



# **Efecto de la inclusión de nanopartículas en un fluido de completamiento y su impacto en la alteración de la humectabilidad y la reducción de la tensión interfacial**

**Diego Mauricio Pinchao Mejía**

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

2019



# **Efecto de la inclusión de nanopartículas en un fluido de completamiento y su impacto en la alteración de la humectabilidad y la reducción de la tensión interfacial**

**Diego Mauricio Pinchao Mejía**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

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

Codirector (a):

Ph.D., Camilo Andrés Franco Ariza

Línea de Investigación:

Daño de Formación

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en Fenómenos de Superficie "Michael Polanyi"

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2019



*(Dedicatoria)*

*A Dios por permitirme vivir y luchar cada día. A mis padres: Hector Pinchao y Martha Mejía, y hermanita: María Paula Pinchao, a quienes amo y agradezco profundamente por su incondicional apoyo y comprensión, porque son y serán siempre, mi razón para seguir adelante. A ti, por tu incondicional apoyo y compañía, Stefanía Pineda. A mi director Farid B. Cortés y codirector Camilo A. Franco, por confiar en mí, y darme la oportunidad de crecer personal y profesionalmente. Al grupo de investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi”, por todo su apoyo y colaboración, porque más que un grupo de trabajo, encontré amigos.*



## **Agradecimientos**

Agradezco a mi director Dr. Farid B. Cortés y a mi codirector Dr. Camilo A. Franco, por su apoyo, confianza y guía, a lo largo de la Maestría. Al profesor Abel de Jesús Naranjo, por valiosa colaboración y respaldo durante mis estudios.

Al grupo de investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi”, principalmente a Juan David Pérez y Daniel López, al Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos y a Petroraza S.A. por el soporte académico y físico, brindado en la realización de pruebas experimentales para alcanzar los objetivos del presente trabajo.

Agradezco inmensamente a la red SINERGIAS de Exploración y Producción de Ecopetrol y sus filiales, por el soporte logístico y financiero brindado en el proyecto a través del convenio 3007126 de 2017.

Al departamento de Procesos y Energía, de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, en especial a la Facultad de Minas por brindarme el recurso humano y físico para el desarrollo de la Maestría, así como el soporte financiero a través de la Beca de Facultad, facilitando mi estancia como estudiante de la Maestría en Ingeniería de Petróleos.

## Resumen

La adición de mezclas surfactante-solvente mutual en fluidos de completamiento ha sido aplicada en pozos con el fin de reducir la tensión interfacial entre agua-aceite, y alterar la humectabilidad del medio poroso, propiciando una mejora en la movilidad del aceite. Sin embargo, ésta mezcla no resulta lo suficientemente eficiente en reservorios de crudo pesado, debido a altas tensiones interfaciales y su medio poroso fuertemente humectable al aceite, generados por el alto contenido de asfáltenos. Adicionalmente, cuando los fluidos de completamiento permanecen en el pozo por largos periodos de tiempo, la mezcla tiende a adsorberse en el medio poroso, reduciendo progresivamente su concentración, según el radio de penetración y tiempo de remojo. En busca de potenciar el fluido de completamiento y su impacto en la movilidad del crudo, éste trabajo evalúa la inclusión de nanopartículas con una química superficial específicamente diseñada y el efecto sinérgico que puede generarse con la mezcla surfactante-solvente mutual. Pruebas estáticas de isotermas de adsorción, imbibición espontánea, ángulo de contacto, medición de tensión interfacial, y posterior determinación del número capilar, indican que la inclusión de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sin modificación superficial a una concentración de 300 ppm en fluido acuoso con mezcla surfactante-solvente mutual, permite la reducción de la tensión interfacial hasta un 77%, altera la humectabilidad del medio poroso hacia un medio humectable al agua y permite una reducción de la adsorción del surfactante en la roca superior al 75%, mientras que los resultados obtenidos en pruebas dinámicas muestran que permite un aumento de la permeabilidad efectiva al aceite del 37%, y una recuperación de crudo adicional del 3%.

**Palabras clave:** Nanopartículas de Sílice, fluido de completamiento, adsorción, humectabilidad, tensión interfacial.



## Abstract

The addition of surfactant-mutual solvent mixtures in completion fluids has been applied in wells in order to reduce the interfacial tension between water and oil, and alter the wettability of the porous medium, which implies an improvement in the mobility of oil. However, this mixture is not effective enough in heavy oil reservoirs, due to high interfacial tensions and its porous medium strongly wettable to oil, generated by the high content of asphaltenes. Additionally, when the completion fluid remains in the wells for long periods of time, the mixture tends to adsorb on the porous medium, reducing progressively its concentration, depending of penetration radius and soaking time. In order to enhance the completion fluid and its impact on oil mobility, this work evaluates the inclusion of nanoparticles with a specifically designed surface chemistry and the synergistic effect that can be generated with the surfactant-mutual solvent mixture. Static tests of adsorption isotherms, spontaneous imbibition, contact angles and measurement of interfacial tensions, and subsequent determination of the capillary number, indicate the inclusion of SiO<sub>2</sub> nanoparticles at concentration of 300 ppm allows the reduction of the interfacial tension between water and oil up to 77%, alters the rock surface with initial oil wettability to a surface with water wettability and allows the reduction of the adsorption of the surfactant on the porous medium higher than 75%, while the results obtained in dynamic tests show that the nanofluid allows an increase of the effective permeability to the oil 37%, and an additional 3% oil recovery.

**Keywords:** Silica Nanoparticles, completion fluid, adsorption, wettability, interfacial tension, oil recovery.

# Contenido

Resumen.....	VIII
Lista de figuras .....	XII
Lista de tablas .....	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas .....	XV
Introducción .....	1
<b>1. Fundamentos teóricos.....</b>	<b>5</b>
1.1 Fluido de completamiento .....	5
1.1.1 Surfactante.....	6
1.2 Nanopartículas.....	8
1.3 Adsorción.....	8
1.4 Humectabilidad .....	12
1.4.1 Medición de ángulo de contacto .....	13
1.4.2 Imbibición espontánea.....	14
1.5 Tensión interfacial.....	14
1.5.1 Método de la placa de Wilhelmy (1863).....	15
1.6 Número Capilar (Nc) .....	15
<b>2. Materiales y métodos.....</b>	<b>17</b>
2.1 Materiales .....	17
2.1.1 Caracterización de fluidos de yacimiento y de trabajo .....	17
2.1.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas .....	18
2.1.3 Pruebas estáticas de adsorción, humectabilidad y tensión interfacial.....	18
2.1.4 Pruebas de caracterización del nanofluido .....	19
2.1.5 Pruebas dinámicas .....	19
2.2 Métodos.....	22
2.2.1 Caracterización de fluidos de trabajo.....	22
2.2.2 Caracterización de fluidos de yacimiento.....	24
2.2.3 Síntesis de nanopartículas y caracterización de nanopartículas .....	26
2.2.4 Pruebas de adsorción del surfactante .....	30
2.2.5 Selección de nanopartículas.....	32
2.2.5.1. Pruebas de humectabilidad .....	32
2.2.5.2. Pruebas de tensión interfacial .....	34

---

2.2.5.3. Número capilar .....	34
2.2.6. Caracterización del nanofluido.....	35
2.2.7. Pruebas dinámicas.....	36
<b>3. Resultados y discusión .....</b>	<b>43</b>
3.1. Caracterización de fluidos de trabajo.....	43
3.2. Caracterización de fluidos de yacimiento .....	45
3.3. Síntesis y Caracterización de nanopartículas .....	50
3.4. Pruebas de adsorción del surfactante .....	59
3.5. Selección de nanopartícula .....	64
3.5.1. Pruebas de humectabilidad .....	64
3.5.2. Pruebas de Tensión Interfacial. ....	67
3.5.3. Número capilar .....	68
3.6. Selección de dosificación de nanopartículas .....	69
3.6.1. Pruebas de humectabilidad .....	69
3.6.2. Pruebas de Tensión Interfacial. ....	72
3.6.3. Número capilar .....	73
3.7. Caracterización del nanofluido .....	74
3.8. Pruebas dinámicas.....	75
<b>4. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>81</b>
4.1. Conclusiones.....	81
4.2. Recomendaciones.....	82
4.3. Publicaciones .....	83
4.3.1. Póster .....	83
4.3.2. Artículo científico .....	83
<b>Bibliografía .....</b>	<b>85</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Clasificación de las isotermas de adsorción. [36].....	9
<b>Figura 2-1:</b> Montaje experimental para evaluación de pruebas de desplazamiento.....	21
<b>Figura 3-1:</b> Comportamiento reológico del fluido de completamiento a 77°F y 140°F.....	44
<b>Figura 3-2:</b> Concentración micelar crítica (CMC) de sistemas con Surfactante y Solvente Mutual. a) Surfactante, b) Surfactante/Solvente Mutual .....	45
<b>Figura 3-3:</b> Análisis termogravimétrico del crudo.....	47
<b>Figura 3-4:</b> Comportamiento reológico del crudo.....	48
<b>Figura 3-5:</b> Curvas SimDis para el crudo: a) fracción en peso de los compuestos presentes en el crudo en función del número de carbonos y b) fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo a su temperatura de ebullición.....	49
<b>Figura 3-6:</b> Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) para: a) Nanopartículas de sílice comercial con y sin modificación superficial. b) Nanopartículas de sílice sintetizada con y sin modificación superficial. c) Nanopartículas de óxido de zirconio .....	52
<b>Figura 3-7:</b> Análisis DRX a) Sílice comercial (SC) b) Sílice sintetizada (SS) .....	52
<b>Figura 3-8:</b> Distribución de tamaño de nanomaterial y análisis TEM de: a) Nanopartículas de sílice comercial (SC). b) Nanopartículas de sílice sintetizada (SS) c) Nanopartícula de óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ) .....	54
<b>Figura 3-9:</b> Distribución de tamaño de nanomaterial de: a) Nanopartículas de sílice comercial basificada (SCB). b) Nanopartículas de sílice comercial acidificada (SCA) c) Nanopartículas de sílice sintetizada basificada (SSB) c) Nanopartículas de sílice sintetizada acidificada (SCA) .....	55
<b>Figura 3-10:</b> Potencial zeta en función del pH de: a) Nanopartículas de sílice comercial. b) Nanopartículas de sílice sintetizada c) Nanopartículas de Óxido de Zirconio.....	57

<b>Figura 3-11:</b> Análisis termogravimétrico de las nanopartículas de: a) Sílice comercial (SC) b) Sílice sintetizada (SS) Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) .....	59
<b>Figura 3-12:</b> Curva de calibración entre la concentración del surfactante y la intensidad de fluorescencia emitida. ....	60
<b>Figura 3-13:</b> Isotermas de adsorción del surfactante sobre nanopartículas comerciales y sintetizadas. Datos experimentales (Marcadores), Ajuste de datos SLE (Línea continua). ....	61
<b>Figura 3-14:</b> Medición de ángulo de contacto para muestra de roca sin tratar y tratada con fluido de completamiento y fluido de completamiento con nanopartículas a dosificación de 100ppm. ....	65
<b>Figura 3-15:</b> Prueba de imbibición de agua para muestra de roca sin tratar y tratada con fluido de completamiento y fluido de completamiento con nanopartículas a dosificación de 100ppm. ....	66
<b>Figura 3-16:</b> Tensión interfacial entre crudo/fluido de completamiento en ausencia y presencia de nanopartículas a dosificación de 100ppm. ....	68
<b>Figura 3-17:</b> Número capilar para tratamientos con fluido de completamiento en ausencia de nanopartículas y presencia de nanopartículas a dosificación de 100ppm... ..	69
<b>Figura 3-18:</b> Medición de ángulo de contacto para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm .....	70
<b>Figura 3-19:</b> Prueba de imbibición de agua para muestra de roca sin tratar y tratada con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm .....	71
<b>Figura 3-20:</b> Medición de tensión interfacial para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm .....	72
<b>Figura 3-21:</b> Relación de la tensión interfacial en función de la dosificación de las nanopartículas seleccionadas .....	73
<b>Figura 3-22:</b> Número capilar para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50, 100 y 300ppm. ....	74
<b>Figura 3-23:</b> Curva de permeabilidad absoluta ( $K_{abs}$ ) en función de volúmenes porosos inyectados de salmuera sintética. ....	76
<b>Figura 3-24:</b> Curvas de permeabilidad efectiva al crudo para escenario base ( $K_o$ base) y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm. ....	77
<b>Figura 3-25:</b> Curvas de permeabilidad relativa al agua ( $K_{rw}$ ) y crudo ( $K_{ro}$ ) para escenario base y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm. ....	78
<b>Figura 3-26:</b> Curva de productividad de crudo para escenario base y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm .....	79

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 2-1:</b> Formulación del fluido de perforación suministrada por empresa colombiana	19
<b>Tabla 2-2:</b> Resumen Protocolo experimental de prueba de desplazamiento .....	39
<b>Tabla 2-3:</b> Condiciones de operación de la prueba de desplazamiento. ....	41
<b>Tabla 3-1:</b> Caracterización de fluido de completamiento .....	43
<b>Tabla 3-2:</b> Análisis Fisicoquímico de agua de formación del campo colombiano .....	45
<b>Tabla 3-3:</b> Parámetros del Modelo Cross - Crudo.....	48
<b>Tabla 3-4:</b> Diámetro promedio, punto isoeléctrico, área superficial, acidez superficial de las nanopartículas evaluadas .....	57
<b>Tabla 3-5:</b> Ajuste de parámetros del modelo SLE para las isotermas de adsorción del surfactante sobre las nanopartículas evaluadas.....	61
<b>Tabla 3-6:</b> Adsorción del surfactante sobre la superficie de la roca en ausencia y presencia de nanopartículas .....	63
<b>Tabla 3-7:</b> Relación entre el área superficial y la reducción del surfactante, de las nanopartículas de sílice comercial y sintetizada.....	63
<b>Tabla 3-8:</b> Caracterización del nanofluido.....	75
<b>Tabla 3-9:</b> Tabla resumen de propiedades del núcleo .....	75

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$C_o$	Concentración inicial de adsorbato	$\frac{mg}{L}$	Ec. 0.1
$D_a$	Coefficiente de difusión de las nanopartículas	-	Ec. 2.4
$C_E$	Concentración del adsorbato en el equilibrio	$\frac{mg}{L}$	Ec. 0.2
$GE$	Gravedad específica	-	Ec. 2.2
$H$	Constante de Henry	$\frac{mg}{g}$	Ec. 0.3
$N$	Cantidad de adsorbato adsorbida	$\frac{mg}{m^2}$	Ec. 0.4
$N_c$	Número capilar	-	Ec. 1.5
$N_{ads}$	Cantidad adsorbida en equilibrio	$\frac{mg}{m^2}$	Ec. 1.1,0.4
$S_{BET}$	Área superficial de las nanopartículas por el método BET	$\frac{m^2}{g}$	Ec. 0.5
$q$	Cantidad adsorbida	$\frac{mg}{g}$	Ec. 0.6
$T$	Temperatura	K	Ec. 0.7
$V$	Volumen del sistema	L	Ec. 0.8
$V_T$	Volumen total	$cm^3$	Ec. 2.7
$K$	Constante de reacción	$\frac{g}{g}$	Ec. 0.3

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>	<b>Definición</b>
$K_E$	Constante de Boltzmann	$\frac{J}{K}$	Ec. 2.4
$X$	Fración de la sustancia	-	
$\phi$	Porosidad	-	Ec. 2.7
$\mu$	Viscosidad	cP	Ec. 1.5,2.3,2.7
$\gamma$	Tasa de corte	$S^{-1}$	Ec. 2.3
$\alpha_c$	Tiempo de relajación característica	S	Ec. 2.3
$\eta$	Viscosidad	cP	Ec. 2.4
$\theta$	Ángulo de contacto	°	Ec. 1.5
$\rho$	Densidad	$\frac{g}{cm^3}$	Ec. 2.7

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>API</i>	Instituto Americano del Petróleo
<i>ASE</i>	Área superficial de nanopartículas
<i>BET</i>	Brunauer-Emmett-Teller
<i>CMC</i>	Concentración Micelar Crítica
<i>DLS</i>	Dispersión Dinámica de Luz
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>FC</i>	Fluido de Completamiento
<i>FTIR</i>	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
<i>HLB</i>	Balance Hidrofílico-Lipofílico
<i>IUPAC</i>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<i>Kabs</i>	Permeabilidad Absoluta
<i>Ko</i>	Permeabilidad Efectiva al Crudo
<i>Kw</i>	Permeabilidad Efectiva al Agua
<i>Kro</i>	Permeabilidad Relativa al Crudo
<i>Krw</i>	Permeabilidad Relativa al Agua
<i>NanoFC</i>	Nanofluido de Completamiento
<i>Np</i>	Nanopartículas
<i>ppm</i>	Partes por millón
<i>rpm</i>	Revoluciones por minuto
<i>SC</i>	Silice Comercial
<i>SCA</i>	Silice Comercial Ácida
<i>SCB</i>	Silice Comercial Básica
<i>SS</i>	Silice Sintetizada
<i>SSA</i>	Silice Sintetizada Ácida
<i>SSB</i>	Silice Sintetizada I Básica
<i>Sor</i>	Saturación de Aceite Residual
<i>Swi</i>	Saturación de Agua Irreducible



---

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>Swr</i>	Saturación de Agua Residual
<i>Swr</i>	Saturación de Agua Residual
<i>SLE</i>	Equilibrio Sólido Líquido
<i>TEM</i>	Microscopía electrónica de Transmisión
<i>VP</i>	Volumen Poroso
<i>VPI</i>	Volumen Poroso Inyectado



# Introducción

En la actualidad el suministro de hidrocarburos proveniente de yacimientos convencionales ha disminuido debido a su depletamiento, obligando a la industria petrolera a considerar reservorios no convencionales para suplir la demanda energética mundial. Estos yacimientos están constituidos por crudos pesados y extrapesados, los cuales poseen una gravedad API entre  $10^\circ$  -  $22.3^\circ$  y menores de  $10^\circ$ , respectivamente [1]. Su relevancia económica es significativa, pues se estiman reservas entre  $6 \times 10^{12}$  y  $9 \times 10^{12}$  barriles, lo que representa cerca del 70% de las reservas mundiales de petróleo [1].

Sin embargo, la producción de éste tipo de hidrocarburos no resulta sencilla. Los crudos pesados y extrapesados se caracterizan por tener un gran número de compuestos orgánicos de alto peso molecular y polaridad, como lo son los asfáltenos, estructurados principalmente por núcleos aromáticos, unidos a cadenas alifáticas que pueden contener heteroátomos [2]. Su alta polaridad y capacidad de agregación, los hace propensos a depositarse en diversas superficies minerales, principal razón a la que se le atribuye la alteración en la humectabilidad en el medio poroso [3, 4]

Adicional a ésta probable condición inicial, los pozos asociados a yacimientos de hidrocarburos pesados, suelen exhibir una significativa reducción en su productividad debido a efectos adversos de permeabilidades relativas en cercanías del pozo, relacionados con la retención de fluidos acuosos que invaden la formación.[5] Fluidos de perforación y de completamiento base agua, fluidos de matado de pozo o fluidos de estimulación, son algunos de los fluidos asociados a la retención. La saturación de la fase acuosa es controlada en principio por factores como geología del reservorio, temperatura, humectabilidad del medio y distribución de poro. Por lo que, la invasión de un fluido de base acuosa puede aumentar considerablemente la saturación de agua en el medio, generando cambios en los frentes de permeabilidad relativa y una subsecuente disminución en la movilidad del crudo. [6, 7]

La recuperación parcial de la permeabilidad después de un cambio en la saturación de agua es muy lenta. La adición de mezclas surfactante/solvente mutual en fluidos de completamiento de base acuosa, ha sido aplicada en pozos que presentan éste tipo de inconvenientes. Cuando el fluido de completamiento entra en contacto con el aceite, el surfactante se acumula en la interfase entre el fluido acuoso y el aceite, con el fin de reducir la tensión interfacial; por otra parte, el solvente adicionado facilita la reducción de la saturación de agua en las cercanías al pozo, mantiene las concentraciones necesarias de surfactantes e inhibidores en solución y potencia la función del surfactante, actuando como co-surfactante en el proceso de disminución de tensión interfacial. Otra de las bondades de la mezcla surfactante-solvente, es la remoción de depósitos de hidrocarburos del medio poroso, generando una alteración positiva en la humectabilidad, lo que sumado a lo anterior, se traduce en una mejora en la productividad [8, 9].

Sin embargo, aunque resultados demuestran aumento en movilidad del crudo, no se alcanzan resultados deseados. Adicionalmente, cuando el fluido de completamiento es retenido en el pozo por diferentes motivos, ésta mezcla no resulta lo suficientemente efectiva. El surfactante presente tiende a adsorberse sobre la roca, lo que reduce progresivamente su concentración en el fluido de completamiento, en función de su radio de penetración y tiempo de remojo, disminuyendo su eficiencia [10]

Es en éste escenario donde aparece la nanotecnología, la cual ha surgido como una respuesta complementaria a diferentes problemas de la industria concernientes a la mejora de la movilidad del crudo. La alta estabilidad térmica y química presentada por las nanopartículas, sumada a su escala nanométrica facilita su transporte efectivo en la formación, mitigando diferentes daños a la formación relacionados a operaciones de perforación, completamiento, entre otros [11-19]. Nanopartículas de diferentes naturalezas químicas han sido evaluadas en diferentes aplicaciones en busca de generar alteración en la humectabilidad, reducción de tensión interfacial y reducción de la adsorción del surfactante en el medio poroso.

