medio porosos (Lecoanet et al., 2004; Wang et al., 2012)

El medio poroso de los experimentos de Wang et. al consistía en una columna de arenas silíceas y calcáreas de 10cm de longitud. Por su parte, la fase fluida fue preparada con agua y NaCl, en la cual fueron dispersadas las nanopartículas. Inicialmente se inyectó la solución de nanopartículas por un extremo de la columna de arena, seguido de un bache

de sólo salmuera para el pos-flujo y luego se recolectó la muestra de efluente al otro extremo de la columna con el fin de medir la concentración de nanopartículas de sílice a la salida.

Las curvas de efluente resultantes de comparar el comportamiento de las nanopartículas de 8nm y 52nm de diámetro, se muestran en la Figura 3-1. Allí se observa que la retención de las nanopartículas de 8nm fue mayor que las de 52nm, debido a que el tamaño de nanopartículas afecta directamente las energías de interacción entre éstas y la superficie de la roca (Wang et al., 2012).

**Figura 3-1:** Curva de efluente de nanopartículas de 8nm y 52nm de diámetro.



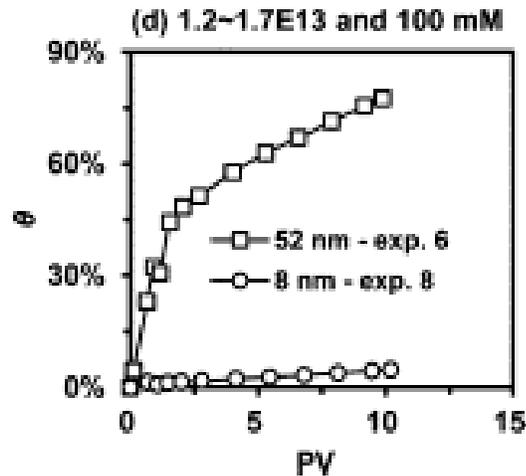
Fuente: (Wang et al., 2012)

Asimismo, Wang et. al analizaron la cobertura superficial que tenían ambos tamaños de nanopartículas sobre la roca y los resultados se muestran en la Figura 3-2. Al analizar las curvas, se puede apreciar que las nanopartículas de 8nm de diámetro tienen cobertura superficial inferior respecto a las de 52nm. Esta declaración es coherente sabiendo que las nanopartículas más pequeñas poseen un área total de proyección ( $\pi r_{np}^2$ ) mucho menor que las nanopartículas más grandes.

Los estudios realizados por Wang et. al permitieron esclarecer el impacto del tamaño de nanopartículas sobre su transporte y retención en el medio poroso; concluyendo que a

menor tamaño de nanopartículas se presenta mayor retención pero área de cobertura superficial más pequeña en comparación con nanopartículas de tamaño más grande (Wang et al., 2012).

**Figura 3-2:** Cobertura superficial de nanopartículas de 8nm y 52nm de diámetro.



Fuente: (Wang et al., 2012)

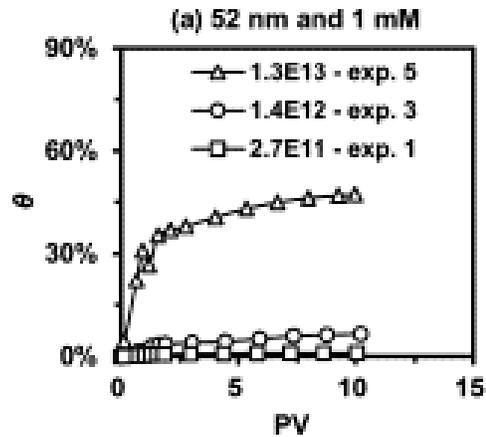
En el año 2015, Abdelraham y Ahmed expusieron, que entre más pequeño sea el tamaño de las nanopartículas, mayor densidad de carga en la dispersión y aumentará la fuerza de repulsión electrostática entre las nanopartículas lo cual contribuye a la retención de estas en la superficie del medio poroso. Lo anterior, corrobora lo propuesto por Wang et. al en el 2012 (El-diasty et al., 2015).

### 3.2 Concentración inicial de inyección

En el 2012 Chao Wang y colaboradores, también emprendieron una investigación para conocer la importancia de la concentración de nanopartículas durante su transporte en medios porosos. Para esto, hicieron uso del mismo procedimiento tenido en cuenta en la evaluación del tamaño de nanopartículas, variando la concentración inicial en un rango entre  $10^{11}$  y  $10^{14}$  (nanopartículas/mL) (Wang et al., 2012).

La Figura 3-3 muestra el comportamiento de la cobertura superficial para una nanopartículas de 52nm de diámetro, obtenido de los experimentos con concentración de inyección de  $2.7 \times 10^{11}$ ,  $1.4 \times 10^{12}$  y  $1.3 \times 10^{13}$  (nanopartículas/ml). En ellas se puede observar que una mayor concentración inicial ( $C_0$ ) conlleva al aumento del porcentaje de cobertura superficial de la roca. Esta conclusión es coherente si se sabe que la definición de cobertura superficial demuestra que esta es directamente proporcional a  $C_0$ .

**Figura 3-3:** Cobertura superficial de nanopartículas con concentración de inyección de  $2.7 \times 10^{11}$ ,  $1.4 \times 10^{12}$  y  $1.3 \times 10^{13}$  (nanopartículas/ml).



Fuente: Extraído de (Wang et al., 2012)

Abdelraham y Ahmed en el año 2015, expusieron que la concentración de nanopartículas era uno de los factores que más afectaban la retención de estas en el medio poroso. Además, señalaron que la concentración de inyección óptima para obtener mayor recobro de petróleo (mínima retención de nanopartículas) es aquella en la cual todos los sitios activos de la superficie rocosa están copados por nanopartículas (El-diasty et al., 2015).

Para concentraciones de nanopartículas por encima de la concentración óptima, la tasa de retención de nanopartículas aumenta debido al incremento de movimientos Brownianos y consecuentemente ocurre una reducción de la permeabilidad del medio traducida en menor recobro de hidrocarburos.

**Tabla 3-1:** Condiciones de los experimentos realizados para el estudio del efecto de la concentración inicial de inyección.

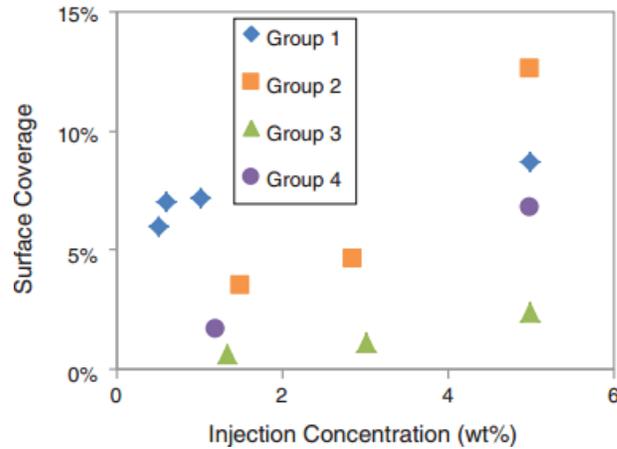
| N° Grupo | N° Exp | Tipo de Nano | Medio Poroso                  | Concentración de Inyección (%wt) | S <sub>1max</sub> (mg/g) | Cobertura de la monocapa (%) |
|----------|--------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1        | 1      | FL Si        | Arenisca                      | 0.5                              | 0.73                     | 5.98                         |
|          | 2      | FL Si        | Arenisca                      | 0.6                              | 0.89                     | 7.01                         |
|          | 3      | FL Si        | Arenisca                      | 1.0                              | 0.91                     | 7.15                         |
|          | 4      | FL Si        | Arenisca                      | 5.0                              | 1.15                     | 8.55                         |
| 2        | 1      | DP Si        | Arenisca                      | 1.5                              | 1.17                     | 3.53                         |
|          | 2      | DP Si        | Arenisca                      | 2.84                             | 1.52                     | 4.60                         |
|          | 3      | DP Si        | Arenisca                      | 5.0                              | 4.15                     | 12.55                        |
| 3        | 1      | DP Si        | Arenisca +<br>5%<br>Caolinita | 1.34                             | 0.51                     | 0.70                         |
|          | 2      | DP Si        | Arenisca +<br>5%<br>Caolinita | 3.0                              | 0.82                     | 1.13                         |
|          | 3      | DP Si        | Arenisca +<br>5%<br>Caolinita | 5.0                              | 1.77                     | 2.44                         |
| 4        | 1      | DP Si        | Arenisca +<br>5%<br>Caolinita | 1.2                              | 1.25                     | 1.73                         |
|          | 2      | DP Si        | Arenisca +<br>5%<br>Caolinita | 5.0                              | 4.95                     | 6.81                         |

Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

Zhang y su equipo de científicos, también estudiaron el efecto de la concentración de inyección en la retención de nanopartículas, y para ello realizaron una serie de experimentos en donde el único factor variante por grupo era la concentración de

inyección. Los valores de la concentración de inyección inicial de nanopartículas y otros parámetros de los experimentos al igual que el resultado del cálculo de la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) se enlistan en la Tabla 3-1. La Figura 3-4 muestra la representación gráfica de la cobertura superficial por nanopartículas retenidas irreversiblemente en función de la concentración de inyección (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014).

**Figura 3-4:** Efecto de la concentración de inyección inicial sobre la cobertura superficial.



Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

Esos resultados corroboran lo expuesto por Wang et al., ya que al aumentar la concentración inicial de inyección se incrementa la concentración máxima de retención irreversible de nanopartículas (mayor retención de nanopartículas en el medio poroso) y así mismo la cobertura superficial.

### 3.3 Tamaño de grano

Federico Caldelas y su grupo de colaboradores, en el año 2011 realizaron un amplio estudio respecto a los factores que gobiernan la distancia de propagación de las nanopartículas en medios porosos, entre ellos incluyeron el tamaño de grano de la roca donde eran inyectadas (Caldelas et al., 2011).

Caldelas et al. utilizaron muestras de roca sedimentaria (Areniscas Boise y Arcillas Texas Cream) para crear empaques de arena de 1ft- 9 ft de longitud y 0.93 cm de diámetro; a los

cuales se les inyectaron una solución de salmuera con nanopartículas de sílice dispersas para estimar el impacto del tamaño de grano sobre la cantidad de nanopartículas retenida.

Para empezar sus experimentos, Caldelas et. al inyectaron un trazador en el empaque de arena con el fin de evaluar el transporte sin tener en cuenta efectos de retención y movilización. Posteriormente se inyectó el bache de nanopartículas mientras se recolectaban las muestras de efluente. La inyección de nanopartículas se antecedió por un pos-flujo de salmuera con la misma composición inicial. Este proceso se realizó de manera esquemática con los empaques de arena de distinto tamaño de grano (Caldelas et al., 2011).

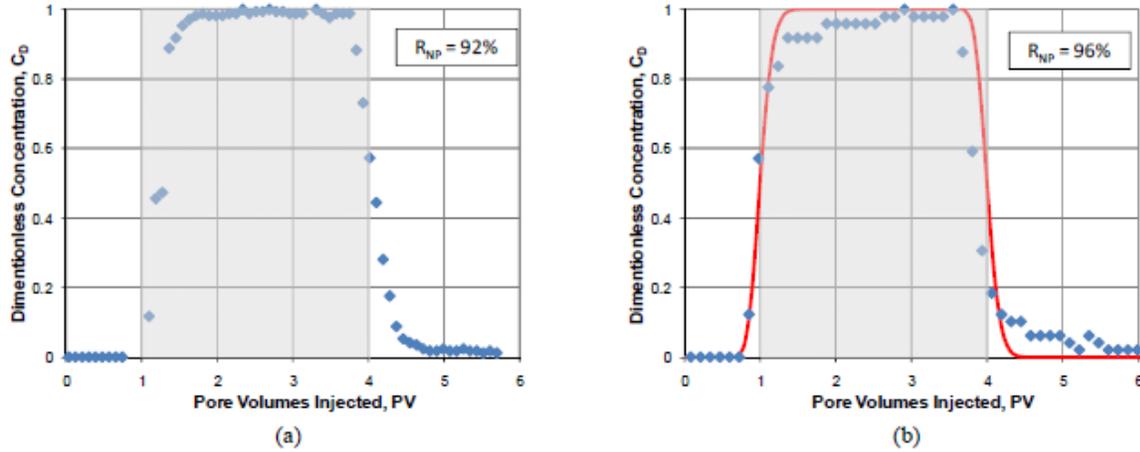
Valiéndose de la regla del trapecio, Caldelas et. al calcularon el área debajo de las curvas de efluente la cual corresponde a la masa total de nanopartículas que salieron del empaque de arena. Luego, dividieron este valor por la cantidad total de volúmenes porosos de nanopartículas inyectadas en dispersión obteniendo la fracción de nanopartículas recuperadas del total que fueron inyectadas ( $R_{np}$ ).

La

Figura 3-5 muestra las curvas de efluente de nanopartículas inyectadas en empaques de arena con tamaño de grano entre 63- 75  $\mu m$  y 297- 240  $\mu m$  . Se puede apreciar que al usar arena con tamaño de grano más grande, aumenta el recobro de nanopartículas ( $R_{np}$ ) de un 92% a un 96%. La explicación de este comportamiento se debe a que mayor tamaño de grano, se reduce el área superficial específica (área superficial por volumen de bulto) y por ende, los posibles sitios activos en los que se pueden retener las nanopartículas.

En esta prueba realizada por Caldelas et. al, el área superficial específica disminuyó en un 30%, pasando de 21400  $cm^{-1}$  a 15000  $cm^{-1}$  al usar el empaque de arena con tamaño de grano mayor. Asimismo, la retención decreció de 8% a 4% concluyendo que ésta es inversamente proporcional al tamaño de grano del medio poroso donde se inyectan las nanopartículas.

**Figura 3-5:** Curvas de efluente de nanopartículas en empaques de arena con tamaño de grano entre (a) 63- 75  $\mu\text{m}$  y (b) 297- 420  $\mu\text{m}$ .



Fuente: Extraído de (Caldelas et al., 2011)

### 3.4 Salinidad

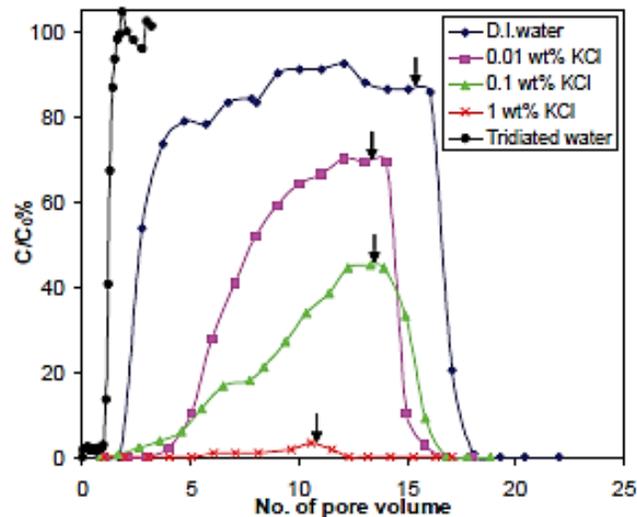
La salinidad del medio es otra de las variables críticas en la retención de nanopartículas, sin embargo su efecto es de bajo impacto y por esto ha sido poco estudiado.

