



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de nanomateriales para la liberación controlada de surfactantes en recobro mejorado de petróleo.

Leidy Johanna Roldán Vargas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2019

Desarrollo de nanomateriales para la liberación controlada de surfactantes en recobro mejorado de petróleo.

Leidy Johanna Roldán Vargas

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería química

Director (a):

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

Codirector (a):

Ph.D., Ingeniero de Petróleos, Camilo Andrés Franco Ariza

Línea de Investigación:

Recobro químico mejorado de petróleo mediante el uso de nanotecnología

Grupo de Investigación:

Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2019

Dedicatoria

A mi mamá y a Robert, quienes son la luz de mi vida.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia – Facultad de Minas sede Medellín, por brindarme todas las bases académicas y profesionales.

A Farid B. Cortés, PhD y a todos los integrantes del grupo de investigación de Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi”, por todo el apoyo recibido para la culminación de este proyecto de investigación.

Agradecimientos al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la tecnología y la innovación “Francisco José de Caldas”, al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), la agencia nacional de hidrocarburos (ANH) y a la Universidad Nacional de Colombia por su soporte, el cual está enmarcado en el proyecto “Plan nacional para el potenciamiento de la tecnología CEOR con gas mejorado químicamente” contrato 273-2017.

Resumen

La inyección de surfactantes es un método común en el recobro mejorado de petróleo. Sin embargo, su aplicación se ve limitada debido a las grandes cantidades de químicos que se adsorben en el yacimiento. El propósito de este trabajo investigativo es evaluar el uso de nanopartículas de sílice con mesoporosidad ampliamente estudiadas en nanomedicina como agentes de acarreos de diferentes compuestos activos en el transporte y liberación controlada de surfactantes en recobro químico mejorado de petróleo. Se sintetizaron nanopartículas de sílice mediante el método de sol gel modificado usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, surfactante catiónico) y Pluronic F127 (surfactante aniónico). Diferentes factores fueron considerados, entre estos la relación de los componentes de síntesis y el método de remoción de la plantilla orgánica. La morfología de las nanopartículas de síntesis fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), área superficial BET y espectroscopía infrarroja de Fourier. La construcción de las isothermas de sorción se llevó a cabo mediante termogravimetría. Los resultados mostraron una capacidad máxima de adsorción de 756.99 mg/g vs 504.29 mg/g de su contraparte no porosa. Por su parte, los experimentos de desorción mostraron que las nanopartículas porosas tenían un porcentaje de desorción superior al 80%. No se observó una desorción apreciable del surfactante anclado a los materiales no porosos. La tasa de liberación del tensoactivo se evaluó mediante cinéticas de desorción y tensión interfacial dinámica en un sistema agua/diésel mostrando un porcentaje de liberación sostenido en el tiempo. Comparado con la técnica convencional de inyección de surfactantes, esta aproximación podría no solo reducir la adsorción del surfactante sobre la superficie de la roca, sino que también extender el radio de penetración del tratamiento.

Palabras clave: Adsorción, desorción, recobro químico mejorado de petróleo, nanopartículas, inyección de surfactantes.

Abstract

Surfactant flooding is a common procedure for enhancing oil recovery. However, this chemical-based oil recovery method is affected by the large quantity of chemical loss inside the reservoir. This work proposes the use of mesoporous silica nanoparticles (MSNPs) widely studied in nanomedicine as carriers for active compounds to controlled delivery and release of surfactant for enhanced oil recovery. A cationic surfactant Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) was loaded onto silica nanoparticles synthesized by the sol gel method modified using Pluronic 127 as sizing control and CTAB as sacrificial pore generator. Several conditions including the amount of surfactant, reaction time and sacrificial agent removal were studied. Morphology of the synthesized nanoparticles was studied by transmission electronic microscopy (TEM), Brunauer Emmet-Teller (BET) was used to measure the surface area of nanoparticles, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was applied to porous loading. Loading percentage and release was measured by desorption kinetics and dynamic interfacial tension measurements (DIT). Otherwise, 83 % of loaded surfactant onto MSNPs was released in aqueous medium. The DIT results showed a notable sustained surfactant release from MSNPs. Comparing to conventional surfactant flooding, this approach could not only reduce the adsorption of surfactants on rock surface, but also avoiding unstable surfactant slug injection.

Keywords: Adsorption, desorption, enhanced oil recovery (EOR), well-ordered mesoporous nanoparticles, surfactant flooding

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VI
II	
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XV
Introducción.....	1
1. Aspectos teóricos	5
1.1 Inyección de surfactantes.....	5
1.2 Adsorción de surfactantes	6
1.2.1 Mecanismos de adsorción	6
1.2.2 Factores involucrados en la adsorción de surfactantes.....	7
1.3 Surfactantes en recobro mejorado de petróleo.....	9
1.3.1 Surfactantes aniónicos.....	9
1.3.2 Surfactantes no iónicos.....	10
1.3.3 Surfactantes catiónicos.....	10
1.4 Nanotecnología	10
1.4.1 Nanotecnología aplicada en la inyección de surfactantes	11
1.5 Síntesis de nanopartículas mesoporosas	11
1.5.1 Método modificado de Stöber	13
2. Metodología	15
2.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas.....	15
2.1.1 Síntesis de nanopartículas.....	15
2.1.2 Caracterización de nanopartículas.....	16
2.2 Evaluación de Nanopartículas para liberación controlada de surfactantes	18
2.2.1 Pruebas de adsorción y desorción de surfactante.....	18
2.2.2 Pruebas de reducción de Tensión interfacial	19
2.3 Modelamiento.....	19
2.3.1 Isotermas de adsorción: Modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE)	19
2.3.2 Modelo doble exponencial	20
2.3.3 Propiedades termodinámicas de adsorción	21

3. Resultados y discusión	23
3.1 Síntesis de nanomateriales.....	23
3.2 Caracterización de los nanomateriales	26
3.3 Efecto en las propiedades de sorción.	30
3.4 Efecto sobre la tensión interfacial	38
4. Conclusiones y recomendaciones	41
4.1 Conclusiones	41
4.2 Recomendaciones	41
5. Publicaciones y eventos	43
5.1 Publicaciones científicas.....	43
5.2 Presentaciones orales	43
Bibliografía.....	64

Lista de figuras

Figura 3-1. Gráfico de interacción de las concentraciones de CTAB y F127: efecto en el tamaño de poro	25
Figura 3-2. Gráfica de efectos principales para la variable tamaño de poro.....	25
Figura 3-3. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47	26
Figura 3-4: Microscopía electrónica de transmisión TEM : a y b CTAB_2.49; c y d F127_3.47	27
Figura 3-5. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas.....	28
Figura 3-6. Potencial Z de las nanopartículas sintetizadas para diferentes valores de pH	29
Figura 3-7. Espectro infrarrojo FTIR de las nanopartículas sintetizadas sin remoción de la plantilla orgánica (No remoción), calcinación con flujo aire, calcinación sin flujo de aire y extracción por solventes (extracción soxlet).	30
Figura 3-8. Concentración micelar crítica del surfactante en las condiciones de experimentación: a) Absorbancia y b) Tensión superficial	31
Figura 3-9. Tamaño de micela en función de la concentración de surfactante.....	31
Figura 3-10. Isotermas de adsorción de CTAB sobre las nanopartículas de sílice mesoporosas CTAB_2.49 y F127_3.47. Los símbolos corresponden a datos experimentales mientras que las líneas punteadas corresponden al ajuste del modelo SLE	33
Figura 3-11. Curvas características para la adsorción del surfactante en las nanopartículas evaluadas.....	35
Figura 3-12. Liberación del surfactante en el tiempo para las tres nanopartículas evaluadas.....	36
Figura 3-13. Porcentaje de desorción del surfactante en función del tiempo	36
Figura 3-14. Tensión interfacial dinámica de las diferentes especies involucradas en un sistema agua/diésel a 70°C.....	39
Figura 3-15. Tensión interfacial dinámica versus a) $1/t$ y b) t	40
Figura 5-1. Efecto de la temperatura en las propiedades de sorción de los nanomateriales evaluados: a) CTAB_2.49, b) F127_3.47 y c) NP	45

Lista de tablas

Tabla 3-1. Propiedades de los nanomateriales sintetizados	24
Tabla 3-2. Parámetros del modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE) para la adsorción de CTAB sobre las nanopartículas evaluadas a 25°C.....	33
Tabla 3-3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de CTAB sobre las diferentes nanopartículas evaluadas	34
Tabla 3-4. Valores estimados de los parámetros del modelo doble exponencial y pseudo segundo orden en las cinéticas de desorción de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47.....	38
Tabla 5-1. Parámetros del modelo sólido-líquido (SLE) a diferentes temperaturas.	46

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
S_{BET}	Área superficial	$\frac{m^2}{g}$	Sección 1.5
d_p	Diámetro hidrodinámico de partícula	nm	Ec. 2.1
C_i	Concentración inicial del surfactante	mg/L	Ec. 2.6
C_E	Concentración de surfactantes en el equilibrio	mg/L	Ec. 2.6
H	Constante de Henry relacionada con la afinidad del adsorbato	mg/g	Ec. 2.6
K	Constante relacionada con el grado de auto asociación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente	g/g	Ec. 2.6
q_m	Cantidad de surfactante adsorbido	mg/m ²	Ec. 2.6 – 2.7

Subíndices

Subíndice	Término
BET	Método de determinación de área superficial Brauner-Emmett-Teller (BET)
Np	Nanopartícula

Abreviaturas

Abreviatura	Término
IFT	Tensión interfacial
HLB	Balance Hidrofílico – Lipofílico
RSM	Error cuadrático medio
NP	Nanopartícula

Introducción

La inyección de surfactantes es realizada después del recobro primario o inyección de agua para recuperar el petróleo residual a través de la reducción de la tensión interfacial entre el petróleo y el agua [1]. Sin embargo, las grandes pérdidas de material en los primeros pies de inyección reducen enormemente la eficiencia de la tecnología. Gran cantidad de investigaciones se han desarrollado en torno a los mecanismos de adsorción del surfactante en el medio poroso, en los que influyen no solo las propiedades del surfactante y de la roca, sino también algunas propiedades del medio como el pH, fuerza iónica, temperatura, entre otras [2-5]. No obstante, pocos trabajos se han enfocado en la entrega eficiente de los surfactantes en el medio poroso. Entre las pocas investigaciones reportadas se encuentran el uso de agentes de sacrificio como polímeros [6], que al adsorberse preferiblemente en el medio poroso crean condiciones más favorables para el ingreso de los surfactantes. Aunque se logra aumentar el radio de penetración de los surfactantes, la retención sigue siendo elevada y se suman los costos añadidos por el agente de sacrificio.

El uso de nanotecnología es una implementación reciente que ha permitido mejorar la eficiencia de los procesos de inyección de surfactantes. En este sentido, numerosos autores han estudiado el efecto de las nanopartículas en la adsorción de estos compuestos activos en procesos de recobro mejorado de petróleo. En 2015, Amin y colaboradores [7] evaluaron el efecto de nanopartículas de sílice hidrofílicas en la retención del dodecil sulfato de sodio (SDS) en el medio poroso a través de pruebas estáticas usando medidas de conductividad. El SDS es un surfactante ampliamente utilizado como aproximación a las operaciones de EOR. Los resultados mostraron una reducción en la adsorción del surfactante del 94.67% y un aumento en el factor de recobro del 12.71%. Los autores atribuyen estos resultados a la capacidad de las nanopartículas de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de surfactantes previniendo el mecanismo de intercambio iónico entre la roca y estos compuestos activos.

Paralelamente, Mahdi y colaboradores [8] estudiaron la inyección simultánea de nanopartículas de ZrO_2 y surfactantes en un modelo de cinco puntos. Los resultados señalan un efecto sinérgico entre los surfactantes y nanopartículas de zirconio que se manifestaba no solo en la reducción de la tensión interfacial superior al 70% sino en cambios en la humectabilidad del medio. Adicionalmente, la presencia de las nanopartículas cambió el carácter de flujo de newtoniano a pseudo-plástico, con su consecuente aumento en la viscosidad. Los resultados de Mahdi y colaboradores evidencian que el uso de nanosurfactantes como ellos llamaron a la mezcla de nanopartículas y surfactantes, puede aumentar el factor de recobro a través de diferentes mecanismos.

Por su parte, Mohammad y colaboradores [9] evaluaron el efecto de nanopartículas de sílice de diferente grado de hidrofobicidad en la reducción de la tensión interfacial y los procesos de adsorción del SDS. Efectivamente, la inclusión de estas nanopartículas afectó significativamente las propiedades interfaciales y de adsorción reduciendo la retención del surfactante en más de un 60%. Sin embargo, los experimentos desarrollados a altas concentraciones del compuesto activo mostraron resultados adversos en los procesos de adsorción sobre la superficie de la roca. Estos resultados respaldan el trabajo de Amin y colaboradores, quienes afirman que por encima de la concentración micelar crítica (CMC) no solo no hay cambio en los valores de tensión interfacial, sino que también se presenta una mayor retención de los nanosurfactantes en el medio poroso tal y como lo evidencian las pruebas dinámicas.

Wu et al. [10], investigaron la adsorción de surfactantes bajo la influencia de nanopartículas de sílice y propusieron un mecanismo de inhibición. Los resultados de las pruebas estáticas mostraron que las nanopartículas de sílice reducen efectivamente la adsorción del SDS. Estos resultados fueron corroborados mediante pruebas de adsorción dinámica mostrando una reducción del 55.7% del material retenido. Los autores también señalan un aumento del petróleo recuperado del 4.68 % en comparación a las soluciones micelares. Este trabajo confirma que el mecanismo de recuperación mejorada de aceite es la inhibición de la adsorción del surfactante, pero adicionalmente señalan la capacidad de las nanopartículas de controlar el perfil de flujo mejorando el mecanismo de inyección de los surfactantes.

Otros estudios experimentales de adsorción de surfactantes en presencia de nanopartículas de diferente naturaleza química han mostrado excelentes resultados en la reducción de la retención de estos materiales en el medio poroso [9, 11, 12]. Sin embargo, pocos estudios han considerado el mecanismo de entrega del surfactante en el medio poroso. Betancur et al. [13] estudiaron las interacciones entre surfactantes de diferente naturaleza química y nanopartículas de sílice. Las pruebas de desorción estáticas mostraron resultados contradictorios entre los diferentes tipos de surfactantes. Los surfactantes catiónicos por ejemplo mostraron un perfil de desorción favorable mientras que los surfactantes aniónicos evidenciaron poca o nula desorción. Alternativamente, Cortés y colaboradores [14] desarrollaron nanocápsulas de surfactantes empleando residuos de refinería. Aunque los experimentos de retención mostraron nula o muy baja adsorción de estos compuestos activos sobre la roca, el mecanismo de liberación es espontáneo.