Nanopartículas LHP (lipophobic and hydrophilic polysilicon) de diferentes tamaños en un rango entre 10 a 500 nm fueron usados en procesos de recobro con inyección de agua (EOR), encontrándose cambios significativos en la humectabilidad del medio [20]. Por otra

parte, el uso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  (11 nm) a una concentración de 500 ppm, con el fin de inhibir la precipitación/depositación de asfáltenos, permitió encontrar el mismo efecto en la humectabilidad[21]. Recientemente, un estudio del uso de nanopartículas comerciales de  $\text{SiO}_2$  (Sigma-Aldrich – S19) con un tratamiento básico en un fluido de fractura de base polimérica a concentración de 100 ppm, usadas en busca del aumento viscosidad del fluido, reduciendo cantidad de metanol, también destacó bondades en la alteración de la humectabilidad, además de lograr disminuir la permeabilidad relativa del agua en un 82%, con poco o ningún efecto sobre la permeabilidad al aceite. [22]

Karimí et. al llevaron a cabo el estudio del cambio de humectabilidad con la inclusión de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  para diferentes sistemas (heptano/agua, heptano/nanofluido heptano/solución base o surfactantes) en rocas carbonatadas, a partir de la medición del ángulo de contacto, destacándose una reducción del 78% con el uso de un nanofluido (Tween 80, Span 85, glicerina, LA2, nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ ) con respecto a un sistema dañado [23]. De igual forma, Moghaddam et. al realizaron un estudio del comportamiento de humectabilidad en carbonatos para diferentes tratamientos con el fin de mejorar la tasa de recobro de crudo, lo que permitió hallar una reducción adicional en el ángulo de contacto de 14% para un nanofluido de  $\text{ZrO}_2$  a una concentración 500ppm[24].

Esmailzadeh et al. investigaron la reducción en la tensión interfacial en sistemas agua/n-heptano en presencia de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  con un surfactante aniónico(SDS) y otro catiónico (CTAB), mejorando las condiciones de reducción para mayores concentraciones. Una dosificación de 500 ppm en presencia de CTAB, logró reducir hasta un 27% en comparación al sistema en ausencia de nanopartículas [25]. Rezvani et al. estudiaron como se afecta la tensión interfacial en procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR) con nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ , evidenciando una reducción de hasta un 30%, usando agua como fluido de acarreo en una proporción de 0.001% [26]. Asimismo, la inclusión de éste tipo de nanopartículas, en presencia de surfactantes tales como dodecilsulfato de sodio, (SDS), bromuro de dodecil trimetilamonio (C12 TAB) y Lauril (surfactante no iónico) en sistemas aceite-agua, mostraron una reducción de la tensión interfacial cercana al 50% [27].

Finalmente, diferentes estudios han evidenciado que la inclusión de nanopartículas pueden reducir la adsorción del surfactante en el medio. Le et al., encontraron que el uso de

nanopartículas de sílice sintetizada (Método sol-gel) a 1000 ppm en presencia de surfactante SS16-47A, permitió una reducción considerable en la tensión interfacial, al mismo tiempo que redujo su adsorción en la roca [28]. Del mismo modo, Zargartalebi et al., demostraron que el uso de nanopartículas comerciales de  $\text{SiO}_2$  disminuyó la adsorción en la roca de un surfactante de carácter catiónico en un 66% [10]. Un último estudio reportado, corrobora lo anteriormente planteado; la inclusión de nanopartículas comerciales de  $\text{SiO}_2$ , redujo un 14% de adsorción del surfactante en la roca con una concentración de 1000 ppm [29].

No obstante, como se relaciona anteriormente, no existen reportes en literatura especializada de trabajos que den cuenta del mejoramiento de fluidos de completamiento preparados con mezclas surfactante - solvente mutual, mediante el uso de nanotecnología, lo que constituyó una oportunidad inmejorable de estudiar el posible efecto sinérgico generado entre el sistema surfactante - solvente mutual - nanopartícula en el fluido completamiento. El presente trabajo ostenta los efectos de la inclusión de diferentes nanomateriales con una química superficial específicamente diseñada, en términos de reducción de la adsorción de la mezcla surfactante-solvente mutual en la roca, reducción de la tensión interfacial y alteración de la humectabilidad del medio poroso, propiciando un efecto de estimulación en cercanías a la cara de pozo.

# 1. Fundamentos teóricos

A continuación, se exponen los fundamentos teóricos referentes a fluidos de completamiento, su comportamiento en el pozo, inclusión de las nanopartículas en éstos y su impacto generado en la alteración de la humectabilidad y la movilidad del crudo.

## 1.1 Fluido de completamiento

Fluido usado principalmente en la fase de completamiento de un pozo antes del proceso de producción o en operaciones de intervención de pozo, compuesto comúnmente por surfactantes, solvente mutual, inhibidores de arcilla, bactericidas y sales inorgánicas, en una base acuosa (salmuera), con el fin de controlar el pozo sin dañar la formación productiva y/o los equipos de fondo usados para el completamiento.[30]

Al entrar en contacto directo con la formación productora, se presenta un alto riesgo de generar daño de formación, por lo que su composición debe estar libre de sólidos y sus aditivos ser compatibles con los fluidos del yacimiento. El daño de formación se define como todo proceso que produce una reducción en la permeabilidad original de un pozo. Los mecanismos de daño que se presentan con frecuencia durante el completamiento de un pozo incluyen taponamiento por sólidos, precipitación de sólidos, hidratación y/o migración de arcillas, bloqueo por emulsión, cambios de humectabilidad y bloqueo de agua.

El daño de formación genera cambios en la saturación de agua y afecta las permeabilidades relativas de la zona cercana al pozo, desencadenando una reducción en el flujo de aceite. La recuperación parcial de la permeabilidad relativa después de un daño por cambio en la saturación de agua es muy lenta, por lo que se recurre a diseñar fluidos de completamiento con aditivos como surfactantes y alcoholes, que traten de mitigarlos. La permeabilidad, la geometría de los poros y la composición son variables que influyen

en el tipo y magnitud del daño provocado por el fluido de completamiento; por tal razón el fluido de completamiento debe ser diseñado específicamente para cada formación. [31]

### 1.1.1 Surfactante

Los surfactantes son compuestos con afinidad polar y no polar a la vez. Significa que las moléculas tienen por la parte polar elementos como O, S, N o P mientras que por su parte no polar tienen cadenas de hidrocarburos [32]. Las moléculas de surfactante tienen por una parte afinidad hacia medio polar y por otra parte afinidad hacia un medio no polar.[33]

Las moléculas de los surfactantes muestran actividad superficial o interfacial, afectando la tensión superficial o interfacial del medio en el que estén disueltos. La configuración de las moléculas de los surfactantes hace que el comportamiento de éstos compuestos en soluciones acuosas sea muy especial pues la parte polar de un surfactante tiene la característica de ser hidrofílica mientras que su parte no polar es hidrofóbica, lo que facilita que se ubiquen en la interfase agua-crudo. Los surfactantes pueden clasificarse según su disociación en el agua principalmente en catiónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos.

- Los *surfactantes catiónicos* se disocian en el agua en un catión orgánico anfífilo y un anión. Generalmente están constituidos por grupos químicos de compuestos de amina y poseen una carga positiva en medio acuoso. Son usados en la industria como no emulsificantes, bactericidas e inhibidores de corrosión.
- Los *surfactantes aniónicos* se disocian en agua en un anión anfífilo y un catión. Se encuentran compuestos por grupos químicos de fosfatos, sulfatos, fosfonatos y sulfonatos, además de poseer una carga negativa en medio acuoso. Se usan generalmente como no emulsificantes y en la remoción de compuestos orgánicos.
- Los *surfactantes anfóteros* pueden tener carga negativa, positiva o no tener carga de acuerdo en función del pH. Resultan a partir de la combinación de dos grupos en una misma molécula, uno con tendencia catiónica y otro de aniónica. Constituidos generalmente por grupos químicos compuestos de sulfonato amina y fosfato amina. Empleados principalmente como inhibidores de corrosión.



- Finalmente, los *surfactantes de carácter no-iónico*, tipo de surfactante usado en la elaboración del fluido de completamiento empleado en el desarrollo de la presente investigación, no se ionizan en solución acuosa debido a que contienen cadenas de polímeros de óxidos de etileno o propileno fijadas a grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida, por lo que no presentan carga. Sus compuestos hidrófobos son generalmente radicales alquilo o alquil benceno unidos a ácidos grasos. Tienen excelentes propiedades de detergencia y formación de espumas, usados también en inhibidores de corrosión y como desemulsionantes para emulsiones W/O. El uso particular de éste surfactante en el fluido de completamiento permite reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, alterar la humectabilidad del medio poroso, remueve los depósitos de hidrocarburos y estimula el pozo dispersando bloqueos con lodos.

Las moléculas de los surfactantes, tienen una propiedad importante conocida como asociación. La asociación se presenta cuando la concentración de moléculas del surfactante (monómeros) dan paso a la formación de agregados de tipo coloidal conocidos como micelas. Éstas, ponen en el medio acuoso su parte polar de las moléculas y la parte apolar se ubica en la otra fase. Es decir, a partir de cierta concentración del surfactante, las interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación. La formación de las micelas se debe principalmente a tres tipos de fuerzas: i) repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio acuoso, ii) repulsión por carga de las cabezas polares (en el caso de surfactantes no iónicos, repulsiones estéricas), e iii) atracciones de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas.

La micelización se da en una concentración específica la cual es llamada concentración micelar crítica o CMC. Las micelas son responsables de la propiedad solubilizante de los surfactantes. Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante. Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos

casos extremos, se pueden incluso obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, lo que indica que existen interacciones muy fuertes. [34]

## 1.2 Nanopartículas

En la última década se ha visto un crecimiento en la fabricación de nanomateriales, específicamente de nanopartículas (NPs). Las nanopartículas son todas aquellas partículas sólidas con una geometría definida que tiene una dimensión en el rango de 1 nm a 100 nm, gracias a esto, éstas partículas permiten un fácil transporte en medios porosos, además de permitir ser modificadas en cuanto a sus propiedades físicas y químicas como área superficial, volumen, conductividad, reactividad, magnetismo, etc., haciendo de ellas, una alternativa muy prometedora para la optimización de procesos en la industria del petróleo. [19, 35]

## 1.3 Adsorción

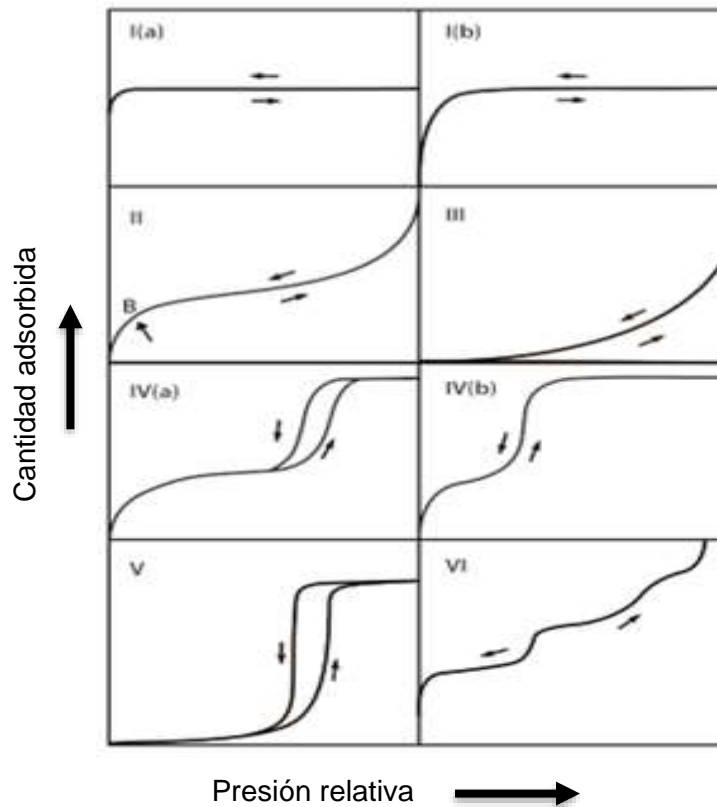
El fenómeno de adsorción se presenta cuando las moléculas, iones o átomos de un fluido (adsorbato) son retenidos sobre una superficie sólida (adsorbente) [36]. Langmuir [37], desarrolló una teoría en la que consideró que la superficie del adsorbente posee un determinado número de lugares de adsorción capaz de adsorber una sola molécula del adsorbato. Sin embargo, las moléculas no se limitan a un lugar determinado, y pueden adsorberse en cualquier lugar de la superficie según la interacción dipolo-dipolo. [38]

El comportamiento adsorptivo entre un adsorbente y un adsorbato, o equilibrio adsorptivo se representa mediante isoterma de adsorción[36], en el que se relaciona, la cantidad adsorbida y la concentración en equilibrio, a una temperatura constante. A continuación es presentada la expresión que describe lo anterior [39]:

$$N_{ads} = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (1.1)$$

Donde,  $N_{ads}$ , es la cantidad adsorbida en equilibrio,  $C_i$ : Concentración Inicial del adsorbente (mg/L);  $C_e$ : Concentración en Equilibrio (mg/L);  $V$ : Volumen del sistema (L) ;  $W$ : Masa de adsorbente (g)

Brunauer et al. [40] propusieron una clasificación de las isothermas de adsorción de acuerdo a la distribución de poros del material e interacción adsorbato-adsorbente. Ésta clasificación, al día de hoy es la sugerida por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aunque con algunas modificaciones. La clasificación se relaciona a continuación:



**Figura 1-1:** Clasificación de las isothermas de adsorción. [36]

Las isothermas reversibles de *tipo I* se dan por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, en este tipo de isothermas se observa que la cantidad

adsorbida se aproxima a un valor límite, dicha adsorción limitante se rige por el volumen de microporos accesibles y no por la superficie interna. La diferencia entre las isothermas tipo I(a) y tipo I(b) está regida principalmente por el tamaño de los poros, siendo para las tipo I(a) microporos estrechos de ancho  $<1\text{nm}$  y para las tipos I(b) materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ( $\sim 2,5\text{ nm}$ ) [36].

La forma de las isothermas *tipo II* muestra el resultado de la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones, si el punto B es muy pronunciado, podría indicar la terminación de la cobertura monocapa, si por el contrario se presenta una curvatura más gradual puede ser indicativo de una cantidad significativa de superposición de la cobertura de monocapa y el inicio de la adsorción multicapa. El grosor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando  $P/P_0 = 1$  [41].

En el caso de una isoterma de *tipo III*, no hay punto B y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable; Las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso [36].

Las isothermas de *tipo IV* están dadas por adsorbentes mesoporosos, una característica típica de las isothermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un punto de inflexión). La diferencia principal entre las isothermas tipo IV (a) y tipo IV (b) radica en la presencia de histéresis en las primeras zonas lo que implica que éstas últimas son totalmente reversibles[41, 42].

En el rango bajo  $P/P_0 = 1$ , la forma isotérmica de *tipo V* es muy similar a la del tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayor  $P/P_0 = 1$ , el agrupamiento molecular es seguido por el llenado de poros.

La isoterma paso a paso reversible de *tipo VI* es representativa de la adsorción capa por capa sobre una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada paso

representa ahora la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del paso depende del sistema y de la temperatura[36]

La metodología de adsorción está enfocada en la variación de la dosificación de adsorbato y el adsorbente en el proceso adsorptivo. A partir de la expresión para la representación de la cantidad adsorbida es posible el uso de dos métodos [43].

**Método I.** Para una dosificación fija de adsorbente en un volumen fijo ( $W$ ), se realiza variaciones en la concentración inicial de adsorbato ( $C_i$ ).

**Método II.** Para una concentración fija de adsorbato ( $C_i$ ) en un volumen fijo, se realiza variaciones en la dosificación de adsorbente ( $W$ ).

Se han propuesto diferentes modelos que permitan ajustar los datos experimentos obtenidos en las isotermas de adsorción, entre ellas el modelo de Langmuir[37], el modelo de Freundlich[44], teoría modificada de Polanyi[45], entre otros. Recientemente, el grupo de investigación en Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi de la Universidad Nacional de Colombia, ha desarrollado el modelo SLE (Solid-Liquid Equilibrium), un modelo termodinámico que describe a nivel macroscópico el equilibrio de adsorción de moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida, basado en la "teoría química". Dicho modelo permite obtener información acerca de la afinidad entre los sitios activos de la superficie y las moléculas del adsorbato[46]. Partiendo de una temperatura dada, el modelo depende de tres parámetros: cantidad máxima adsorbida, constante de las reacciones i-mer y constante de ley de Henry. Las siguientes expresiones corresponden al modelo SLE a bajas presiones.

$$C_E = \frac{\psi H}{1+K\psi} \exp \frac{\psi}{N_{ads}} \quad (1.2)$$

Donde,  $C_E$  (mg/L) es concentración en el equilibrio,  $N_{ads}$  (mg/m<sup>2</sup>) es la cantidad máxima adsorbida,  $K$  es una constante de reacción que indica grado de auto asociación de moléculas en la superficie del adsorbente, a mayor valor  $K$  mayor grado asociación.  $H$

(mg/g) es la constante de Henry, que indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente, a menores valores de  $H$  mayor afinidad.

Luego,

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

$$\xi = \left( \frac{N_{ads}N}{N_{ads}-N} \right) \quad (1.4)$$

Donde,  $N$  (mg/m<sup>2</sup>) es la cantidad de adsorbato adsorbida.

## 1.4 Humectabilidad

El concepto de humectabilidad hace referencia a la preferencia que tiene un sólido por estar en contacto con algún fluido de manera preferente en presencia de otros. Dicho proceso de preferencia es posible debido a las fuerzas interfaciales y superficiales que se generan durante el contacto del fluido con el sólido[47]. En el caso de rocas de yacimientos de hidrocarburos, la humectabilidad es un factor clave que puede influenciar drásticamente los procesos de recuperación de petróleo y afecta la capacidad productiva del yacimiento. Es posible definir tres escenarios básicos de humectabilidad: Medio poroso humectable al agua, humectable al aceite o de humectabilidad intermedia. Sin embargo, los yacimientos exhiben un carácter heterogéneo en sus propiedades a través de toda la formación, por lo cual es posible encontrar distintos escenarios de humectabilidad a lo largo del mismo yacimiento[47].

La humectabilidad se encuentra definida principalmente por la composición mineralógica de la roca y su historia de saturación. La mayoría de rocas primarias de los yacimientos (cuarzo, dolomita, calcita) son inicialmente humectables al agua por su naturaleza composicional; no obstante, durante los periodos de migración y acumulación de petróleo

en estas zonas, el contacto de la roca con el petróleo puede generar alteraciones en la humectabilidad debido a la depositación de componentes puntuales como lo son los asfáltenos y las resinas [48]. Dichos componentes pueden depositarse en la cara de la roca y alterar su preferencia, haciendo de ella preferente al crudo. Para que este fenómeno ocurra, es necesario que la fase oleosa desplace el agua, formando una película alrededor de la roca a partir de fuerzas de interacción de Van der Waals, electrostáticas y estructurales. La composición del petróleo, el pH y la composición del agua de formación, tienen un papel predominante en el desarrollo de este fenómeno[47].

Cuando se tiene inyección de fluidos en el yacimiento, para el mejoramiento de la productividad del crudo, es posible generar mecanismos de alteración de la humectabilidad adicionales debido al cambio generado en las propiedades superficiales del medio poroso; la estabilidad de la película interfacial formada por la fase humectante puede verse afectada por la interacción de fluidos a alta presión o cambios composicionales en el sistema[49].

La humectabilidad de un sistema roca – fluidos se puede determinar con diferentes procedimientos: Angulo de contacto, método AMOTT, índice USBM, imbibición espontanea, examinación microscópica, curvas de permeabilidad relativa, curvas de presión capilar, entre otros[48]. Para el desarrollo de ésta investigación, se define brevemente los métodos empleados: Medición de ángulo de contacto e imbibición espontánea.

### **1.4.1 Medición de ángulo de contacto**

Para la medición del ángulo de contacto, se introduce la muestra sólida dentro de un recipiente que contiene uno de los fluidos de interés (fluido 1); posteriormente, se posiciona una gota del segundo fluido (fluido 2) sobre la superficie de la muestra y se calcula el ángulo que se genera entre la superficie de la muestra y la gota. El valor de este ángulo da cuenta de la preferencia que tiene la superficie solida por la gota del fluido 2, estando en presencia de un medio que contiene de manera continua el fluido 1. El ángulo formado entre la gota del fluido 2 y la superficie sólida está definido por las fuerzas interfaciales que se generan entre cada uno de los componentes del sistema. Para éste caso, siendo el fluido 2 agua, un ángulo mayor a  $90^\circ$  representa un sistema altamente humectable al aceite

y por el contrario un ángulo menor a  $90^\circ$  describiría una humectabilidad preferente al agua. Este método es cualitativo y es muy útil para evaluar el efecto que produce el contacto de la muestra con otros fluidos[47].