Yu et. al, en el año 2010, fueron unos de los primeros en estudiar experimental y numéricamente el efecto de este parámetro en la trayectoria de nanopartículas inyectadas en medios porosos. Para esto utilizaron empaques de arenisca Berea y dolomita procedente de un campo de crudo de Kuwait, los cuales eran lavados con tolueno y metanol para limpiar cualquier residuo de hidrocarburo en la roca. Los empaques tenían una longitud de 6-7 cm y le fueron inyectadas nanopartículas de carbón. Además, el volumen poroso estimado para el empaque de dolomita y de arenisca fue de 1.3 ml y 1.0 ml, respectivamente (Jie Yu et al., 2010).

Por cada volumen poroso de nanopartículas dispersas inyectadas, se recolectó el efluente del empaque y le fue medida su concentración mediante un espectrómetro de absorbancia ultravioleta. Sin embargo, antes de fluir las nanopartículas, al empaque de arena se le inyectó un trazador no reactivo disperso en un bache de agua, con el fin de caracterizar la porosidad y dispersividad del medio (Jie Yu et al., 2010).

Los experimentos tenían como objetivo conocer el efecto de la concentración y tipo de sal en solución, sobre el transporte de nanopartículas. Por lo tanto, hicieron fluir a través de los empaques de arena, nanopartículas dispersas en agua deionizada, en salmueras con concentraciones de 0.01, 0.1 y 1wt% de KCl. Las curvas de efluente resultantes se muestran en la Figura 3-6, donde la flecha color negro apuntando hacia abajo indica el inicio del pos-flujo de agua libre de nanopartículas.

**Figura 3-6:** Curvas de efluente para nanopartículas dispersas en en agua deionizada, en salmueras con concentraciones de 0.01, 0.1 y 1wt% de KCl.



Fuente: (Jie Yu et al., 2010)

En la Figura 3-6, se puede observar que con agua deionizada las nanopartículas de carbón empiezan a llegar al efluente al segundo volumen poroso inyectado y que su retención ocurre cerca de 2.3 volúmenes porosos. En esta solución, las nanopartículas alcanzaron un 87% de concentración respecto a la concentración inicial, hacia el octavo volumen poroso; además las nanopartículas retenidas, son rápidamente removidas con la inyección del pos-flujo.

Cuando se agregó sal KCl a la dispersión de nanopartículas, las curvas de efluente exhibieron un mayor retraso (de 12 a 13 volúmenes porosos) para concentraciones de 0.01 y 0.1wt% de KCl en solución. Estas dispersiones alcanzaron un 75% y un 40% de

concentración respecto a la concentración inicial, respectivamente. Por otro lado, al inyectar nanopartículas en solución 1wt% de KCl, no se recuperaron las nanopartículas de carbón retenidas (ver en Figura 3-6 la reducida altura de la curva de efluente). Sin embargo, con el pos-flujo la mayoría de las nanopartículas atrapadas se recuperaron (ver en Figura 3-6 la cola de la curva de efluente toma valores de 0%  $C/C_0$ ).

Los resultados de Yu et al, sugieren que el incremento de iones de sal retrasa drásticamente las curvas de efluente de las nanopartículas e incrementan su retención en la roca (Jie Yu et al., 2010). De acuerdo a la teoría de estabilidad coloidal DLVO, la fuerza de repulsión de doble capa aumenta a mayor fuerza iónica (presencia de iones de sal) y así el potencial de repulsión entre nanopartículas y la superficie porosa, se reduce.

La expresión teórica para calcular la magnitud de la fuerza doble capa, en una solución

$$\text{acuosa está dada por la Ecuación } k^{-1} = \frac{1}{3.288\sqrt{I}} \text{ (nm)}$$

(3.1), donde  $I$  es la fuerza iónica. Así, las nanopartículas tienen mayor tendencia a retenerse en la superficie de la roca cuando se agrega KCl a la solución.

$$k^{-1} = \frac{1}{3.288\sqrt{I}} \text{ (nm)} \quad (3.1)$$

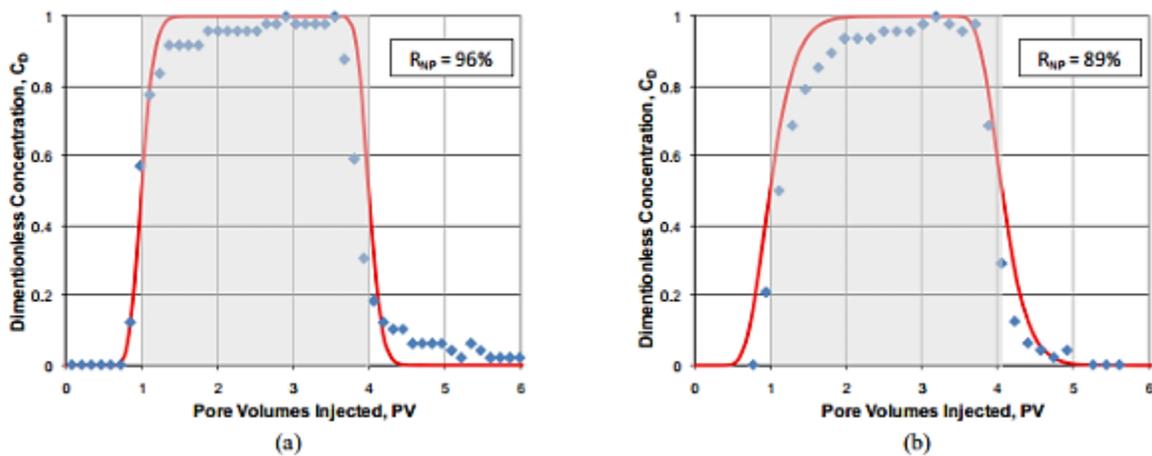
Otros exponentes del tema son Caldelas et al., quienes en sus investigaciones del año 2011 utilizaron dos tipos de salmueras, una preparada con 3wt% NaCl y la segunda con 8wt% NaCl y 2% CaCl<sub>2</sub> (salmuera API), con el objetivo de determinar el efecto de la salinidad en la retención de nanopartículas. En la La salinidad tiene una influencia notable en las tasas de retención y movilización, además de que influye sobre la retención de las nanopartículas (menor recobro a mayor salinidad). En salmuera API, el recobro de nanopartículas fue casi siete puntos porcentuales menor que en la salmuera con 3% de NaCl. Asimismo, en la salmuera API la llegada de partículas en el efluente se retrasó ligeramente con relación al 3% en peso de NaCl. No hubo cambio visible en la estabilidad de la dispersión de nanopartículas cuando se añadió sal, sin embargo, la menor repulsión

entre nanopartículas en el medio más salino pudo haber aumentado la atracción entre las partículas y las superficies de grano. (Caldelas et al., 2011).

**Figura 3-7** se puede observar las curvas de efluentes de nanopartículas para los experimentos realizados (Caldelas et al., 2011).

La salinidad tiene una influencia notable en las tasas de retención y movilización, además de que influye sobre la retención de las nanopartículas (menor recobro a mayor salinidad). En salmuera API, el recobro de nanopartículas fue casi siete puntos porcentuales menor que en la salmuera con 3% de NaCl. Asimismo, en la salmuera API la llegada de partículas en el efluente se retrasó ligeramente con relación al 3% en peso de NaCl. No hubo cambio visible en la estabilidad de la dispersión de nanopartículas cuando se añadió sal, sin embargo, la menor repulsión entre nanopartículas en el medio más salino pudo haber aumentado la atracción entre las partículas y las superficies de grano. (Caldelas et al., 2011).

**Figura 3-7:** Curvas de efluentes de nanopartículas con diferentes salinidades a) 3wt% de NaCl, b) 8wt% NaCl -salmuera API.



Fuente: (Caldelas et al., 2011).

El efecto de la salinidad en la retención de nanopartículas, también fue evaluado por McElfresh en el año 2012. De sus estudios, se pudo concluir que por lo general las nanopartículas se vuelven menos estables con el incremento de la salinidad de la salmuera utilizada en la dispersión. La anterior anotación se debe a que a mayor salinidad, el

potencial Z disminuye y las nanopartículas tienden a agregarse formando aglomerados. El aumento de la salinidad (hasta 10% en peso, con cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ) y divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ )) en la dispersión de nanopartículas no impide el transporte de nanopartículas, sin embargo, aumenta notablemente la retención de nanopartículas en la roca (El-diasty et al., 2015).

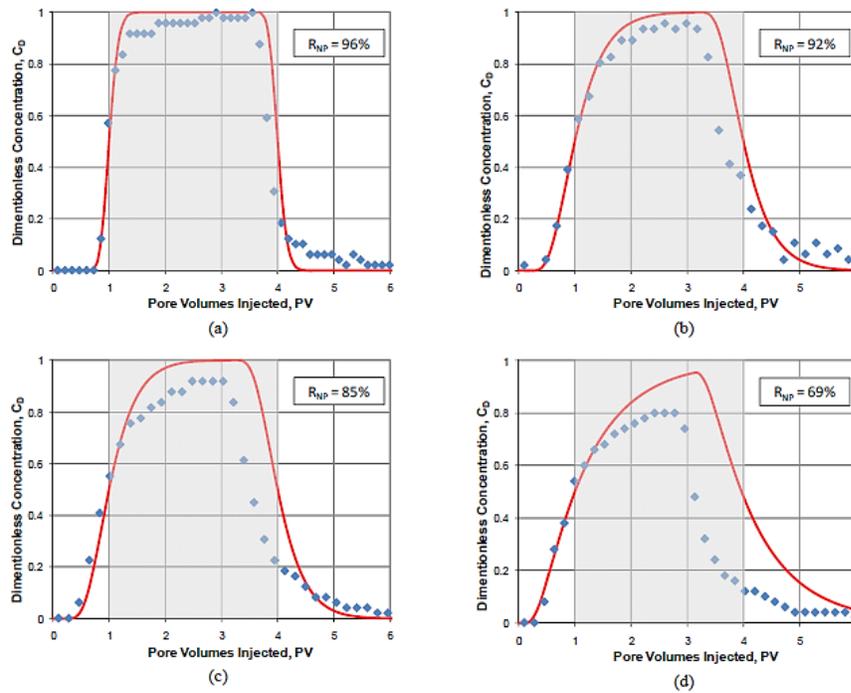
### 3.5 Contenido de Arcilla

Esta variable también fue estudiada por Federico Caldelas y colaboradores durante sus investigaciones realizadas en el 2011. Para ello, realizaron tres experimentos en los que variaban el contenido de arcilla progresivamente de 5wt% a 25wt% en los empaques de arena de 1 ft de longitud y una tasa de inyección constante de 1 ml/min. Además, incluyeron un experimento de arenisca Boise libre de arcilla como punto de referencia. Vale la pena aclarar que la metodología de los experimentos fue el mismo explicado en el apartado 4.3 Tamaño de grano (Caldelas et al., 2011)

Caldelas et al. midieron el área superficial de la arena pura y de las arenas con distinto contenido de arcilla, concluyendo que el agregar cualquier porcentaje de arcilla conlleva a aumentar significativamente el área superficial específica e incrementar la retención de nanopartículas. Las curvas de efluente y el porcentaje de recobro de nanopartículas resultantes de estos experimentos se muestran en la Figura 3-8.

Cuando el contenido de arcilla aumenta, se evidencia disminución en la porosidad del medio debido a que el espacio entre los granos es ocupado por la arcilla. Según los experimentos, la retención de nanopartículas aumenta al incrementarse el contenido de arcilla. Lo anterior se explica por la gran área superficial específica de las partículas de arcilla, provocando mayor cantidad de sitios activos en los cuales las nanopartículas se pueden retener (El-diasty et al., 2015).

**Figura 3-8:** Curvas de efluente de nanopartículas en empaques de arena (a) libre de Kaolinita, (b) 5 wt% kaolinita, (c) 10 wt% kaolinita y (d) 25 wt% kaolinita.



Fuente: (Caldelas et al., 2011)

Zhang y su equipo de trabajo, también realizaron un conjunto de experimentos para evaluar el efecto del contenido de arcilla en la retención de las nanopartículas, en donde todos los parámetros por grupo permanecieron constante excepto la concentración de arcilla en el medio poroso. Se calculó el recobro de nanopartículas y la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) para cada uno de los experimentos desarrollados (ver Tabla 3-2).

**Tabla 3-2:** Recobro de nanopartículas en diferentes concentraciones de arcilla (caolinita) en el medio poroso.

| N° Grupo | N° Exp | Tipo de Nano | Medio Poroso          | Recobro | $S_{1max}$ (mg/g) | Cobertura de la monocapa (%) |
|----------|--------|--------------|-----------------------|---------|-------------------|------------------------------|
| 5        | 1      | DP Si        | Boise                 | 0.93    | 4.15              | 12.55                        |
|          | 2      | DP Si        | Boise + 5% Caolinita  | 0.91    | 4.95              | 6.81                         |
|          | 3      | DP Si        | Boise + 10% Caolinita | 0.89    | 5.18              | 4.87                         |

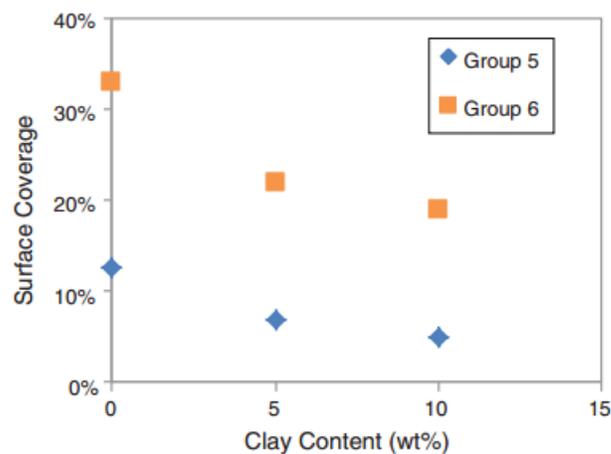
|   |   |       |                          |      |       |       |
|---|---|-------|--------------------------|------|-------|-------|
| 6 | 1 | ST Si | Boise                    | 0.87 | 7.29  | 32.86 |
|   | 2 | ST Si | Boise + 5%<br>Caolinita  | 0.83 | 8.84  | 21.91 |
|   | 3 | ST Si | Boise + 10%<br>Caolinita | 0.78 | 11.16 | 18.86 |

Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

Al igual que Caldelas et al., se concluyó, a partir de los resultados obtenidos de los experimentos mostrados en la tabla anterior, que el recobro de nanopartículas decrece y la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) aumenta, entre mayor es el contenido de arcilla en el medio poroso. Lo anterior debido a que la arcilla incrementa el área superficial total del medio poroso, lo que da lugar a que se retengan más nanopartículas. Sin embargo, la débil interacción entre éstas reduce la retención por unidad de área o cobertura superficial. La Figura 3-9 permite ver los datos de cobertura superficial (por nanopartículas irreversiblemente retenidas) en función de la concentración de arcilla en el medio poroso.