Por consiguiente, en este trabajo investigativo se propone el uso de nanopartículas mesoporosas ampliamente utilizadas en nanomedicina [15-21] para el acarreo y liberación prolongada en el tiempo de surfactantes en recobro mejorado de petróleo. Los perfiles de liberación pueden controlarse a través del tamaño del poro y la morfología de este. En este sentido, el ordenamiento de la estructura porosa juega un rol fundamental en el potencial de desorción facilitando o impidiendo la liberación de las moléculas al medio. Es por esto por lo que se propone sintetizar nanopartículas de sílice en presencia de agentes dirigentes (plantillas orgánicas como surfactantes catiónicos) y compuestos de elevado peso molecular. Los perfiles de liberación de los nanomateriales obtenidos fueron evaluados a partir de cinéticas de desorción y tensión interfacial dinámica. Los resultados mostraron relaciones claras entre la porosidad de las nanopartículas y los fenómenos de desorción.

1. Aspectos teóricos

1.1 Inyección de surfactantes

La inyección de surfactantes es considerada como una de las tecnologías de mayor potencial en recobro terciario de petróleo en yacimientos depletados. Lo que se busca en este proceso es reducir el aceite residual mediante la disminución de la tensión interfacial entre las fases agua y aceite. Cuando se reduce la tensión interfacial hay una reducción en la presión capilar de tal forma que el agua puede arrastrar más aceite consigo. La efectividad de la tecnología está limitada por la adsorción del surfactante en el medio poroso haciendo el proceso poco factible. Se requieren enormes cantidades de surfactantes para producir solo un extra de aceite si la adsorción es muy alta. El objetivo principal de esta tecnología es aumentar la eficiencia del barrido a nivel microscópico o escala de poro. No es posible desplazar todo el aceite que entra en contacto con el agua debido al atrapamiento por las fuerzas capilares. La relación entre las fuerzas capilares y las fuerzas viscosas están relacionadas mediante el número capilar: $\mu v / \gamma \cos \theta$, donde μ es la viscosidad de la fase acuosa, v es la velocidad, γ es la tensión interfacial entre las fases y θ es el ángulo de contacto. De esta forma se puede mejorar la eficiencia microscópica de barrido disminuyendo las fuerzas capilares y la tensión interfacial. El número capilar está relacionado íntimamente con el recobro de petróleo y a la saturación residual de aceite. Los valores para una salmuera se encuentran entre 10^{-7} y 10^{-6} , si se logra disminuir este valor a un número entre 10^{-4} y 10^{-3} se puede reducir la saturación de aceite hasta en un 90%. Cuando se logra reducir el valor hasta en un 10^{-2} la saturación residual se aproxima a cero. Para conseguir esto la tensión interfacial debe reducirse desde un valor inicial de 20 - 30 mN/M hasta valores en un rango de 10^{-2} hasta 10^{-3} , lo que se puede alcanzar mediante el uso de surfactantes. Existen además otros mecanismos mediante los cuales los surfactantes puede reducir la saturación de aceite residual entre los que se menciona la formación de microemulsiones, el cambio de humectabilidad y el mejoramiento de las propiedades reológicas. El cambio de humectabilidad se define como

la preferencia de un fluido de adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otro fluido inmiscible.

1.2 Adsorción de surfactantes

La retención de surfactantes en los primeros pies de inyección es uno de los parámetros críticos que limita la aplicación de la tecnología debido a los grandes costos [22, 23]. La retención de surfactantes puede deberse a la precipitación o adsorción de estos compuestos activos en el medio poroso. Es posible reducir la pérdida de surfactantes por estos dos mecanismos con el correcto diseño de los surfactantes. Sin embargo, la pérdida debida a la adsorción de estos compuestos activos es inevitable, aunque puede ser minimizada. Desde un punto de vista económico, la retención de surfactantes debería ser menos a 1 mg/g de roca para ser aceptable [24].

1.2.1 Mecanismos de adsorción

Las superficies sólidas presentan cierta distribución de carga que dependerá entre otros factores del pH y la fuerza iónica. Superficies cargadas positivamente atraerán surfactantes aniónicos mientras que superficies cargadas negativamente atraerán surfactantes catiónicos [25]. Típicamente los experimentos de adsorción en laboratorio se realizan con sílice y calcita como sólidos representativos de la formación, aunque esta puede tener impurezas y presentar una mayor variedad de minerales, aunque en una menor proporción. El punto isoeléctrico o punto de carga cero es el pH donde la distribución de cargas neta de la partícula es cero, en el caso de la sílice este punto está cerca de un pH 2 [25]. Por debajo de este punto la superficie tiene una distribución de cargas positivas y cuando se encuentra por encima posee una carga negativa.

Se cree que las interacciones electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals entre la cabeza hidrofílica y la superficie de la roca son los principales mecanismos de adsorción. También se puede presentar precipitación con minerales disueltos o interacciones hidrofóbicas. No obstante, la adsorción de surfactantes es un fenómeno complejo que puede combinar diferentes mecanismos incluyendo interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, interacciones no polares, formación de enlaces covalentes entre otros [26].

Para determinar qué tipos de mecanismo ocurren se construyen isothermas de adsorción que se obtienen mediante la medición de la concentración de los surfactantes en el efluente tanto en pruebas estáticas como pruebas dinámicas. En las pruebas de adsorción estáticas se utilizan materiales pulverizados que tienen mayor área expuesta (arena otawa y minerales representativos del yacimiento) y como consecuencia se obtiene una adsorción mucha más alta en comparación a las pruebas dinámicas [27]. Por su parte, la concentración de surfactantes puede ser determinada a través de diferentes técnicas: mediciones de conductividad, espectroscopía Uv-vis, termogravimetría, titulación potenciométrica, cromatografía líquida, entre otros. Uno de los aspectos más importantes a considerar es la estructura misma del surfactante. En términos generales, en yacimientos de calcita habrá mayor adsorción de surfactantes aniónicos mientras que en areniscas compuestas principalmente de sílice habrá mayor adsorción de surfactantes catiónicos, esto debido a las cargas superficiales de estos materiales: negativas para la sílice y positivas para la calcita. Por otro lado, la longitud de la cadena hidrofóbica determina la tendencia de los surfactantes a auto-agregarse y esto repercute en su valor de concentración micelar crítica CMC. Este valor corresponde a la concentración a partir de la cual se comienzan a formar micelas. A partir de este punto algunas propiedades como viscosidad y tamaño difieren de su comportamiento inicial, y comienzan a aumentar con una pendiente mucho más alta [28]. Por debajo de este punto el surfactante se encuentra en la interfase aire/ fluido exponiendo su cabeza polar si se encuentra en un medio no polar, o exponiendo su cola hidrofóbica si se encuentra en un medio polar. La agregación de las micelas corresponde también al anterior mecanismo. Si el surfactante se encuentra en un medio polar, las micelas se agregarán de tal forma que las cabezas hidrofílicas queden expuestas. Si se trata de un medio no polar serán las colas hidrofóbicas las que estarán en contacto con el fluido [29].

1.2.2 Factores involucrados en la adsorción de surfactantes

En el proceso de adsorción de surfactantes se pueden distinguir diferentes etapas que dependerá principalmente de la concentración del compuesto activo y de la estructura de este. A bajas concentraciones, la adsorción dependerá principalmente de la distribución de cargas de la doble capa electrostática del sólido que está determinada principalmente por el pH del medio. Esta región obedece a la ley de Henry y se caracteriza por un crecimiento lineal en la cantidad adsorbida. A mayores concentraciones, se observa la formación de

multicapas debido a la interacción entre moléculas de surfactantes que tienden a formar agregados [30]. La adsorción continúa con una pendiente baja debido a las interacciones laterales entre los surfactantes hasta que se alcanza una cantidad máxima. Tras cada capa de surfactantes la energía entre el adsorbente y el adsorbato disminuye. Cuando se alcanzan concentraciones de surfactantes por encima de la CMC solo hay una contribución adicional al proceso adsortivo que compite con la formación de micelas.

El balance lipofílico/hidrofílico (LHB por sus siglas en inglés) también juega un rol importante en el proceso de adsorción. Surfactantes con un LHB más bajo, es decir con un carácter más hidrofóbico presentan un mayor porcentaje de retención. Esto debido a que a mayor hidrofobicidad el surfactante tiene menor afinidad con la fase acuosa y se mueve a la interfase sólido-líquido [31]. El LHB además determina el comportamiento de fases del sistema solución-aceite. En procesos de inyección con surfactantes se desea formar microemulsiones estables de tal forma que se puede desplazar el aceite con mayor facilidad, aunque no es el único mecanismo.

El pH del medio es otro factor importante para considerar. La presencia de álcalis, por ejemplo, al aumentar el pH del medio cambia la distribución de cargas de las superficies de los sólidos aumentando o disminuyendo la adsorción de surfactantes según el caso. La caolinita con un punto isoeléctrico de 8.5 - 9 [32] al aumentar el pH del medio puede alcanzar una distribución de cargas más negativa aumentando la adsorción de surfactantes aniónicos. Por supuesto la adicción de químicos aumenta los costos de inyección sin mencionar los efectos colaterales. Un medio con un pH básico aumenta el riesgo de daño de formación por precipitación de escamas inorgánicas [33] y también puede disminuir la eficiencia de otros tratamientos presentes con polímeros [34]. En el caso de la sílice con un punto isoeléctrico cercano a 2 se observa un fenómeno similar. Con un pH normal de formación la sílice tiene una distribución de cargas en superficie negativo de tal forma que la adsorción de surfactantes catiónicos es alta. Al disminuir el pH del medio se espera que la adsorción de surfactantes aniónicos aumente [35]. La presencia de álcalis tiene la ventaja adicional de consumir los cationes divalentes presentes en la formación.

La salinidad del medio es otro factor para considerar en la adsorción de surfactantes. Particularmente, los surfactantes aniónicos pueden precipitar en condiciones de alta salinidad y sobre todo en presencia del catión calcio [36]. En otros casos, la solubilidad parcial de los surfactantes que en condiciones de alta salinidad es menor aumentará la adsorción de surfactantes. Adicionalmente, disminuyen las fuerzas de repulsión entre las moléculas propiciando adsorción multicapa. Una mayor fuerza iónica también aumenta la cantidad de sitios activos sobre las superficies de los minerales aumentando la adsorción de surfactantes aniónicos sobre los sólidos cargados negativamente. Sin embargo, la presencia de cationes divalentes como calcio y magnesio en carbonatos disminuyen la adsorción de surfactantes catiónicos al volver la superficie más positiva.

1.3 Surfactantes en recobro mejorado de petróleo

Una gran cantidad de surfactantes han sido evaluados para aplicaciones de recobro mejorado de petróleo. En esta sección se plantea de forma general las principales clases usadas tanto en pruebas de laboratorio como en aplicaciones de campo

1.3.1 Surfactantes aniónicos

Son los de mayor aplicación ya que mucho de los trabajos de inyección se llevan a cabo en areniscas. Dentro de esta clase podemos encontrar sulfonatos, sulfatos y carboxilatos. Los surfactantes tipo sulfonatos son obtenidos a partir de un proceso de sulfonación y son de uso común en procesos EOR. Aunque son estables a alta temperatura, son sensibles a la presencia de iones divalentes formando complejos que pueden precipitar y taponar el medio poroso. Además, son de mayor costo que los surfactantes tipo sulfato [37]. Normalmente los fluidos inyectados son diseñados como una mezcla de surfactantes de alto y bajo peso molecular. Los surfactantes tipo sulfonato de mayor peso molecular son más efectivos reduciendo la tensión interfacial, pero al ser poco solubles en agua se adsorben rápidamente sobre la superficie rocosa. Los surfactantes tipo sulfato al poseer este grupo molecular en su estructura tienen una mayor tolerancia a la presencia de iones divalentes. Sin embargo, no tienen la misma resistencia térmica que los anteriores degradándose a temperatura de yacimiento [38]. Finalmente, los surfactantes de tipo carboxilato son muy estables a altas temperatura y pueden ser diseñados de acuerdo con

las necesidades del campo. No son sensibles a ambiente alcalinos o ácidos manteniendo su desempeño y pueden alcanzar valores de tensión interfacial ultra bajas.

1.3.2 Surfactantes no iónicos

En los surfactantes no iónicos la cabeza polar no se solvata de tal forma que su solubilidad depende de otros mecanismos como la formación de puentes de hidrógeno e interacciones de tipo Van der Waals. Un aumento en la temperatura debilita los puentes de hidrógeno disminuyendo la solubilidad de los surfactantes lo que se traduce en una solución turbia. Esta temperatura mínima es la que se conoce como punto de nube y depende principalmente de la estructura del surfactante (cantidad y grupos funcionales presentes en la cadena). A pesar de su sensibilidad a la temperatura son muy tolerantes a condiciones de alta salinidad. Su habilidad para reducir la tensión interfacial es menor que la de surfactantes aniónicos

1.3.3 Surfactantes catiónicos

Debido a su alta adsorción en areniscas son candidatos pocos deseables en proyectos de inyección y su aplicación está limitada a yacimientos de carbonatos. Sin embargo, poseen propiedades deseables y pueden ser usados en conjunto con surfactantes aniónicos para diferentes aplicaciones. Típicamente los surfactantes catiónicos usados en procesos de recobro mejorado son sales cuaternarias de amonio

1.4 Nanotecnología

Recientemente el uso de la nanotecnología en diferentes campos de la industria del gas y petróleo ha cobrado fuerza incluyendo operaciones de perforación, inhibición del daño de formación, recobro mejorado, tratamiento de agua entre otros [39]. Aunque su principal impacto ha sido en la inhibición de diferentes tipos de daño de formación existen numerosos trabajos en la aplicación de nanopartículas y nanofluidos en procesos de recobro.