### **1.4.2 Imbibición espontánea**

La prueba de imbibición espontánea se refiere al proceso de absorción sin existencia de presión que hace penetrar fluido a la roca gracias al efecto de empuje. Esta prueba muestra la facilidad de difusión de una fase en una roca, es decir, que tanta masa de fluido puede ingresar en una roca con una humectabilidad definida. A modo de ejemplo, una roca humectable al agua permite un ingreso mayor de agua que una roca humectable al aceite, por lo tanto, la cantidad de masa imbibida en el primer caso será mayor en comparación con el segundo.

Consiste en colocar una muestra totalmente saturada por un fluido 1 al interior de un recipiente que contiene un fluido 2 de diferente naturaleza, para posteriormente evaluar qué cantidad del fluido 1 que se encuentra en el interior de la muestra es desplazada por el fluido 2 que se encuentra al exterior. Al intentar recrear un proceso de imbibición, el fluido que se encuentra en el recipiente debe ser la fase humectante. Para el desarrollo de esta prueba, la muestra se introduce al recipiente estando suspendida de una pesa que permite observar el peso de la muestra (núcleo) de manera continua. Posteriormente se observa el comportamiento del peso a través del tiempo. La velocidad y cantidad de fluido que ingresa a la muestra da una idea de la humectabilidad del sistema hacia dicho fluido. Este método cualitativo es útil para evaluar antes y después, muestras que han sido sometidas a ciertas alteraciones y evaluar como varía su comportamiento durante el proceso de imbibición[48].

## **1.5 Tensión interfacial**

El fenómeno de tensión interfacial es generado cuando dos fluidos inmiscibles entran en contacto. Luego, el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre los dos líquidos



estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos.[50]

Existen varios métodos que permiten la determinación de la tensión interfacial, los métodos basados en la medición de una fuerza (método del anillo-Du Noüy y método de la placa-Wilhelmy), métodos basados en la medición de la presión (método de la elevación capilar y método de la presión de burbuja) y métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional (método de la gota pendiente, método de la gota colocada y método de la gota giratoria).

### 1.5.1 Método de la placa de Wilhelmy (1863)

Para éste caso particular, se utilizó el método de la placa de Wilhelmy (1863) [51], que consiste en sumergir una placa de platino fina, de geometría y dimensiones conocidas, suspendida mediante un sistema de elevación que se encuentra anclado a una balanza de alta precisión. Considerando el efecto de boyancia, la placa es establecida en la interfase líquido-aceite y sometida a una fuerza máxima de arranque, tal que permita ser levantada. Es un método confiable, los resultados pueden variar en un rango de  $\pm 0,1$  mN/m.

## 1.6 Número Capilar ( $N_c$ )

La determinación del número capilar, permite determinar el comportamiento de la movilidad del crudo en el medio poroso de acuerdo a la relación entre fuerzas viscosas e interfaciales [52]. El número capilar está definido por la siguiente expresión:

$$N_c = \frac{\mu V}{\sigma \cos \theta} \quad (1.5)$$

Donde,  $N_c$  es el número capilar adimensional que representa la relación entre fuerzas viscosas e interfaciales,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $V$  es la velocidad de flujo,  $\sigma$  es la tensión interfacial entre los fluidos que se encuentran en contacto y  $\theta$  es el ángulo de contacto relacionado con la humectabilidad del medio poroso. [53]



## **2. Materiales y métodos**

En el presente capítulo se muestra los materiales y métodos usados en la caracterización de fluidos de trabajo, síntesis y caracterización de nanopartículas, y en las pruebas experimentales estáticas y dinámicas de los diferentes nanofluidos evaluados.

### **2.1 Materiales**

#### **2.1.1 Caracterización de fluidos de yacimiento y de trabajo**

Para la elaboración del fluido de completamiento se usó surfactante de carácter no iónico, solvente mutual y un inhibidor de arcillas (aditivos comerciales). En la caracterización del fluido de completamiento, se usó kit de análisis fisicoquímico HI3817 (Hanna instruments) para medición de alcalinidad, contenido de cloruros, dureza del calcio y dureza total, pH-metro digital XS Eutech Mod. 700 (Eutech Instruments) en la determinación del pH, turbidímetro HI93703 para medición de turbidez y reómetro rotacional Kinexus Pro + (Malvern Instruments) para conocer el comportamiento reológico. Finalmente, en la evaluación del surfactante se usó espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S (Thermo Scientific) para la determinación de la concentración micelar crítica, conductivímetro Orion Star A212 (Thermo Scientific) en la obtención de conductividad eléctrica y equipo IRAffinity-1s (Shimadzu) para la identificación de los principales grupos químicos.

En la caracterización del crudo proveniente de un campo colombiano se usó hidrómetro (Koehler Instrument) para determinación de gravedad API, analizador de destilación simulada Agilent 7890A (Agilent Technologies) para cuantificación de cadenas de carbono, centrifuga y tolueno (99.5%, Merck GaG) como solvente para análisis de contenido de agua y sedimentos del crudo (BS&W). Por otra parte, el análisis termogravimétrico se realizó mediante termo balanza TGA Q-50 (TA Instruments) y el análisis SARA se determinó empleando equipo TLC-FID/FPD Iatroscan MK6 (SES GmbH) y n-heptano (=>99%, Merck)

### **2.1.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas**

Para el desarrollo de pruebas estáticas, se emplearon siete (7) nanopartículas de diferente naturaleza química: Nanomateriales comerciales de sílice (Sigma Aldrich) y dióxido de zirconio (99,5+%, Nanostructured & Amorphous Materials NanoAmor); y nanomateriales sintetizados de sílice. En la síntesis de los últimos, se utilizó Tetraetil ortosilicato – TEOS (Sigma Aldrich) como precursor organometálico de la sílice, etanol (99.5%, Applichem GmbH) como solvente e hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25 % v/v ( $\geq 25\%$ , Applichem GmbH) como catalizador de la reacción. En el proceso de modificación química superficial de las nanopartículas de sílice comercial y sintetizada, se empleó ácido clorhídrico para la acidificación HCl ( $\leq 37\%$ , Merck) e hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\geq 25\%$ , Applichem GmbH) para la basificación.

Las nanopartículas se caracterizaron mediante área superficial por medio de analizador de área superficial Gemini VII 2390 (Micromeritics), acidez superficial usando equipo ChemBET TPR/TPD Chemisorption Analyzer (Quantachrome Instruments), tamaño y potencial Z a través de NanoPlus-3 (Micromeritics), análisis termogravimétrico con termobalanza TGA Q-50 (TA Instruments), microscopía electrónica de transmisión a través de microscopio Tecnai G2 F20 (FEI), difracción de rayos X por medio de difractómetro de rayos X Miniflex (Rigaku) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR empleando equipo IRAffinity-1s (Shimadzu)

### **2.1.3 Pruebas estáticas de adsorción, humectabilidad y tensión interfacial**

Para las pruebas de evaluación de la capacidad adsorptiva de las nanopartículas con el surfactante, se usó centrifuga Z 306 (HERMLE Labortechnik GmbH) en el proceso de obtención del surfactante libre en la muestra y un espectrofluorímetro LS 55 (Perkin Elmer) para la medición de la concentración residual en la misma. Las medidas de tensión

interfacial fueron llevadas a cabo mediante el uso de un tensiómetro Krüss K11 (Krüss Optronic GmbH). Finalmente, las pruebas de imbibición espontánea fueron realizadas usando balanza electrónica de precisión Ohaus Pioneer con un error aproximado de  $\pm 0,001$  gr.

#### 2.1.4 Pruebas de caracterización del nanofluido

En la caracterización del nanofluido se determina punto isoeléctrico mediante equipo NanoPlus-3 (Micromeritics), pH con un pH-metro digital XS Eutech Mod. 700, viscosidad empleando reómetro rotacional Kinexus Pro + (Malvern Instruments), conductividad eléctrica mediante conductivímetro Orion Star A212 (Thermo Scientific) y conductividad térmica con equipo KD2 Pro (Decagon Devices).

#### 2.1.5 Pruebas dinámicas

En el desarrollo de las pruebas dinámicas se empleó un núcleo de formación y crudo proveniente del mismo campo colombiano, salmuera sintética a partir del análisis fisicoquímico del agua de formación, filtrado de fluido de perforación, fluido de completamiento y nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice comercial a una concentración de 300 ppm (en el apartado definido como “Resultados y discusión” se discute la razón de la elección de éste tipo de nanopartícula). Para la preparación del núcleo se usó metanol ( $\geq 99.9\%$ , Merck) y tolueno ( $\geq 99.9\%$ , Merck). Para obtener el filtrado de fluido de perforación se usó equipo de FiltroPrensa API. Se usó una formulación comercial del fluido de perforación con una densidad de 1,08 gr/cm con previa aprobación de la empresa colombiana que la suministró. La formulación es presentada en la Tabla 2-1.

**Tabla 2-1:** Formulación del fluido de perforación suministrada por empresa colombiana

Producto	lpb
Goma Xántica	1,2
Almidón	6

Controlador de Filtrado	3
Soda Cáustica	10
CaCO <sub>3</sub> M325	20
CaCO <sub>3</sub> M200	9
CaCO <sub>3</sub> M600	3
CaCO <sub>3</sub> M40/100	3

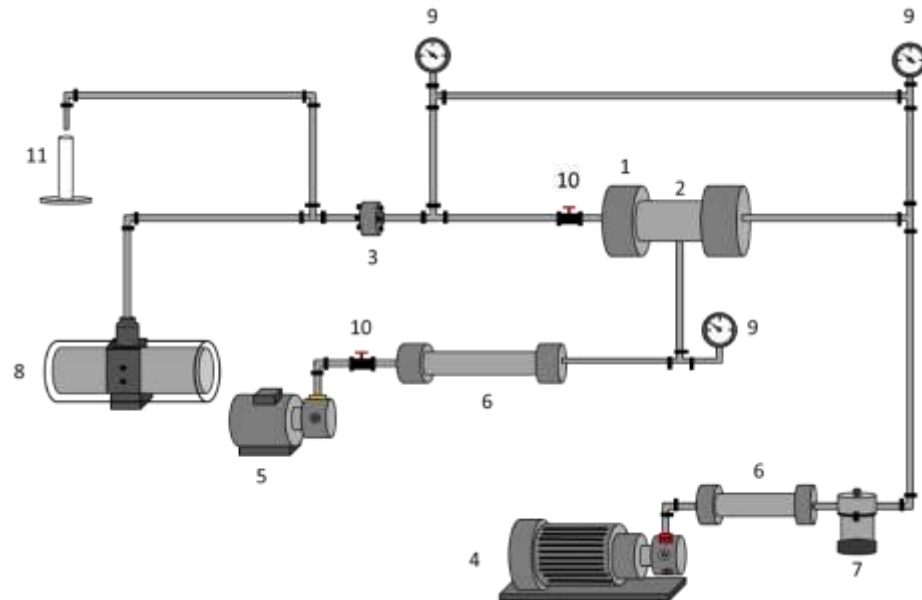
El montaje experimental usado consta de 3 sistemas que permiten obtener un acercamiento a las condiciones presentadas en el yacimiento: el sistema de inyección de fluidos, el sistema de medición de diferencia de presión y finalmente, el sistema de simulación de las propiedades de yacimiento.

El sistema de inyección de fluidos está constituido por dos equipos: una bomba de desplazamiento positivo (high pressure pump Jefry Equipment 2100 series indexer) y cilindros acumuladores con capacidad de 1000 cc para el desplazamiento de fluidos.

El sistema de medición de presión diferencial Reosemount Smart Family 8-2000 psi) está principalmente constituido por manómetros y transductores de presión que convierten las señales hidráulicas en señales eléctricas para ser leída por instrumentos digitales. El principio de funcionamiento de estos sistemas consiste en dos cámaras separadas por un diafragma flexible que se deforma hacia el lado de menor presión cuando existen presiones diferentes en las cámaras.

Finalmente, se tiene el sistema de simulación de las propiedades de yacimiento. Además de las variables de flujo, es necesario simular en el laboratorio las variables que determinan el estado del medio poroso a condiciones de yacimiento, como lo son: presión de sobrecarga o confinamiento, presión de fluidos y temperatura. Para ello, se deben utilizar portamuestras de tipo biaxial de 60 cm de largo y 2,5 cm de diámetro que ejerce presión en la muestra tanto de tipo axial como radial. La variable de presión de fluidos, simulada

por medio de un sistema Back Pressure. La Figura 2-1 muestra una representación del montaje experimental usado para el desarrollo de las pruebas dinámicas. (Diseño adaptado a partir de Guzman et. al [22]).



1. Portamuestras
2. Núcleo de formación
3. Diafragma
4. Bomba de desplazamiento positivo
5. Bomba de confinamiento
6. Cilindro acumulador
7. Filtro
8. Unidad multiplicadora de presión (PMU – Pressure Multiplier Unit)
9. Manómetro
10. Válvula
11. Recipiente para recepción de muestra

**Figura 2-1:** Montaje experimental para evaluación de pruebas de desplazamiento.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Caracterización de fluidos de trabajo

La caracterización de los fluidos de trabajo, conlleva dos partes; La caracterización del fluido de completamiento con todos sus aditivos y la caracterización por separado de su principal componente, el surfactante. Teniendo en cuenta lo anterior, la caracterización del fluido de completamiento se lleva a cabo a través de la determinación de propiedades básicas como alcalinidad, contenido de cloruros, dureza del calcio, dureza total, densidad, reología, pH, y turbidez.

Para la caracterización del fluido de completamiento, las pruebas de alcalinidad, contenido de cloruros, dureza del calcio y dureza total son determinadas mediante métodos titulométricos, según normas SMWW (Standard Methods of Water and Wastewater), siguiendo los métodos 2320B, 4500B, 3500B 2340C, respectivamente. El pH se determina mediante método del electrodo a temperatura ambiente, calibrado con soluciones buffer de pH 7 y pH 4, según norma ASTM D70. Se realiza medición de turbidez a través de método SMWW 2130B y de densidad mediante picnómetro acorde con la norma ASTM D854. Finalmente, se determina el comportamiento reológico del fluido de completamiento, en términos de viscosidad en función de la tasa de corte, a temperatura de 77 °F y 140 °F (temperatura promedio del campo colombiano)

Seguidamente el surfactante contenido en el fluido de completamiento es caracterizado a través de una prueba FT-IR, con el fin de conocer los principales grupos químicos presentes en él, usando método de reflectancia especular. Adicionalmente la conductividad es medida a temperatura ambiente con previa calibración de solución estándar de calibración de 12,9 ms/cm y 1413  $\mu$ s/cm.

Luego, con el propósito de conocer la tendencia hidrofílica y lipofílica en función de la naturaleza química surfactante, se estima el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) con la regla de mezcla de Davies [54]. Para ello se hicieron pruebas de botella, usando mezclas



Surfactante/Tween 80 (100/0%, 80/20%, 60/40%, 40/60%, 20/80% v/v). A continuación, se detalla la ecuación de la regla de mezcla de Davies;

$$HLB_{mezcla} = X_{Tween\ 80}HLB_{Tween\ 80} + X_{Surfactante}HLB_{Surfactante} \quad (2.1)$$

Donde,

$HLB_{mezcla}$ : 13 (valor asignado a la mezcla más traslucida)

$HLB_{Tween\ 80}$ : 15 (valor conocido)

$HLB_{Surfactante}$ : HLB a determinar

$X_{Tween\ 80}$ : Fracción de Tween de mezcla más traslucida

$X_{Surfactante}$ : Fracción de Surfactante de mezcla más traslucida

Estimado el HLB del surfactante, se clasifica según escala hidrófilo-lipófila de Griffin [55], donde los surfactantes de carácter hidrófilos tienen un HLB igual o superior a 10 y los surfactantes de carácter lipófilo un HLB menor a 10.

Finalmente, para obtener la concentración micelar crítica del surfactante (CMC), se realizan mediciones de absorbancia por el método de espectroscopia en la región ultravioleta usando un medio acuoso como línea base. Las mediciones son realizadas a diferentes concentraciones conocidas del surfactante en el medio acuoso. Finalmente, se procede realizar la gráfica de absorbancia en función de la concentración (mg/L) del surfactante. Luego la región en el que se observa un cambio drástico en la pendiente de la misma, es considerada como la concentración micelar crítica (CMC).

## 2.2.2 Caracterización de fluidos de yacimiento

Hacen parte de los fluidos de yacimiento el crudo y la salmuera de formación proveniente de un campo colombiano. A continuación, se describe la metodología usada para su caracterización

Para efectos de laboratorio, se elaboró una salmuera sintética a partir del análisis fisicoquímico del campo colombiano. Para corroborar sus principales propiedades, la salmuera sintética se caracteriza través de su pH y densidad. En la medición del pH, el pHmetro es calibrado con buffer pH 7 y buffer pH 4, para posteriormente introducir el electrodo en la muestra según lo describe la norma ASTM D70. La densidad se midió mediante un picnómetro de 50 mL previamente pesado, como lo describe la norma ASTM D854. Este dispositivo fija un volumen exacto y tras el pesaje del mismo puede conocerse la relación masa / volumen de muestras líquidas.

La caracterización del crudo se llevó a cabo mediante la medición de la gravedad API, reología, cuantificación de cadenas de carbono mediante destilación simulada (SimDis), temperatura de descomposición, BS&W y análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos (SARA). La medición de la gravedad API se realizó usando un hidrómetro y realizando corrección por temperatura a través de tablas para ser llevada a temperatura estándar de 60°F, de acuerdo a la norma ASTM D287 [56]. El crudo es puesto en una probeta, mientras el hidrómetro es sumergido, y la temperatura es reportada mediante termómetro. Esta medición se hace tres veces. La gravedad °API se relaciona mediante la siguiente expresión

$$^{\circ}API = \frac{141.6}{GE (^{\circ}F)} - 131.5 \quad (2.2)$$

Donde,  $GE$  es la gravedad específica reportada en °F.

La cuantificación de cadenas de carbono hasta C<sub>120</sub> se llevó a cabo en un analizador de destilación simulada siguiendo la norma ASTM D2887 [57]. El contenido de agua y sedimentos del crudo (BS&W) se establece a través de procesos de centrifugado en presencia de tolueno como solvente siguiendo protocolos ASTM D96; La temperatura de descomposición fue encontrada a partir de termograma obtenido a través de la técnica de termogravimetría usando el Equipo de análisis termogravimétrico (TGA). Finalmente, para el análisis SARA del crudo se empleó la técnica de micro-desasfaltado [58] con n-heptano acoplado con la técnica de cromatografía de capa fina siguiendo el método IP 469.

El comportamiento reológico del crudo, en términos de viscosidad en función de la tasa de corte, se evaluó usando un reómetro rotacional y geometría plato-plato con un gap (separación entre platos) de 0,3 mm. Las medidas se realizaron a velocidades de corte entre 0 s<sup>-1</sup> y 100 s<sup>-1</sup> en un tiempo máximo de 5 minutos, a temperaturas de 77, 104 y 140°F. El comportamiento reológico de los crudos pesados y extrapesados corresponde al de los fluidos no Newtonianos. Luego, para describir el comportamiento reológico de estos fluidos, en la literatura se reportan diferentes modelos empíricos, entre los que se encuentran los modelos de Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley y Cross [59-61]; De los anteriormente mencionados, se seleccionó el modelo de Cross, el cual se relaciona a continuación:

$$\mu = \frac{\mu_0 \gamma^{-1} - \mu_\infty}{1 + (\alpha_c \gamma)^m} \quad (2.3)$$

Donde,

$\mu$ : Viscosidad (cP)

$\alpha_c$ : Tiempo de relajación característica (S)

$\gamma$ : Tasa de corte (s<sup>-1</sup>)

$m$ : Constante

$\mu_{,\infty}$ : Viscosidad a tasa de corte infinita (cP)

$\mu_{0,\gamma}$ : Viscosidad a tasa de corte cero

Adicionalmente y con el fin de conocer las interacciones fluido-fluido, fluido-roca, se realizó pruebas de compatibilidad y detergencia. Para las pruebas de compatibilidad crudo-fluido de completamiento se prepararon 100 mL de mezclas al 20, 50 y 80 %v/v en un recipiente hermético, para luego ser sometidas a 2 min de agitación manual, con el fin de evitar la formación de emulsiones cuya causa principal se deba a las altas revoluciones por minuto, generadas por el uso de un equipo alterno, y no al contacto entre los dos fluidos. Posteriormente fueron dejadas a temperatura de yacimiento durante 1 hr, evaluando la posible formación de una o más fases, precipitados y miscibilidad en el sistema. Análogamente, se siguió el mismo proceso para las pruebas de compatibilidad salmuera de formación-crudo y salmuera de formación-fluido de completamiento. [62]

Para las pruebas de detergencia, arena representativa del yacimiento fue sometida a remojo en 20 mL de fluido de completamiento durante 1 hr a temperatura de yacimiento. La arena es retirada del remojo y se elimina el exceso de tratamiento para posteriormente ponerla en presencia de una mezcla crudo-agua de formación, en relación 50/50. La muestra se agita de manera manual durante 2 min y se deja en remojo con las mezclas a temperatura de yacimiento durante 1 hr. Finalmente se observó en cada uno de los recipientes el aspecto de la arena estableciendo una detergencia aceptable o no aceptable en función de la tonalidad de la arena y en comparación a una mezcla sin el fluido de completamiento.