A la misma concentración de inyección, las nanopartículas disponibles en dispersión por unidad de área de superficie de la roca disminuyen con una mayor superficie específica (al agregar arcilla), lo que resulta en una menor cobertura superficial.

**Figura 3-9:** Efecto del contenido de arcilla sobre la cobertura superficial.



Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

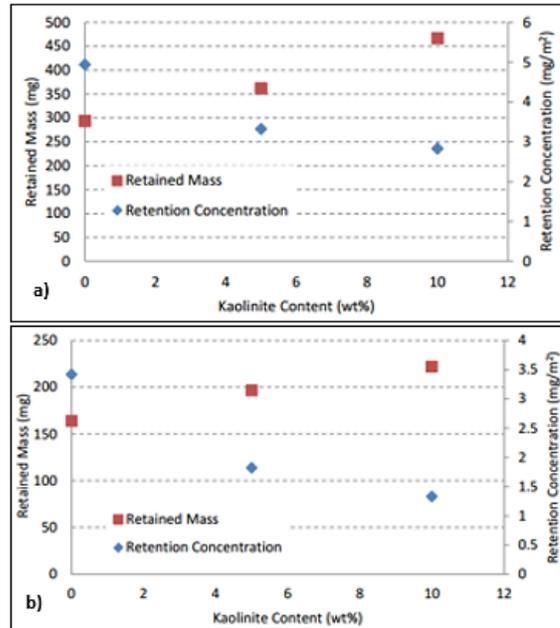
Murphy también realizó una serie de experimentos en donde observó el mismo comportamiento del efecto del contenido de arcilla en la retención de nanopartículas mencionado anteriormente, y la

En la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** se puede observar de manera más sencilla por qué la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) de nanopartículas aumenta y la cobertura de superficie disminuye al incrementar la concentración de arcilla en el medio poroso. La masa retenida y la concentración de retención residual son directamente proporcionales a la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) y a la cobertura superficial, respectivamente, así la concentración de retención de nanopartículas disminuye con el incremento del contenido de arcilla ya que este incrementa el área superficial en el medio poroso (ver definición concentración de retención residual).

**Figura 3-10** expresa los resultados obtenidos (Murphy, 2012).

En la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** se puede observar de manera más sencilla por qué la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) de nanopartículas aumenta y la cobertura de superficie disminuye al incrementar la concentración de arcilla en el medio poroso. La masa retenida y la concentración de retención residual son directamente proporcionales a la concentración máxima de retención irreversible ( $S_{1max}$ ) y a la cobertura superficial, respectivamente, así la concentración de retención de nanopartículas disminuye con el incremento del contenido de arcilla ya que este incrementa el área superficial en el medio poroso (ver definición concentración de retención residual).

**Figura 3-10:** Efecto del contenido de arcilla en la retención de nanopartículas de sílice a) 3M, b) Nexsil DP.



Fuente: (Murphy, 2012)

### 3.6 Tasa de Inyección

Desde el siglo XIX se empezó a estudiar el impacto que podía tener la tasa de inyección sobre la retención de nanopartículas, al ser introducidas en medios porosos. Fue así como Gruesbeck en 1982 concluyó de sus investigaciones que existe una velocidad crítica para la retención superficial de nanopartículas, por debajo de la cual sólo se produce la retención de partículas y por encima de la cual la retención y el arrastre de partículas ocurren simultáneamente. La retención de las nanopartículas sobre el medio poroso es una función lineal de la velocidad de flujo (Gruesbeck & Collins, 1982).

Zhang y sus colaboradores, año 2012, realizaron un grupo de experimentos lo cuales compartían las mismas condiciones exceptuando la velocidad de flujo. En ellos calcularon las concentraciones de recuperación y de retención irreversible (basados en el modelo de Doble Sitio Activo para el transporte y retención de nanopartículas), y por ende el porcentaje de recobro de nanopartículas. Como resultado obtuvieron un recobro más alto y una menor retención a una condición de tasa de inyección mayor (ver **Tabla 3-3**). Probablemente ocurre puesto que una mayor velocidad de flujo hace que la advección sea

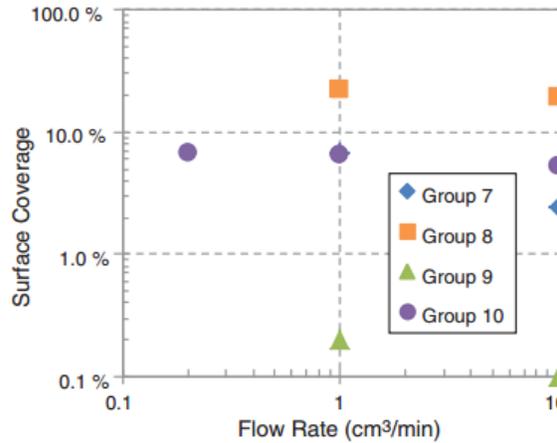
más dominante en comparación con la dispersión; disminuyendo el tiempo de retención de las nanopartículas en el medio poroso, y por ende reduciendo la retención. Lo anterior aplicó para todo tipo de nanopartículas y medio poroso ensayado (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014).

**Tabla 3-3:** Porcentaje de recuperación variando la tasa de inyección.

| Número de Grupo | Número de Experimento | Velocidad de Inyección (cm <sup>3</sup> /min) | Recobro | Cubierta de la monocapa (%) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------------------------|---------|-----------------------------|
| Grupo 7         | 1                     | 1                                             | 0.91    | 6.81                        |
|                 | 2                     | 10                                            | 0.96    | 2.44                        |
| Grupo 8         | 1                     | 1                                             | 0.83    | 21.91                       |
|                 | 2                     | 10                                            | 0.84    | 19.50                       |
| Grupo 9         | 1                     | 1                                             | 0.47    | 0.2                         |
|                 | 2                     | 10                                            | 0.79    | 0.1                         |
| Grupo 10        | 1                     | 0.2                                           | 0.69    | 6.63                        |
|                 | 2                     | 1                                             | 0.71    | 6.57                        |
|                 | 3                     | 10                                            | 0.77    | 5.27                        |

Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

Se debe tener en cuenta que cada grupo de experimentos posee diferentes tipos de nanopartículas y medios porosos, por tal razón se observa dispersión de los valores, entre grupos, del porcentaje de la cubierta de la monocapa, que corresponde a una medida de la concentración de retención irreversible de nanopartículas después del pos-flujo. A mayor velocidad de flujo, menor porcentaje en la superficie de la monocapa como se aprecia en la **Figura 3-11**.



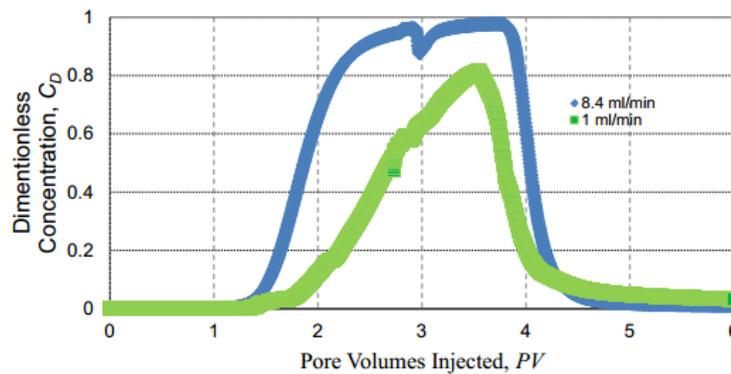
**Figura 3-11:** Efecto de la velocidad de flujo sobre la cobertura superficial.

Fuente: (Zhang, Murphy, Yu, Bagaria, Yoon, Nielson, et al., 2014)

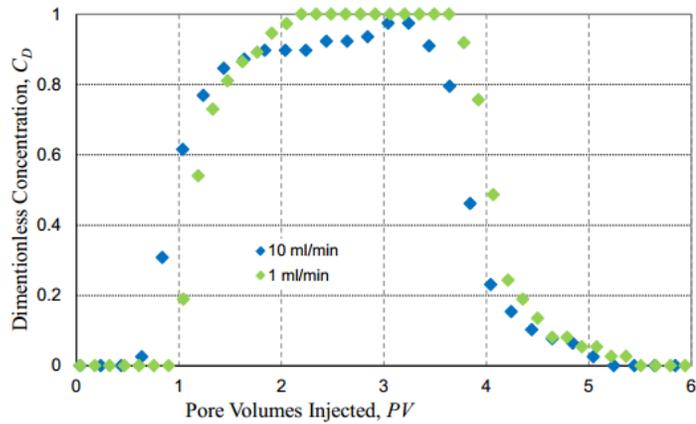
Murphy también desarrolló una serie de experimentos para medir el efecto de la velocidad de flujo sobre la retención de las nanopartículas. Las curvas de efluente resultantes se muestran en la **Figura 3-12**, de ellas Murphy concluyó (al igual que Zhang) que la tasa de inyección de nanopartículas a través del medio poroso parece influir en la concentración de retención. Caudales más altos generalmente condujeron a una menor retención de nanopartículas.

**Figura 3-12:** Curva de efluente de nanopartículas cambiando la velocidad de flujo de inyección para nanopartículas de a) Óxido de Hierro, b) Sílice Nexsil DP, c) Sílice 3M

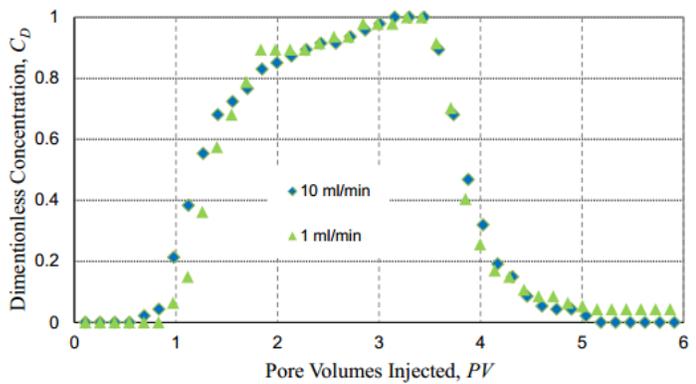
a)



b)



c)



Fuente: (Murphy, 2012)

Además, Murphy llevó a cabo experimentos en donde realizada cambios en la tasa de inyección, de valores bajos a altos y viceversa, en la misma prueba o ensayo experimental; observando que este procedimiento no causa retención o movilización adicional de nanopartículas, lo que sugiere que la concentración de retención es irreversible y los cambios de magnitud de velocidad no generan suficiente fuerza hidrodinámica para desencadenar un desprendimiento significativo.

### 3.7 Litología o Tipo de roca

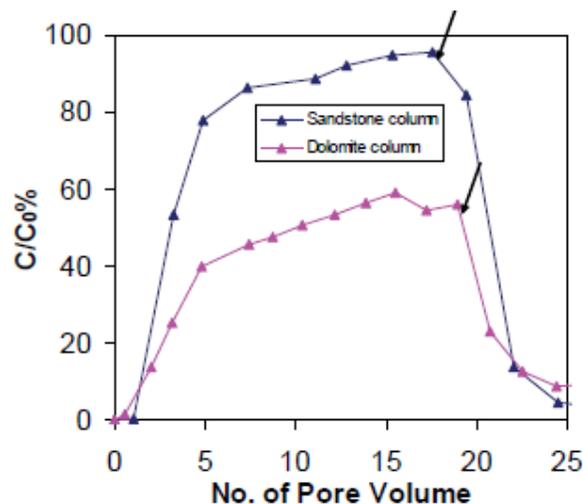
Además de la dolomita, la arenisca es otro de los materiales más importantes en los yacimientos de hidrocarburo. La principal diferencia entre ellas radica en que la arenisca está compuesta principalmente por minerales de sílice que están cargados negativamente a un pH neutro; mientras que la dolomita está predominantemente cargada de manera

positiva debido a que contiene iones de calcio y de magnesio. Por esta razón, Yu et al. se dieron la tarea de estudiar el comportamiento que tienen las nanopartículas al ser inyectadas en empaques conformados por estos dos materiales.

En sus experimentos hicieron uso de empaques con las mismas propiedades mencionadas en secciones anteriores, el volumen poroso para la dolomita fue de 1.3 ml y para la arenisca fue de 1.0 ml. Para ambos casos, el fluido de dispersión de nanopartículas fue salmuera sintética (pH aproximado de 7.0) y la tasa de flujo utilizada fue de 8.5 ml/hr (Jie Yu et al., 2010).

Las curvas de efluente resultante de los experimentos de Yu y sus colaboradores, muestran que con el empaque de arenisca las nanopartículas de carbón alcanzan casi un 100% de la concentración respecto a la concentración inicial hacia 15 volúmenes porosos inyectados; mientras que en el empaque de dolomita se alcanza solo un 55% (ver Figura 3-13).

**Figura 3-13:** Curvas de efluente de nanopartículas de carbón en diferentes medios porosos.



Fuente: (Jie Yu et al., 2010)

Las nanopartículas retenidas en el empaque de arenisca fueron removidas en su mayoría (92% de recobro) durante el pos-flujo, sugiriendo una retención reversible en este tipo de material. Esto se puede explicar debido a la fuerza repulsiva que existe entre las

nanopartículas de carbón (carga negativa) y la superficie de la arenisca (carga negativa). Así, las nanopartículas de carbón tienden a retenerse en la superficie positiva de la dolomita (Jie Yu et al., 2010).

Por su parte, Jianjia Yu y compañía en el año 2013, también se dedicaron al estudio de la retención y el comportamiento del transporte de nanopartículas en diferentes medio porosos, entre ellos: arenisca, caliza y dolomita. Para poder llevar a cabo lo anterior construyeron un sistema a escala laboratorio que permitiera reproducir el transporte de nanopartículas por dichos medios porosos utilizando empaques de arena de diferentes composiciones.