1.4.1 Nanotecnología aplicada en la inyección de surfactantes

El uso de nanopartículas en procesos de inyección de surfactante es un desarrollo muy reciente. Numerosos estudios han mostrado que el uso de nanopartículas puede alterar la tensión interfacial del sistema agua/aceite y cambiar la humectabilidad del medio. Sin embargo, solo unos cuantos estudios se han enfocado en el transporte de surfactantes (adicional a su efecto sinérgico) y en la retención de estos en el medio poroso que está íntimamente relacionado con procesos adsorptivos. Nourafkan y colaboradores [11] por ejemplo desarrollaron nanofluidos con nanopartículas de titanio y mezclas de surfactantes y analizaron el efecto de las nanopartículas en el transporte de estos compuestos activos. Los resultados mostraron una reducción en la retención del 50% y un aumento en el factor de recobro del 7.81%. Por supuesto, la eficiencia de este concepto depende enormemente de la movilidad de las nanopartículas en el medio.

Por su parte, cortés y colaboradores desarrollaron nano cápsulas utilizando como coraza o recubrimiento residuos de refinería cargadas con diferentes tipos de surfactantes [40]. Las nano cápsulas fueron preparadas utilizando un método llamado nano-precipitación, muy efectivo en la encapsulación de compuestos hidrofóbicos, es decir, el método está limitado a surfactantes con valores de HLB más bajos que ya han mostrado bajo desempeño en procesos de recobro mejorado de petróleo. Adicionalmente, el mecanismo de rompimiento de la coraza (resinas tipo II residuo de las fracciones pesadas) es por contacto con la fase aceite lo que puede limitar su rango de penetración. Los resultados fueron exitosos mostrando una reducción de la tensión interfacial del 99%. La adsorción sobre el medio poroso fue poco representativa.

1.5 Síntesis de nanopartículas mesoporosas

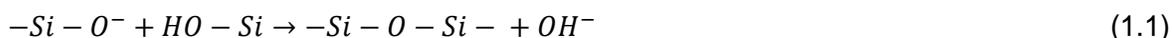
Las de nanopartículas mesoporosas poseen propiedades que las hacen excelentes candidatos para el acarreo de surfactantes en el medio poroso entre ellas: altas áreas superficiales y volumen de poro, morfología de poro ajustable, y excelente estabilidad fisicoquímica [16, 17, 19-21]. El uso de nanopartículas mesoporosas para el transporte de medicamentos es de amplio uso y existen numerosos trabajos en esta área. Uno de los

principales focos de investigación es la oportunidad de controlar el tamaño del poro y la morfología de tal forma que se pueda diseñar para gran variedad de compuestos. Para alcanzar este objetivo los investigadores han hecho uso de los diferentes ensamblajes o estructuras que proporcionan los surfactantes. En este sentido, es necesario comprender las interacciones entre los surfactantes y los precursores de sílice. Se ha concluido que los nanocompuestos dirigidos estructuralmente por surfactantes se forman a partir de un ensamblaje espontáneo a través de las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos de las especies involucradas. Por su parte, factores como la temperatura de reacción, proporción de agua, pH que son propios del proceso sol-gel tienen una importante influencia.

Los primeros investigadores en reportar nanopartículas de sílice mesoporosas fueron Cai y colaboradores [41]. Esta familia de nanopartículas fue llamada MSN. A partir, de estos trabajos se han desarrollado múltiples trabajos de investigación enfocados en evaluar diferentes condiciones de síntesis incluido pH, tiempo de reacción, características de los surfactantes y copolímeros empleados, así como la concentración de los precursores de sílice. Algunas características son muy deseables para su aplicación en diferentes condiciones: estabilidad en solución que puede ser determinado por su potencial Z en el medio de acarreo, tamaño de poro controlable, distribución de tamaño de partícula controlable y ajustable y un buen volumen poroso. La estabilidad de las nanopartículas en suspensión es particularmente importante en proceso de inyección. El control del tamaño de poro, así como el área superficial S_{BET} de las partículas permite la carga selectiva de compuestos.

El conocimiento del proceso de nucleación y crecimiento es de vital importancia para el control de las propiedades de las nanopartículas sintetizadas. Es bien sabido que la formación abrupta de puntos de nucleación y posterior crecimiento conlleva a la formación de nanopartículas uniformes [42]. Adicionalmente, la formación de agregados puede afectar dramáticamente la distribución de tamaño. Muchos factores experimentales pueden influenciar en las interacciones entre la plantilla y la sílice, entre estas la tasa de condensación del precursor, las cinéticas de ensamblaje y por supuesto las tasas de nucleación y de crecimiento.

La distribución de cargas y el pH del medio de síntesis es otro factor importante. Tanto la velocidad de hidrólisis de los grupos silanoles como la tasa de condensación de los grupos siloxanos dependen fuertemente del estado de cargas. La hidrólisis de los enlaces tipo Si-OR en silanoles puede ser catalizado por la presencia de bases o ácidos. Por debajo del punto isoeléctrico las especies de sílice están cargadas positivamente y la distribución de carga aumenta a medida que se disminuye el pH. Por su parte, cuanto se trabaja por encima del punto isoeléctrico los silicatos tienen una distribución de carga negativa que aumente con el pH. Si el rango de pH se encuentra entre 2-7, los silicatos tienden a formar enlaces con surfactantes cargados positivamente a través de interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno. Pero si las condiciones del medio son alcalinas (pH>7) la naturaleza de estas interacciones es más fuerte y de tipo electrostático[43]. La reacción de condensación de la sílice está dada por:



La tasa de condensación puede aumentar por los silicatos cargados negativamente ya que favorece el ataque nucleofílico de acuerdo con la ecuación 1.1. Sin embargo, esta tasa de condensación alcanza un máximo y decrece a un pH >7.5 debido a la inestabilidad de los silicatos a pH más altos. En la mayoría de los procesos de síntesis el pH de trabajo es alrededor de 10.5 donde los silicatos pueden disolverse en la solución acuosa. Debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre los silicatos y los surfactantes catiónicos, estos nanocompuestos pueden existir de forma estable en pH mayores a 12 en preferencia a los silicatos solubilizados. El tamaño de partículas puede ser establecido en un rango de nanómetros a micrómetros tan solo con cambiar la proporción entre los reactantes.

1.5.1 Método modificado de Stöber

Stöber y colaboradores [44] desarrollaron en 1968 un método efectivo para la síntesis de partículas de sílice monodispersas que involucra la hidrólisis de tetraalkil silicatos en una mezcla de alcohol y agua usando amoníaco como catalizador. A partir de este método se puede tener gran control en la morfología y tamaño de las nanopartículas de sílice. Grun y colaboradores [17] modificaron el método con la adición de surfactantes catiónicos a la mezcla obteniendo la familia de nanopartículas denominada como MCM-41. Desde

entonces diferentes mezclas de alcohol, agua y amoníaco han sido ampliamente investigadas en conjunto con diferentes estructuras dirigentes para la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas. Yano y colaboradores obtuvieron nanopartículas con diferentes tamaños de poro variando la proporción de la mezcla agua/alcohol [17]. Adicionalmente, gracias a estudios posteriores se encontró que las nanopartículas mesoporosas monodispersas se forman a través de la repentina agregación de pequeños grupos de sílicatos en las etapas tempranas del proceso de síntesis, seguido de la reacción de los residuos precursores con los grupos silanoles en la superficie de las partículas formadas. Sin embargo, tanto la morfología como el tamaño de poro están limitados por la longitud de la cadena y la configuración de este

2. Metodología

2.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas

2.1.1 Síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas se realizó mediante el método de Stöber modificado. En este método las nanopartículas de sílice son el resultado de reacciones de hidrólisis y condensación entre un precursor de sílice, en este caso, Tetraetil Ortosilicato (TEOS, pureza 99 %, Sigma Aldrich) y una mezcla etanol/agua. La relación etanol/agua se varió en un rango de 0.54 - 0.92. También se utiliza amoníaco (NH_3 , pureza 27 %, Panreac) como catalizador y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, pureza 99 %, Panreac) como plantilla para obtener mesoporos organizados y dos surfactantes aniónicos, Triton X-100 (Pureza 99 %, Sigma Aldrich) y Pluronic 127 (Pureza 99 %, Sigma Aldrich) para controlar el tamaño de las partículas. Las relaciones molares de las rutas evaluadas son $TEOS: 100 EtOH: 682 H_2O: 23 NH_3: x CTAB: y F127: z Triton X - 100$. Los valores de x se variaron entre 0 y 0.1 mientras que los valores de los coeficientes de y y z se variaron entre 10^{-4} y 10^{-5} . Las nanopartículas así obtenidas son centrifugadas y secadas a 70°C para un proceso posterior de calcinación a 600°C empleando una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Adicionalmente, La extracción de la estructura dirigente o plantilla orgánica fue realizada a través de diferentes métodos: calcinación con flujo de aire ($300 \text{ ml}/\text{min}$), calcinación y extracción con solventes empleando etanol en un sistema de reflujo. Para evaluar si el proceso de extracción fue exitoso se utilizan las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada Fourier (FITR) y termogravimetría (TGA). En el caso de FTIR, se pretende que después de la extracción de la plantilla desaparezcan de los espectros las bandas representativas de dicho compuesto. Cada muestra fue preparada usando bromuro de potasio (KBr) como máscara a una relación de masa de 40: 1 constante para cada caso

[45]. Aunque la técnica es de tipo cualitativo, se puede extraer información de la intensidad de los campos con respecto a un blanco que corresponde el material que no fue sometido a extracción de la plantilla. Con TGA se espera un menor porcentaje de pérdida de peso ya que la plantilla ya no estaría presente en la estructura obtenida.

2.1.2 Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas obtenidas en los procesos de síntesis mencionados con anterioridad fueron caracterizadas así:

- El diámetro hidrodinámico se determina por la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) utilizando el equipo Nanoplus – 3 (Micromeritics, USA.). La medida se realiza después de dispersar la muestra de nanopartículas en aguas desionizada utilizando un baño de ultrasonido. Una alícuota de la muestra (3 ml) se introduce en una cubeta y esta se introduce en el equipo. El tamaño del material en suspensión se determina por las fluctuaciones de luz que resultan del choque de un láser con la superficie del material estas fluctuaciones son detectadas por el equipo y mediante la ecuación de Stokes-Einstein se obtiene el diámetro hidrodinámico:

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

Donde, K_B es la constante de Boltzmann, T (K) es la temperatura de la solución, η viscosidad (cP) y D_a ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión del solvente.

- El potencial Z y el punto isoeléctrico se determina también por DLS. Los sólidos dispersos poseen una carga electrostática que puede tener una distribución positiva o negativa. El equipo posee dos electrodos por lo que se pasa una corriente eléctrica haciendo que las partículas se muevan hacia el lado opuesto de su distribución neta de carga. Este movimiento deja una huella conocido como efecto Doppler. A través de este principio y utilizando la ecuación de Smoluchowski [46] se determina el potencial Z cómo:

$$\Delta v = 2V * n * \sin(\theta/2)\lambda \quad (2.2)$$

$$U = V/E$$

$$\zeta = \eta * U/\varepsilon$$

Donde, Δv es el Efecto Doppler, V es la velocidad en la que se mueven las partículas, n es el índice de refracción, η la viscosidad del fluido (agua), θ es el ángulo de detección, λ la longitud de onda de la luz de incidencia, U la movilidad electroforética, E el campo eléctrico, ζ el Potencial Zeta y ε la permitividad.

- El análisis composicional se realiza mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR de cada muestra de nanopartículas se obtuvieron usando un espectrofotómetro infrarrojo IRAffinity-1 (Shimadzu, Japón). Para la detección de las muestras, se mezclaron 10 mg de la muestra con 30 mg de KBr. Esta mezcla se molió manualmente en un mortero de ágata. Cuando la muestra fue homogénea se colocó en la celda de muestreo del espectrofotómetro infrarrojo. La medida se realizó a temperatura ambiente (25 ° C). El espectrofotómetro toma 16 escaneos por minuto para cada muestra en un rango de 5000 a 450 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Al tratarse de superficies sólidas se emplea la técnica de reflectancia difusa que consiste en pasar un haz de luz infrarroja en la superficie de la muestra [45].
- El área superficial (S_{BET}) de las nanopartículas se determina mediante el método de Brunauer – Emmett -Teller (BET), para lo cual la muestra se desgasifica a 140°C bajo una corriente de flujo de N_2 24 h previas al análisis y luego se lleva a cabo un proceso de adsorción y desorción de nitrógeno a -196°C [47]. Adicionalmente, se realizan experimentos de adsorción y desorción de CO_2 y ensayos de porosimetría de mercurio. Finalmente, La morfología de las nanopartículas sintetizadas se analiza mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2.2 Evaluación de Nanopartículas para liberación controlada de surfactantes

2.2.1 Pruebas de adsorción y desorción de surfactante

Para determinar la capacidad adsorptiva se construyeron isotermas de adsorción y a través de medidas de conductividad y termogravimetría. Para la construcción de isotermas se preparan dispersiones de surfactante/ nanopartículas, manteniendo constante la concentración de surfactante (1000 mg/L) y variando la cantidad de nanopartículas (500-5000 mg/L), cada dispersión corresponde a un punto de la isoterma. Cada solución se somete a agitación a 600 rpm por 4 horas y se deja en reposo por 24 horas para garantizar el equilibrio, es decir, que el adsorbente se ha saturado del adsorbato. Pasadas las 24 horas, se centrifugan las dispersiones a 4500 rpm durante 30 minutos, con el sobrenadante se realizan las medidas de conductividad y se deja secar el precipitado a temperatura ambiente. Cuando este seco, se lleva a la termobalanza que permite seguir en tiempo real el cambio de masa de la muestra con respecto a la temperatura del sistema. La prueba se realizó en una atmósfera de aire a flujo volumétrico de 100 ml/min desde 30 hasta 800 °C con una tasa de calentamiento constante de 20 °C/min. La cantidad adsorbida se calcula mediante balance de masa, utilizando como referencia las nanopartículas vírgenes.

En el caso de las medidas de conductividad es necesario además construir una curva de calibración en función de la concentración del surfactante a evaluar. Para este estudio se empleará un surfactante catiónico. Las soluciones de surfactantes son preparadas con 24 horas de anticipación para garantizar el equilibrio del sistema. Se prepararán soluciones con diferentes concentraciones de surfactantes desde 100 ppm hasta la concentración micelar crítica (CMC) de cada surfactante. En este caso, la concentración en equilibrio (C_E) se calcula midiendo la conductividad del sobrenadante y empleando la curva de calibración previamente construida. Finalmente, las muestras de nanopartículas que se sometieron al proceso de adsorción se ponen en contacto con agua desionizada. Las cinéticas de desorción se construyen de forma similar a las isotermas de adsorción a través de medidas de conductividad y termogravimetría.[48].