### **2.2.3 Síntesis de nanopartículas y caracterización de nanopartículas**

Para el desarrollo del presente proyecto se usaron los siguientes nanomateriales; Nanopartículas de sílice comercial - SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), a las que se le realizó modificación superficial ácida y básica. Adicionalmente se sintetizaron nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>), a las que de igual manera se les realizó modificación superficial ácida y

básica. Por último, fueron evaluadas nanopartículas de Óxido de zirconio comerciales -  $ZrO_2$  (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc)

La síntesis de las nanopartículas de sílice ( $SiO_2$ ) fue realizada mediante el método sol-gel que incluye la hidrólisis y la policondensación del Tetraetil ortosilicato (TEOS) usado como precursor organometálico de la sílice, etanol como solvente y el hidróxido de amonio como catalizador de la reacción [63, 64]. El procedimiento para la síntesis se detalla a continuación; los reactivos fueron agregados a un beaker en el orden anteriormente enunciado, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 1 hr a 500 RPM mediante ultra turrax y finalmente, la muestra fue sometida a calentamiento por 24 horas en un horno de convección forzada a 176 °F.

Obtenidas las nanopartículas de sílice, fue realizada las modificaciones superficiales (acidificación y basificación). El procedimiento para la acidificación y la basificación de las nanopartículas de sílice es similar, cambiando únicamente el reactivo utilizado en cada caso (ácido clorhídrico para la acidificación e hidróxido de amonio para la basificación) [65]. Para la modificación de 1 g de material nanoparticulado, se preparó 200 mL de solución 0.3% v/v de ácido o base, según el caso, y se mezcló con las nanopartículas. La muestra fue sonicada durante dos horas a temperatura ambiente y agitada a 100 rpm por 12 horas. Para finalizar, la mezcla se centrifugó a 4500 rpm 15 minutos y las nanopartículas depositadas se sometieron a 248 °F durante 4 horas. Éste mismo procedimiento de modificación superficial tanto acida como básica, se le practicó a las nanopartículas de sílice comercial.

La nanopartículas se caracterizaron a partir de la medición del diámetro promedio de nanopartícula por técnica DLS, identificación de grupos funcionales mediante espectros IR, determinación del potencial Zeta, área superficial, análisis termogravimétrico, acidez total, análisis TEM y análisis DRX.

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se realizó con el propósito de identificar y corroborar los grupos funcionales presentes en cada uno de las nanopartículas. El FT-IR en modo transmitancia tiene una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  para un rango de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Para la medición del espectro se tomó como blanco bromuro de potasio (KBr). Las muestras fueron sometidas a calentamiento durante 4 horas a 230°F

con el fin del eliminar el contenido de agua presente y mezcladas en proporción 30/70 con bromuro de potasio (KBr).

La medición del tamaño de las nanopartículas se realizó a partir de la determinación del diámetro promedio de nanopartícula mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) [66], en equipo NanoPlus-3 (Micromeritics), el cual puede medir el tamaño de nanoparticulado de las muestras suspendidas en líquidos en el intervalo de 0.1 nm a 12.30 micras con concentraciones de suspensión de la muestra de 10-5% a 40% a temperatura ambiente. Con el fin de garantizar el tamaño nanométrico de las nanopartículas, éstas fueron dispersadas en agua desionizada a concentraciones de 20, 40, 60 y 80 ppm mediante sonicación durante 4 horas. Finalmente, se tomó una alícuota de la solución para realizar el análisis con ayuda de una celda de cuarzo de 0,9 cc. El diámetro de partícula promedio se determinó a partir de la ecuación de Stokes-Einstein [66] que se describe a continuación;

$$dp = \frac{K_E - T}{3\pi\eta D_a} \quad (2.4)$$

Donde,

$K_E$ : Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$ ),

$T$ : Temperatura ( $^\circ\text{K}$ )

$\eta$ : Viscosidad (cP)

$D_a$ : Coeficiente de difusión de las nanopartículas ( $\text{m}^2\text{S}^{-1}$ )

La determinación del potencial Z de las nanopartículas, es realizada con el fin de conocer la fuerza de repulsión entre partículas, pues a partir de esta se determina la medida de la fuerza eléctrica existente entre átomos, moléculas, partículas y células en un líquido, lo que implica el grado de estabilidad de las nanopartículas en el fluido. Este potencial es una propiedad física que tiene cualquier partícula que se encuentra en una suspensión. Para la medición del potencial Z se utilizó el equipo NanoPlus-3, en donde se aplica un campo eléctrico a una dispersión de nanopartículas en agua desionizada. Las nanopartículas, que

poseen una nube de carga superficial positiva o negativa migran hacia el lado opuesto de la carga aplicada. Mientras las partículas se mueven, la dispersión de luz que generan las partículas en el medio causa el Efecto Doppler, dependiendo del movimiento electroforético de las partículas. El procedimiento consistió en someter 100ppm de nanopartículas en medio acuoso a sonicación durante 4 horas y realizar un barrido de pH desde 1 hasta 12, mediante acidificación con ácido clorhídrico (HCl) a 0.1 M y basificación con hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 M, hasta encontrar el punto isoeléctrico o punto de carga de cero.

El área superficial de las nanopartículas, fue determinado por el método de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{BET}$ ). Para tal efecto, la muestra se somete a proceso de desgasificación a través de la inyección de nitrógeno ( $N_2$ ) a 284°F para luego ser sometida a proceso de adsorción y desorción de nitrógeno a -320°F [67]

La ecuación que relaciona el modelo BET es presentada a continuación:

$$ASE = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma \quad (2.5)$$

Donde  $V_m$  ( $cm^3/g^{-1}$ ) es la capacidad adsortiva en la monocapa  $N_a$  corresponde al número de Avogadro, y  $\sigma$  es el área cubierta por una molécula de nitrógeno ( $0,162 \text{ nm}^2$ ) [68-70].

El análisis termogravimétrico (TGA) mediante equipo TGA Q-50, permitió evaluar la estabilidad térmica de los diferentes nanomateriales empleando una termo balanza, que facilitó seguir en tiempo real el cambio de masa de la muestra con respecto al incremento de temperatura. Se realizó el análisis a una cantidad de muestra de nanopartículas aproximada de 5 mg, hasta una temperatura de 392 °F (200 °C) a una rampa de 50 °F/min (10°C/min), mediante software TA Instrument Explorerm Q Series- [Q50-1459-TGA Q 50@Mfg-tga].

Con el fin de observar la morfología y el tamaño del cristalito de las nanopartículas (análisis TEM), se usó un microscopio electrónico de transmisión, luego de dispersar la muestra mediante técnica de ultrasonido durante 2 horas. El TEM (por sus siglas en inglés) emplea

un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de "lentes magnéticas"; todo este proceso es realizado a alto vacío, pues de no ser así, el haz de electrones podría ser desviado por el aire.

La acidez total de las nanopartículas se determinó con el propósito de conocer la cantidad de sitios ácidos de las diferentes nanopartículas a partir del análisis de la desorción de  $\text{NH}_3$ . A partir del análisis de área bajo la curva que relaciona el volumen de  $\text{NH}_3$  desorbido y la temperatura, a través de programa originpro8, se cuantifica la acidez total de la muestra. El procedimiento seguido, contempla una purga durante 1 hora con un gas noble a presión atmosférica, en éste caso helio (He), posteriormente una cantidad de muestra de nanopartículas aproximada de 100 mg es asegurada con lana de cuarzo en un micro-reactor de cuarzo de diámetro interno 2mm y forma de U, para ser sometida a adsorción de amonio diluido 10% en helio a un caudal de aproximadamente 80 cc/min. Posteriormente es inyectado helio durante una hora a un mismo caudal y temperatura de 212°F. Finalmente, el proceso de desorción se realiza al incrementar la temperatura hasta 1652 °F a una tasa de 50°F/min (10°C/min) [71]

El análisis de difracción de rayos X, es realizado con el objetivo de evaluar la composición de las nanopartículas a estudiar. Se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X (Rigaku, Miniflex) desde 10° a 90°, mediante el uso de radiación Cu Ka a 60 kilovoltios de tensión eléctrica y una intensidad eléctrica de 60 miliamperios, con un goniómetro  $\theta/2\theta$ . Los difractogramas suministran información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.

#### **2.2.4 Pruebas de adsorción del surfactante**

Para lograr obtener información acerca de la posible sinergia existente entre el surfactante libre y adsorbido en los nanomateriales para la alteración de la humectabilidad del medio y la reducción en la tensión interfacial, se evaluó la capacidad de retención del surfactante en la roca, y la capacidad adsortiva junto a la afinidad de las nanopartículas con el



surfactante mediante un proceso de adsorción en serie. La adsorción del surfactante por las nanopartículas, se realiza a través de montaje de adsorción tipo batch a 77°F, donde para la concentración del surfactante presente en el fluido de completamiento (1255.62 mg/L) en medio acuoso, se adiciona las diferentes nanopartículas en diferentes dosificaciones. En este orden de ideas, se valora la adsorción de surfactante sobre nanopartículas para relación de 2, 3.33, 10 y 20 g/L de solución de acuerdo al procedimiento descrito por Guzman et. al [22]. Los sistemas se someten a una agitación constante de 400 rpm durante 6 horas con el fin de asegurar el equilibrio adsorptivo, posteriormente son centrifugados a 4500 rpm por 30 min. Posteriormente el sobrenadante es retirado, y puesto en contacto con un cubo de roca humectable al aceite de aproximadamente 0.8 cm por lado, a una relación de 0.1 g/L de solución. Finalmente, sistema es sometido nuevamente a una agitación constante de 400 rpm durante 6 horas con el fin de asegurar el equilibrio adsorptivo, y la roca es retirada.

La cuantificación de la cantidad adsorbida del surfactante en primera instancia por la roca y luego por las nanopartículas, se realiza a través de la medición de la concentración final del mismo en el sobrenadante de la solución, lo que equivale al surfactante no adsorbido. Para la medición de la concentración del surfactante en la solución, se realiza una curva de calibración que relaciona la concentración del surfactante y la intensidad emitida por fluorescencia, a través de un Espectrofluorímetro L55 (Perkin Elmer) con apoyo de una celda de cuarzo de 0.9 cc, y bajo parámetros de slit 10nm/10nm, longitud de excitación de 225 nm y longitud de emisión de 308 nm.

Para la construcción de las isothermas de adsorción de las nanopartículas con el surfactante, se estimó la cantidad adsorbida a través de la ecuación (1.1), referenciada anteriormente.

Para ésta caso,  $C_i$  (mg/L) es la concentración inicial de surfactante, equivalente a su dosificación en el fluido de completamiento,  $C_e$  (mg/L) es la concentración en el equilibrio, obtenido a partir de medidas de fluorescencia y  $\frac{V}{W}$  (L/g) es la relación volumen de solución por gramo de adsorbente (roca/nanopartículas) [72]. Finalmente, las isothermas de adsorción obtenidas fueron descritas a través del modelo SLE, anteriormente expuesto.

## **2.2.5 Selección de nanopartículas**

La nanopartícula para la elaboración del nanofluido, fue seleccionada con base en la determinación del número capilar que relaciona dos variables de respuesta principales: Alteración en la humectabilidad (ángulo de contacto) y reducción de la tensión interfacial. En primera instancia se determinó el número capilar ( $N_c$ ) a las nanopartículas evaluadas a una misma concentración de 100 mg/L. Posteriormente se seleccionaron 3 nanopartículas con los mejores resultados y se evaluó su dosificación para obtener la mejor concentración.

### **2.2.5.1. Pruebas de humectabilidad**

En este apartado se presenta la metodología para la preparación de núcleos sintéticos, así como la evaluación del rendimiento del fluido de completamiento con y sin nanopartículas, en el proceso de alteración de humectabilidad de la roca.

Para el procedimiento de preparación de las muestras de núcleos sintéticos de alta porosidad, se mezcló arena limpia Ottawa tamizada en malla 20-30, con cemento industrial en relación 70/30%, en un recipiente cilíndrico hecho de policloruro de vinilo (PVC) de aproximadamente un metro de largo y 1 1/2" pulgada de diámetro interno. Luego de cuatro días de compactación, la muestra de roca sintética es cortada con un espesor aproximado de 3 cm, para luego ser lavadas con etanol y agua desionizada, y finalmente secadas a temperatura de 248°F durante dos horas. Como resultado se obtiene una muestra núcleo sintético virgen sin componentes orgánicos en su superficie.[4, 22]

Obtenidas las muestras, se siguió con el proceso de añejamiento con el fin de llevarlas a un estado de humectabilidad preferente al aceite, representativo de las condiciones de yacimiento. Para tal efecto, se preparó una solución crudo/n-heptano en una relación volumétrica 60/40, respectivamente, en donde fueron sumergidos los núcleos sintéticos durante 48 horas con agitación constante a 500 rpm. Finalmente, los núcleos se lavaron con n-heptano y agua desionizada, para retirar el exceso de precipitado de su superficie, y puestos a proceso de secado durante 2 horas a 158 °F (temperatura aproximada de yacimiento) [4, 22].

Para la aplicación de los tratamientos a los núcleos se estimó una línea base de tratamiento al someter un núcleo sintético humectable al aceite en el fluido de completamiento. Posteriormente, se prepararon diferentes tratamientos de nanofluidos con las nanopartículas propuestas, a dosificaciones de 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm en el fluido de completamiento, con previa dispersión de las nanopartículas en el medio a través de sonicación durante dos horas. Obtenidos los nanofluidos, diferentes núcleos sintéticos humectables al aceite, fueron sometidos a inmersión en ellos durante 48 horas a 158°F y finalmente llevados a proceso de secado durante 24 horas a 158 °F.

Aplicados los tratamientos, se determina la alteración de la humectabilidad en la roca a partir de la medición del ángulo de contacto y la imbibición espontánea.

En la medición del ángulo de contacto se adiciona una gota de salmuera sintética de formación sobre la superficie del núcleo en estudio y con una cámara de alta definición se toma video hasta encontrar punto de estabilidad en la roca. El ángulo de contacto es medido inmediatamente la gota entra en contacto con la superficie del núcleo. Luego, mediante el software Sketch up: LayOut 2015 de Trimble Inc. se toma registro del ángulo formado. Si el ángulo de contacto formado por la gota de agua con la superficie del núcleo es menor de 90° se dice que la roca es humectable al agua, si el ángulo es igual a 90° la humectabilidad es intermedia (puede ser humectable al agua y al aceite) y si el ángulo de contacto es mayor a 90° se dice que la roca tiene preferencia por el aceite (humectable al aceite). [22, 73, 74]

La prueba de imbibición espontánea se llevó a cabo en fase acuosa, usando salmuera sintética de formación. El proceso de imbibición se llevó a cabo para un núcleo virgen (sin depósitos orgánicos en su superficie), un núcleo restaurado a humectabilidad del aceite, un núcleo restaurado a humectabilidad del aceite tratado con fluido de completamiento y a los diferentes núcleos tratados con los nanofluidos preparados. Cada muestra de roca es colgada a través de un alambre sostén en una balanza electrónica mientras está sumergida dentro del medio acuoso. El aumento de peso generado por la fase imbibida, se registró a un tiempo máximo de 3 horas. [75]

### **2.2.5.2. Pruebas de tensión interfacial**

Para medir la tensión interfacial en los diferentes sistemas (agua-crudo, fluido de completamiento-crudo, fluido de completamiento aditivado con las diferentes nanopartículas – crudo) a temperatura de 140 °F (< 158 °F, temperatura de descomposición del crudo), se usó método de Wilhelmy (anteriormente descrito) con apoyo de una placa fina de platino de geometría rectangular suspendida a un sensor de fuerza, mediante tensiómetro Krüss K11 (Krüss Optronic GmbH) con un rango de medida de 1 a 999 mN / m y una resolución de 0,01 mN / m, de acuerdo a estándar ASTM D-971. Primero se ingresa el fluido más denso, luego se ingresa la placa y posteriormente se adiciona el fluido menos denso hasta cubrirla. La placa delgada de espesor aproximado de 0,1 mm es retirada suavemente, para calcular la fuerza aplicada máxima de arranque se genera en la interfase de las dos fases inmiscibles. En la pantalla del equipo se obtiene el máximo valor de tensión, que corresponde a la tensión interfacial de la interfase evaluada. En cada medida el equipo es tarado y la placa esterilizada con tolueno.

### **2.2.5.3. Número capilar**

El número capilar se determina a partir la alteración de la humectabilidad del medio poroso y la reducción de la tensión interfacial fluido de completamiento-crudo, generada por la adición de las diferentes nanopartículas evaluadas en el fluido de completamiento. En primera instancia se evalúa el número capilar con la adición de las diferentes nanopartículas a una concentración de 100ppm. Posteriormente las nanopartículas que presentan los mejores resultados son seleccionadas y evaluadas a concentraciones de 50ppm y 300ppm. El nanofluido de completamiento que exhibe la menor restricción de flujo debido a las fuerzas viscosas y fenómenos interfaciales, en concordancia con los resultados obtenidas en pruebas de adsorción, será el seleccionado para la prueba de desplazamiento en condiciones de yacimiento [76].

La ecuación (1.5), referenciada anteriormente, es la empleada para estimar el número capilar. Para éste caso  $V$  es la velocidad promedio del fluido (cm/s) estimada a través del caudal de inyección y el área seccional del núcleo usado para las pruebas dinámicas,  $\mu$

es la viscosidad del fluido de desplazamiento ( $P$ ),  $\theta$  es el ángulo de contacto formado entre la superficie del medio poroso y el fluido de desplazamiento (nanofluido de completamiento) asociado a la humectabilidad y  $\sigma$  es la tensión interfacial entre el nanofluido de completamiento y el crudo (mN/m). [53, 77]

### **2.2.6. Caracterización del nanofluido.**

El nanofluido elaborado con la partícula seleccionada, se evaluó a través de pruebas de densidad, pH, detergencia, potencial zeta, reología, conductividad térmica y conductividad eléctrica.

El pH se determina mediante método del electrodo con un pH-metro digital (XS Eutech Mod. 700) calibrado con soluciones buffer de pH 7 y pH 4, según norma ASTM D70. La densidad se determina a temperatura ambiente, mediante picnómetro acorde con la norma ASTM D854. El picnómetro es pesado en sin fluido en su interior en balanza analítica de precisión  $\pm 0.1$  mg. Luego la muestra es adicionada y el peso es reportado. De acuerdo al volumen y el peso, la densidad del fluido es determinada.

El comportamiento reológico del nanofluido (viscosidad en función de la tasa de corte), se evaluó usando un reómetro rotacional de la marca Kinexus Pro+ (Malvern Instruments, Worcestershire) [78] a tiempo de 5 minutos con geometría de cilindro concéntrico. Las medidas se realizaron a velocidades de corte entre 0 s<sup>-1</sup> y 100 s<sup>-1</sup> a temperaturas de 77°F y 104 °F.

Para la medición del potencial Z se utiliza el equipo NanoPlus-3, en donde se aplica un campo eléctrico a la dispersión de nanopartículas en el fluido. La conductividad eléctrica medida para el nanofluido permite conocer su capacidad para transportar corriente eléctrica. Esta medición se realizó mediante conductímetro Orion Star A212 (Thermo Scientific) a temperatura de 77 °F y se comparó con fluido de completamiento sin nanopartículas. La conductividad térmica del nanofluido busca medir la capacidad que tiene de facilitar el paso de calor por conducción a través de sus moléculas, y fue medida por equipo KD2 Pro (Decagon Devices) a temperatura de 77 °F.

### **2.2.7. Pruebas dinámicas.**

Seleccionado y caracterizado el nanofluido que presenta mediante pruebas estáticas, los mejores resultados en disminución de adsorción del surfactante en el medio poroso, alteración de la humectabilidad y reducción en la tensión interfacial, se procedió a ejecutar las pruebas dinámicas a condiciones de temperatura y presión de yacimiento (104°F y 1000 psi, respectivamente), sobre un núcleo representativo del campo colombiano, otorgado por la empresa colombiana.

La salmuera de formación sintética y el fluido de completamiento se preparan de acuerdo con los procedimientos detallados anteriormente. Para la preparación del nanofluido se adicionó nanopartículas sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a una concentración de 300ppm en el fluido de completamiento (en el apartado definido como “Resultados y discusión” se discute la razón de la elección de éste tipo de nanopartícula). El nanofluido fue sometido a agitación continua durante 6 hrs, para asegurar la dispersión de las nanopartículas y el equilibrio adsorptivo, antes de ser inyectado al medio poroso.