La

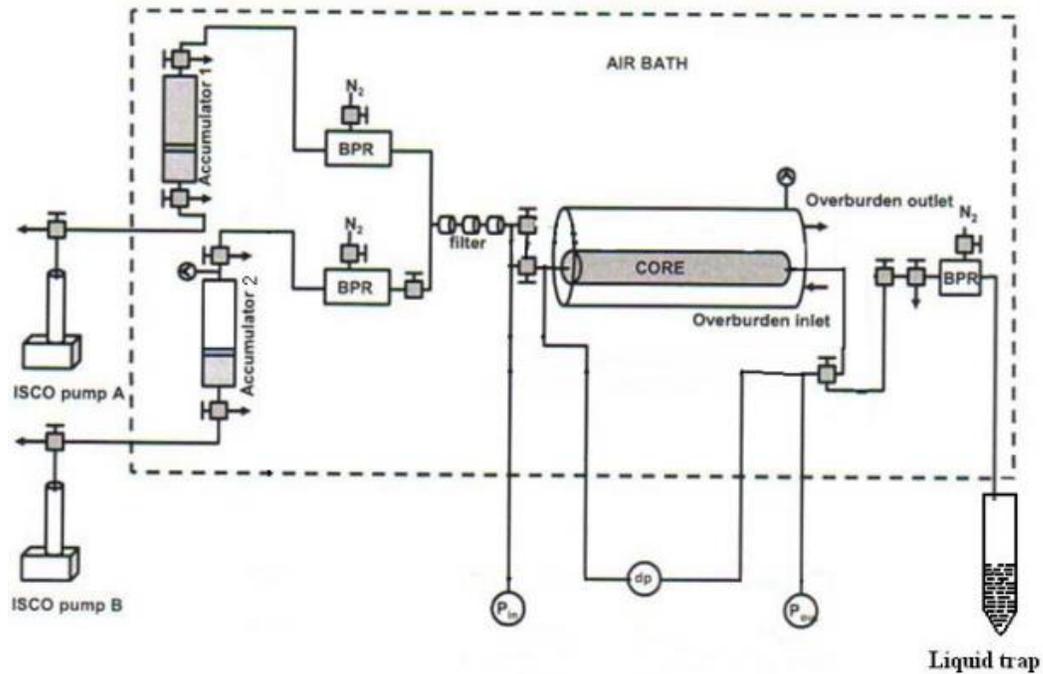
**Figura 3-14** muestra el esquema experimental que se empleó en el estudio realizado, y a continuación se hará una descripción breve del procedimiento llevado a cabo:

1. El núcleo o medio poroso se ensambló en el empaque;
2. Se estableció una presión de sobrecarga externa de confinamiento de 3.000 psi alrededor del núcleo con agua destilada;
3. La dispersión de nanosilica (5000 ppm) y la solución de NaCl (2%) se cargaron en el acumulador 1 y en el acumulador 2, respectivamente;
4. El núcleo seco se aspiró durante un tiempo determinado, una vez que se instala, para eliminar el aire de los poros;
5. Las bombas A y B estaban cargadas con agua destilada (ver

**Figura 3-14).** La bomba B se encendió primero para saturar la muestra de núcleo con solución de salmuera. Luego, la bomba B se detuvo y la bomba A se encendió para iniciar la inyección de la dispersión de nanosilica. El efluente se recogió después de cada inyección de volumen poroso (PV) y se registró la caída de presión a través del núcleo con el objetivo de monitorear la permeabilidad a través de los poros; 6. Posteriormente de inyectado un volumen requerido de dispersión de nanosilica, la bomba A se apagó y la

bomba B se encendió para inyectar salmuera y desplazar las partículas retenidas dentro del núcleo, llamado pos-flujo (Jianjia Yu, An, Mo, Liu, & Lee, 2013)

**Figura 3-14:** Diagrama esquemático del sistema experimental para el transporte de nanopartículas en medios porosos.



Fuente: (Jianjia Yu et al., 2013)

La

La retención de equilibrio para la arenisca, caliza y dolomita se estimaron en 1.272 mg/g, 5.501 mg/g y 0 mg/g, respectivamente. La composición de la arenisca es principalmente óxido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), la misma composición de las nanopartículas, por lo anterior se supone que existió una repulsión electrostática entre los granos de arenisca y las nanosílicas. Entonces, la baja retención de partículas de nanosílica sobre el núcleo de arenisca es probablemente debido a la alta energía superficial entre estas y la arenisca.

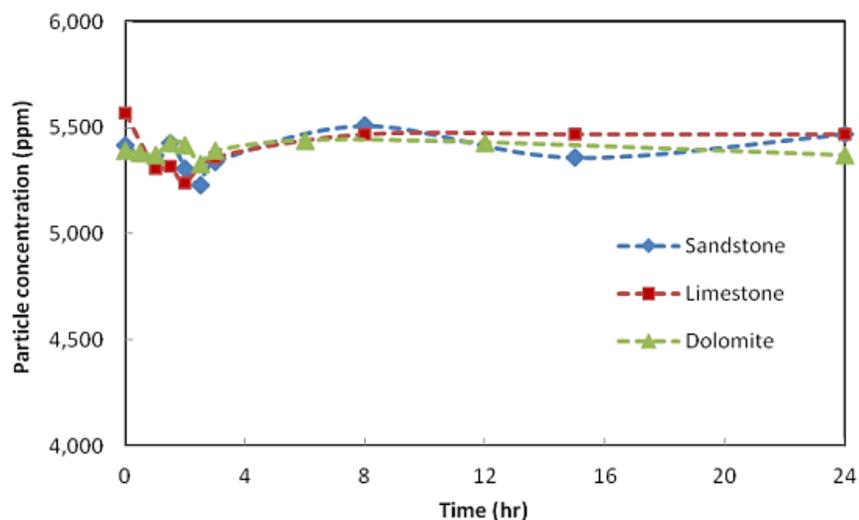
La mayor densidad de retención en el núcleo de caliza podría adjudicarse a la fuerza electrostática entre las nanopartículas de sílice y la superficie de la roca por la composición y carga iónica de la misma.

**Figura 3-15** presenta la retención de nanopartículas de sílice en las tres muestras de núcleo, de la cual se infiere que la concentración cambia con el tiempo y que el equilibrio se alcanza en menos de 12 horas para las tres muestras.

La retención de equilibrio para la arenisca, caliza y dolomita se estimaron en 1.272 mg/g, 5.501 mg/g y 0 mg/g, respectivamente. La composición de la arenisca es principalmente oxido de sílice (SiO<sub>2</sub>), la misma composición de las nanopartículas, por lo anterior se supone que existió una repulsión electrostática entre los granos de arenisca y las nanosílicas. Entonces, la baja retención de partículas de nanosílica sobre el núcleo de arenisca es probablemente debido a la alta energía superficial entre estas y la arenisca.

La mayor densidad de retención en el núcleo de caliza podría adjudicarse a la fuerza electrostática entre las nanopartículas de sílice y la superficie de la roca por la composición y carga iónica de la misma.

**Figura 3-15:** Retención de nanopartículas en tres rocas diferentes.

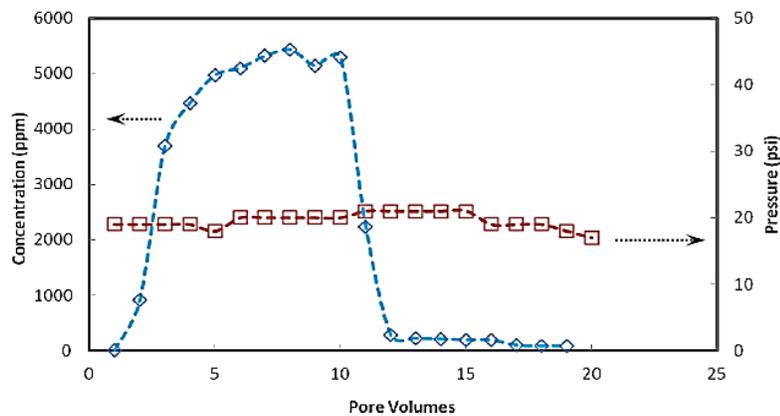


Fuente: (Jianjia Yu et al., 2013)

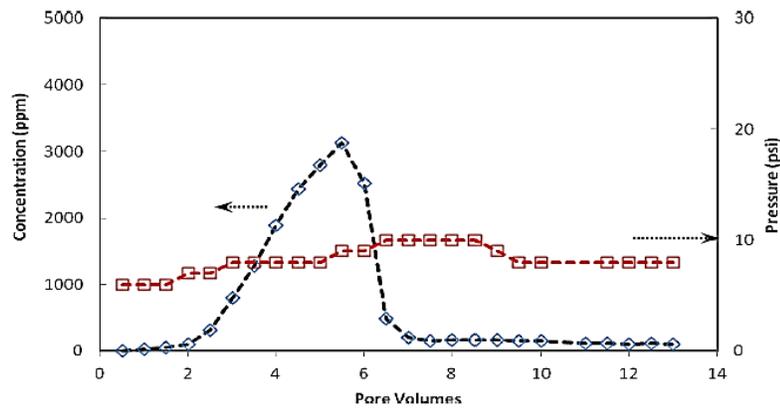
La porosidad y permeabilidad a través del núcleo fue tomada inicialmente y monitoreada durante el transcurso del experimento a través de la medición de la caída de presión. La Figura 3-16 muestra las curvas de efluente de nanopartículas y la caída de presión del núcleo en los diferentes medios porosos utilizados.

**Figura 3-16:** Curva de efluente de nanopartículas y cambio en la caída de presión en (a) arenisca (b) caliza (c) dolomita.

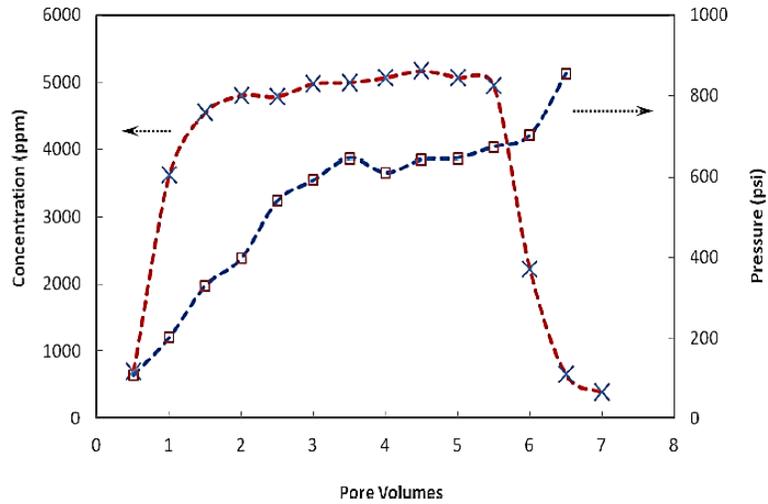
(a)



(b)



(c)



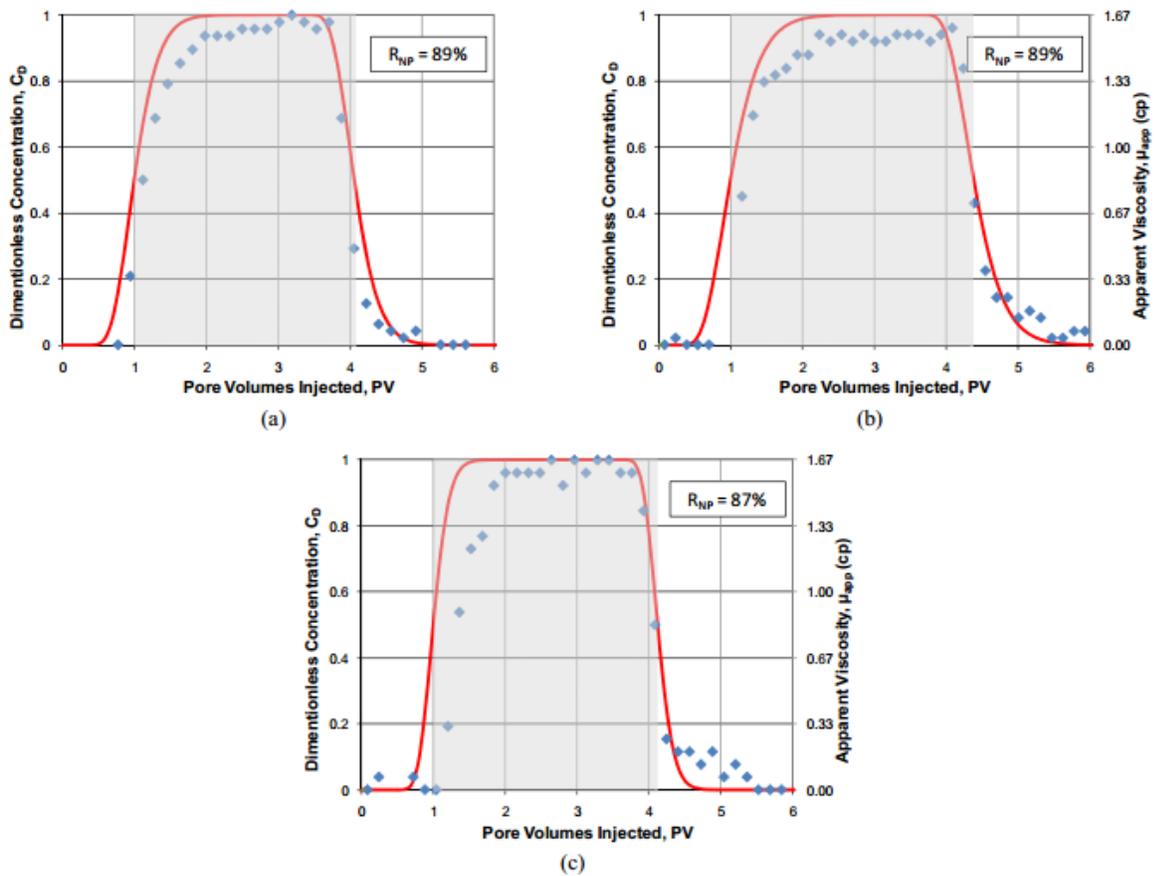
Fuente: (Jianjia Yu et al., 2013)

Para la arenisca, las nanopartículas de sílice pudieron pasar fácilmente a través del núcleo sin cambiar la permeabilidad del mismo y por ende la caída de presión se registra muy constante. Se observó una pequeña retención cuando las nanopartículas de sílice saturaron el núcleo de caliza, pero la permeabilidad no cambió. Para la dolomita, se observó que la caída de presión a través del núcleo aumentó continuamente, indicando que se produjo taponamiento del núcleo y cambio en la permeabilidad, sin embargo como se mostró anteriormente hubo un alto recobro de nanopartículas con dicho empaque de arena.

### 3.8 Temperatura

En el estudio realizado por Federico Caldelas y demás colaboradores se evaluó el efecto de la temperatura en el transporte de nanopartículas llevando a cabo experimentos a diferentes condiciones de este parámetro. Dos experimentos fueron realizados a temperaturas elevadas de 55°C y 80°C y fueron comparados con uno de los demás experimentos el cual se desarrolló a 21°C. Las curvas de efluentes resultantes se muestra en la Figura 3-17 (Caldelas et al., 2011)

Figura 3-17: Curvas de efluentes de nanopartículas a diferentes temperaturas a) 21°C b) 55°C c) 80°C.



Fuente: Extraído de (Caldelas et al., 2011)

La temperatura apenas afecta la retención en este conjunto de experimentos. La recuperación se mantuvo a 89% para los experimentos a temperatura ambiente y a 55°C y disminuyó ligeramente hasta 87% para 80°C. Lo anterior sería coherente teniendo en

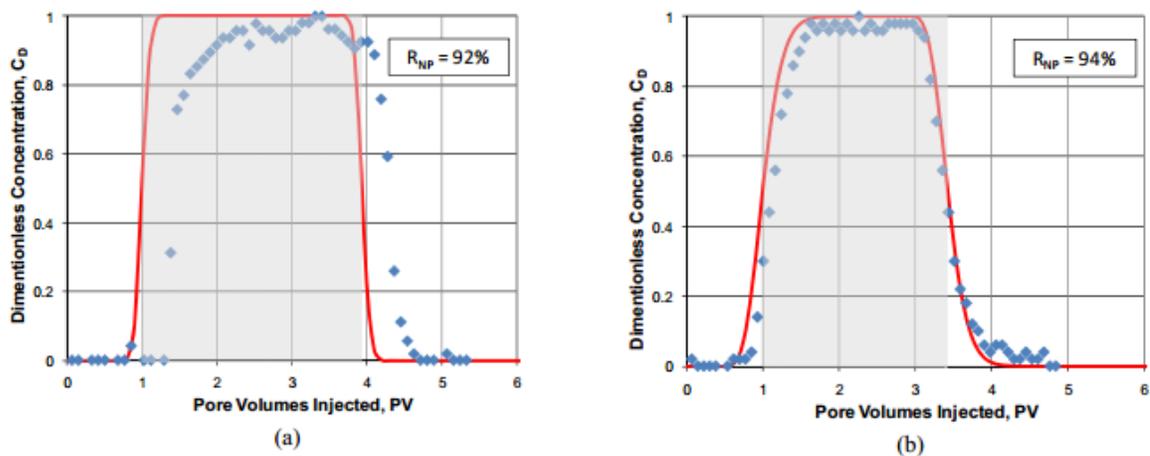
cuenta la débil dependencia de la temperatura para la fijación de las nanopartículas (mediante fuerzas de van der Waals) y el desprendimiento (mediante el movimiento browniano).