2.2.2 Pruebas de reducción de Tensión interfacial

Para evaluar si las nanopartículas obtenidas reducen la tensión interfacial en sistemas aceite/agua se emplearon dos técnicas el anillo de Du Nouy y la gota colgante. Para realizar la media por anillo de Du Nöuy se utilizó un tensiómetro de fuerza (Krüss K20). El anillo se coloca sobre la superficie de la fase acuosa y se adiciona la fase oleosa (diésel), luego se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie. En el caso de la gota colgante se utiliza un tensiómetro con una cámara de alta precisión (Attention Theta, Biolin Scientific). En este método una gota de la fase acuosa se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar mientras es rodeada por la fase oleosa. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad y por supuesto de la tensión interfacial entre las fases evaluadas. Los valores de tensión interfacial serán determinados a través de la ecuación de Young-Laplace [25]:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3)$$

donde ΔP es la diferencia de presión entre las áreas exterior e interior de la curvatura formada por la gota. Esta técnica permite obtener un perfil de tensión interfacial en función del tiempo.

2.3 Modelamiento

Para estudiar los mecanismos de adsorción de los surfactantes en las nanopartículas obtenidas se utilizó el modelo de Equilibrio Sólido-Líquido (SLE) que describe las interacciones entre sólidos y adsorbatos auto asociativos. Adicionalmente, se empleó un modelo para describir el mecanismo de desorción y transferencia de masa del adsorbente.

2.3.1 Isotermas de adsorción: Modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE)

Montoya y colaboradores [49] desarrollaron un modelo de tres parámetros para describir, a nivel macroscópico las isotermas de adsorción de moléculas autoasociativas. El modelo SLE se expresa como:

$$C_E = \frac{\psi H}{1+K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m \cdot A}\right) \quad (2.6)$$

con

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (2.7)$$

y

$$\xi = \left(\frac{q_m - q}{q_m - q} \right) A \quad (2.8)$$

Donde q (mg/m²) es la cantidad de material adsorbido en la superficie de las nanopartículas, q_m (mg/m²) es la capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas, A (m²/mg) es el área superficial por masa de nanopartículas y C_E (mg/g) es la concentración en el equilibrio del adsorbato en el sobrenadante. K (g/g) es la constante de reacción relacionada con el grado de asociación del adsorbato en la superficie de las nanopartículas y H es la constante de la ley de Henry que se asocia con la preferencia del adsorbato de permanecer en la fase líquida o en la fase adsorbida.

2.3.2 Modelo doble exponencial

El modelo Doble Exponencial describe el mecanismo de adsorción y transferencia de masa del adsorbato al adsorbente. El proceso sucede en dos etapas simultáneas. Una de las etapas alcanza el equilibrio más rápido que la segunda[50] y esta dominará inicialmente el proceso adsorptivo y mientras que la segunda etapa prevalecerá para un intervalo de tiempo mayor[51]. En la etapa rápida el adsorbato se difunde interna y externamente a través del adsorbente y la etapa lenta se da la difusión intraparticular del adsorbato dentro de la estructura del adsorbente[50]. La ecuación (2.9) describe el modelo.

$$q_t = q_m - \frac{D_f}{M} \exp(-k_f t) - \frac{D_s}{M} \exp(-k_s t) \quad (2.9)$$

Donde, q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo t , los parámetros D_f (mg/L) y k_f (min⁻¹) corresponden a los coeficientes de adsorción y de transferencia de masa para la etapa rápida, respectivamente. D_s (mg/L) y k_s (min⁻¹) son los coeficientes de adsorción y de transferencia de masa para la etapa lenta, respectivamente. q_m (mg/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y M (L/g) es la relación volumen de solvente/masa de material

utilizada. Las cinéticas de adsorción pueden ser expresadas en mg/m^2 de material, en este caso la ecuación (2.9) se modifica para expresar la cantidad adsorbida por metro cuadrado de material,

$$q_t = q_m - \frac{D_f}{MSA} \exp(-k_f t) - \frac{D_s}{MSA} \exp(-k_s t) \quad (2.10)$$

2.3.3 Propiedades termodinámicas de adsorción

Para determinar las propiedades termodinámicas de los procesos de adsorción que se muestran en este estudio se utilizan las ecuaciones del modelo SLE en donde se reemplazan H y K con las ecuaciones (2.11) y (2.12)

$$H = e^{\left(H_0 + \frac{H_1}{T}\right)} \quad (2.11)$$

$$K = e^{\left(K_0 + \frac{K_1}{T}\right)} \quad (2.12)$$

K_0 y K_1 están relacionados con la entropía y la entalpia, respectivamente. A su vez, utilizando las ecuaciones (2.13), (2.14) y (2.15) se pueden determinar los tres parámetros termodinámicos

$$\Delta S_{ads}^0 = K_0 R \quad (2.13)$$

$$\Delta H_{ads}^0 = K_1 R \quad (2.14)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K \quad (2.15)$$

Un valor negativo para el cambio de energía libre de Gibbs indica que el proceso de adsorción sucede de forma espontánea. Similarmente, un valor negativo de ΔH_{ads}^0 indica que el proceso libera energía y que la adsorción se ve negativamente afectada por aumentos en la temperatura.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis de nanomateriales

Se sintetizaron nanomateriales de sílice mesoporosas utilizando el método de Stöber modificado utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como estructura dirigente en presencia de dos surfactantes aniónicos de alto peso molecular en condiciones básicas: Triton X ($C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9-10}H$) de masa molar promedio 628 y Pluronic F127 ($C_3H_3O[C_2H_4O]_x[C_3H_6O]_y[C_2H_4O]_zC_3H_3O_2$) de masa molar promedio 13000. En ambas rutas se varió la concentración del surfactante entre 0.001 y 0.1 mM manteniendo constantes las relaciones molares de los demás componentes. En el caso del Triton X_100 se encontró que el efecto de estabilización estérica era tan alto que no se observaba precipitación de sólidos. En la **Tabla 3-1** se presenta las propiedades de las nanopartículas sintetizadas usando el surfactante F127. Es claro que la presencia de este copolímero disminuye el tamaño de las partículas, estabilizando la suspensión coloidal mediante impedimento estérico y controlando la agregación de los silicatos formados. Adicionalmente, se observa un efecto en la distribución de tamaño de poro. No se han reportado en la literatura tamaños de poro superiores a 3 nm empleando solo surfactantes catiónicos como agentes dirigentes, ya que el mecanismo está limitado precisamente por la longitud de la cadena del tensoactivo [15, 16, 52-54]. Por consiguiente, el copolímero debe estar interactuando con los complejos silicatos-CTA⁺ o inclusive en etapas más tempranas de la síntesis. Considerando que el precursor de sílice utilizado en este proceso no se hidroliza por completo en agua (es por esto por lo que se emplea una mezcla de etanol/agua), puede ocurrir que haya interacciones con el copolímero de tal forma que el proceso de condensación es irregular y se formen poros de mayor tamaño. Adicionalmente, el efecto del tiempo de condensación no fue significativo ni en el diámetro hidrodinámico ni en la capacidad adsortiva de los materiales sintetizadas. Es decir que el efecto de la condensación de los precursores remanente en el proceso de síntesis es poco

significativo. De los resultados de dispersión dinámica de luz se puede inferir que en la primera hora de reacción se obtiene ya una solución monodispersa y una exposición posterior puede aumentar el número de grupos siloxanos en la superficie debido a la condensación de los grupos Si-OR por la presencia de alcoholes en el medio de síntesis.

Tabla 3-1. Propiedades de los nanomateriales sintetizados

<i>Muestra</i>	<i>CTAB/TEOS</i>	<i>F127 (mM)</i>	<i>D50 (nm)</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>	<i>Tamaño de poro BJH (nm)</i>	<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>
1	0.01	0	178.9	1253.48	1.76	0.55
2*	0.01	0.003	--	--	--	--
3	0.01	0.001	99.8	1210.46	1.83	0.52
4	0.04	0	134.3	1238.31	2.49	0.59
5	0.04	0.003	94.5	1343.43	3.47	0.58
6	0.04	0.001	76.5	1229.39	1.77	0.54
7	0.1	0	316.7	545.15	2.04	0.47
8	0.1	0.003	84.55	1137.16	1.72	0.51
9	0.1	0.001	11.8	1018.89	1.79	0.52

* No se observa precipitación de sólidos

En la **Figura 3-1** se presenta el gráfico de interacción entre los dos factores evaluados en la distribución de tamaño de poro: la concentración de CTAB y la concentración de F127. Para una relación molar de CTAB/TEOS de 0.04 la presencia de F127 a una concentración de 0.03 mM presenta el mayor tamaño de poro. Dado que no se observan líneas paralelas se puede intuir que si existe interacción entre ambos parámetros. Por su parte, en la **Figura 3-2** se muestra la gráfica de efectos principales para la variable tamaño de poro. En ella se verifica que las diferentes concentraciones de CTAB y F127 tienen influencia sobre la distribución de tamaño de poro. Para el propósito de esta investigación se seleccionaron las muestras 4 y 5 que presentan la mayor distribución de tamaño de poro de acuerdo con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las nanopartículas fueron nombradas como sigue: Agente dirigente_Tamaño de poro. De esta forma la nanopartícula CTAB_2.49 corresponde a la relación molar CTAB/TEOS de 0.04 sin presencia del copolímero. Mientras que la nanopartícula F127_3.47 corresponde a la misma relación molar de

CTAB/TEOS pero se incluye en la ruta de síntesis Pluronic F127 a una concentración 0.03 mM.

Figura 3-1. Gráfico de interacción de las concentraciones de CTAB y F127: efecto en el tamaño de poro

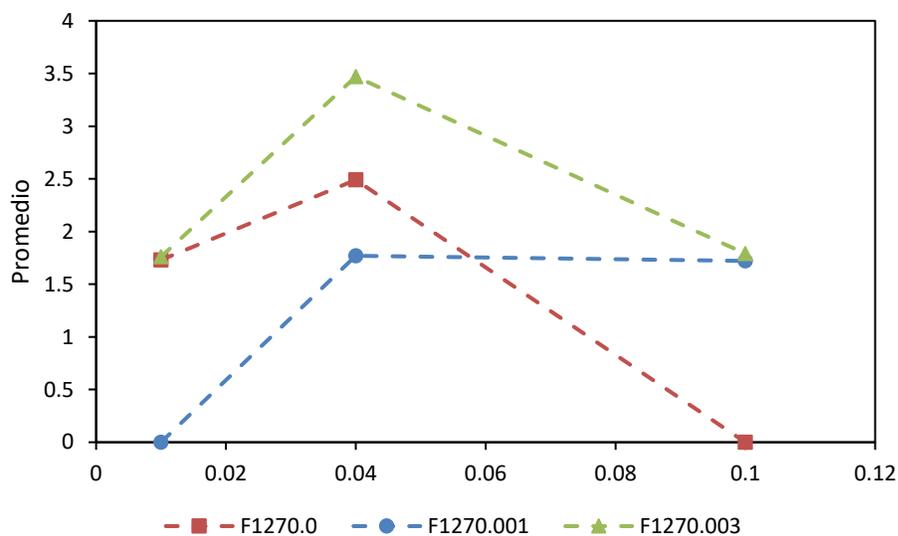
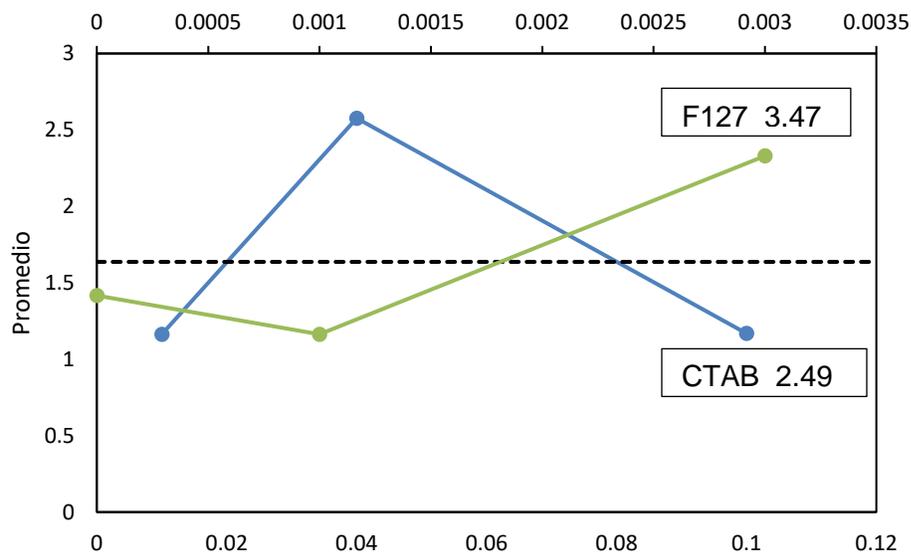


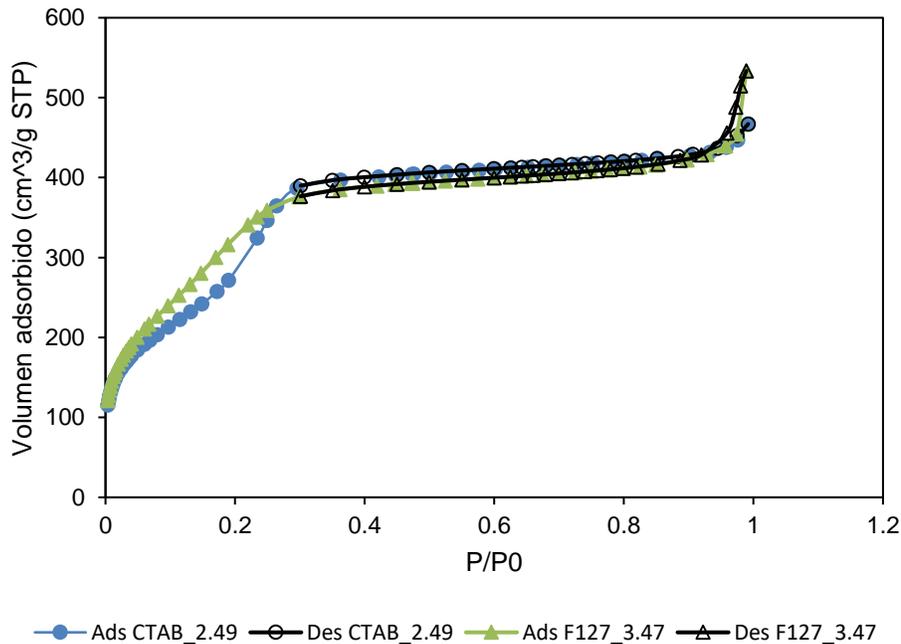
Figura 3-2. Gráfica de efectos principales para la variable tamaño de poro.