Por otra parte, para obtener el filtrado del fluido de perforación, se realizó prueba de filtrado usando equipo de Filtro Prensa API a baja presión y baja temperatura LP/LT (por sus siglas en inglés), a una presión de 80 psi y temperatura de 77 °F, según método API 13B-1.

La prueba de desplazamiento consta fundamentalmente de 4 etapas. (1) Determinación de propiedades básicas del núcleo de formación - porosidad, permeabilidad absoluta  $K_{abs}$ . (2) Generación de curvas base de permeabilidad efectiva al aceite, permeabilidad relativa y curva de recobro a condiciones iniciales. (3) Generación de curvas de permeabilidad efectiva al aceite, permeabilidad relativa y curva de recobro, luego de inyección de fluido de completamiento. (4) Generación de curvas de permeabilidad efectiva al aceite, permeabilidad relativa y curvas de recobro, luego de estimulación (inyección de nanofluido).

Para la caracterización del núcleo, fue sometido a proceso de lavado empleando metanol ( $\geq 99.9\%$ , Merck), tolueno ( $\geq 99.9\%$ , Merck) y agua desionizada, con el fin de remover las

impurezas presentes en la muestra. Posteriormente fue puesto en proceso de secado durante 12 horas a 104°F.

Para determinar la permeabilidad de Klinkenberg se usa un permeámetro de gases (Core Laboratories). Se fija la presión de inyección del gas, en éste caso helio y se registra el caudal de salida del mismo. Posteriormente se calcula la permeabilidad al gas a diferentes presiones de entrada y se extrapola la permeabilidad al líquido de una gráfica de Kg vs. 1/P [79]. Luego, la permeabilidad se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K = 491.2 \frac{\mu L q_{atm} - P_{atm}}{A P_{ent}^2 - P_{sal}^2} \quad (2.6)$$

Para obtener la porosidad por el método gravimétrico, se lava la muestra con metanol y tolueno para con el fin de remover sales y aceite. Luego, la muestra es secada a 176°F por 6 horas, se toma su peso en estado limpio y seco. Posteriormente se somete a vacío en un recipiente apropiado, tras 15 minutos se hace penetrar un fluido gota a gota regulando la entrada del mismo mediante un embudo con válvula. Este proceso se continúa hasta que el fluido cubra totalmente la muestra. Finalmente se determina el peso de la muestra saturada de fluido y se halla el volumen poroso de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \frac{\text{Peso Saturado} - \text{Peso seco}}{\frac{\rho}{AL}} \quad (2.7)$$

Luego, se establece una temperatura de 104°F para el sistema a través de un horno, al mismo tiempo que el núcleo es sometido a una contrapresión de 250 psi que representa la presión de poro y los fluidos inyectados a un caudal de de 0,33 cc/min. Para determinar la permeabilidad absoluta (Kabs) del núcleo de formación, se inyectó 10 volúmenes

porosos (VP) de salmuera sintética y se censó la caída de presión a través del mismo, registrando los datos de presión de inyección y producción mediante transductores de presión, hasta lograr un valor puntual de estabilización. Posteriormente se aplicó la ley de Darcy para reportar Kabs.

Siguiendo el mismo procedimiento y con el fin de determinar la curva base de permeabilidad efectiva al aceite  $K_o$  base, se inyectaron aproximadamente 10 volúmenes porosos de crudo (VP). Luego, para determinar curvas base de permeabilidad relativa  $K_r$  base, permeabilidad efectiva al agua  $K_w$  y curva de recobro (FR), se inyectó 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera sintética.

Posteriormente para acondicionar el medio se inyectó nuevamente 10 VP de crudo. Acondicionado el medio, se inyectó 3 VP de filtrado de fluido de perforación y 0.5 VP de fluido de completamiento sobre la cara de producción (en sentido de inyección) y se dejó en remojo durante 24 horas.

Con el fin de determinar cambios después de la inyección de fluido de completamiento, se inyectó nuevamente 10 VP y se determinó permeabilidad efectiva ( $K_o$ ). Luego, para determinar curvas de daño de permeabilidad relativa ( $K_r$ ), permeabilidad efectiva al agua ( $K_w$ ) y curva de recobro (FR), se inyectó 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera sintética.

Finalmente se observa los cambios con la inyección del nanofluido reemplazando el fluido de completamiento. Para ello, se acondiciona el medio con la inyección de 10 VP de crudo. Luego, se inyectó 3 VP de filtrado de fluido de perforación y 0.5 VP de nanofluido sobre la cara de producción (en sentido de inyección) y se deja en remojo durante 24 horas. Para corroborar el efecto de estimulación del nanofluido, se construyen curvas de estimulación. Para tal fin se hace fluir 10 VP y se determina la permeabilidad efectiva al crudo ( $K_o$ ). Luego, para determinar las nuevas curvas de permeabilidad relativa ( $K_r$ ), permeabilidad efectiva al agua ( $K_w$ ) y curva de recobro (FR), se inyectó 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera sintética.



La Tabla 2-2 y la Tabla 2-3 detallan el resumen del protocolo experimental para cada etapa de las pruebas de desplazamiento, y las condiciones en las que se realiza, respectivamente.

**Tabla 2-2:** Resumen Protocolo experimental de prueba de desplazamiento

<b>Etapa</b>	<b>Procedimiento</b>	<b>Justificación</b>
<b>(I) Curvas Base</b>		
1	Someter la muestra a procedimientos de lavado, secado y saturación (metanol/tolueno) @P y T Lab.	Preparar la muestra para la medición de sus propiedades básicas
2	Inyección de 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera sintética	Determinación de permeabilidad absoluta al líquido ( $K_{abs}$ ).
3	Inyección de 10 VP de aceite.	Medición de permeabilidad efectiva al aceite base ( $K_o$ base).
4	Inyección de 10 VP de salmuera sintética	Construcción de curvas base: curvas de permeabilidad relativa ( $K_r$ ), permeabilidad efectiva al agua ( $K_w$ ) y curva de recobro (FR).
<b>(III) Inyección de fluido de Completamiento</b>		
5	Inyección de 10 VP de aceite	Acondicionamiento del medio para la siguiente etapa.

6	Inyección de 3 VP de filtrado de lodo sobre la cara de producción (sentido de inyección).	Acondicionamiento del medio a condiciones reales del pozo
7	Inyección de 0.5 VP de fluido de completamiento sobre la cara de producción (sentido de inyección)	Evaluación del medio posterior a la inyección de fluido de completamiento en el núcleo
<b>Remojo 24 horas</b>		
8	Inyección de 10 VP de aceite.	Medición de permeabilidad efectiva al aceite después de la inducción de la inyección del nanofluido
9	Inyección de 10 VP de salmuera sintética o agua de formación.	Generación de curvas después de la inyección del fluido de completamiento: curvas de permeabilidad relativa ( $K_r$ ), permeabilidad efectiva al agua ( $K_w$ ) y curva de recobro (FR).
<b>(III) Inyección del nanofluido de completamiento</b>		
11	Inyección de 10 VP de aceite	Acondicionamiento del medio para la siguiente etapa.
12	Inyección de 3 VP de filtrado de lodo sobre la cara de producción (sentido de inyección).	Acondicionamiento del medio a condiciones reales del pozo
13	Inyección de 0.5 VP de fluido de completamiento con nanopartículas sobre la cara de producción (sentido de inyección)	Evaluación del medio posterior a la inyección de nanofluido de completamiento en el núcleo

<b>Remojo 24 horas</b>		
14	Inyección de 10 VP de aceite.	Medición de permeabilidad efectiva al aceite después de la inyección del nanofluido de completamiento
15	Inyección de 10 VP de salmuera sintética o agua de formación.	Generación de curvas después de la inyección del nanofluido de completamiento: curvas de permeabilidad relativa ( $K_r$ ), permeabilidad efectiva al agua ( $K_w$ ) y curva de recobro (FR).

**Tabla 2-3:** Condiciones de operación de la prueba de desplazamiento.

<b>Condiciones de Prueba</b>	
Contrapresión (psi)	250
Presión de confinamiento (psi)	1000
Temperatura (°F)	104
Caudal de inyección de líquido (cc/min)	0.33



## 3. Resultados y discusión

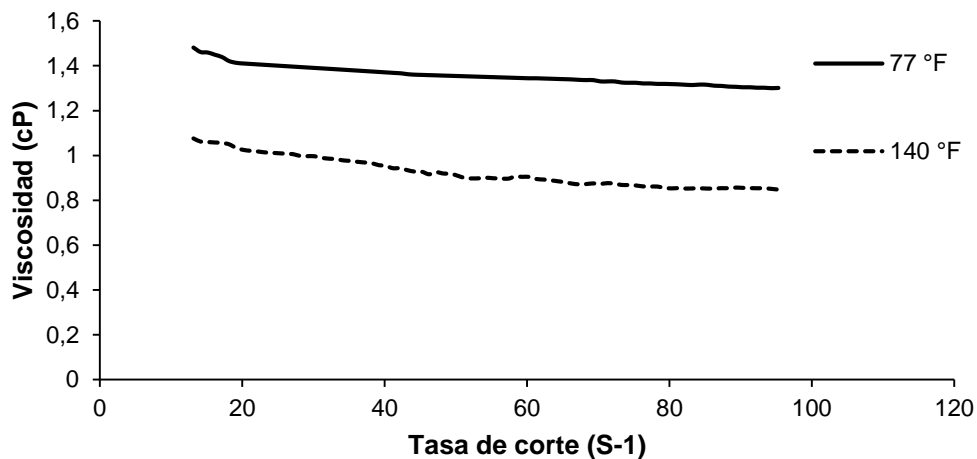
### 3.1. Caracterización de fluidos de trabajo

El fluido de completamiento se caracterizó mediante los procedimientos descritos en el apartado anterior. Los resultados se presentan en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Caracterización de fluido de completamiento

Propiedad	Valor
pH	6.04
Alcalinidad total	34 mg/L CaCo3
Cloruros	40 mg/L Cl-
Dureza total	34 mg/L CaCo3
Dureza cálcica	2 mg/L CaCo3
Densidad	1.0007 gr/cm <sup>3</sup>
Turbidez	34.9 NTU

En la Figura 3-1 se presenta el comportamiento reológico del fluido de completamiento medido a 77°F y 140°F. Se evidencia que para ambas temperaturas éste presenta un comportamiento Newtoniano, y su viscosidad a 77°F y 140°F, para una tasa de corte de 50 s<sup>-1</sup> es de 1.35 y 0.898 cP respectivamente



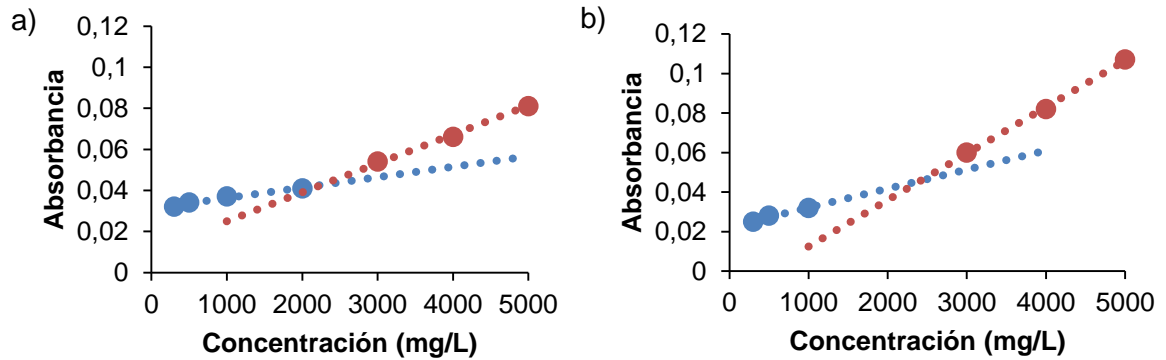
**Figura 3-1:** Comportamiento reológico del fluido de completamiento a 77°F y 140°F

Siguiendo el procedimiento detallado anteriormente, se efectuó el balance Hidrofílico-Lipofílico al surfactante usado en el presente proyecto. En ésta se observó una solución clara y homogénea para una mezcla con relación Tween 80/ Surfactante de 20/80 %v/v, lo que permite concluir que el surfactante es de carácter hidrofílico con un valor de HLB igual a 12.5, clasificado como emulsificante O/W en escala de Griffin [55].

Finalmente, la

Figura 3-2 presenta la concentración micelar crítica del surfactante en presencia y ausencia del solvente mutual. En éstos se observa que el surfactante en ausencia del solvente mutual presenta un valor de concentración micelar crítica de 2300ppm y en presencia del solvente mutual a la dosificación del fluido de completamiento, presenta un valor de 2400ppm, lo que implica un efecto de retardamiento en la formación de micelas del surfactante. A partir de lo anterior, se deduce que a concentraciones por encima de estos valores se forman micelas en el fluido de completamiento, por lo tanto, teniendo en cuenta que la concentración del surfactante en el fluido de completamiento es de 1255.62ppm, se infiere que el surfactante se encuentra como moléculas (monómeros) que favorecen al

posicionamiento en monocapa de las mismas sobre la superficie de la roca, alterando la humectabilidad del sistema.



**Figura 3-2:** Concentración micelar crítica (CMC) de sistemas con Surfactante y Solvente Mutual. a) Surfactante, b) Surfactante/Solvente Mutual

### 3.2. Caracterización de fluidos de yacimiento

La Tabla 3-2 presenta los resultados del análisis fisicoquímico del agua de formación del campo colombiano. A partir de los datos suministrados y mediante balance de iones presentes en la salmuera de formación se realizó formulación de salmuera sintética, para la evaluación de pruebas de laboratorio.

**Tabla 3-2:** Análisis Fisicoquímico de agua de formación del campo colombiano

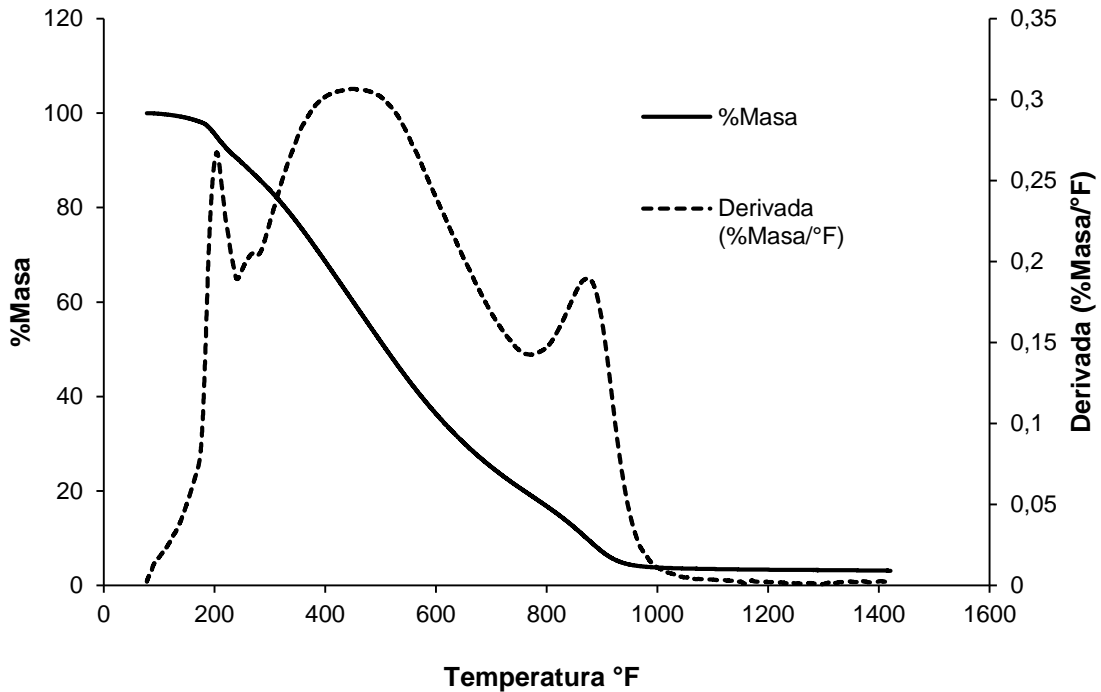
Propiedad	Valor
Densidad (g/mL)	0.9969
Conductividad (mS/cm @ 77°F)	1.6

Salinidad (mg/L NaCl)	871
pH	7.47
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	100.5
CO <sub>2</sub> (mg/L)	14
H <sub>2</sub> S (mg/L)	0
Na (mg/L)	426.0
Ca (mg/L)	25.5
Mg (mg/L)	5.7
SO <sub>4</sub> (mg/L)	1.0
Cl (mg/L)	142.0
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	787.0
Ba (mg/L)	0.6
K (mg/L)	19.2
Sr (mg/L)	0.8
Fe (mg/L)	1.0

A partir de la metodología anteriormente detallada, se determinó que el crudo proveniente del campo colombiano posee una gravedad específica de 0,991 y una gravedad API de 11° a 60°F, con lo que se puede considerar un crudo pesado. Adicionalmente presentó un porcentaje de contenido de agua y sedimentos (BS&W) equivalente a 4,8% y un contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos de 32.1, 18.97, 30.73, y 18.2%, respectivamente, lo que indica de acuerdo al índice de estabilidad coloidal (CII>0.9) [80] que los asfáltenos se encuentran inestables en el crudo, debido al alto contenido de saturados.

La Figura 3-3 presenta la curva que relaciona la pérdida de masa con respecto al aumento de temperatura, en ella se comprueba que a una temperatura menor a 158°F no hay descomposición térmica del crudo, ni volatilización de sus componentes más livianos por lo que ésta, sería la temperatura máxima a la que se puede someter a pruebas relacionadas con reología. De igual manera es posible observar una descomposición total de la muestra a una temperatura aproximada de 1202 °F.





**Figura 3-3:** Análisis termogravimétrico del crudo.

En este sentido, y en concordancia con los resultados obtenidos en las pruebas de termogravimetría, fueron evaluadas 3 temperaturas por debajo de 158 °F. En la Figura 3-4 se puede observar el comportamiento reológico del fluido a 77°F, 104°F y 140°F, el cual presenta un comportamiento pseuplástico y una disminución considerable en la viscosidad a medida que aumenta la temperatura. Adicionalmente, los datos experimentales fueron ajustados al modelo planteado por Cross. En la Tabla 3-3 se presentan los valores de los parámetros ajustados para el modelo utilizado con valores de RMS menores al 0.03%, lo que connota un buen ajuste de los datos experimentales.

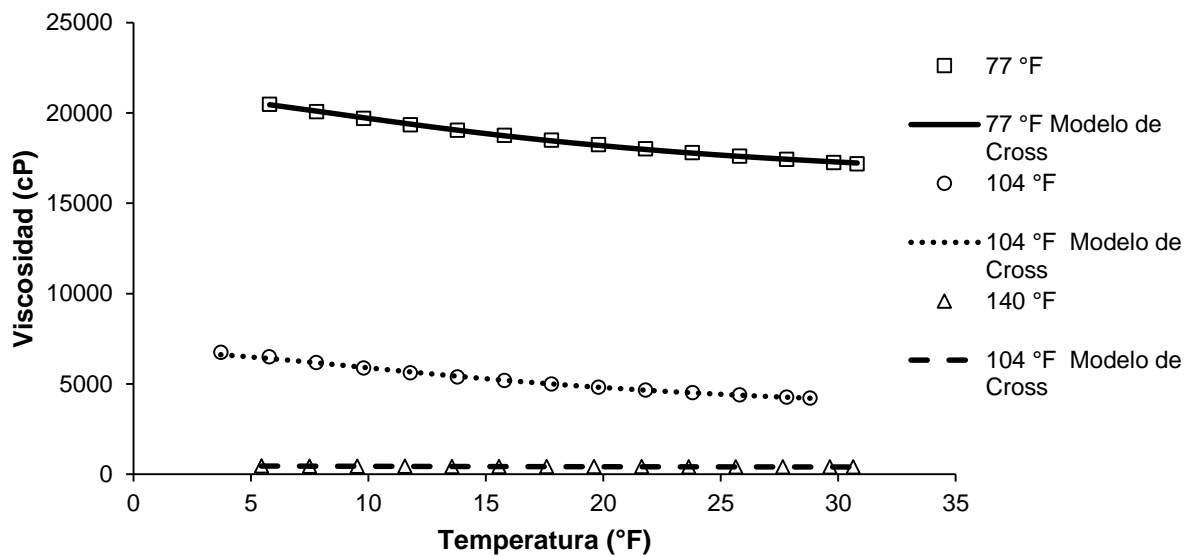
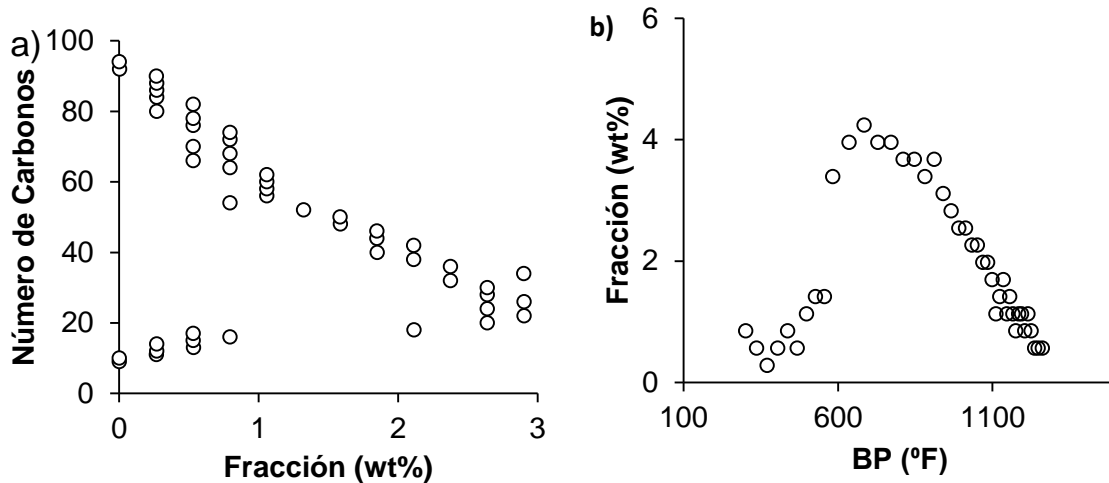


Figura 3-4: Comportamiento reológico del crudo.