### 3.9 Longitud de la columna

Al igual que en otros parámetros Federico Caldelas y sus colaboradores en el estudio desarrollado, tuvieron en cuenta la longitud del medio poroso con el objetivo de determinar si el transporte de nanopartículas a escala de campo era factible. Todos estos experimentos se realizaron con salmuera API para simular el ambiente de alta salinidad que se puede encontrar en el campo. En un conjunto de experimentos se incrementó la longitud del empaque de arena a 9 ft con arenisca de Boise y piedra caliza de Texas Cream, y como resultado se obtuvo curvas de efluentes cualitativamente similares a los experimentos realizados con columnas de 1ft y 3ft de longitud y un porcentaje de recuperación de nanopartículas parecido (comparar Figura 3-5 con

Figura 3-18). Sin embargo se puede apreciar que el retraso en la llegada de nanopartículas es mayor en empaques con arenisca de Boise que en el caso con piedra caliza. (Caldelas et al., 2011).

**Figura 3-18:** Curvas de efluentes de nanopartículas en columnas de 9ft de longitud a) empaques con arenisca de Boise b) empaque con piedra caliza



Fuente: Extraído de (Caldelas et al., 2011)

## **4. Evaluación de las variables críticas más importantes que inciden sobre la retención de nanopartículas en medios porosos**

Luego de identificar los parámetros que inciden sobre la retención de nanopartículas (Capítulo 3), se procedió a desarrollar funciones matemáticas de retención con respecto a la concentración y tasa de inyección de nanopartículas, para conocer la implicación que tienen sobre la retención/transporte de ellas en medios porosos. Estos dos parámetros se consideraron las más pertinentes de evaluar debido a que son variables de diseño que pueden controlarse en la implementación de tratamientos con nanofluidos, a diferencia de los otros parámetros que involucran propiedades intrínsecas del medio, fluido o nanopartículas.

Se tuvo en cuenta el modelo de Doble Sitio Activo para simular la retención de nanopartículas en medios porosos debido a su alta representatividad del fenómeno y puesto que este fue el implementado en el simulador de yacimientos desarrollado en la Universidad Nacional de Colombia.

Se recopilaron alrededor de 25 experimentos reportados en la literatura, los cuales fueron realizados a diferentes condiciones operacionales variando concentración y tasa de inyección de nanopartículas. Además, el efecto de estos parámetros se evaluó en diferentes configuraciones de empaques de arena y tipos de nanopartículas. En el Anexo 1 se encuentra consolidada dicha recopilación.

La Tabla 4-1 muestra cómo se agruparon los distintos experimentos teniendo en cuenta las características de las nanopartículas y condiciones operacionales que estos compartían (para mayor información dirigirse al Anexo 1).

**Tabla 4-1:** Agrupación de los experimentos reportados en literatura según sus condiciones.

| Group | EXP # | Tasa de Inyección | Concentración de Inyección | Tamaño del Bache | Recobro | S1 max | Cobertura Monocapa | Tipo de NP | Tipo de Arena |
|-------|-------|-------------------|----------------------------|------------------|---------|--------|--------------------|------------|---------------|
| 1     | 104   | 1                 | 0,5                        | 3,01             | 0,87    | 0,73   | 5,98               | FL Si      | Boise         |
|       | 97    | 1                 | 0,6                        | 3,55             | 0,9     | 0,89   | 7,01               | FL Si      | Boise         |
|       | 96    | 1                 | 1                          | 3,54             | 0,94    | 0,91   | 7,15               | FL Si      | Boise         |
|       | 103   | 1                 | 5                          | 3,1              | 0,98    | 1,15   | 8,66               | FL Si      | Boise         |
| 2     | 76    | 1                 | 1,5                        | 2,64             | 0,92    | 1,17   | 3,53               | DP Si      | Boise         |
|       | 75    | 1                 | 2,84                       | 3                | 0,95    | 1,52   | 4,6                | DP Si      | Boise         |
|       | 73    | 1                 | 5                          | 3                | 0,93    | 4,15   | 12,55              | DP Si      | Boise         |
| 3     | 78    | 10                | 1,34                       | 3                | 0,96    | 0,51   | 0,7                | DP Si      | Boise         |
|       | 79    | 10                | 3                          | 3                | 0,97    | 0,82   | 1,13               | DP Si      | B+5%Kao**     |
|       | 80    | 10                | 5                          | 2,84             | 0,96    | 1,77   | 2,44               | DP Si      | B+5%Kao       |
| 4     | 86    | 1                 | 1,2                        | 3                | 0,9     | 1,25   | 1,73               | DP Si      | B+5%Kao       |
|       | 68    | 1                 | 5                          | 3,19             | 0,91    | 4,95   | 6,81               | DP Si      | B+5%Kao       |
| 7     | 68    | 1                 | 5                          | 3,19             | 0,91    | 4,95   | 6,81               | DP Si      | B+5%Kao       |
|       | 80    | 10                | 5                          | 2,84             | 0,96    | 1,77   | 2,44               | DP Si      | B+5%Kao       |
| 8     | 67    | 1                 | 5                          | 3                | 0,83    | 8,84   | 21,91              | ST Si      | B+5%Kao       |
|       | 66    | 10                | 0,1                        | 3                | 0,84    | 7,87   | 19,5               | ST Si      | B+5%Kao       |
| 9     | 91    | 1                 | 0,1                        | 2,9              | 0,47    | 0,56   | 0,2                | IO         | Boise         |
|       | 92    | 10                | 0,1                        | 3,11             | 0,79    | 0,25   | 0,1                | IO         | Boise         |
| 10    | 100   | 0,2               | 0,1                        | 7,24             | 0,69    | 0,88   | 0,63               | FL Si      | Boise         |
|       | 98    | 1                 | 0,1                        | 7,1              | 0,71    | 0,84   | 6,57               | FL Si      | Boise         |
|       | 99    | 10                | 0,1                        | 7,4              | 0,77    | 0,67   | 5,27               | FL Si      | Boise         |

Fuente: Elaboración propia.

## 4.1 Función de retención vs. Tasa de inyección

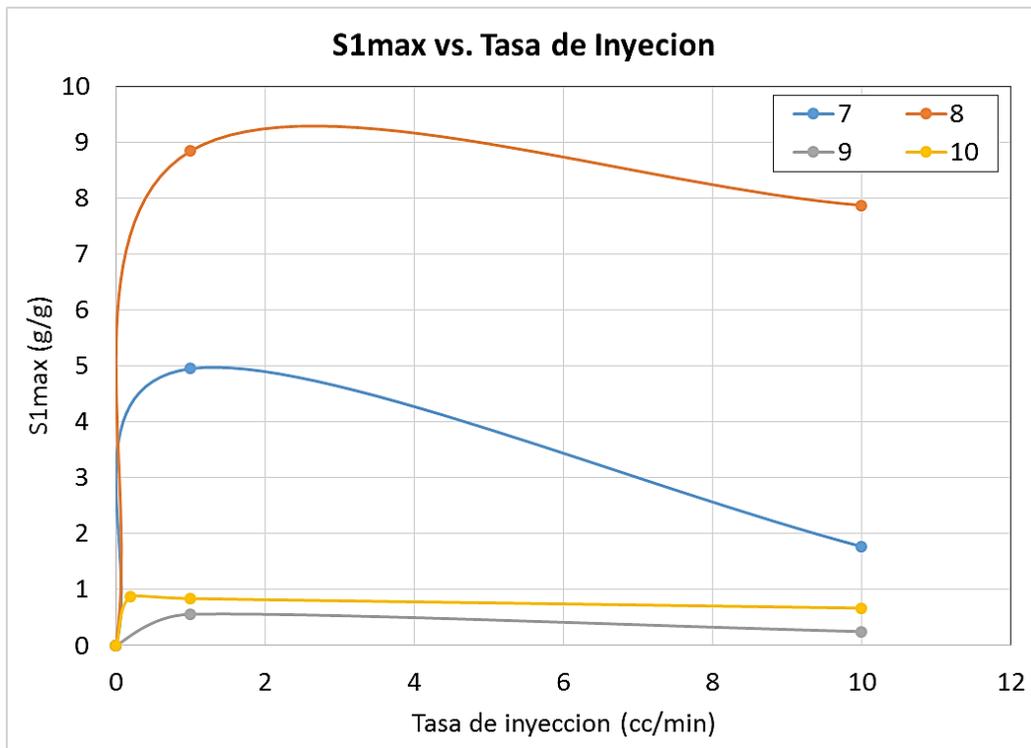
Con el fin de estudiar el impacto de la velocidad de flujo sobre la retención, fueron evaluados cuatro grupos de experimentos (7, 8, 9 y 10) en los cuales la concentración inicial de nanopartículas se mantuvo constante y se midió su retención a diferentes tasas de inyección.

De la Tabla 4-1 se percibe que aquellos experimentos (de los grupos 7, 8, 9 y 10) con mayor tasa de inyección, obtienen un recobro de nanopartículas más alto y menor cantidad

máxima de retención irreversible,  $S_{1max}$ , lo que se pensaría como una relación inversamente proporcional entre tasa de inyección y la retención de nanopartículas

Sin embargo al graficar estas dos variables, como lo muestra la Figura 4-1, se logró evidenciar que la retención de nanopartículas es proporcional a la tasa de inyección sólo hasta cierto valor de tasa crítica (en el cual la retención se hace máxima) y a partir de allí comienza a disminuir. La tasa crítica a la cual se hace referencia, depende de la naturaleza del medio poroso y del tipo de nanopartículas.

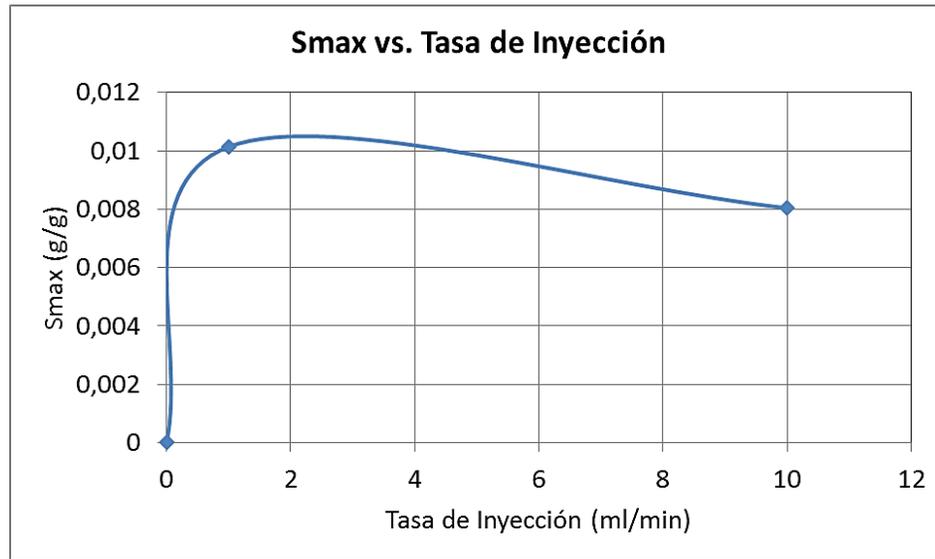
**Figura 4-1:**  $S_{1max}$  en función de la tasa de inyección.



Fuente: Elaboración propia.

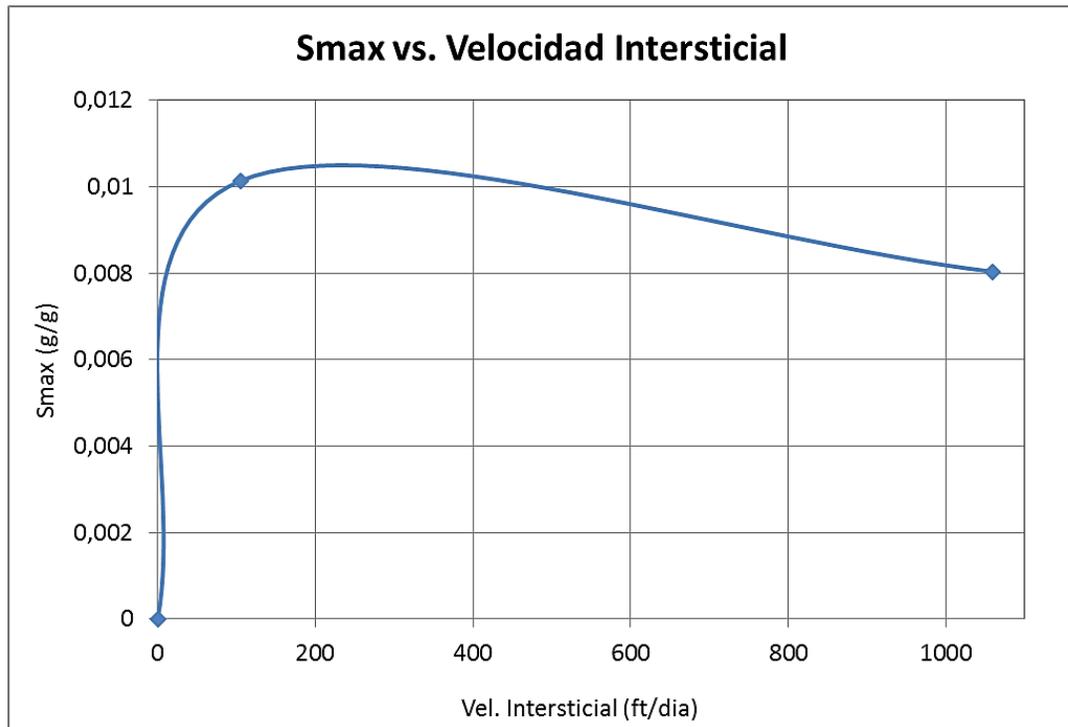
Este comportamiento también se puede verificar al graficar la tasa de inyección y la velocidad intersticial en función de la capacidad máxima de retención (reversible e irreversible),  $S_{max}$ ; tal como se exhibe en la Figura 4-2 y Figura 4-3 respectivamente.

**Figura 4-2:** Retención de nanopartículas en función de la tasa de inyección.



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 4-3:** Retención de nanopartículas en función de la velocidad intersticial.