3.2 Caracterización de los nanomateriales

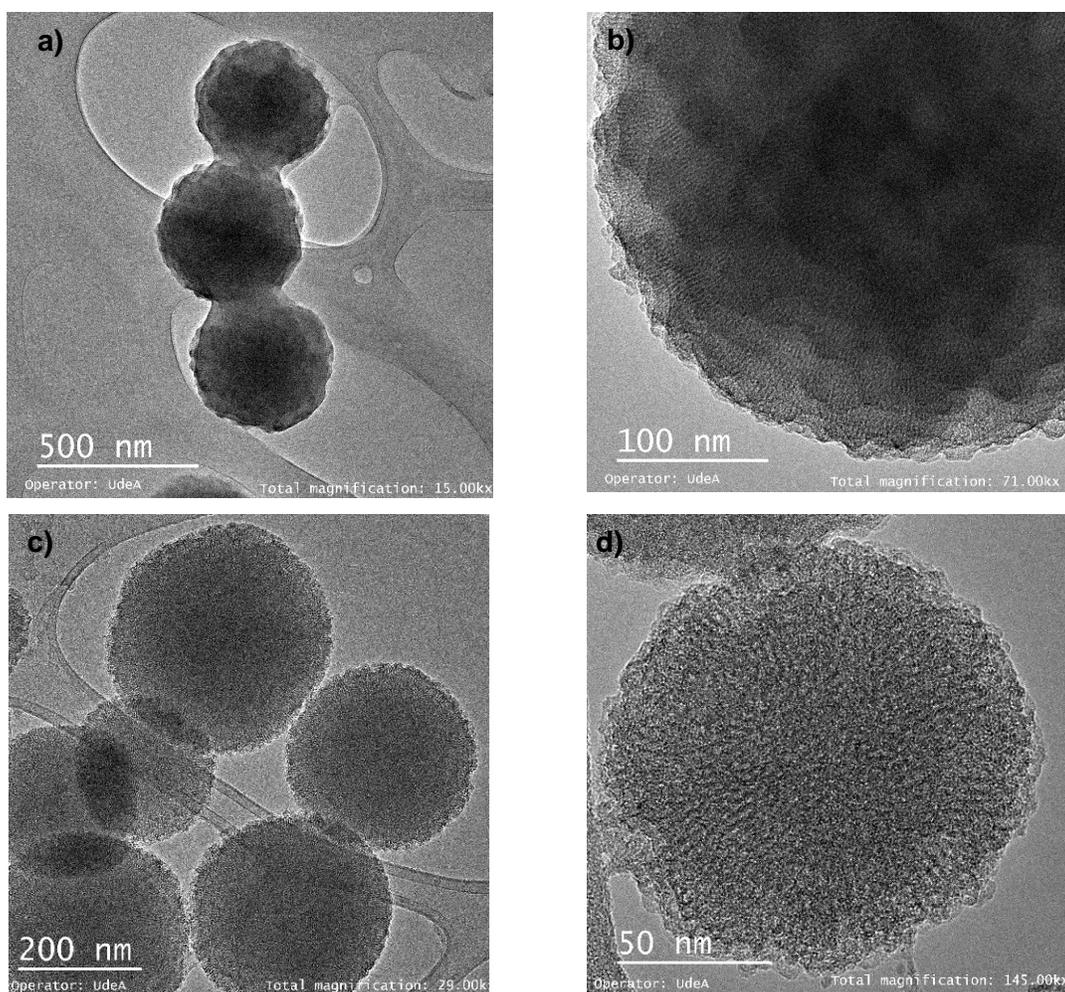
A continuación, se presenta la caracterización de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47. Las nanopartículas seleccionadas presentan un área superficial de 1238.31 y 1343.43 m²/g respectivamente. En la **Figura 3-3** se presentan la isoterma de adsorción y desorción con nitrógeno. Las curvas son similares para ambas nanopartículas y no se aprecia un efecto de histéresis asociado a la condensación del gas en los poros del material. Esta tendencia puede estar asociada a estructuras macroporosas o mesoporosas con cierto grado de ordenamiento [54]. Las isoterma obtenidas pueden clasificarse como tipo IV, indicando que los materiales sintetizados presentan mesoestructuras. Adicionalmente, el incremento en la pendiente para un P/P₀ de 0.8 o cercano puede ser atribuido a la presencia de mesoporos uniformes en ambas muestras. Las características de la isoterma tipo IV se observa también en la muestra sintetizada en presencia del copolímero, demostrando que en presencia de este surfactante también se obtiene cierto grado de ordenamiento en la estructura porosa.

Figura 3-3. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47



En la **Figura 3-4** se muestran las imágenes obtenidas a partir de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales sintetizados. Se puede observar en la nanopartícula CTAB_2.49 cierto grado de ordenamiento de los canales. Mientras que la nanopartícula F127_3.47 muestra un patrón más desordenado. Adicionalmente, se observan irregularidades en la superficie que pudieron crearse en la etapa de gelificación por la presencia de los tensoactivos. Es de aclararse, que la calcinación se llevó a cabo a 600°C de tal forma que hay remoción completa de las plantillas orgánicas utilizadas. Debe mencionarse que la morfología obtenida puede estar influenciada también por el mecanismo de microemulsión en el sistema Etanol/agua, de tal forma que la tasa de agitación y las relaciones molares de estos dos componentes deben evaluarse con mayor detalle

Figura 3-4: Microscopía electrónica de transmisión TEM : a y b CTAB_2.49; c y d F127_3.47



Por su parte, en la **Figura 3-5** se muestran los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas. La ausencia de picos señala que los materiales son esencialmente de naturaleza amorfa. En la **Figura 3-6** se muestra el potencial Z de las nanopartículas para diferentes valores de pH. El punto isoeléctrico para ambas se estima alrededor de un pH de 2. Se observa que el valor absoluto del potencial Z es superior a 30 mV en un rango de pH de 4-10. La estabilidad de las partículas en suspensión es de particular importancia en procesos de inyección porque la formación de agregados puede taponar las gargantas de poro

Figura 3-5. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas.

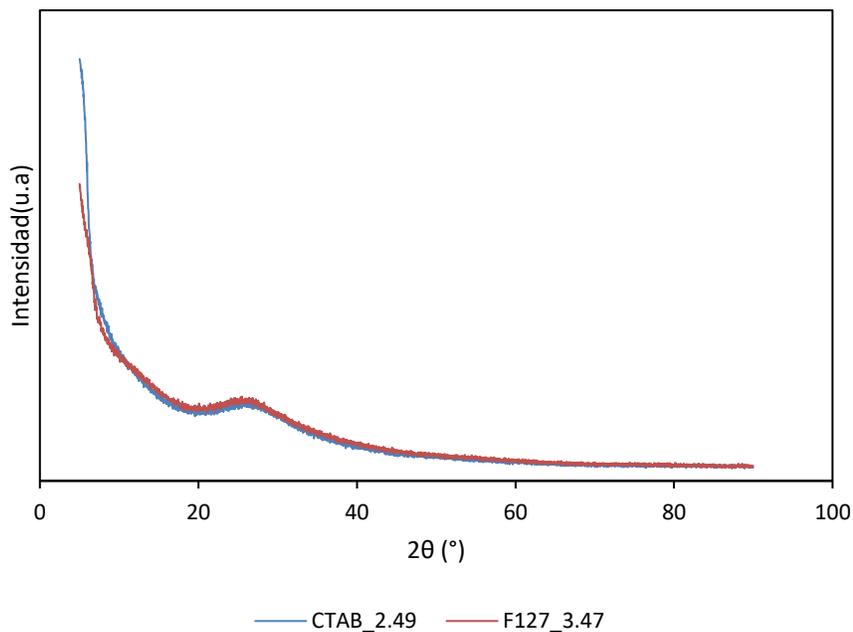
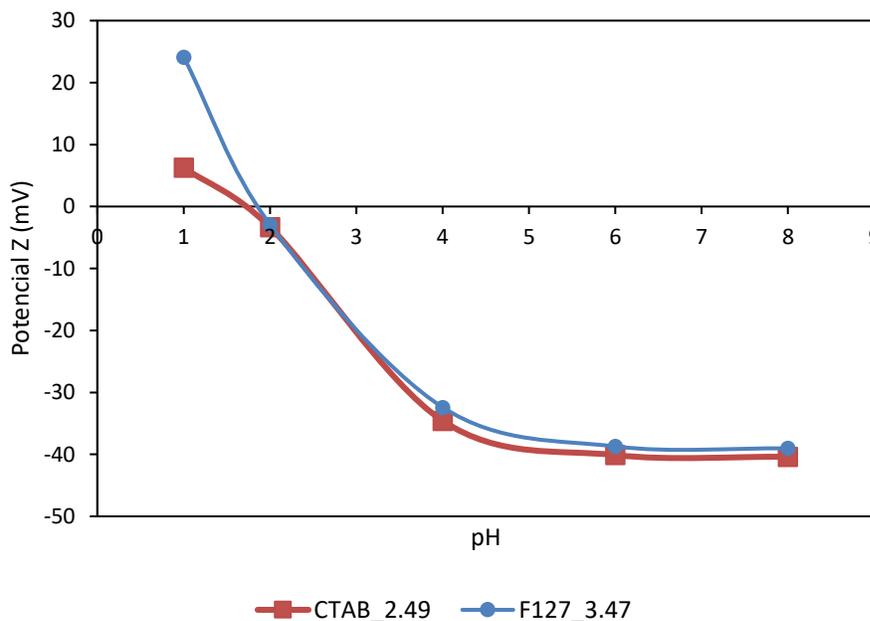
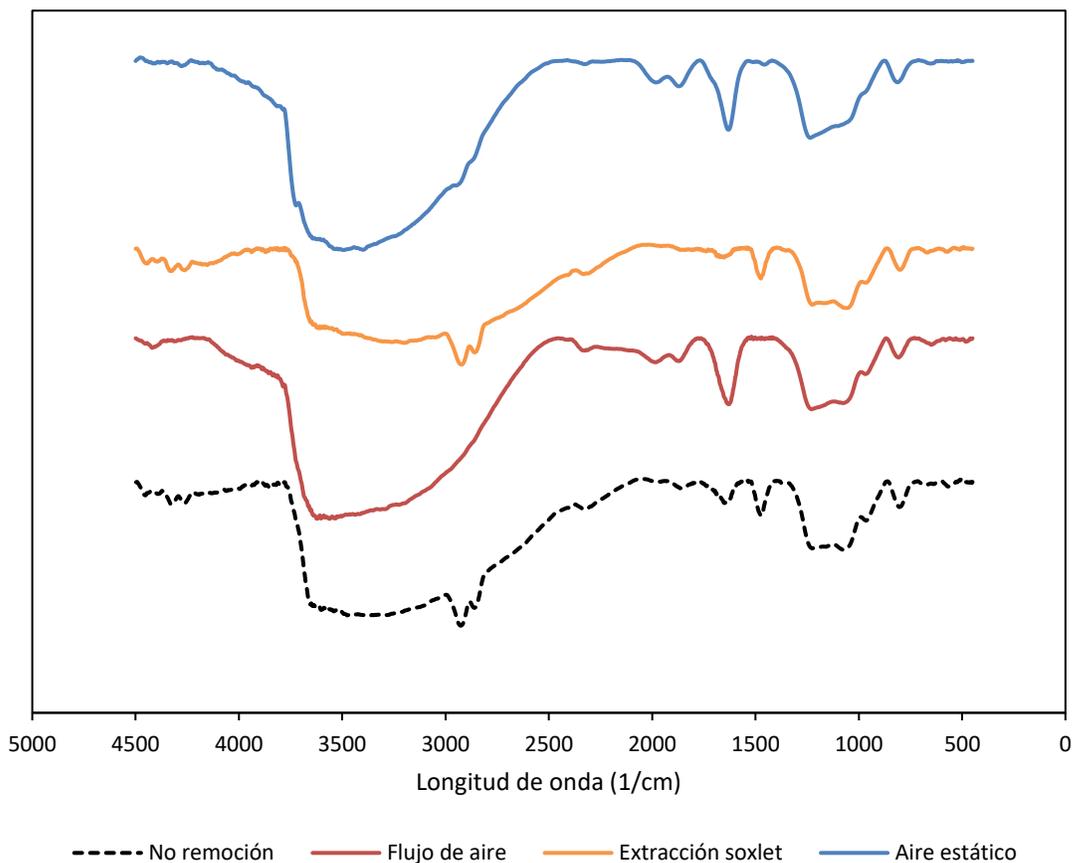


Figura 3-6. Potencial Z de las nanopartículas sintetizadas para diferentes valores de pH

La **Figura 3-7** presenta el espectro infrarrojo FTIR de las nanopartículas de sílice mesoporosas sintetizadas cuya plantilla orgánica fue removida a través de un proceso de calcinación con: A) flujo de aire, B) atmosfera estática, C) extracción soxlet. La línea negra continua corresponde al material sin remoción ni proceso adicional luego de la etapa inicial de precipitación/condensación. Se observan bandas características de los materiales de sílice ubicadas en 3700 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} que corresponden a los grupos silanoles Si-OH y Si-O-H. Las bandas de gran intensidad ubicada 1700 cm^{-1} corresponde a moléculas de agua en la superficie de las nanopartículas. Las bandas ubicadas en 1040 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} corresponde a grupos silanoles aunque pueden estar enmascarados por moléculas de agua. Las bandas ubicadas entre 1554 cm^{-1} y 900 cm^{-1} corresponden a las cadenas carbonadas de la cadena oleofílica del surfactante. Se puede observar que en la extracción Soxlet esta banda aún está presente y con una intensidad similar al material base, lo que sugiere que este método de extracción no es completo. Mientras que en los otros dos métodos de extracción estas bandas están ausentes y las bandas características correspondientes a grupos de funcionales de la sílice son más pronunciadas.

Figura 3-7. Espectro infrarrojo FTIR de las nanopartículas sintetizadas sin remoción de la plantilla orgánica (No remoción), calcinación con flujo aire, calcinación sin flujo de aire y extracción por solventes (extracción soxlet).