Tabla 3-3: Parámetros del Modelo Cross - Crudo

Parámetros Modelo de Cross			
Temperatura	77 °F	104 °F	140 °F
$\mu_{inf}$	15643	3050	349,9
$\mu_0$	21098	6808	479,5
$\alpha$	0,054	0,0539	0,0459
$m$	1,738	1,829	1,25
$R^2$	0,99	0,997	0,996
$RMS\%$	0,0018	0,0073	0,0029
$\chi^2$	0,0238	0,0675	0,0318

La Figura 3-5 muestra los resultados de las pruebas de destilación simulada (SimDis), en los que se observa un mayor contenido de hidrocarburos  $C_{30}$  en adelante asociados a compuestos principalmente pesados. La curva de fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo con su temperatura de ebullición, corrobora lo anterior, pues la mayor fracción másica del crudo se descompone a temperaturas mayores a  $750^{\circ}\text{F}$ .



**Figura 3-5:** Curvas SimDis para el crudo: a) fracción en peso de los compuestos presentes en el crudo en función del número de carbonos y b) fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo a su temperatura de ebullición.

Las pruebas de interacciones fluido-fluido, fluido-roca, permitieron determinar una completa miscibilidad entre la salmuera sintética de formación y el fluido de completamiento, al presentarse la formación de una única fase sin dispersiones en la solución. Mientras que las mezclas de crudo - fluido de completamiento, y salmuera sintética - crudo, se observó la presencia de dos fases definidas, no miscibles entre sí. Las pruebas de detergencia arrojaron una mayor remoción de crudo dispuesto en la arena con la presencia del fluido de completamiento, en comparación con la ausencia del mismo, sin embargo, un alto porcentaje de crudo quedó impregnado sobre la arena. Lo anterior permitió establecer una condición inicial que implica que la capacidad de remoción de crudo en la arena productora de hidrocarburo con el fluido de completamiento como tratamiento puede ser optimizada a través de la presencia de nanopartículas que permitan decorar la superficie de la arena productora alterando la humectabilidad y aumentando el porcentaje de remoción de crudo sobre la arena, lo que se traduciría en condiciones dinámicas de pozo en un aumento en el factor de recobro. [81, 82]

### 3.3. Síntesis y Caracterización de nanopartículas

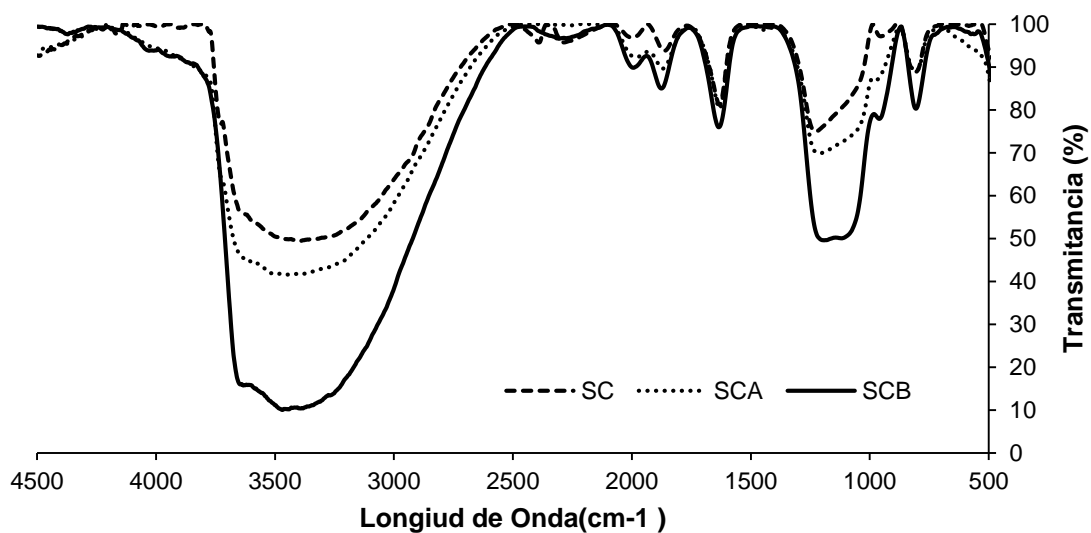
La síntesis de las nanopartículas de sílice se realizó usando Tetraetilortosilicato, etanol e hidróxido de amonio al 30 % v/v, en una relación molar 1: 1.1: 0.2, y las modificaciones superficiales tanto para las nanopartículas de sílice comerciales como para las nanopartículas de sílice sintetizada, se realizó usando ácido clorhídrico en el proceso de acidificación e hidróxido de amonio en el proceso de basificación, tal y como se describió en el capítulo “Métodos”. De ésta manera, se caracterizaron siete tipos de nanopartículas; nanopartículas de sílice comercial (SC), sílice comercial basificada (SCB), sílice comercial acidificada (SCA), sílice sintetizada (SS), sílice sintetizada basificada (SSB), sílice sintetizada acidificada (SSA) y nanopartículas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ),

En primera instancia se realizó la caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) de las nanopartículas, para identificar los grupos funcionales presentes. Los resultados son mostrados en la Figura 3-6. A partir de los espectros IR, se puede observar la presencia de bandas en común entre las nanopartículas de sílice comercial y sílice sintetizada con algunas diferencias en la transmitancia. Picos en  $3400-3600\text{ cm}^{-1}$  corresponden a bandas absorbidas de estiramiento (-OH), características de moléculas de agua, las bandas  $2250-2100\text{ cm}^{-1}$  corresponden a presencia de grupos Si-H, bandas en aproximadamente de  $1630\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones de H-O-H absorbido[74]; por otra parte, vibración de grupos funcionales Si-CH<sub>3</sub> se observan en bandas aproximadas de  $1450\text{ cm}^{-1}$ , grupos funciones Si-O-Si se muestran en las bandas  $1100-1010\text{ cm}^{-1}$  y las bandas  $955-830\text{ cm}^{-1}$  representan vibración asimétrica de enlaces Si-OH [83-86]. Adicionalmente las nanopartículas de sílice sintetizada, presentan bandas en  $2900$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, respectivamente) que puede ser atribuidas a presencia del precursor TEOS sin reaccionar[86].

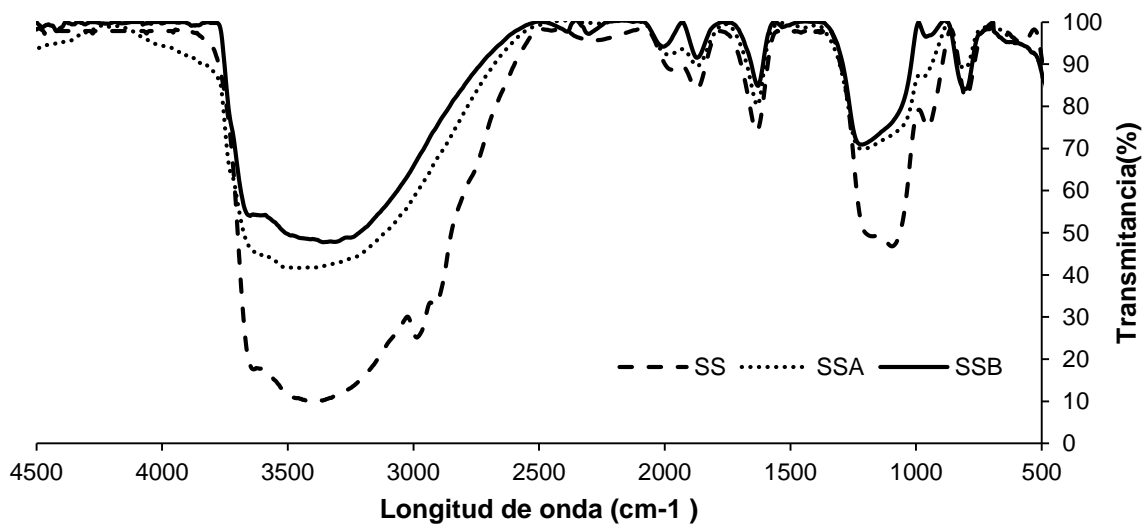
Por otra parte, en las nanopartículas de Zirconio ( $ZrO_2$ ) se encontraron bandas correspondientes principalmente a las vibraciones de los grupos Zr-O-Zr en la superficie de los materiales y su interacción con las moléculas de agua ( $700\text{ cm}^{-1}$ ,

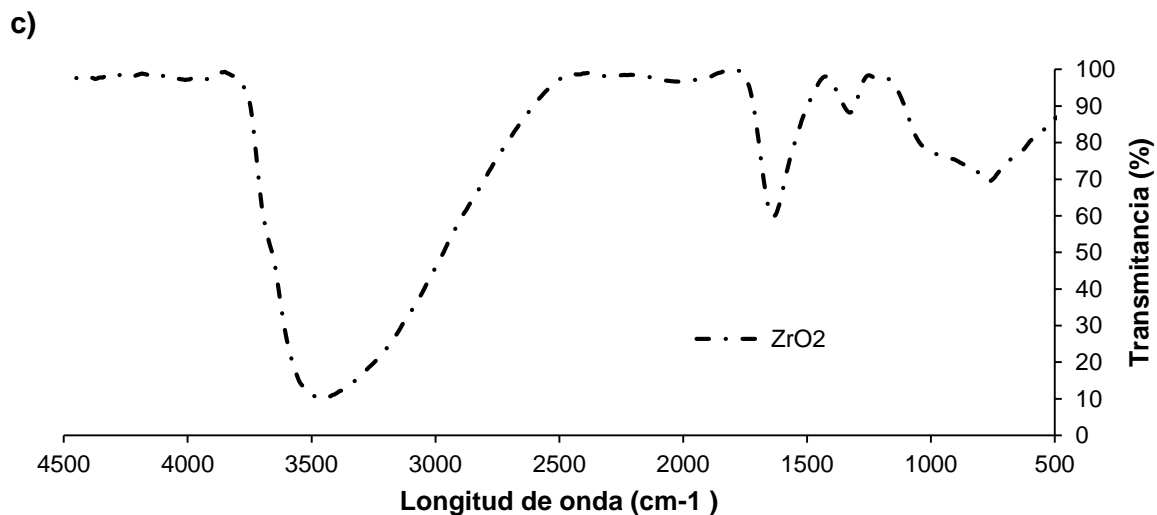
aproximadamente)[87]. La banda de absorción correspondiente a  $1350\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de flexión de grupos Zr-H [88, 89]. Finalmente, las bandas de absorción correspondientes a  $1630$  y  $3430\text{ cm}^{-1}$  representan flexión y estiramiento del enlace  $\text{-OH}$ , característico de la presencia de la molécula de agua. [87, 88]

a)



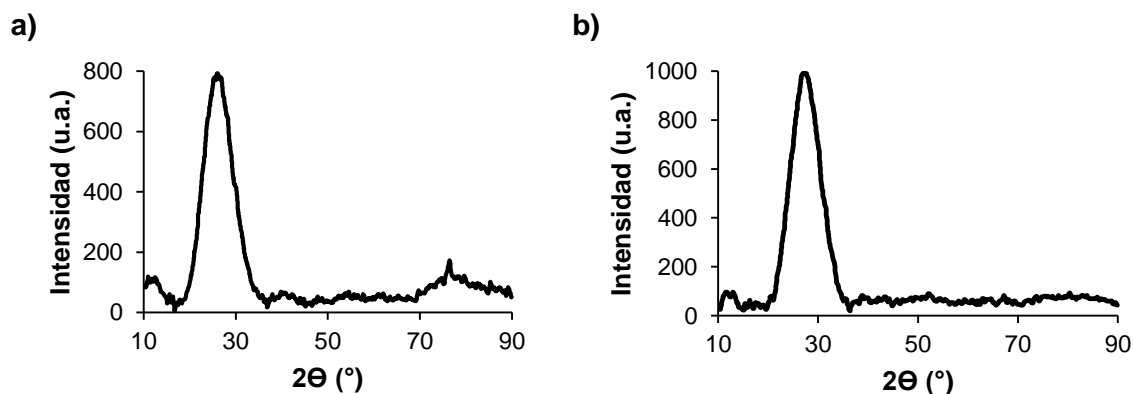
b)





**Figura 3-6:** Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) para: a) Nanopartículas de sílice comercial con y sin modificación superficial. b) Nanopartículas de sílice sintetizada con y sin modificación superficial. c) Nanopartículas de óxido de zirconio

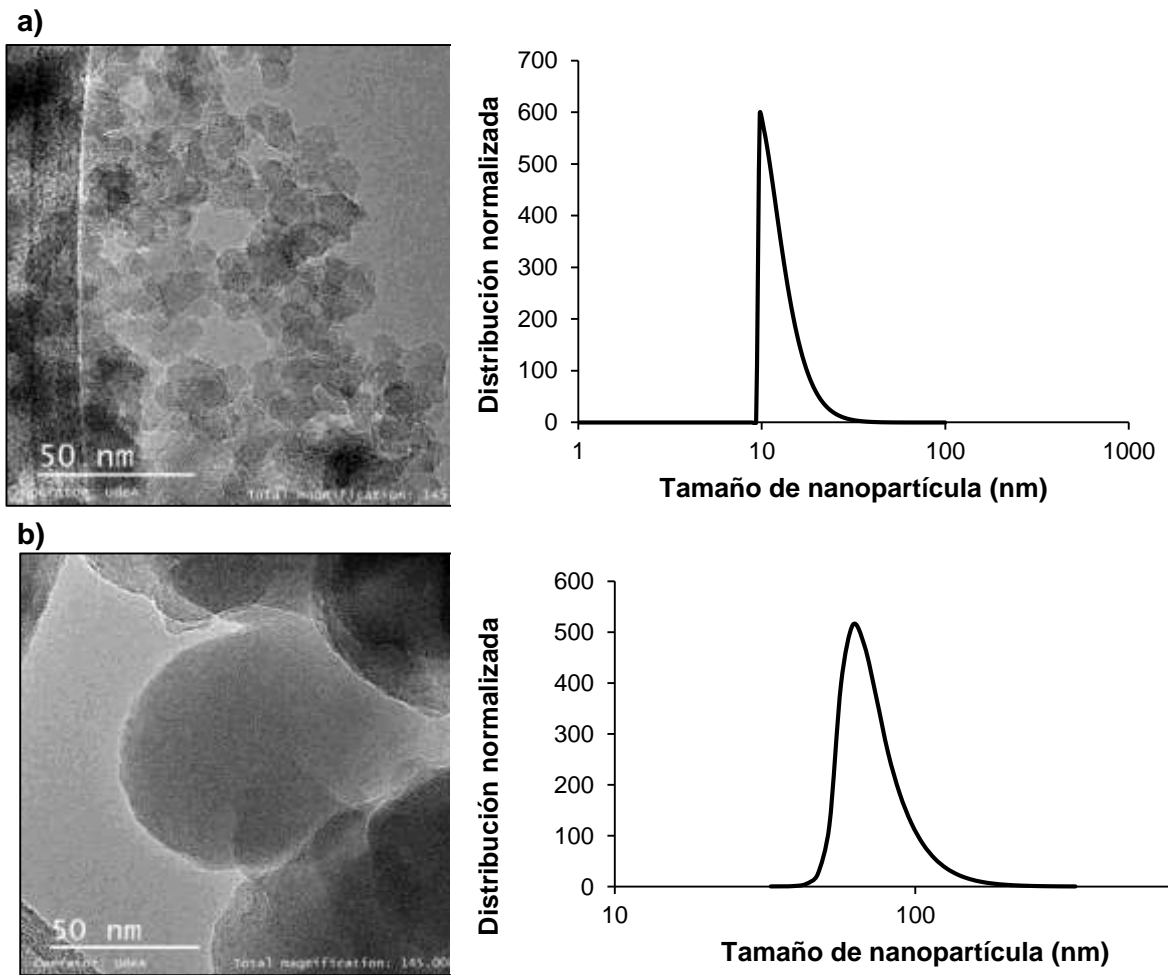
Obtenido el FT-IR de las nanopartículas de sílice comercial y sílice sintetizada, se procedió a realizar difracción de rayos x (DRX) para corroborar mediante un método alterno, la correcta síntesis de las nanopartículas de sílice (SS) por el método sol-gel, tal como se muestra en la Figura 3-7.

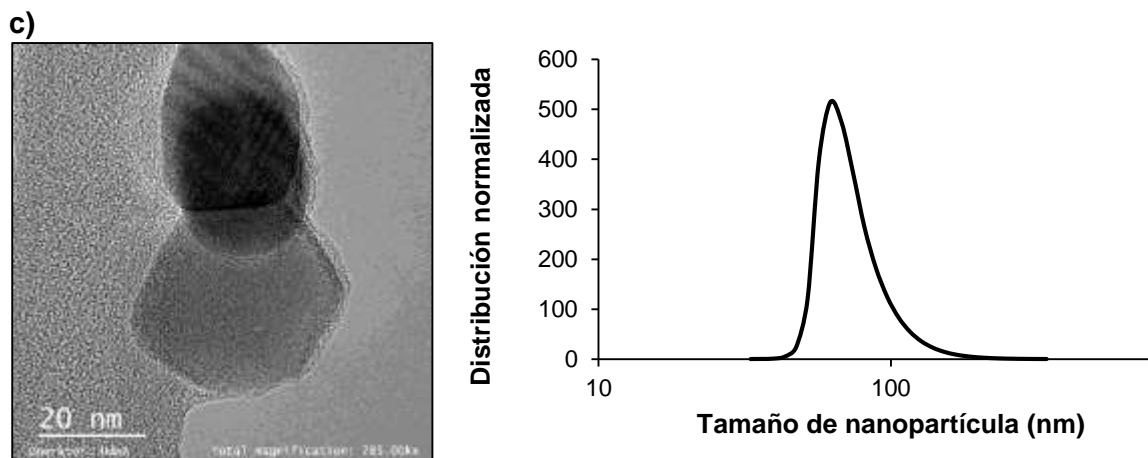


**Figura 3-7:** Análisis DRX a) Sílice comercial (SC) b) Sílice sintetizada (SS)

Los difractogramas tanto de sílice comercial (SC) como de sílice sintetizada (SS), muestran picos anchos, con un punto máximo de intensidad en aproximadamente a  $23^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondiente a muestras de sílice de alta pureza.[90-93]

Posteriormente se realizó caracterización de tamaño de nanopartícula sin modificación superficial a través de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), y microscopía electrónica de transmisión (TEM), tal y como lo muestra la Figura 3-8.