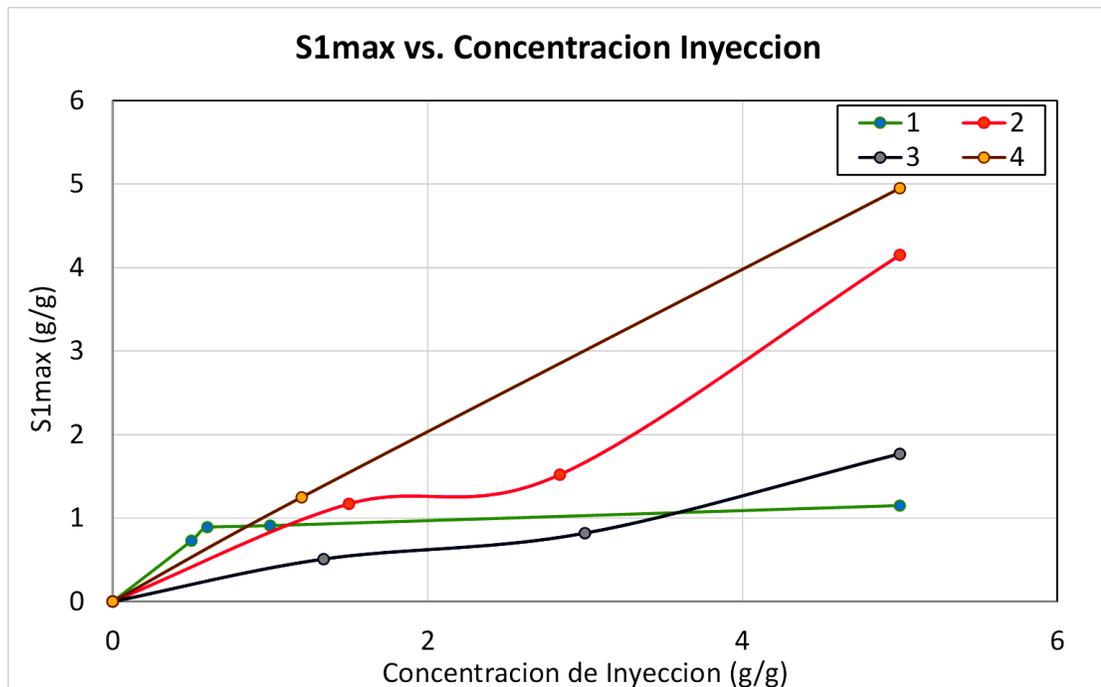
Fuente: Elaboración propia.

## 4.2 Función de retención vs. Concentración de inyección

Para analizar el comportamiento de la retención de nanopartículas en función de la concentración de inyección, se escogieron cuatro diferentes grupos de experimentos reportados en la literatura (grupos 1, 2, 3 y 4), donde la tasa de inyección se mantuvo constante y se varió la concentración de inyección inicial de nanopartículas en la población de muestras.

Los resultados se exhiben en la Figura 4-4, donde se logra apreciar una relación directamente proporcional (para todos los grupos de experimentos) entre la concentración de inyección y la capacidad de retención irreversible del medio, soportando lo que se encontró de la revisión bibliográfica. Es de mencionar que la capacidad de retención no crecerá indefinidamente, pues es claro que este valor alcanza un máximo absoluto que depende de las características de la superficie rocosa.

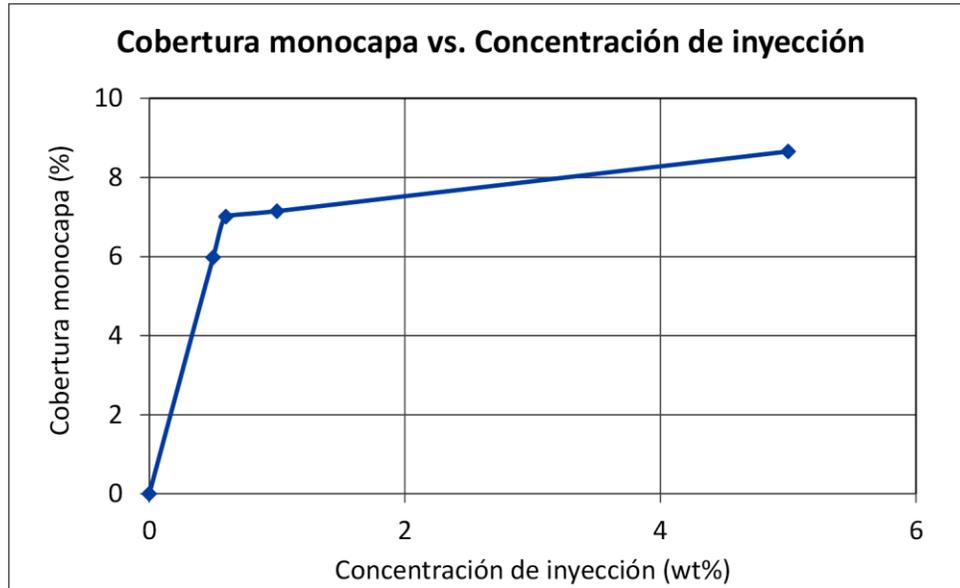
**Figura 4-4:**  $S_{1max}$  en función de la concentración de inyección.



Fuente: Elaboración propia.

La misma implicación del efecto de la concentración de inyección de nanopartículas sobre su retención, se puede validar en la Figura 4-5 la cual muestra una relación directamente proporcional entre estas dos variables.

**Figura 4-5:** Cobertura monocapa en función de la concentración de inyección.



Fuente: Elaboración propia.

### 4.3 Retención de nanopartículas en condición de equilibrio

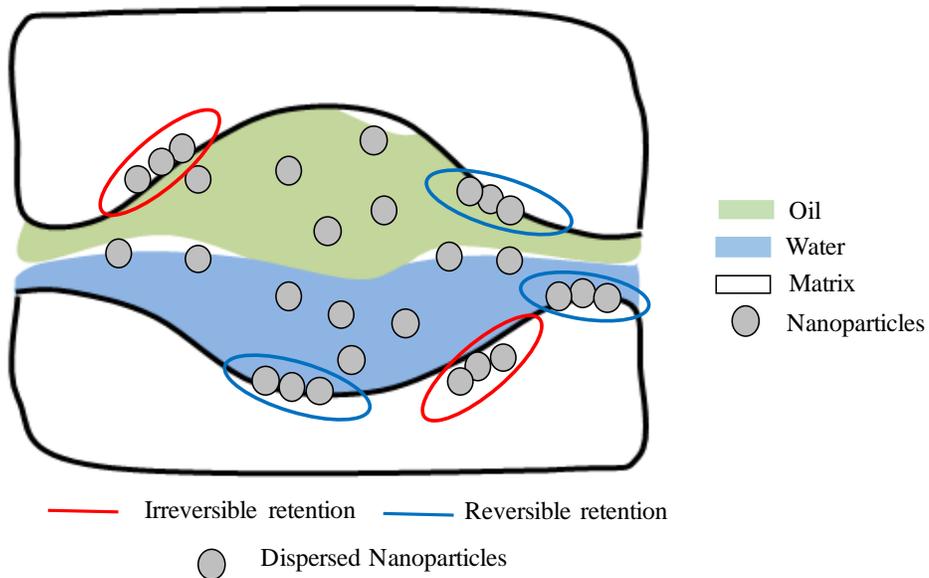
Durante el proceso de inyección de nanopartículas en un medio poroso, ocurre un instante en el que la concentración en el efluente ( $C_{ef}$ ) se iguala a la concentración de inyección ( $C_o$ ). Esto se conoce como condición de equilibrio y generalmente debería ocurrir al terminar de inyectarse la totalidad de volúmenes porosos con dispersión de nanopartículas.

En el equilibrio se tiene una fracción de nanopartículas retenidas en los sitios activos 1 y 2, relacionados a retención irreversible y reversible respectivamente, además otra fracción de nanopartículas se encuentra dispersa en los fluidos de la roca como se muestra en la Figura 4-6.

Mediante un balance de masa en el equilibrio es posible cuantificar la concentración máxima retenida en el medio poroso usando la concentración de nanopartículas totales presente en el medio. El balance de masa planteado se muestra en la Ecuación  $NP_{ret} = NP_{eq} - NP_{ef} - NP_{dis}$  (4.1).

$$NP_{ret} = NP_{eq} - NP_{ef} - NP_{dis} \quad (4.1)$$

**Figura 4-6:** Momento del equilibrio de la retención de nanopartículas.



Fuente: Elaboración propia.

Donde

- $NP_{eq}$ , total de nanopartículas en el equilibrio: definida como la masa de nanopartículas presentes en el medio poroso y que fueron inyectadas hasta el equilibrio. Se calcula como el producto de la masa de agua total inyectada hasta el equilibrio y la concentración de inyección (ver Ecuación  $NP_{eq} = VP \cdot VPI \cdot C_o \cdot \rho_w$  (4.2)).

$$NP_{eq} = VP \cdot VPI \cdot C_o \cdot \rho_w \quad (4.2)$$

- $NP_{ef}$ , total de nanopartículas en el efluente: es la masa total de nanopartículas que sale en el efluente hasta el equilibrio y se calcula como la masa de agua total inyectada hasta el equilibrio multiplicado por la concentración del efluente, como se observa en la Ecuación  $NP_{ef} = VP \cdot VPI \cdot C_{ef} \cdot \rho_w$  (4.3).

$$NP_{ef} = VP \cdot VPI \cdot C_{ef} \cdot \rho_w \quad (4.3)$$

- $NP_{ret}$ , total de nanopartículas retenidas en el equilibrio: se define como la masa total retenida en los dos sitios activos; se halla al dividir la concentración máxima de retención por el área superficial específica de las nanopartículas y esto multiplicado por el área superficial total (ver Ecuación  $NP_{ret} = \frac{S_{max}}{A_{se}} * A_{st}$  (4.4)).

$$NP_{ret} = \frac{S_{max}}{A_{se}} * A_{st} \quad (4.4)$$

- $NP_{dis}$ , total de nanopartículas dispersas en el equilibrio: es la masa de nanopartículas presentes en la dispersión en el momento del equilibrio y se calcula utilizando el balance de masa mostrado en la Ecuación  $NP_{ret} = NP_{eq} - NP_{ef} - NP_{dis}$  (4.1). Al despejar, se obtiene la Ecuación  $NP_{dis} = NP_{eq} - NP_{ef} - NP_{ret}$  (4.5).

$$NP_{dis} = NP_{eq} - NP_{ef} - NP_{ret} \quad (4.5)$$

Finalmente, haciendo uso de los conceptos que se acaban de mencionar se calculó la concentración de nanopartículas en el equilibrio ( $C_{NP,eq}$ ), tal como se observa en la

$$\text{Ecuación } C_{NP,eq} = \frac{NP_{eq} - NP_{ef}}{VP \cdot VPI \cdot \rho_w}$$

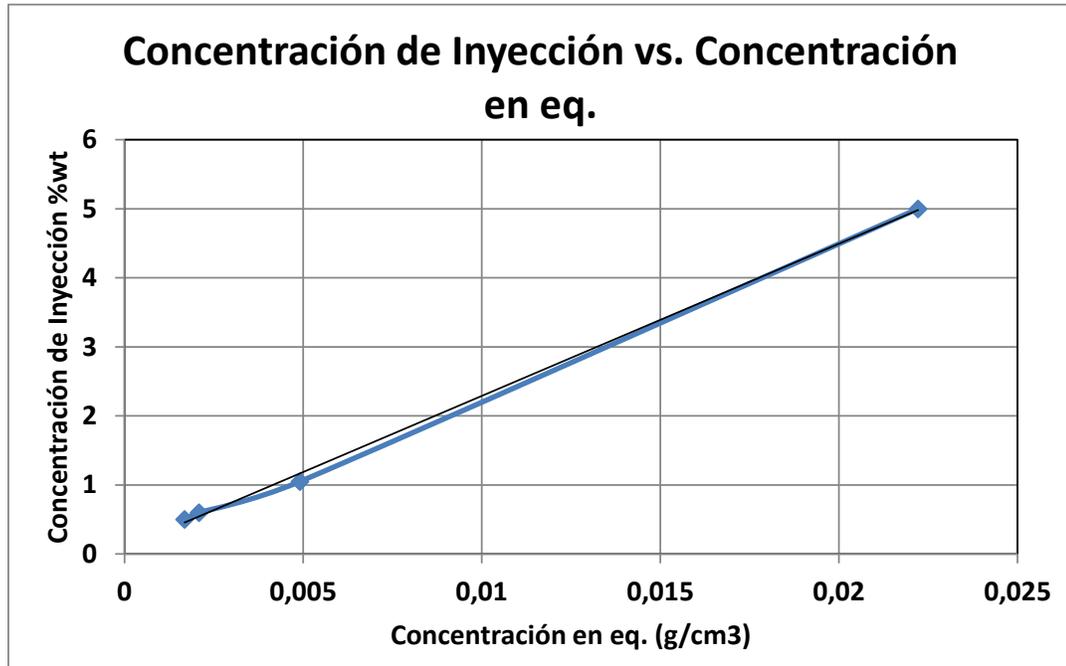
(4.6).

$$C_{NP,eq} = \frac{NP_{eq} - NP_{ef}}{VP \cdot VPI \cdot \rho_w} \quad (4.6)$$

La concentración de nanopartículas en el equilibrio tiene la facilidad de ser un dato medible en el laboratorio, por tal será un mejor dato de amarre para el ajuste de las capacidades de retención que cualquier otra variable.

Para el caso en mención esta concentración se simuló haciendo uso del simulador de yacimientos desarrollado en el Laboratorio Computacional de Yacimientos de Hidrocarburos de la Universidad Nacional de Colombia, ya que en los experimentos recopilados de la literatura no se encontraba disponible. Así, se procedió a verificar si existe una relación entre la concentración de nanopartículas en el equilibrio, la cual es directamente proporcional a la concentración de inyección según la **Figura 4-7** (variable operacional), y a la máxima capacidad de retención del medio.

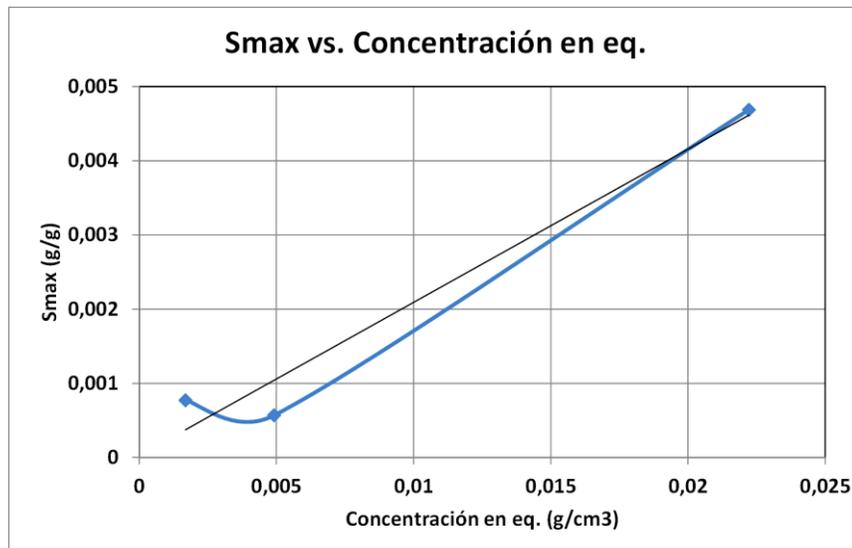
**Figura 4-7:** Concentración de inyección de nanopartículas en función de la Concentración de nanopartículas en el equilibrio.