3.3 Efecto en las propiedades de sorción.

Para la construcción de las isotermas de adsorción se fijó una concentración de surfactante en 1000 ppm. Esta concentración se fijó de acuerdo con los resultados de concentración micelar crítica en una salmuera de cloruro de sodio con 10000 ppm de la sal a 25°C. Por encima de esta concentración se observa un cambio de tendencia en las propiedades de absorbancia uv-vis y tensión superficial tal y como se muestra en la **Figura 3-8**. Adicionalmente, se evaluó el tamaño de micela en función de la concentración del surfactante mediante dispersión dinámica de luz (DLS) como se observa en la **Figura 3-9**.

Como se aprecia por debajo de 1500 ppm no hay formación de micelas y el proceso de adsorción sería mono-molecular facilitando el acceso a los mesoporos. Haciendo uso del volumen molar de la molécula de CTAB y bajo la simplificación de una configuración esférica se determinó su tamaño en 0.945 nm. Se emplearon cinco concentraciones de nanopartículas: 300, 500, 1000, 3000 y 5000 mg/L.

Figura 3-8. Concentración micelar crítica del surfactante en las condiciones de experimentación: a) Absorbancia y b) Tensión superficial

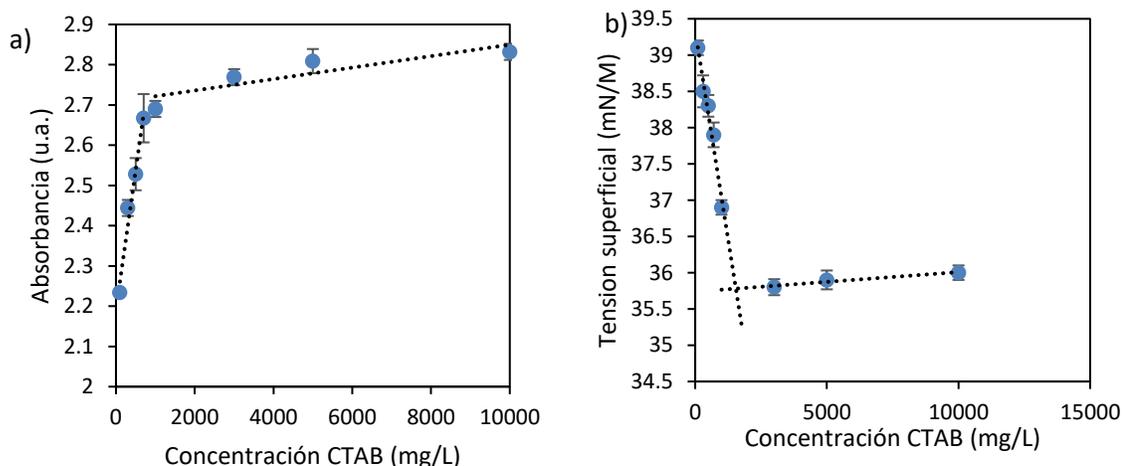
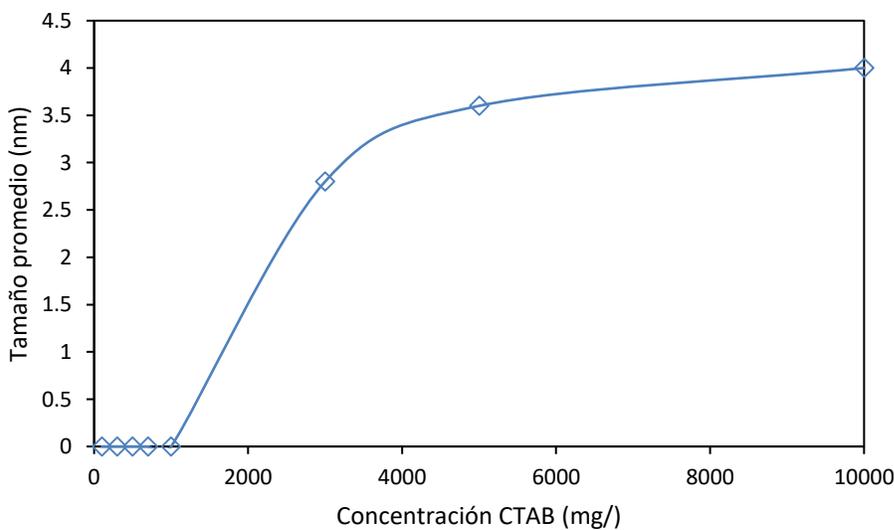


Figura 3-9. Tamaño de micela en función de la concentración de surfactante.



En la **Figura 3-10** se presentan las isotermas de sorción del surfactante en las nanopartículas de sílice sintetizadas y el ajuste del modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE,

por sus siglas en inglés) a 25°C (líneas punteadas). Adicionalmente, para estudiar el efecto de la porosidad en los procesos de sorción se evaluó una nanopartícula comercial de sílice no porosa (NP). Las isothermas de adsorción de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47 tienen un comportamiento tipo I donde la adsorción es inversamente proporcional a la concentración de nanopartículas. Este fenómeno puede atribuirse a que a mayor concentración de nanopartículas mayor es el grado de agregación y menor es el área disponible para adsorción. Por su parte, las nanopartículas de sílice no porosas mostraron una isoterma tipo II típica de materiales no porosos o macroporosos manifestando adsorción multicapa a partir de una concentración en el equilibrio de 275.74 mg/L. Las nanopartículas mesoporosas adsorbieron mayor cantidad de surfactante en comparación con las nanopartículas no porosas para casi todo el rango evaluado. Para una concentración en el equilibrio (C_e) de 505 mg/L de surfactante, las nanopartículas de CTAB_2.49, F127_3.47 y NP adsorbieron 375.89, 330.31 y 164 mg/g respectivamente.

Las isothermas de desorción por su parte muestran que las nanopartículas sintetizadas presentan una desorción superior al 60 y 80% para el CTAB_2.49 y F127_3.47 respectivamente mientras que para las nanopartículas no porosas es negligible. Estos resultados podrían explicarse a través de la forma en el que el surfactante se ancla en la superficie de las nanopartículas. Para el caso de las nanopartículas mesoporosas la ruta de adsorción es a través del ingreso de la cabeza polar en los poros quedando expuesta la cadena alifática hidrofóbica. Este mecanismo se ve respaldado en las pruebas de humectabilidad realizadas en un sistema agua/n-heptano, donde claramente se observa que las nanopartículas inicialmente hidrofílicas adquieren un carácter parcialmente hidrofóbico después de ser cargadas con el surfactante. Esto puede no solo favorecer la desorción del surfactante sino su ubicación en la interfaz agua/aceite promoviendo la reducción de la tensión interfacial. Los parámetros del modelo SLE para las nanopartículas evaluadas se muestran en la Tabla 3-2. Se observa un excelente ajuste a los datos experimentales con un $RSM < 5.0\%$. Los parámetros del modelo están relacionados con la afinidad del surfactante y las nanopartículas (H) y el grado de auto-asociación (K) de las moléculas sobre la superficie del material. Existe una clara relación entre el tamaño de poro y los parámetros del modelo. El parámetro H disminuye (la afinidad entre adsorbente y el adsorbato aumenta) al aumentar el tamaño de poro en este orden

NP>CTAB_2.49>F127_3.47. Mientras que el parámetro K aumenta (el grado de auto-asociación es mayor) en este orden: F127_3.47<CTAB_2.49<NP.

Figura 3-10. Isotermas de adsorción de CTAB sobre las nanopartículas de sílice mesoporosas CTAB_2.49 y F127_3.47. Los símbolos corresponden a datos experimentales mientras que las líneas punteadas corresponden al ajuste del modelo SLE

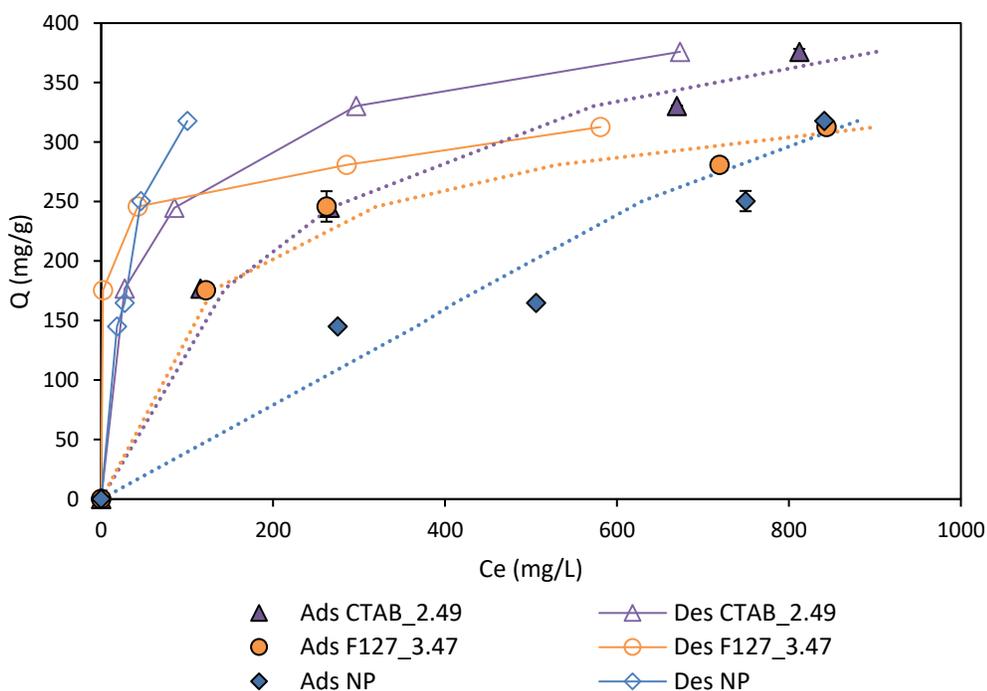


Tabla 3-2. Parámetros del modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE) para la adsorción de CTAB sobre las nanopartículas evaluadas a 25°C

<i>Nanomaterial</i>	<i>H(mg/g)</i>	<i>K(g/g)</i>	<i>N_{ads,m}(mg/g)</i>	<i>RSM (%)</i>
CTAB_2.49	0.5430	3.4E-05	756.99	1.54
F127_3.47	0.3288	3.04E-05	534.36	3.14
NP	3.2976	0.003	504.29	2.73

En la **Tabla 3-3** se resumen los parámetros termodinámicos calculados a partir del efecto de la temperatura sobre la adsorción de CTAB sobre las nanopartículas evaluadas (ver Anexo A). Los valores negativos de ΔG_{ads}° indican que el proceso de adsorción es espontáneo y termodinámicamente favorable. Es decir que no se requiere energía

adicional para promover la interacción entre las nanopartículas y el surfactante. Por su parte, los valores negativos de ΔH_{ads}° sugieren que la adsorción del surfactante sobre las nanopartículas evaluadas es un proceso exotérmico. Las nanopartículas no porosas mostraron un valor de ΔS_{ads}° positivo. Este resultado puede deberse al grado de auto-asociación del surfactante sobre los sitios activos aumentando el grado aleatoriedad de las moléculas durante el proceso de adsorción [55].

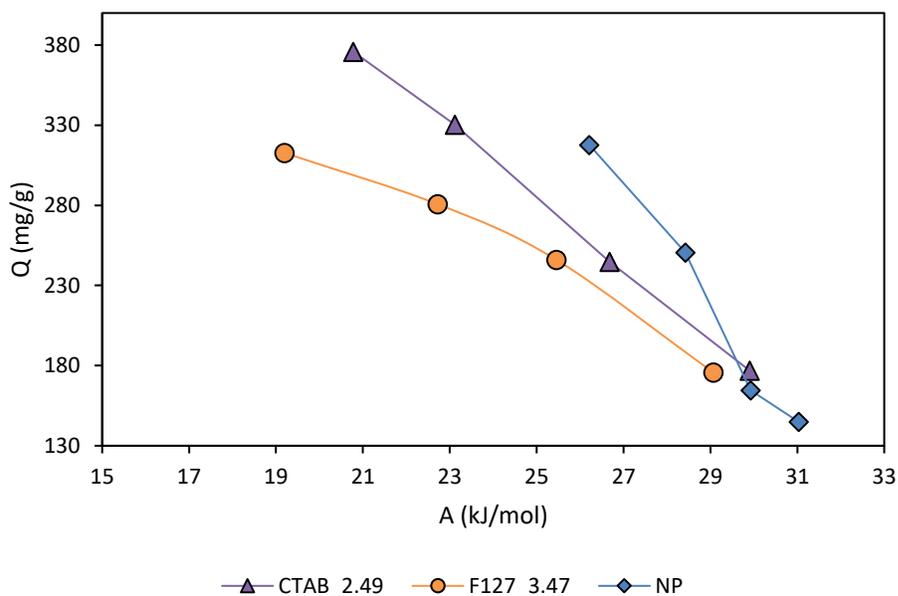
Tabla 3-3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de CTAB sobre las diferentes nanopartículas evaluadas

<i>Nanomaterial</i>	<i>T</i> (°C)	$\Delta S_{ads}^{\circ} \times 10^{-2}$	$-\Delta H_{ads}^{\circ}$ (mg/g)	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (%)
CTAB_2.49	25	-4.94	5.63	21.2784
	50			27.0596
	70			30.6416
F127_3.47	25	-9.12	1.65	26.94
	50			30.86
	70			31.04
NP	25	2.06	24.38	12.18
	50			13.13
	70			17.31

La **Figura 3-11** muestra las curvas características de las nanopartículas evaluadas. La curva característica muestra de forma simple el potencial de adsorción en función de la distancia desde la superficie del sólido que puede expresarse como la cantidad adsorbida. En este sentido, un valor bajo de potencial implica que se necesita menor energía para llevar a cabo el proceso adsorptivo. Como puede observarse el potencial de adsorción es mayor para la nanopartícula no porosa. Este comportamiento indica que se necesita más trabajo para transferir una molécula de surfactante desde el medio hasta la superficie de estas nanopartículas. El potencial de desorción para las tres nanopartículas fue determinado a 70°C para una concentración inicial de surfactante de 1000 mg/L. De este

modo el potencial de desorción fue estimado en 26.21, 20.77 y 19.19 kJ/mol para las nanopartículas NP, CTAB_2.49 y F127_3.47 respectivamente. Estos resultados indican que el trabajo requerido para transferir una molécula de surfactantes desde la superficie a una distancia determinada es mayor para las nanopartículas no porosas en concordancia con los resultados observados en los porcentajes de desorción.

Figura 3-11. Curvas características para la adsorción del surfactante en las nanopartículas evaluadas.