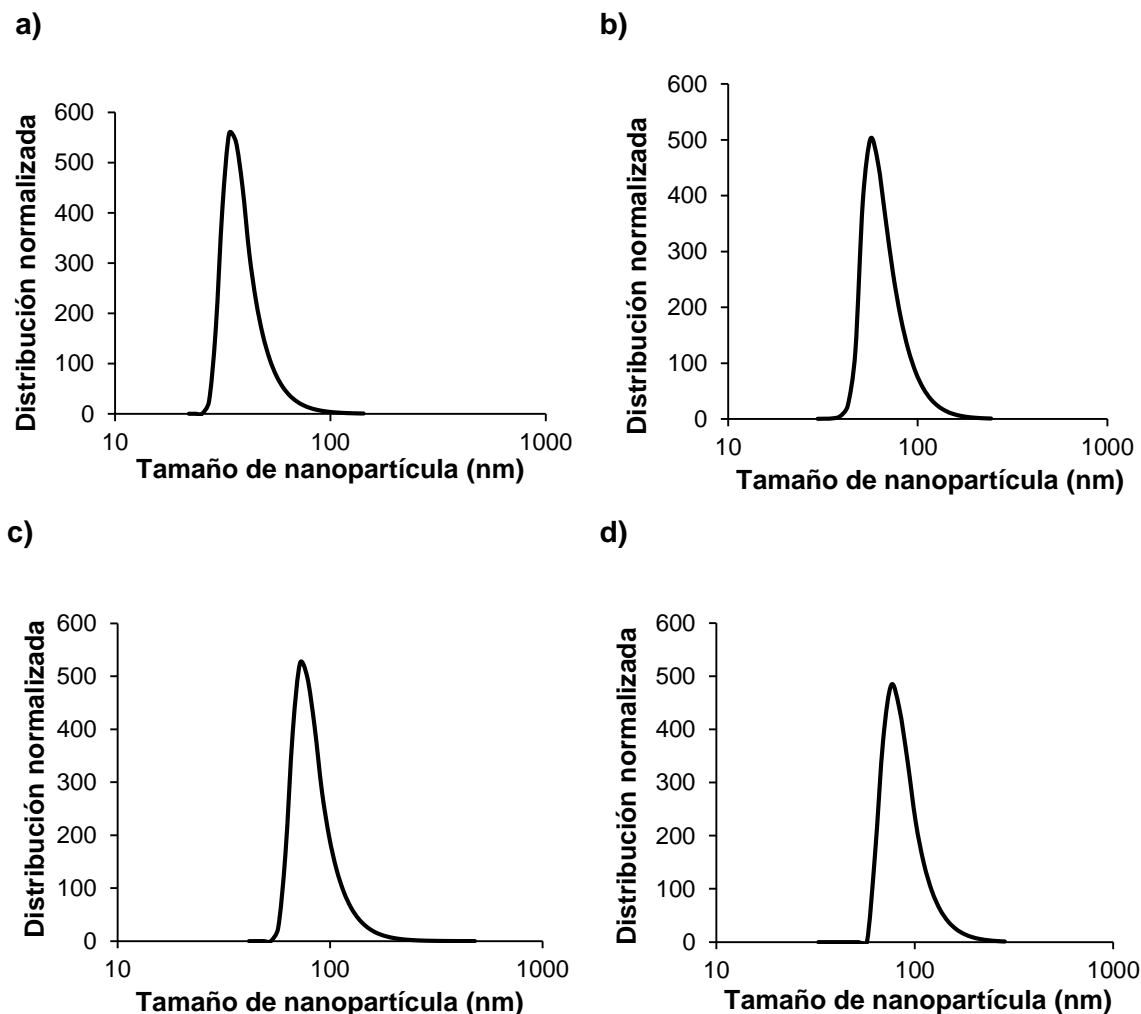


**Figura 3-8:** Distribución de tamaño de nanomaterial y análisis TEM de: a) Nanopartículas de sílice comercial (SC). b) Nanopartículas de sílice sintetizada (SS) c) Nanopartícula de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

Los resultados de las imágenes TEM y DLS, aunados a los resultados de difracción de rayos x y análisis por espectroscopia de infrarrojo, permiten corroborar la correcta síntesis de las nanopartículas de sílice (SS). Adicionalmente se puede afirmar que las nanopartículas de sílice evaluadas poseen una morfología irregular (estado amorfo) [92, 94]. Por otra parte, se observa que los resultados de tamaño por dispersión dinámica de luz muestran que la sílice comercial (SC) posee un tamaño de aproximadamente 11 nm, mientras que las nanopartículas de sílice sintetizada por método sol-gel (SS) tiene un tamaño de 66 nm. En cuanto a las nanopartículas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) evaluadas, se establece que son cristalinas con sistemas cristalográficos monoclinico y tetragonal [95-98], además de poseer un diámetro promedio de nanopartícula de 66 nm.

Adicionalmente la Figura 3-9 presenta los resultados de los tamaños de las nanopartículas de sílice comercial y sintetizada con modificación superficial básica y ácida, obtenidos por técnica dispersión dinámica de luz.

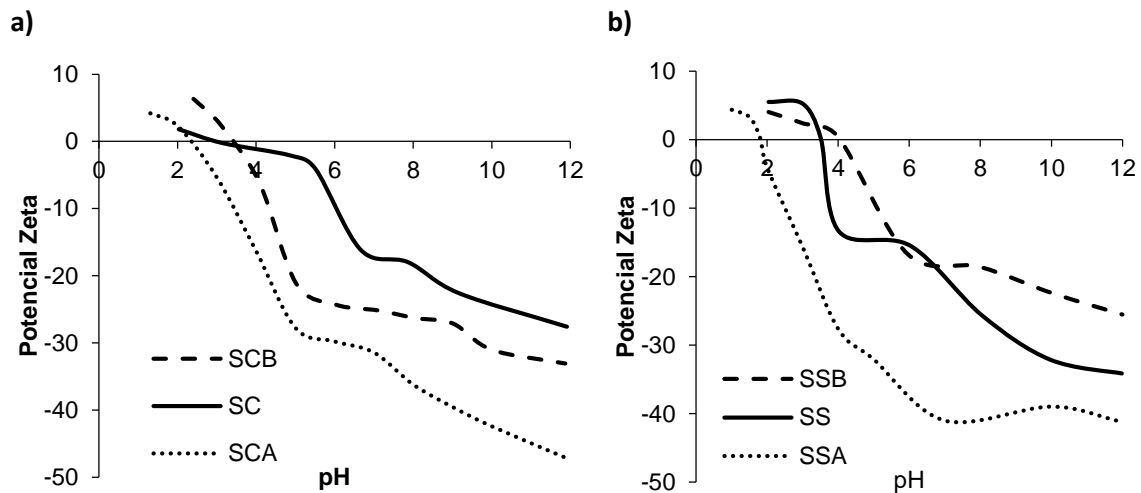


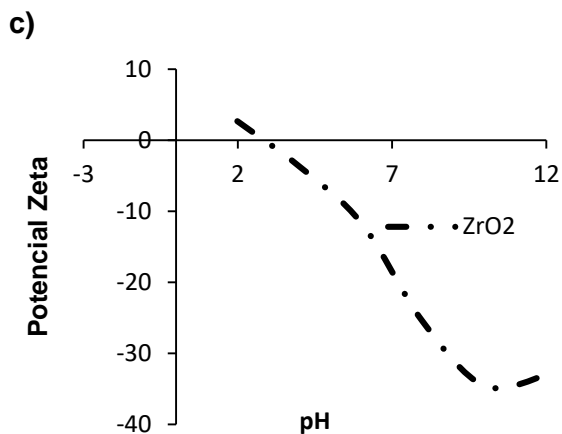


**Figura 3-9:** Distribución de tamaño de nanomaterial de: a) Nanopartículas de sílice comercial basificada (SCB). b) Nanopartículas de sílice comercial acidificada (SCA) c) Nanopartículas de sílice sintetizada basificada (SSB) c) Nanopartículas de sílice sintetizada acidificada (SCA)

Los resultados del diámetro promedio de nanopartícula (DLS) correspondiente a la sílice sintetizada (SS) y las modificaciones superficiales realizadas tanto para la sílice comercial como para la sílice sintetizada corroboran la correcta síntesis en cuanto al tamaño del nanomaterial. De igual manera se establece una relación que indica que las modificaciones superficiales de los nanomateriales implican un aumento en su tamaño, y más aún, que una modificación ácida genera un mayor tamaño de nanopartícula que una modificación básica.

Seguidamente, el punto isoeléctrico de cada nanopartícula fue encontrado. Las curvas que relacionan el potencial zeta en función del pH, son mostradas en la Figura 3-10. El punto isoeléctrico es el valor de pH al cual la nanopartícula tiene un punto de carga equivalente a cero, es decir que en éste punto no existen fuerzas de repulsión electrostáticas que mantengan las nanopartículas en dispersión, luego las fuerzas de atracción y colisión entre las nanopartículas causadas por el movimiento browniano, generan que la suspensión pierda estabilidad y se formen agregados de nanopartículas [99]. Por lo tanto, cuanto mayor sea la diferencia entre el pH del medio y el pH correspondiente al punto isoeléctrico del sistema, mayor será la estabilidad del mismo [100]. A partir de lo anterior, se puede evidenciar entonces, que las nanopartículas evaluadas en el presente proyecto presentan un punto isoeléctrico mucho menor al pH del fluido de completamiento trabajado (6.04), lo cual permite asegurar la estabilidad de las mismas bajo las condiciones de estudio.





**Figura 3-10:** Potencial zeta en función del pH de: a) Nanopartículas de sílice comercial. b) Nanopartículas de sílice sintetizada c) Nanopartículas de Óxido de Zirconio

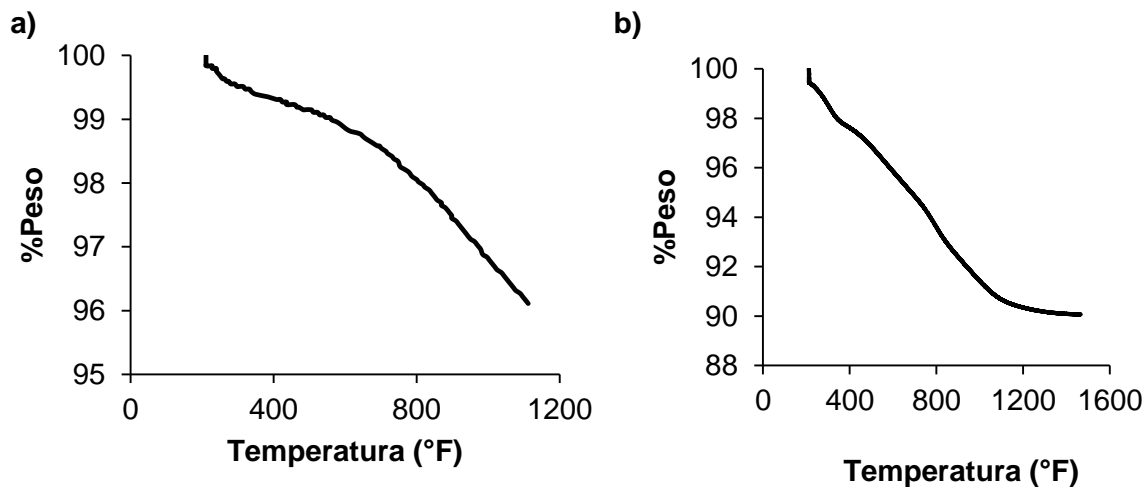
Asimismo, una caracterización de área superficial por método BET y acidez superficial por TPD-NH<sub>3</sub> fue realizada para cada nanopartícula estudiada. La Tabla 3-4 presenta una tabla resumen en relación a las principales características de los nanomateriales.

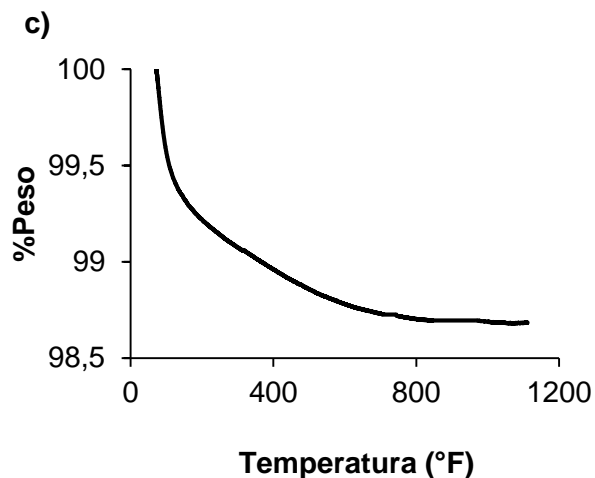
**Tabla 3-4:** Diámetro promedio, punto isoeléctrico, área superficial, acidez superficial de las nanopartículas evaluadas

Nanopartícula	Diámetro promedio de nanopartícula <sub>DLS</sub> (nm)	Punto Isoeléctrico	Área Superficial <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Acidez superficial (mm/g)
SC	11	2,9	370.3	2.16
SCA	60	2.2	203.5	2.85
SCB	34	3.2	138.1	1.29
SS	66	3.5	50.4	7.29
SSA	79	1.8	30.3	11.96
SSB	76	4.05	23,9	4.73
ZrO <sub>2</sub>	66	2.8	28,6	0.012

La acidez total de las nanopartículas, sugiere una correcta modificación superficial, debido a la tendencia observada entre la acidez total y el tipo de modificación. En éste orden de ideas, los nanomateriales SCA y SSA presentan una acidez mayor a la nanopartícula sin modificación SC y SS. Por otro lado, las muestras SCB y SSB presentan una menor acidez que el nanomaterial sin modificación. Por otra parte, en la caracterización del área superficial de las nanopartículas, se exhibe una disminución cuando la nanopartícula es modificada superficialmente, conservando una relación que muestra a las nanopartículas acidificadas con una mayor área superficial que las nanopartículas basificadas. Es de esperar que en la medida en que el tamaño de la partícula disminuye, más grupos funcionales se expongan para formar enlaces deseados, que en ocasiones pueden favorecer los procesos de adsorción. Por otro lado, las nanopartículas de  $ZrO_2$  presentan un valor de área superficial bajo, típico de óxidos metálicos sintetizados a altas temperaturas[27], y su acidez sugiere débiles sitios ácidos de Lewis.[27, 101].

Finalmente se realizó un estudio de estabilidad térmica de las nanopartículas a partir de termogramas que relacionan el porcentaje de pérdida de peso en función del aumento de la temperatura. La Figura 3-11 muestra el análisis termogravimétrico realizado a las nanopartículas sin modificación superficial (SC, SS,  $ZrO_2$ )



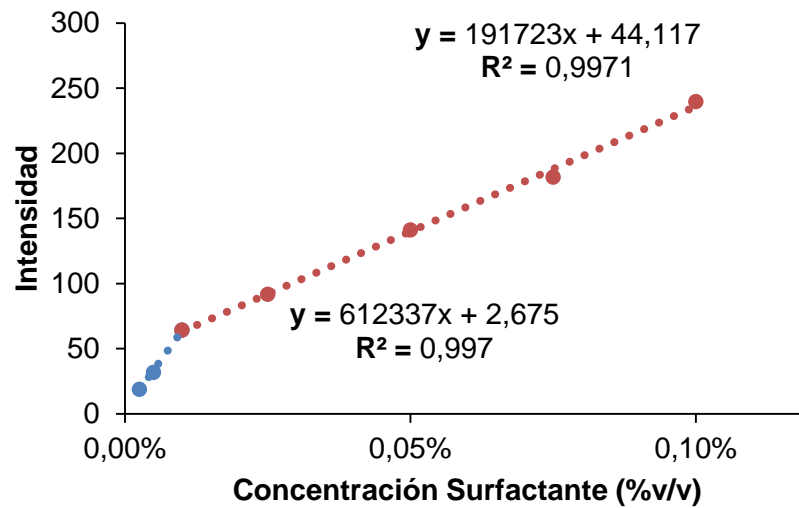


**Figura 3-11:** Análisis termogravimétrico de las nanopartículas de: a) Sílice comercial (SC) b) Sílice sintetizada (SS) Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

De acuerdo a termogramas obtenidos, todas las nanopartículas evaluadas presentan una alta estabilidad térmica, pues a una máxima temperatura de 1112° F la pérdida de masa no sobrepasa el 4%, 1,5% y 10% del total, para las nanopartículas de sílice comercial, sílice sintetizada y óxido de zirconio, respectivamente. Luego, a una temperatura de yacimiento aproximada de 140°F, las nanopartículas de sílice comercial, sílice sintetizada y óxido de zirconio presentarían pérdidas de masa insignificantes de 0,5%, 1,1% y 0,7%, respectivamente.

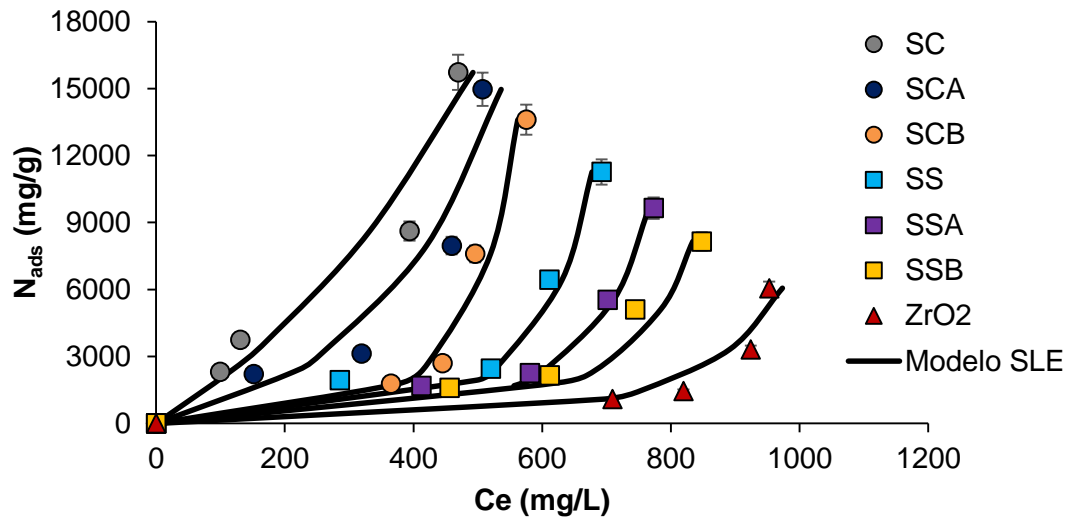
### 3.4. Pruebas de adsorción del surfactante

Se construyó una curva de calibración de intensidad frente a la concentración de surfactante a partir de soluciones preparadas con una concentración conocida de 0,000025% a 0,001%. La Figura 3-12 presenta la curva de calibración realizada al surfactante para la estimación de la concentración en la solución.



**Figura 3-12:** Curva de calibración entre la concentración del surfactante y la intensidad de fluorescencia emitida.

Las isothermas de adsorción del surfactante en la superficie de las diferentes nanopartículas evaluadas, se presenta en la Figura 3-13, donde se muestra los puntos experimentales obtenidos y el ajuste de los datos realizado a través del modelo SLE. De acuerdo a la clasificación de isothermas de adsorción de la IUPAC, los puntos experimentales presentan la forma de isothermas tipo III [36], asociado a fenómenos adsortivos de tipo multicapa. Se observa que la adsorción del surfactante en las nanopartículas es mayor cuando las nanopartículas tanto comerciales como superficiales no tienen modificación superficial. Debido a la naturaleza del surfactante (no iónico), no se observa un incremento en la capacidad de adsorción de las nanopartículas asociado a alteración de la carga superficial por los procesos de acidificación y basificación realizados. La cantidad máxima adsorbida de surfactante en los nanomateriales, presenta la siguiente tendencia: SC > SCA > SSB > SS > SSA > SSB.



**Figura 3-13:** Isotermas de adsorción del surfactante sobre nanopartículas comerciales y sintetizadas. Datos experimentales (Marcadores), Ajuste de datos SLE (Línea continua).

La Tabla 3-5 presenta los parámetros de ajuste del modelo SLE para cada una de las isotermas obtenidas. De acuerdo al parámetro H del modelo SLE, el surfactante mostró una mayor afinidad por las nanopartículas de sílice comercial sin modificación superficial, lo que genera una baja autoasociación del surfactante sobre la superficie de las nanopartículas (parámetro K del modelo SLE). Por otra parte, la adsorción del surfactante sobre la superficie de las nanopartículas de sílice sintetizadas exhibe una baja afinidad y una alta asociación del surfactante, resultando en un proceso de adsorción multicapa. Esto sugiere que las interacciones entre las nanopartículas de sílice comercial y el surfactante se deben a fuerzas de adsorción más fuertes entre los sitios activos y los grupos funcionales de surfactante, en lugar del proceso de adsorción sobre sílice sintética que presentan fuerzas de adsorción débiles

**Tabla 3-5:** Ajuste de parámetros del modelo SLE para las isotermas de adsorción del surfactante sobre las nanopartículas evaluadas

Muestra	H (mg/g)	K (g/g)	Nm (g/g)	R <sup>2</sup>
SC	0.056	0.028	25.98	0.960
SCA	0.141	0.131	21.08	0.950

SCB	0.954	1.344	20.07	0.990
SS	1.520	1.798	17.15	0.887
SSA	1.820	1.880	13.16	0.959
SSB	2.320	2.198	10.17	0.955

La adsorción del surfactante en la superficie de la roca se evaluó a la concentración del mismo en el fluido de completamiento (1255.62 mg/L). La evaluación de la concentración de surfactante libre, posterior a la estabilización del proceso adsorptivo sobre la roca, evidenció una concentración de 296.06 mg/L (Ce), lo que implica una reducción del 76,4% del surfactante por fuga a través del medio poroso; moléculas de surfactante que podrían ser ubicadas en la interfaz aceite-agua con el fin de reducir la tensión interfacial entre los fluidos del yacimiento.

Posteriormente, se evaluó la cantidad de surfactante libre luego de la estabilización del proceso adsorptivo del surfactante en presencia de primero las nanopartículas y luego de la roca, con el objetivo de estimar nuevamente, la concentración de surfactante que se fuga a través del medio poroso.