Fuente: Elaboración propia.

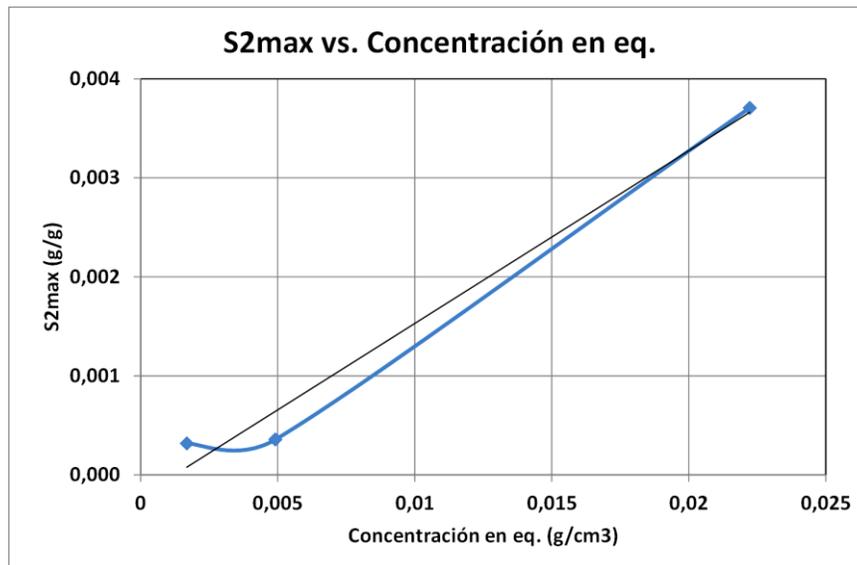
Vale la pena resaltar, que al evaluar la concentración de nanopartículas en el equilibrio respecto a la cantidad máxima de retención ( $S_{max}$ ), a la retención reversible ( $S_{2max}$ ) y a la retención irreversible ( $S_{1max}$ ), exhiben al igual que con la concentración de inyección de nanopartículas, una relación directamente proporcional entre ellas. Así, al aumentar la concentración en equilibrio, mayor será la retención de nanopartículas en el medio poroso. En la Figura 4-8, Figura 4-9 y Figura 4-10, se pueden apreciar estas relaciones.

**Figura 4-8:**  $S_{max}$  en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.



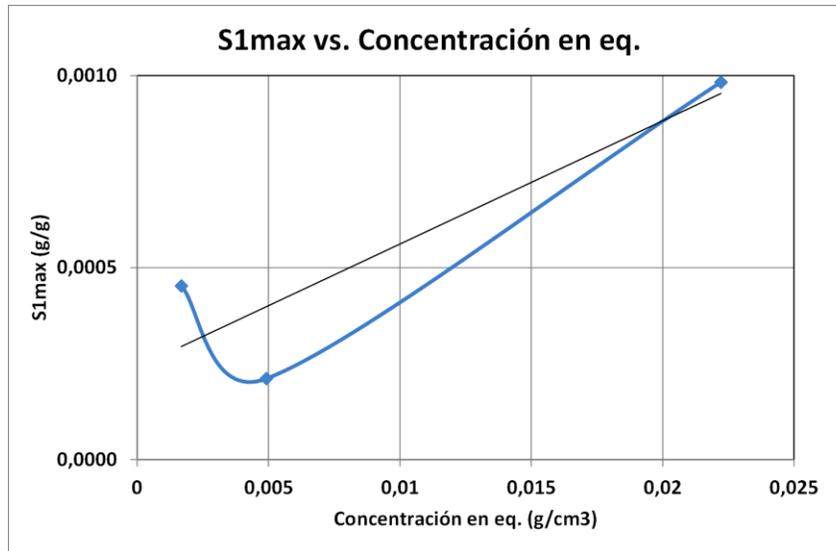
Fuente: Elaboración propia.

**Figura 4-9:**  $S_{2max}$  en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.



Fuente: Elaboración propia.

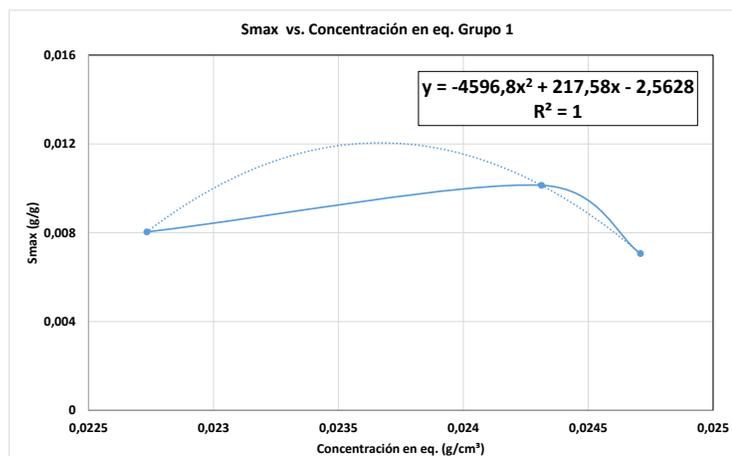
**Figura 4-10:**  $S_{1max}$  en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.



Fuente: Elaboración propia.

Continuando con el proceso de evaluar la concentración de nanopartículas en el equilibrio sobre la retención, se analizaron tres grupos de experimentos (1, 2 y 3), que compartían igual empaque de arena y tipo de nanopartículas. Al graficar los valores de concentración de nanopartículas en el equilibrio ( $C_{NP,eq}$ ) en función de la cantidad máxima de retención ( $S_{max}$ ), se obtuvo la curva exhibida en la Figura 4-11 para el grupo 1.

**Figura 4-11:** Cantidad máxima de retención de nanopartículas en función de la concentración de nanopartículas en el equilibrio.



Fuente: Elaboración propia.

Al buscar una función que representara la relación entre estas dos variables, los datos ajustaron aceptablemente a través del polinomio de grado dos expresado en la Ecuación

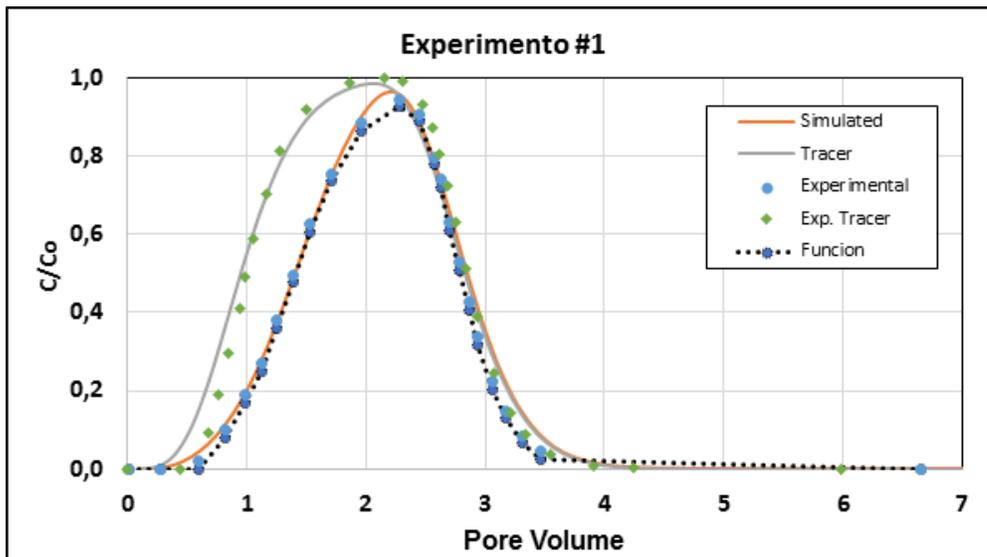
$$S_{max} = aC_{NP,eq}^2 + bC_{NP,eq} + c \quad (4.7).$$

$$S_{max} = aC_{NP,eq}^2 + bC_{NP,eq} + c \quad (4.7)$$

Siendo a, b y c los coeficientes del polinomio, que se muestran en la Figura 4-11, donde  $a=-4596.8$ ,  $b=217.58$  y  $c=-2.5628$ .

Este polinomio se utilizó como función que describe la cantidad de nanopartículas retenidas con respecto a la concentración en equilibrio, para ser implementado en el simulador de yacimientos. Los resultados de modelar las curvas de efluente de nanopartículas de los experimentos 1, 2 y 3 (ir al capítulo 2 para mayor información de sus condiciones operaciones) se muestran en la Figura 4-12, Figura 4-13 y Figura 4-14.

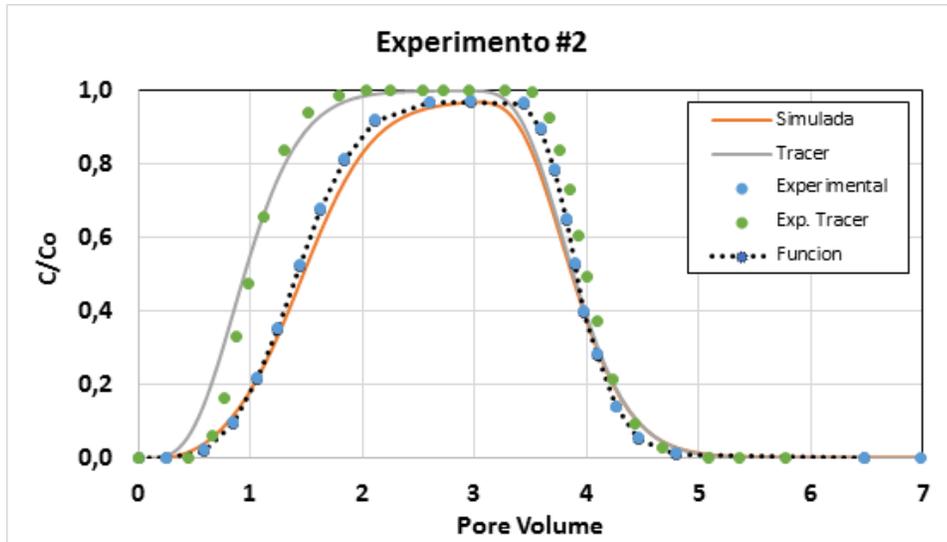
**Figura 4-12:** Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #1.



Fuente: Elaboración propia.

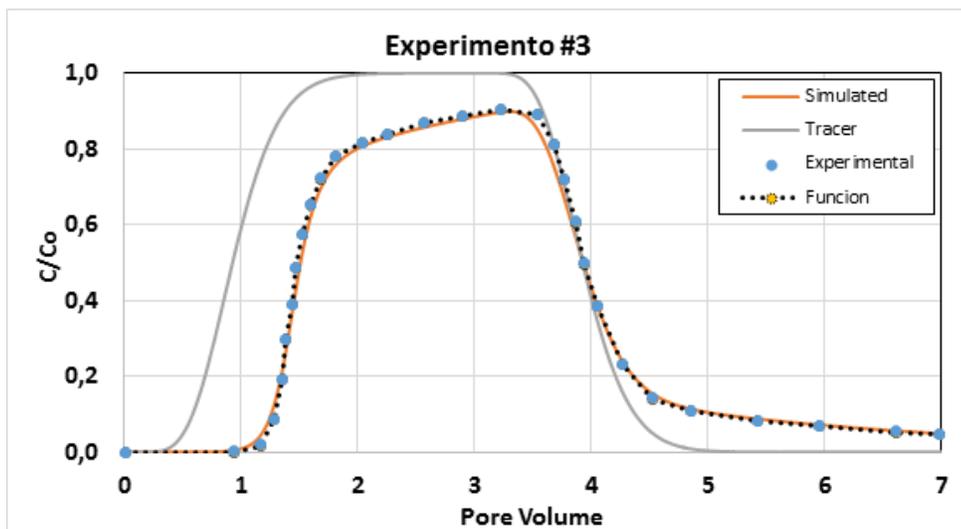
En ellas se comparan las curvas de efluente experimentales (puntos azules), simuladas sin implementar la función de retención (línea naranja) y la curva de efluente obtenida luego de incluir la función de retención con respecto a la concentración de nanopartículas en equilibrio, en el simulador de flujo (línea negra punteada).

**Figura 4-13:** Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #2.



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 4-14:** Curva de efluente de nanopartículas simulada para el experimento #3.



Fuente: Elaboración propia.

De las figuras anteriores se logra percibir que al modelar las curvas de efluente incluyendo la función de retención, es posible alcanzar un mejor ajuste de los datos experimentales. Así, es válido afirmar que si se tiene en cuenta el impacto de la concentración de nanopartículas en el equilibrio (o en su defecto, de la concentración de inyección) sobre su retención en el medio poroso, este fenómeno puede ser representado exitosamente a través de herramientas matemáticas y numéricas como lo es un simulador de flujo y transporte.

## **5. Conclusiones y recomendaciones**

### **5.1 Conclusiones**

- La elaboración del presente trabajo final permitió caracterizar los parámetros, tanto intrínsecos del entorno como operativos, que inciden sobre la retención de nanopartículas en medios porosos.
- Se logró identificar que existe una relación directa entre la cantidad máxima de nanopartículas retenidas y la concentración inicial de inyección, al analizar un conjunto de datos experimentales recopilados de la literatura.
- Haciendo uso del concepto de condición de equilibrio, es posible conocer la cantidad de nanopartículas retenidas en el medio poroso.
- Es posible que cierta concentración de nanopartículas pudiera seguir saliendo en el efluente luego de ser interrumpido el posflujo, sin embargo esta cantidad se hace despreciable a la medición. Lo anterior, podría incurrir en incertidumbre de las cantidades de nanopartículas retenidas reversible e irreversiblemente.
- Al incluir las funciones matemáticas de retención en un simulador de transporte/retención de nanopartículas, se obtuvo un mejor ajuste de los datos experimentales. Evidenciando la buena representatividad del fenómeno.

### **5.2 Recomendaciones**

- Se recomienda seguir trabajando en el tema para poder eliminar las suposiciones tenidas en cuenta en las teorías propuestas, y representarlas mediante funciones o relaciones de las variables involucradas.

- Una fase posterior de trabajo podría profundizar en el análisis conceptual del impacto de cada parámetro evaluado a condiciones de campo. Es decir, escalar las conclusiones obtenidas a partir de pruebas de laboratorio a un proceso de inyección de nanopartículas en un campo de producción de hidrocarburos real, como por ejemplo el manejo que se le debe dar a la tasa de inyección de nanopartículas en un pozo donde la velocidad de flujo es radial.