La liberación del surfactante en el tiempo fue determinado a través de medidas de conductividad y se muestra en la **Figura 3-12**. Se puede observar que no hay cambios en la concentración del surfactante cargado en las nanopartículas no porosas. Esto puede atribuirse a la forma en que el surfactante se ancla sobre la superficie expuesta de estas nanopartículas de tal forma que las colas hidrofóbicas no queden expuestas al medio polar como es el caso de las nanopartículas mesoporosas. Para el caso de las nanopartículas F127_3.47 y CTAB_2.49 se puede apreciar como hay una liberación prolongada del surfactante en el medio alcanzando el equilibrio alrededor de los 250 minutos. En la figura **Figura 3-13** se presenta la cinética como porcentaje de desorción en función del tiempo. Las líneas punteadas corresponden al ajuste del modelo de doble exponencial modificado. Se evidencia de forma más clara la desorción prolongada en el tiempo alcanzando una

desorción máxima superior al 60 y 80 % para las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47 respectivamente.

Figura 3-12. Liberación del surfactante en el tiempo para las tres nanopartículas evaluadas

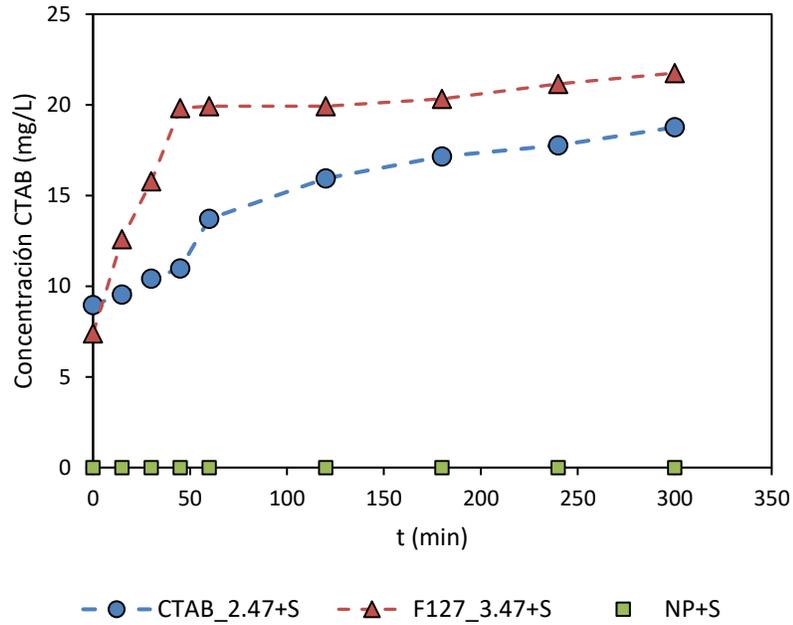
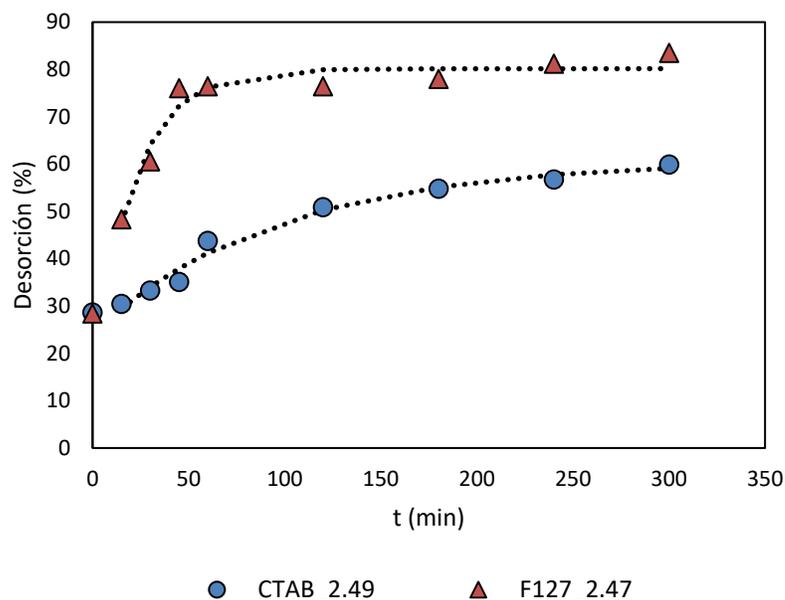


Figura 3-13. Porcentaje de desorción del surfactante en función del tiempo



Los datos experimentales fueron modelados a través del modelo cinético de doble exponencial y de pseudo segundo orden modificado tal y como se muestra en la **Tabla 3-4**. Se debe destacar que las tasas de desorción en las diferentes etapas del modelo de doble exponencial se pueden describir perfectamente por la siguiente ecuación:

$$f_t = a - D_f \exp(-K_f t) - D_s \exp(-K_s t) \quad (3.1)$$

donde, f se define como la fracción de desorción en el tiempo, a es la cantidad máxima que se puede liberar de acuerdo con las isothermas de adsorción, la fracción de desorción (D_f) y coeficiente de transferencia de masa (K_f) para la etapa rápida, y la fracción de desorción (D_s) y el coeficiente de transferencia de masa (K_s) para la etapa lenta. Esta ecuación cinética se basa en el modelo de doble exponencial y fue usada para el proceso de desorción. Ambos modelos muestran una excelente correlación con los datos experimentales. Los resultados del modelo de pseudo segundo orden modificado muestran que el tamaño de poro y el ordenamiento de los materiales tienen una gran influencia en la tasa de desorción del surfactante con valores de K_2 que se diferencian en un orden de magnitud para las dos nanopartículas. Por su parte, los parámetros del modelo doble exponencial modificado muestran que el proceso de desorción del surfactante en ambas nanopartículas fue esencialmente gobernado por una sola etapa.

Tabla 3-4. Valores estimados de los parámetros del modelo doble exponencial y pseudo segundo orden en las cinéticas de desorción de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47

Nanomaterial	Pseudo segundo orden modificado		Doble exponencial modificado				
	K_2	% RMS	D_f	$K_f (min^{-1})$	D_s	$K_s (min^{-1})$	%RMS
CTAB_2.49	0.0105	0.02	0.36	0.0471	0.61	19.33	0.014
F127_3.47	0.12	0.04	0.66	0.0104	0.33	5.07	0.024

3.4 Efecto sobre la tensión interfacial

La tensión interfacial dinámica de las diferentes especies fue estudiada en un sistema agua/diésel a 70°C tal y como se muestra en la **Figura 3-14**. La selección del diésel como fase oleosa corresponde a la necesidad de imitar un crudo intermedio que generalmente son el objetivo de la inyección de surfactantes en procesos de recobro mejorado de petróleo. Los datos experimentales de las nanopartículas CTAB_2.49 y F127_3.47 fueron ajustados al modelo de decaimiento mono exponencial (líneas punteadas). Como se observa en la parte inferior de la gráfica el efecto del surfactante solo en la tensión es espontáneo al menos en la escala de tiempo estudiada reduciendo la tensión interfacial hasta 0.47 mN/m. Por su parte las nanopartículas que no han sido cargadas con el surfactante no parecen tener un efecto positivo sobre la tensión interfacial tal y como se observa en las curvas de NP, CTAB_2.49 y F127_3.47. Para las especies cargadas con el tensoactivo (CTAB_2.49+S y F127_3.47+S) es claro una disminución prolongada de la tensión en el tiempo alcanzando valores de 1.88 y 4.98 mN/m respectivamente. En el caso de las nanopartículas no porosas cargadas con el surfactante se observa un leve aumento en los valores de tensión interfacial. Es de señalarse que los valores iniciales de tensión interfacial entre las nanopartículas cargadas y no cargadas difieren marcadamente. Este fenómeno puede atribuirse a que la adsorción del surfactante sobre la superficie del material le otorga cierto carácter hidrofóbico favoreciendo no solo su posicionamiento en la interfase agua/aceite, sino que también contribuyendo a la disminución en la tensión interfacial. Los tiempos de “adsorción” de las moléculas en la interfaz fueron estimados a través del modelo mono exponencial con valores de 272.64 y 151.00 min para las

nanopartículas de CTAB_2.49 y F127_3.47 respectivamente. Estos resultados son coherentes con el comportamiento de la tensión en el tiempo para ambas nanopartículas. En la **Figura 3-15** se presenta la tensión interfacial dinámica en función de la raíz cuadrada del tiempo y su inverso. No se encontraron relaciones lineales para las especies evaluadas indicando que el comportamiento de la tensión no corresponde a los modelos propuestos en literatura para especies puras de surfactantes en sistemas agua/aceite [56, 57]. La principal diferencia es que el surfactante no se encuentra libre y el proceso difusional está limitado por los procesos de sorción. Adicionalmente, una fracción de las nanopartículas también se ubicaría en la interfaz. Estos dos mecanismos intervienen en la llamada transferencia cinética que suele despreciarse para esta clase de sistemas. En consecuencia el modelo general de cuatro etapas propuesto por Hua & Rosen [58] parece explicar de manera más asertiva los fenómenos involucrados. La primera etapa puede deberse las condiciones de la prueba donde la muestra debe alcanzar la temperatura de equilibrio. Una segunda etapa puede atribuirse al control difusional. Sin embargo, los valores de las pendientes son bajos indicando que hay otro mecanismo presente limitando la adsorción de las moléculas en la interfaz. La tercera etapa puede explicarse por el posicionamiento de los materiales sólidos en la interfaz. Finalmente, la cuarta etapa llamada etapa de equilibrio se alcanza cuando la interfaz se vuelve estable y no hay migración de más especies.

Figura 3-14. Tensión interfacial dinámica de las diferentes especies involucradas en un sistema agua/diésel a 70°C

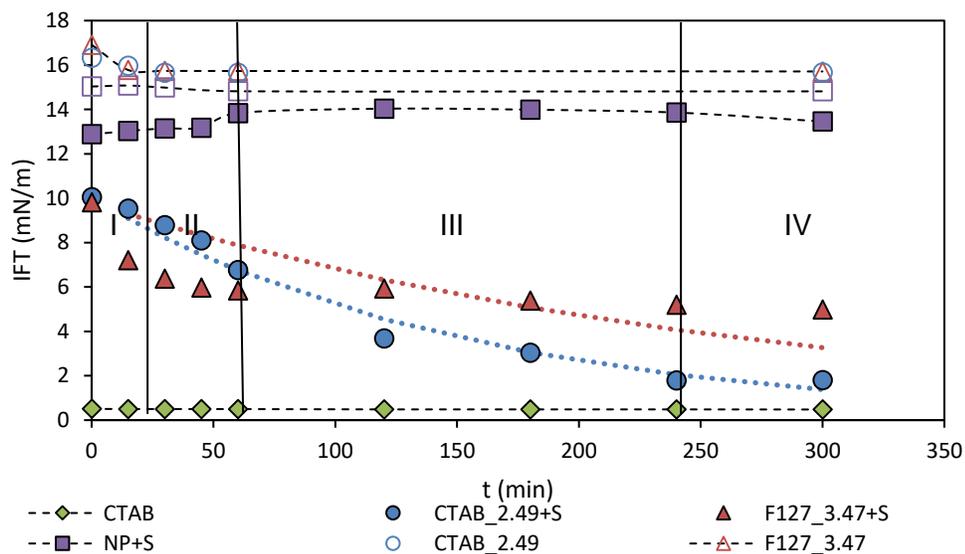
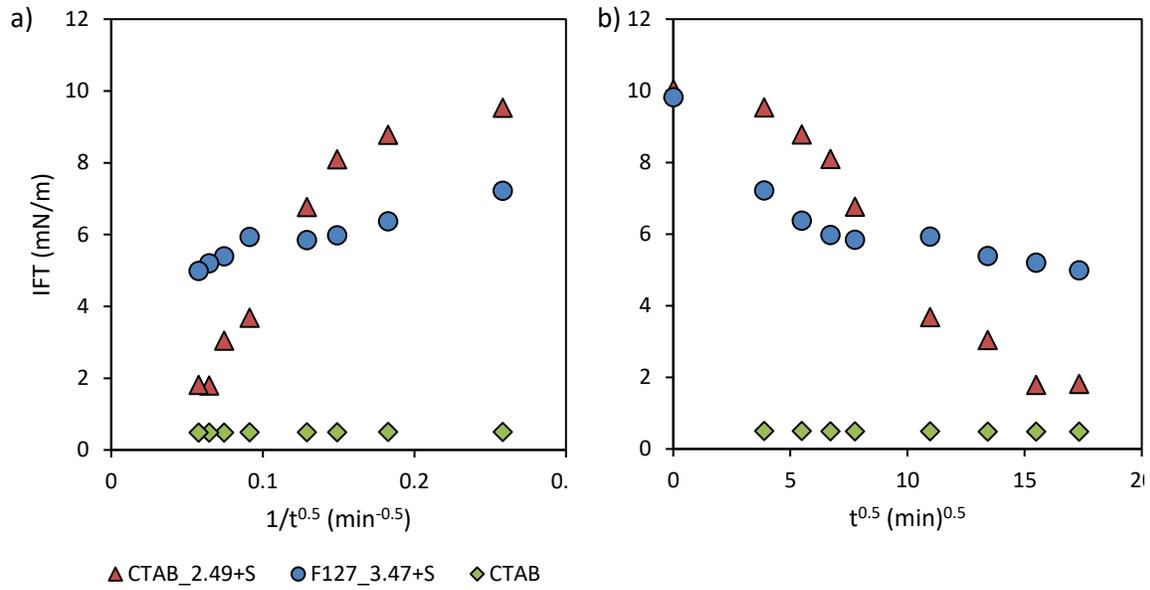


Figura 3-15. Tensión interfacial dinámica versus a) $1/\sqrt{t}$ y b) \sqrt{t} 

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Las nanopartículas mesoporosas de sílice fueron sintetizadas a través del método modificado de Stober mostrando una gran capacidad adsorptiva y una capacidad de liberación de surfactantes al medio en función del tiempo. El uso de copolímero como F127 son un excelente controlador del tamaño ya que interfiere en las etapas tempranas de condensación evitando la interacción de los silicatos. Adicionalmente, se requieren bajas concentraciones y resulta más efectivo que procesos de disolución. La formación de una microemulsión estable que depende entre otros factores de la velocidad de agitación y la relación agua/alcohol sumado al uso de surfactantes catiónicos puede diseñarse de tal forma que se construya una red ordenada de poros que facilitan el proceso de desorción en comparación con nanopartículas no porosas o microporosas. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirman la formación de una red ordenada de poros. Por su parte, las mediciones de área superficial BET con valores superiores a los 1200g/m^2 y un tamaño de poro de 2.3 nm revelan su potencial aplicación en la adsorción de otro tipo de adsorbatos. Los resultados de tensión interfacial dinámica mostraron una liberación sostenida del surfactante en el tiempo que se estabiliza alrededor de los 300 minutos. Adicionalmente, las nanopartículas mostraron un efecto sinérgico reduciendo la tensión interfacial en comparación con las nanopartículas sin carga de surfactante.

4.2 Recomendaciones

A continuación, se recomiendan procesos de síntesis para mejorar las propiedades de nanopartículas de síntesis mesoporosas, así como sus costos ambientales y de fabricación

- Evaluar el comportamiento de la tensión interfacial de las nanopartículas cargadas variando la concentración del adsorbente

- Evaluar el efecto de otro tipo de surfactantes como surfactantes aniónicos
- Diseño de un modelo para la elaboración de nanopartículas a medida partiendo de los parámetros deseables como tamaño de poro.

5. Publicaciones y eventos

5.1 Publicaciones científicas

- Artículo aceptado: “*Influence of size and surface acidity of silica nanoparticles on inhibition of the formation damage by bentonite-free water-bases drilling fluids. Part I: preliminary tests.*” Advances in natural sciences: Nanoscience and Nanotechnology. Autores: Vargas, J.; Roldán, L.J.; Valencia, L.; Lopera, S.; Zabala, R. D.; Durán, W.; Franco, C. A.; Alvarado, V.; Cortés, F. B.

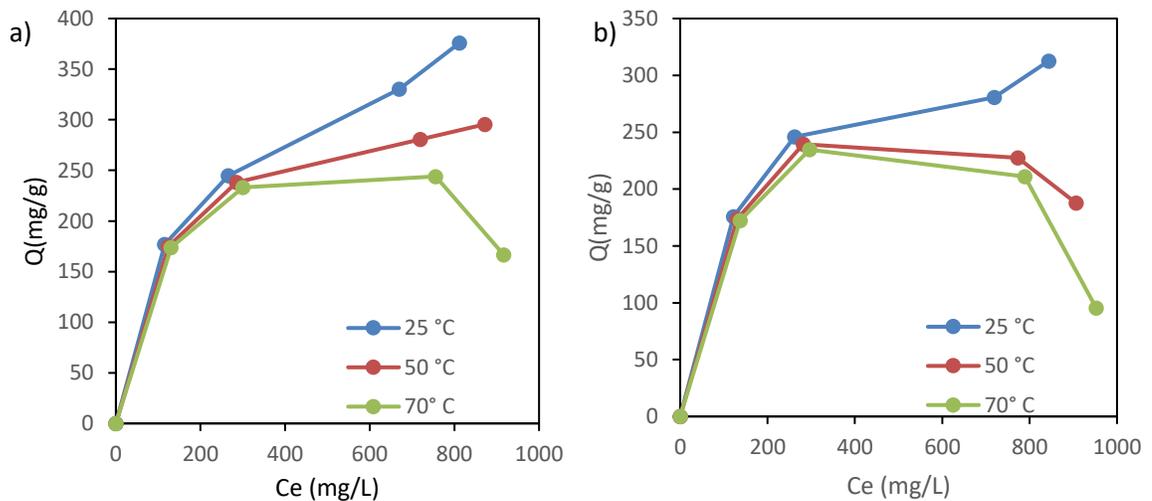
5.2 Presentaciones orales

- Presentación Nacional – SPE Technical Conference 2018 (SPETC 2018), Medellín–Colombia “Uso de nanocápsulas para la liberación controlada de surfactantes” Agosto 2018.

A. Anexo: Efecto de la temperatura en las propiedades de sorción de los nanomateriales sintetizados

La **Figura 5-1** muestra las isothermas de adsorción de los materiales evaluados a diferentes temperaturas. La capacidad adsorptiva disminuye con la temperatura tal y como se verifica en las propiedades termodinámicas calculadas. Por su parte, en la **Tabla 5-1** se resumen los parámetros del modelo sólido-líquido para los materiales evaluados a diferentes temperaturas.

Figura 5-1. Efecto de la temperatura en las propiedades de sorción de los nanomateriales evaluados: a) CTAB_2.49, b) F127_3.47 y c) NP



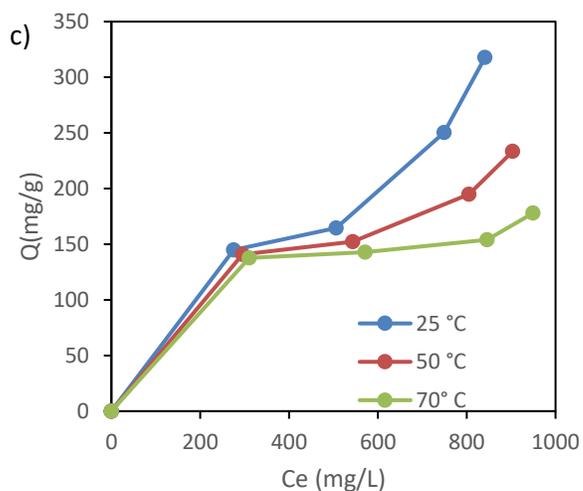


Tabla 5-1. Parámetros del modelo sólido-líquido (SLE) a diferentes temperaturas.

Nanomaterial	Parámetro	Temperatura (°C)		
		25	50	70
CTAB_2.49	$H(mg/g)$	0.5430	0.2462	0.17
	$K(g/g)$	3.4E-05	3.6E-04	2.16E-05
	$N_{ads,m}(mg/g)$	756.99	425.71	384.15
	RSM (%)	1.54	0.29	3.36
F127_3.47	$H(mg/g)$	0.3288	0.2114	0.16
	$K(g/g)$	3.04E-05	9.57E-06	2.0E-05
	$N_{ads,m}(mg/g)$	534.36	408.33	363.77
	RSM (%)	3.14	4.33	7.32
NP	$H(mg/g)$	3.2976	3.66	1.52
	$K(g/g)$	0.003	0.010	2.3E-03
	$N_{ads,m}(mg/g)$	504.29	239.39	259.68
	RSM (%)	2.73	2.38	4.7

Bibliografía

1. Sheng, J.J., *Status of surfactant EOR technology*. Petroleum, 2015. **1**(2): p. 97-105.
2. Bera, A., et al., *Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies*. Applied Surface Science, 2013. **284**: p. 87-99.
3. Azam, M.R., et al., *Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2013. **3**(3): p. 195-201.
4. Liu, X., C.A. Pohl, and J. Weiss, *New polar-embedded stationary phase for surfactant analysis*. Journal of Chromatography A, 2006. **1118**(1): p. 29-34.
5. Mushtaq, M., et al., *Effect of pH on the static adsorption of foaming surfactants on Malaysian sandstone*. Arabian Journal of Geosciences, 2015. **8**(10): p. 8539-8548.
6. Shamsijazeyi, H., G. Hirasaki, and R. Verduzco. *Sacrificial agent for reducing adsorption of anionic surfactants*. in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. 2013. Society of Petroleum Engineers.
7. Amin, B.M. and P. Peyman, *Improvement of surfactant flooding performance by application of nanoparticles in sandstone reservoirs*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2015. **58**(2): p. 97-102.
8. Mohajeri, M., M. Hemmati, and A.S. Shekarabi, *An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel*. Journal of petroleum Science and engineering, 2015. **126**: p. 162-173.
9. Zargartalebi, M., N. Barati, and R. Kharrat, *Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014. **119**: p. 36-43.
10. Wu, Y., et al., *Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **153**: p. 283-287.

-
11. Nourafkan, E., Z. Hu, and D. Wen, *Nanoparticle-enabled delivery of surfactants in porous media*. Journal of colloid and interface science, 2018. **519**: p. 44-57.
 12. Yang, W., et al., *Foams stabilized by in situ-modified nanoparticles and anionic surfactants for enhanced oil recovery*. Energy & Fuels, 2017. **31**(5): p. 4721-4730.
 13. Betancur, S., et al., *Development of Composite Materials Based on the Interaction between Nanoparticles and Surfactants for Application in Chemical Enhanced Oil Recovery*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(37): p. 12367-12377.
 14. Cortés, F., et al., *Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications*. Molecules (Basel, Switzerland), 2018. **23**(7).
 15. Wu, S.-H., C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, *Synthesis of mesoporous silica nanoparticles*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(9): p. 3862-3875.
 16. He, Q., et al., *An anticancer drug delivery system based on surfactant-templated mesoporous silica nanoparticles*. Biomaterials, 2010. **31**(12): p. 3335-3346.
 17. Grün, M., I. Lauer, and K.K. Unger, *The synthesis of micrometer-and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. Advanced Materials, 1997. **9**(3): p. 254-257.
 18. Qu, F., et al., *Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1-3): p. 1-9.
 19. Horcajada, P., et al., *Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **68**(1-3): p. 105-109.
 20. Vallet-Regí, M., F. Balas, and D. Arcos, *Mesoporous materials for drug delivery*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(40): p. 7548-7558.
 21. Wang, G., et al., *Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(7): p. 1649-1660.
 22. Budhathoki, M., et al., *Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **498**: p. 66-73.
 23. Barati-Harooni, A., et al., *Experimental and modeling studies on adsorption of a nonionic surfactant on sandstone minerals in enhanced oil recovery process with surfactant flooding*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **220**: p. 1022-1032.
 24. Han, M., et al. *Development of chemical EOR formulations for a high temperature and high salinity carbonate reservoir*. in *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*. 2013.

25. Biswas, S. and D. Chattoraj, *Kinetics of adsorption of cationic surfactants at silica-water interface*. Journal of colloid and interface science, 1998. **205**(1): p. 12-20.
26. Somasundaran, P. and L. Huang, *Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2000. **88**(1-2): p. 179-208.
27. Solairaj, S., et al. *Measurement and analysis of surfactant retention*. in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. 2012. Society of Petroleum Engineers.
28. Atkin, R., et al., *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface*. Advances in colloid and interface science, 2003. **103**(3): p. 219-304.
29. Farn, R.J., *Chemistry and technology of surfactants*. 2008: John Wiley & Sons.
30. Lv, W., et al., *Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011. **77**(2): p. 209-218.
31. Liu, Q., et al., *Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004. **43**(1-2): p. 75-86.
32. Somasundaran, P. and G. Agar, *The zero point of charge of calcite*. Journal of Colloid and Interface Science, 1967. **24**(4): p. 433-440.
33. Delet, A., E. Reyes, and O. Suárez, *CALCIUM CARBONATE PRECIPITATION: A REVIEW OF THE CARBONATE CRYSTALLIZATION PROCESS AND APPLICATIONS IN BIOINSPIRED COMPOSITES*. Reviews on Advanced Materials Science, 2016. **44**(1).
34. Levitt, D.B., G.A. Pope, and S. Jouenne, *Chemical degradation of polyacrylamide polymers under alkaline conditions*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2011. **14**(03): p. 281-286.
35. Wu, Y.a., et al., *Branched alkyl alcohol propoxylated sulfate surfactants for improved oil recovery*. Tenside Surfactants Detergents, 2010. **47**(3): p. 152-161.
36. Al-Hashim, H., et al., *Adsorption and precipitation behaviour of petroleum sulfonates from Saudi Arabian limestone*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1988. **1**(4): p. 335-344.
37. Yang, H.T., et al. *Low-cost, high-performance chemicals for enhanced oil recovery*. in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
38. Talley, L.D., *Hydrolytic stability of alkylethoxy sulfates*. SPE Reservoir Engineering, 1988. **3**(01): p. 235-242.
39. Franco, C.A., R. Zabala, and F.B. Cortés, *Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **157**: p. 39-55.

-
40. Cortés, F., et al., *Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications*. *Molecules*, 2018. **23**(7): p. 1523.
 41. Cai, Q., et al., *Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium*. *Chemistry of materials*, 2001. **13**(2): p. 258-263.
 42. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. *Journal of the American Chemical Society*, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
 43. Suteewong, T., et al., *Highly aminated mesoporous silica nanoparticles with cubic pore structure*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **133**(2): p. 172-175.
 44. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. *Journal of colloid and interface science*, 1968. **26**(1): p. 62-69.
 45. Franco, C., et al., *Water Remediation Based on Oil Adsorption Using Nanosilicates Functionalized with a Petroleum Vacuum Residue*. *Adsorption Science & Technology*, 2014. **32**(2-3): p. 197-208.
 46. Toro-Mendoza, J., G. Urbina-Villalba, and M. García-Sucre, *Efecto de la interacción hidrodinámica en la velocidad de floculación de partículas brownianas*. *Revista mexicana de física*, 2006. **52**: p. 72-75.
 47. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *Journal of the American chemical society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
 48. Giraldo, L.J., et al., *The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017. **159**: p. 841-852.
 49. Montoya, T., et al., *A novel solid–liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the “chemical theory”*. *Energy & Fuels*, 2014. **28**(8): p. 4963-4975.
 50. Shayan, N.N. and B. Mirzayi, *Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles*. *Energy & Fuels*, 2015. **29**(3): p. 1397-1406.
 51. Wilczak, A. and T.M. Keinath, *Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon*. *Water Environment Research*, 1993. **65**(3): p. 238-244.
 52. Singh, L., et al., *Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder*. *Applied Nanoscience*, 2011. **1**(3): p. 117-122.
 53. Storm, S., et al., *Molecular dynamics simulation of SDS and CTAB micellization and prediction of partition equilibria with COSMOmic*. *Langmuir*, 2013. **29**(37): p. 11582-11592.
 54. Pang, X. and F. Tang, *Morphological control of mesoporous materials using inexpensive silica sources*. *Microporous and mesoporous materials*, 2005. **85**(1-2): p. 1-6.

55. Betancur, S.a., et al., *Development of Composite Materials Based on the Interaction between Nanoparticles and Surfactants for Application in Chemical Enhanced Oil Recovery*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(37): p. 12367-12377.
56. Xu, W., *Experimental investigation of dynamic interfacial interactions at reservoir conditions*. 2005.
57. Lashkarbolooki, M., M. Riazi, and S. Ayatollahi, *Investigation of effects of salinity, temperature, pressure, and crude oil type on the dynamic interfacial tensions*. Chemical Engineering Research and Design, 2016. **115**: p. 53-65.
58. Hua, X.Y. and M.J. Rosen, *Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions: I. Basic parameters*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **124**(2): p. 652-659.