## 6. Anexos

### 6.1 Anexo 1: Recopilación de datos experimentales

**Tabla 6-1:** Datos experimentales recopilados para nanopartículas de sílice Salt- tolerant.

|                                    | Salt-tolerant silica nanoparicles into water saturade sandpack |           |          |            |          |            |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------|----------|------------|----------|------------|
| Exp. #                             | 60                                                             | 62        | 64       | 65         | 66       | 67         |
| Diametro Np (nm)                   | 15                                                             | 15        | 15       | 15         | 15       | 15         |
| Densidad de Np (kg/m3)             | 1670                                                           | 1670      | 1670     | 1670       | 1670     | 1670       |
| Concentración de inyección (wt%)   | 5                                                              | 5         | 5        | 5          | 5        | 5          |
| Tamaño grano (um)                  | 250-297                                                        | 90-105    | 297-420  | 177-210    | 177-210  | 177-210    |
| Kaolinita (wt%)                    | 10                                                             | 0         | 0        | 5          | 5        | 5          |
| Porosidad                          | 0,423                                                          | 0,464     | 0,503    | 0,486      | 0,476    | 0,479      |
| Tasa de flujo (ml/min)             | 1                                                              | 1         | 10       | 10         | 10       | 1          |
| Volumenes porosos (PV)             | 3                                                              | 3,18      | 3        | 1,9        | 3        | 3          |
| Velocidad intersticial (ft/dia)    | 199                                                            | 109       | 1003     | 1038       | 1059     | 105        |
| Area Superficial total (m2)        | 165,2                                                          | 59,4      | 41,9     | 108        | 109      | 109        |
| Coef. Dispersión (m2/s)            | 0,00000344                                                     | 3.28E-0.6 | 3,71E-05 | 0,0000505  | 4,44E-05 | 0,00000364 |
| Densidad matriz (kg/m3)            | 2600                                                           | 2600      | 2600     | 2600       | 2600     | 2600       |
| Area superficial específica (m2/g) | 3,91                                                           | 1,46      | 1,1      | 2,61       | 2,61     | 2,61       |
| NP recuperadas (exp)               | 0,78                                                           | 0,88      | 0,97     | 0,78       | 0,84     | 0,83       |
| <b>Resultados</b>                  |                                                                |           |          |            |          |            |
| Kirr(1/s)                          | 0,03                                                           | 0,03      | 0,03     | 0,03       | 0,03     | 0,03       |
| Kra(1/s)                           | 0,000373                                                       | 0,000373  | 0,000373 | 0,000373   | 0,000373 | 0,000373   |
| Krd(1/s)                           | 0,000516                                                       | 0,000516  | 0,000516 | 0,000516   | 0,000516 | 0,000516   |
| NP recuperadas (sim)               | 0,78                                                           | 0,87      | 0,96     | 0,81       | 0,85     | 0,84       |
| Densidad monocapa (g/g)            | 0,0592                                                         | 0,0222    | 0,0166   | 0,0396     | 0,0396   | 0,0396     |
| S1max, % monocapa                  | 15,8                                                           | 30,9      | 8,9      | 17,8       | 19,1     | 21,7       |
| S1max (g/g)                        | 0,0093536                                                      | 0,00686   | 0,001477 | 0,0070488  | 0,007564 | 0,0085932  |
| S2max, %monocapa                   | 2                                                              | 8,1       | 7,7      | 0,04       | 1,2      | 3,9        |
| S2max (g/g)                        | 0,001184                                                       | 0,001798  | 0,001278 | 0,00001584 | 0,000475 | 0,0015444  |
| Smax (g/g)                         | 0,0105376                                                      | 0,008658  | 0,002756 | 0,00706464 | 0,008039 | 0,0101376  |

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 6-2: Datos experimentales recopilados para nanopartículas de Nycol Dp.

| Nycol DP Nanoparticles into water saturated sand packs |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |  |  |
|--------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|--|
| Exp. #                                                 | 71       | 72       | 73       | 75       | 76       | 77       | 78       | 79       | 80       | 82       | 86       |  |  |
| Diametro Np (nm)                                       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       | 27       |  |  |
| Densidad de Np (kg/m3)                                 | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     |  |  |
| Concentración de inyección (wt%)                       | 5        | 5        | 5        | 2,84     | 1,5      | 1,5      | 1,3      | 3        | 5        | 5        | 1,2      |  |  |
| Tamaño grano (um)                                      | 150-177  | 150-177  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 177-210  | 210-250  |  |  |
| Kaolinita (wt%)                                        | 0        | 10       | 0        | 0        | 0        | 10       | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |  |  |
| Porosidad                                              | 0,507    | 0,462    | 0,514    | 0,503    | 0,504    | 0,466    | 0,486    | 0,483    | 0,49     | 0,479    | 0,479    |  |  |
| Tasa de flujo (ml/min)                                 | 1        | 1        | 1        | 1        | 0,88     | 9,8      | 10       | 10       | 9,6      | 1        | 1        |  |  |
| Volumenes porosos (PV)                                 | 3        | 3        | 3        | 3        | 2,64     | 2,9      | 3        | 3        | 2,84     | 3        | 3        |  |  |
| Velocidad intersticial (ft/dia)                        | 99       | 109      | 98       | 100      | 88       | 1060     | 1038     | 1044     | 988      | 105      | 105      |  |  |
| Area Superficial total (m2)                            | 47,5     | 167      | 47,9     | 47,8     | 48       | 53       | 108      | 109      | 107      | 107      | 109      |  |  |
| Coef. Dispersión (m2/s)                                | 2,09E-06 | 6,04E-06 | 1,88E-06 | 1,94E-06 | 1,95E-06 | 6,54E-05 | 4,11E-05 | 4,09E-05 | 3,93E-05 | 3,92E-06 | 2,47E-06 |  |  |
| Densidad matriz (kg/m3)                                | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     |  |  |
| Area superficial específica (m2/g)                     | 1,26     | 4,06     | 1,21     | 1,21     | 1,21     | 4,01     | 2,61     | 2,61     | 2,61     | 2,61     | 2,61     |  |  |
| NP recuperadas (exp)                                   | 0,913    | 0,889    | 0,927    | 0,96     | 0,95     | 0,922    | 0,963    | 0,974    | 0,964    | 0,961    | 0,897    |  |  |
| <b>Resultados</b>                                      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |  |  |
| Kirr(1/s)                                              | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     | 0,08     |  |  |
| Kra(1/s)                                               | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    |  |  |
| Krd(1/s)                                               | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    | 0,014    |  |  |
| NP recuperadas (sim)                                   | 0,92     | 0,9      | 0,93     | 0,96     | 0,93     | 0,81     | 0,97     | 0,98     | 0,97     | 0,96     | 0,9      |  |  |
| Densidad monocapa (g/g)                                | 0,0344   | 0,111    | 0,0331   | 0,0331   | 0,0331   | 0,0109   | 0,0712   | 0,0712   | 0,0712   | 0,0712   | 0,0712   |  |  |
| S1max, % monocapa                                      | 14,6     | 4,7      | 12,4     | 4,5      | 3,6      | 9,4      | 0,7      | 1,1      | 2,4      | 3,3      | 1,7      |  |  |
| S1max (g/g)                                            | 0,005022 | 0,005217 | 0,004104 | 0,00149  | 0,001192 | 0,001025 | 0,000498 | 0,000783 | 0,001709 | 0,00235  | 0,00121  |  |  |
| S2max, % monocapa                                      | 1,7      | 0,3      | 1,5      | 0,8      | 0,4      | 0,5      | 0,4      | 0,1      | 1,2      | 2,7      | 0        |  |  |
| S2max (g/g)                                            | 0,000585 | 0,000333 | 0,000497 | 0,000265 | 0,000132 | 5,45E-05 | 0,000285 | 7,12E-05 | 0,000854 | 0,001922 | 0        |  |  |
| Smax (g/g)                                             | 0,005607 | 0,00555  | 0,004601 | 0,001754 | 0,001324 | 0,001079 | 0,000783 | 0,000854 | 0,002563 | 0,004272 | 0,00121  |  |  |

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 6-3:** Datos experimentales recopilados para nanopartículas Fluorescent silica.

| Fluorescent silica nanoparticles into water saturated sandpaks |          |          |          |          |          |          |          |          |      |      |
|----------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|------|
| Exp. #                                                         | 96       | 97       | 101      | 102      | 103      | 104      | 106      | 107      |      |      |
| Diametro Np (nm)                                               | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10   | 10   |
| Densidad de Np (kg/m <sup>3</sup> )                            | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670     | 1670 | 1670 |
| Concentración de inyección (wt%)                               | 1,05     | 6        | 1        | 5        | 5        | 0,5      | 0,1      | 1,05     |      |      |
| Tamaño grano (um)                                              | 294-420  | 150-177  | 125-150  | 125-150  | 125-150  | 125-150  | 297-420  | 297-420  |      |      |
| Kaolinita (wt%)                                                | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |      |      |
| Porosidad                                                      | 0,48     | 0,54     | 0,535    | 0,508    | 0,498    | 0,51     | 0,48     | 0,48     |      |      |
| Tasa de flujo (ml/min)                                         | 10       | 1        | 10,5     | 1,02     | 1        | 1        | 10       | 10       |      |      |
| Volumenes porosos (PV)                                         | 5,02     | 3,41     | 3,03     | 3,07     | 3,1      | 3        | 7,86     | 5,02     |      |      |
| Velocidad intersticial (ft/dia)                                | 1051     | 93       | 990      | 101      | 101      | 99       | 1051     | 1051     |      |      |
| Area Superficial total (m <sup>2</sup> )                       | 45       | 48,6     | 51,2     | 51,4     | 51,4     | 48,3     | 44       | 45       |      |      |
| Coef. Dispersión (m <sup>2</sup> /s)                           | 1,52E-05 | 1,51E-06 | 2,58E-05 | 1,83E-06 | 2,47E-06 | 2,41E-06 | 1,62E-05 | 1,52E-05 |      |      |
| Densidad matriz (kg/m <sup>3</sup> )                           | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     | 2600     |      |      |
| Area superficial específica (m <sup>2</sup> /g)                | 1,1      | 1,26     | 1,32     | 1,32     | 1,32     | 1,32     | 1,1      | 1,1      |      |      |
| NP recuperadas (exp)                                           | 0,99     | 0,9      | 0,94     | 0,98     | 0,98     | 0,88     | 0,92     | 0,99     |      |      |
| <b>Resultados</b>                                              |          |          |          |          |          |          |          |          |      |      |
| Kirr(1/s)                                                      | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   |      |      |
| Kra(1/s)                                                       | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   | 0,0002   |      |      |
| Krd(1/s)                                                       | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    | 0,001    |      |      |
| NP recuperadas (sim)                                           | 0,93     | 0,9      | 0,97     | 0,98     | 0,98     | 0,93     | 0,93     | 0,93     |      |      |
| Densidad monocapa (g/g)                                        | 0,0111   | 0,0127   | 0,0133   | 0,0133   | 0,0133   | 0,0133   | 0,0111   | 0,0111   |      |      |
| S1max, % monocapa                                              | 1,9      | 7,86     | 5,12     | 7,39     | 7,39     | 3,4      | 1,8      | 1,9      |      |      |
| S1max (g/g)                                                    | 0,000211 | 0,000998 | 0,000681 | 0,000983 | 0,000983 | 0,000452 | 0,000211 | 0,000211 |      |      |
| S2max, % monocapa                                              | 3,22     | 2,21     | 2,54     | 27,87    | 27,8     | 2,4      | 1,16     | 3,22     |      |      |
| S2max (g/g)                                                    | 0,000357 | 0,000281 | 0,000338 | 0,003707 | 0,003697 | 0,000319 | 0,000129 | 0,000357 |      |      |
| Smax (g/g)                                                     | 0,000568 | 0,001279 | 0,001019 | 0,00469  | 0,00468  | 0,000771 | 0,000329 | 0,000568 |      |      |

Fuente: Elaboración propia.

## 7. Bibliografía

- Caldelas, F., Murphy, M. J., Huh, C., & Bryant, S. L. (2011). Factors Governing Distance of Nanoparticle Propagation in Porous Media. *SPE Journal*, (2010), 1–15. <https://doi.org/10.2118/142305-MS>
- Christian, P., Von Der Kammer, F., Baalousha, M., & Hofmann, T. (2008). Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology*, 17(5), 326–343. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1>
- Crist, J. T., Zevi, Y., McCarthy, J. F., Throop, J. a., & Steenhuis, T. S. (2005). Transport and Retention Mechanisms of Colloids in Partially Saturated Porous Media. *Vadose Zone Journal*, 4(1), 184–195. <https://doi.org/10.2113/4.1.184>
- El-Amin, M. F., Salama, A., & Sun, S. (2012). Modeling and Simulation of Nanoparticles Transport in a Two-Phase Flow in Porous Media. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference*, 1–9.
- El-diasty, A. I., Aly, A. M., Technical, T. P. S., & Services, P. (2015). Understanding the Mechanism of Nanoparticles Applications in Enhanced Applications of Nanoparticles in EOR. *Paper SPE 175806 - North Africa Technical Conference (Cairo / Egipto)*, 0, 1–19. <https://doi.org/10.2118/175806-MS>
- Gruesbeck, C., & Collins, R. (1982). Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*.
- Kong, X., & Ohadi, M. (2010). Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry-overview of the recent progress. In *Abu Dhabi*

- international petroleum exhibition and conference*. CONF, Society of Petroleum Engineers.
- Lecoanet, H. F., Bottero, J., & Wiesner, M. R. (2004). Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media. *Environmental Science & Technology*, 38(August), 5164–5169. <https://doi.org/10.1021/es0352303>
- Murphy, M. J. (2012). *Experimental Analysis of Electrostatic and Hydrodynamic Forces Affecting Nanoparticle Retention in Porous Media*. University of Texas.
- Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54(1), 47–58. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00025-6)
- Onyekonwu, M. O., & Ogolo, N. a. (2010). Investigating the Use of Nanoparticles in Enhancing Oil Recovery. *34th Annual SPE International Conference and Exhibition Held in Tinapa*, 14. SPE-140744. <https://doi.org/10.2118/140744-MS>
- Wang, C., Bobba, A. D., Attinti, R., Shen, C., Lazouskaya, V., Wang, L.-P., & Jin, Y. (2012). Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7151–8. <https://doi.org/10.1021/es300314n>
- Yu, J., An, C., Mo, D., Liu, N., & Lee, R. L. (2013). Study of Adsorption and Transportation Behavior of Nanoparticles in Three Different Porous Media. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 1–13. <https://doi.org/10.2118/153337-MS>
- Yu, J., Berlin, J., Lu, W., Zhang, L., Kan, A., Zhang, P., ... Tomson, M. (2010). Transport Study of Nanoparticles for Oilfield Application. *Proceedings of SPE International Conference on Oilfield Scale*, 2–4. <https://doi.org/10.2118/131158-MS>
- Zhang, T. (2012). Modeling of Nanoparticle Transport in Porous Media. *Transport*

*in Porous Media*, 362.

Zhang, T., Murphy, M. J., Yu, H., Bagaria, H. G., Yoon, K. Y., Neilson, B. M., ...

Bryant, S. L. (2014). Investigation of Nanoparticle Adsorption During Transport in Porous Media. *SPE Journal*, *preprint*(preprint), 1–11.

<https://doi.org/10.2118/166346-PA>

Zhang, T., Murphy, M. J., Yu, H., Bagaria, H. G., Yoon, K. Y., Nielson, B. M., ...

Bryant, S. L. (2014). Investigation of nanoparticle adsorption during transport in porous media. *SPE Journal*. JOUR.