La Tabla 3-6 muestra la concentración final del surfactante en las soluciones acuosas después del proceso de adsorción sobre la superficie de los nanomateriales y posteriormente sobre la superficie del medio poroso. Se usaron las concentraciones en equilibrio del surfactante a una proporción de 10 L/g, luego del proceso de adsorción sobre la superficie de las nanopartículas como la concentración inicial para la adsorción del surfactante sobre la superficie de la roca. Debido a una menor dosis de surfactante después de la adsorción de las nanopartículas, las moléculas disponibles para la adsorción de rocas son menores. En este sentido, la reducción de la cantidad adsorbida del surfactante sobre el medio poroso tiene la siguiente tendencia: SC> SCA> SS> SCB> SSA> SSB>ZrO<sub>2</sub>.



**Tabla 3-6:** Adsorción del surfactante sobre la superficie de la roca en ausencia y presencia de nanopartículas

<b>Muestra</b>	<b>Concentración inicial del surfactante Ci (mg/L)</b>	<b>Concentración final del surfactante Ce (mg/L)</b>	<b>Cantidad adsorbida del surfactante Nads (mg/g)</b>	<b>Reducción surfactante adsorbido en la roca (%)</b>
Roca	1255.62	296.06	95.96	0
SC-Roca	393.76	154.21	23.95	75.03
SCA-Roca	459.19	154.65	30.45	68.26
SCB-Roca	495.87	139.32	35.65	62.84
SS-Roca	611.21	276.25	33.50	65.09
SSA-Roca	701.75	291.01	41.07	57.19
SSB-Roca	744.41	153.32	59.11	38.40
ZrO <sub>2</sub> -Roca	924,136	587,519	33,662	36,43

Finalmente, al relacionar lo anterior con los resultados de área superficial, es posible encontrar una tendencia que implica que a mayor área superficial de las nanopartículas evaluadas comerciales y sintetizadas, mayor es la adsorción del surfactante, disminuyendo la cantidad de surfactante libre en el fluido de completamiento y evitando la adsorción del mismo en el medio poroso. La Tabla 3-7 muestra la relación entre el área superficial y la reducción del surfactante, de las nanopartículas de sílice comercial y sintetizada.

**Tabla 3-7:** Relación entre el área superficial y la reducción del surfactante, de las nanopartículas de sílice comercial y sintetizada.

<b>Sílice Comercial</b>		
	<b>Área Superficial BET(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>%Reducción del surfactante libre</b>
<b>SC</b>	370.3	75,03

<b>SCA</b>	203.5	68,26
<b>SCB</b>	138.1	62,84
<b>Sílice Sintetizada</b>		
	<b>Área Superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>%Reducción del surfactante libre</b>
<b>SS</b>	50.4	65,09
<b>SSA</b>	30.3	57,19
<b>SSB</b>	23,9	38,4

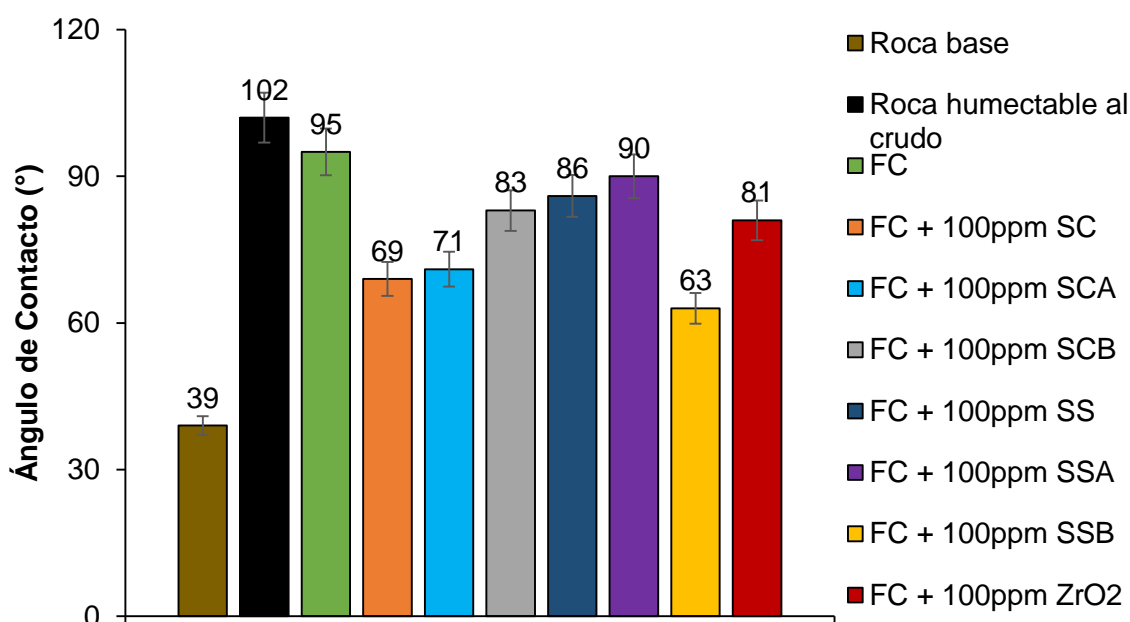
### 3.5. Selección de nanopartícula

#### 3.5.1. Pruebas de humectabilidad

En primera instancia el ángulo de contacto es medido para la roca base (sin proceso de añejamiento) y luego es medido el ángulo de contacto para la roca humectable al aceite (con proceso de añejamiento), verificando la correcta alteración de la humectabilidad de la roca. Establecida la condición inicial (roca humectable al aceite – 102°), se realizaron las pruebas de ángulo de contacto cuando el sistema se somete a tratamiento con fluido de completamiento en ausencia de nanopartículas y tratamientos con fluidos de completamiento que contienen 100ppm de cada nanopartícula. Los tratamientos fueron llevados a cabo a una temperatura de 158 °F y un tiempo de remojo de 48 hr.

De acuerdo con las medidas del ángulo de contacto, presentados en la Figura 3-14, la alteración de la humectabilidad de la muestra de roca tratados con fluido de completamiento es bajo, pues la reducción del ángulo de contacto con el agua es tan solo

de 6.86%. Por otra parte, el ángulo de contacto posterior al tratamiento con fluido de completamiento en presencia de nanopartículas, mostró una reducción superior al 11%. En este sentido, cada tipo de nanopartículas exhibe una capacidad de alteración de humectabilidad diferente, siendo el tratamiento de fluido de completamiento con adición de 100ppm de sílice sintetizada básica (SSB), el que muestra una mayor alteración en la humectabilidad, con una reducción del 38.24% en el ángulo de contacto con el agua. La siguiente tendencia indica la capacidad de alteración de humectabilidad de las nanopartículas a través de la reducción del ángulo de contacto con el agua: SSB> SCA> SA> SCB> ZrO<sub>2</sub>>SS> SSA.

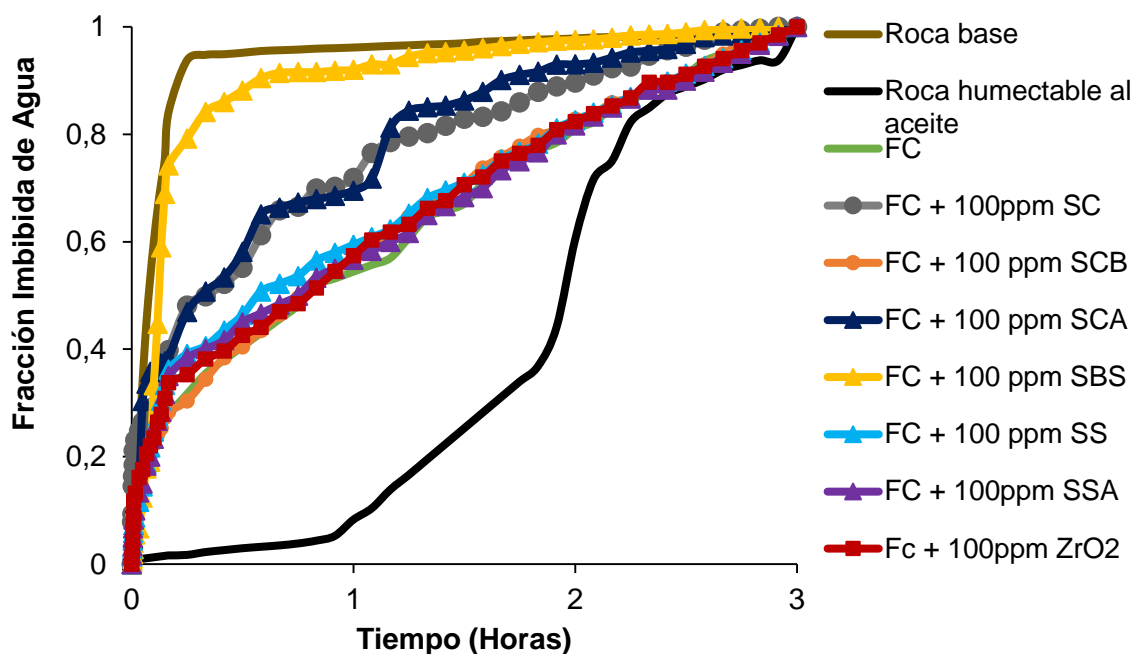


**Figura 3-14:** Medición de ángulo de contacto para muestra de roca sin tratar y tratada con fluido de completamiento y fluido de completamiento con nanopartículas a dosificación de 100ppm.

La Figura 3-15 muestra las curvas de imbibición espontánea de agua de las diferentes muestras saturadas con aire durante un tiempo equivalente a 3 hr. Los resultados obtenidos, son acordes con los observados en la medición del ángulo de contacto; la mayor cantidad de agua imbibida, lo que implica la mayor alteración de la humectabilidad se

presentó al tratar la muestra de roca humectable al aceite con fluido de completamiento en presencia de 100ppm de sílice sintetizada básica (SSB).

Por otra parte, es posible observar que después de 1 hora de prueba, la cantidad de agua imbibida en la muestra no tratada es tan solo el 8% del total del agua imbibida, mientras la muestra tratada con fluido de completamiento presenta una cantidad de agua imbibida del 56.67%. La adición de nanopartículas de sílice sintetizada básica (SSB), sílice comercial (SC) y sílice comercial ácida (SCA) presentan una cantidad de agua imbibida equivalente al 92.02, 71.88 y 69.53%, respectivamente, lo que sugiere que las nanopartículas mencionadas exhiben la mayor alteración de humectabilidad. Ésta alteración en la humectabilidad puede deberse a la formación de una película en monocapa de las nanopartículas dada sobre la superficie de la roca que trata de desplazar la fase orgánica depositada en el medio poroso, haciendo del medio más a fin a la fase acuosa.[102, 103]

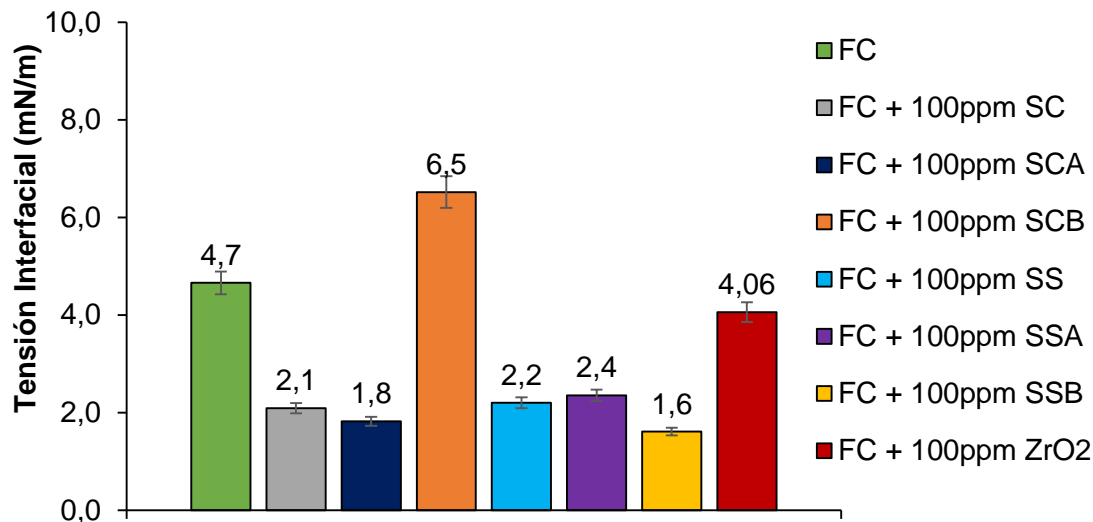


**Figura 3-15:** Prueba de imbibición de agua para muestra de roca sin tratar y tratada con fluido de completamiento y fluido de completamiento con nanopartículas a dosificación de 100ppm.

### 3.5.2. Pruebas de Tensión Interfacial.

Los resultados de la medición de la tensión interfacial para los sistemas crudo/fluido de completamiento en ausencia y presencia de nanopartículas a dosificación de 100ppm, luego 48 hr de remojo a temperatura de 158°F, pueden ser observados en la Figura 3-16. En ella se observa que a excepción de la inclusión de nanopartículas de sílice comercial básica (SCB) y óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), las nanopartículas generaron una reducción en la tensión interfacial superior al 50%. En éste sentido la inclusión de nanopartículas de sílice sintetizada básica (SSB), sílice comercial ácida (SCA) y sílice comercial (SC), fueron las que más generaron reducción en la tensión interfacial con respecto al fluido de completamiento en ausencia de nanopartículas, con un porcentaje de 65.9, 61.7 y 55.3% respectivamente.

De igual manera, se evidencia que la adsorción del surfactante sobre la superficie de las nanopartículas reduce el número de moléculas de surfactante libre, y las nanopartículas recubiertas del surfactante tienden a migrar hacia la interfaz crudo-fluido de completamiento, de modo que, cuando el fluido de completamiento posee una concentración adecuada de nanopartículas, las moléculas de surfactante en la interfaz de crudo-fluido de completamiento están más alineadas con la asociación de las nanopartículas, facilitando la reducción en la tensión interfacial. Sin embargo, cuando la concentración de nanopartículas es demasiado alta, las moléculas de surfactante no son suficientes para recubrir las nanopartículas, posteriormente, las nanopartículas no recubiertas también aparecerán en la interfaz crudo-fluido de completamiento, lo que resultará en menos moléculas de surfactante sueltas en la interfaz, generando un aumento en la tensión interfacial [104]. Por tal razón, luego de la selección de nanopartículas, se requiere una evaluación a diferentes dosificaciones y su efecto sobre la tensión interfacial.



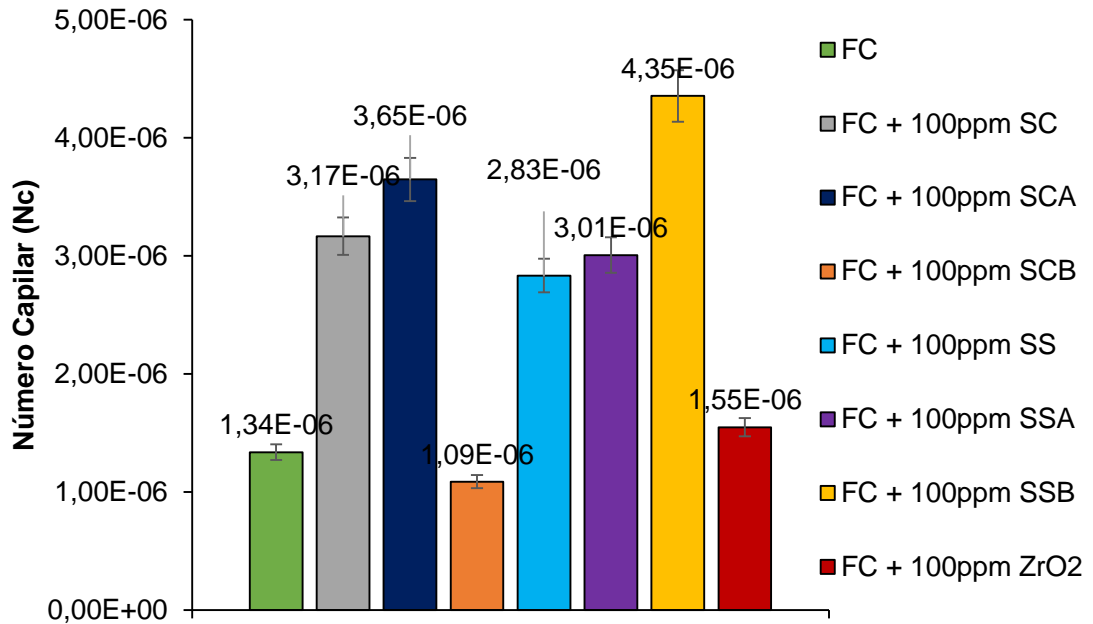
**Figura 3-16:** Tensión interfacial entre crudo/fluido de completamiento en ausencia y presencia de nanopartículas a dosificación de 100ppm

### 3.5.3. Número capilar

Para obtener una mejor comprensión de los mecanismos implicados en la movilización de la fase oleica con la inclusión de las nanopartículas en el fluido de completamiento, además de lograr identificar las nanopartículas con mejores resultados y poder evaluar diferentes dosificaciones de las mismas, se evaluó el número capilar de cada sistema teniendo en cuenta dos variables de respuesta principal, humectabilidad con la medición del ángulo de contacto y tensión interfacial.

Para tal efecto se empleó la viscosidad a una tasa de corte  $100 \text{ s}^{-1}$  de acuerdo con el comportamiento reológico acorde a las condiciones de temperatura del pozo, observada en la Figura 3-1. Los resultados de número capilar correspondiente a cada sistema compuesto de fluido de completamiento y 100ppm de cada nanopartícula evaluada, son presentados en la Figura 3-17. En ellos es posible que la inclusión de nanopartículas de sílice sintetizada básica (SSB), sílice comercial ácida (SCA) y sílice comercial (SC) exhiben el mayor aumento de número capilar con respecto al obtenido con el fluido de completamiento sin presencia de las nanopartículas, siendo éstas las seleccionadas para

ser evaluadas a diferentes dosificaciones con el fin de encontrar la más óptima. Por otra parte, la inclusión de sílice comercial básica (SCB), genera una disminución en el número capilar, debido principalmente al significativo aumento en la tensión interfacial (6,5 mN/m) observado en la Figura 3-16. En éste sentido, resultados de número capilar siguen la tendencia descrita a continuación: SSB> SCA>SC>SSA>SS>ZrO<sub>2</sub>>FC>SCB.



**Figura 3-17:** Número capilar para tratamientos con fluido de completamiento en ausencia de nanopartículas y presencia de nanopartículas a dosificación de 100ppm

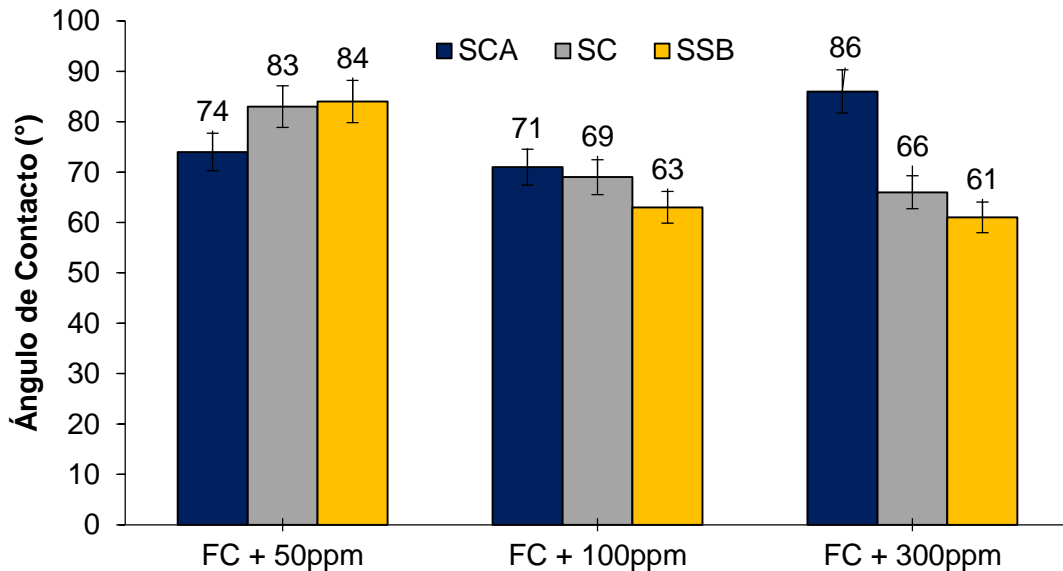
## 3.6. Selección de dosificación de nanopartículas

### 3.6.1. Pruebas de humectabilidad

Al evaluar el tratamiento de núcleos a dosificaciones adicionales de 50 y 300ppm, de las nanopartículas seleccionadas (SSB, SCA y SC) con el fin de observar la alteración en la humectabilidad, tal como se muestra en la Figura 3-18, se observó que cuando se aumenta la concentración de SSB y SC en el fluido de completamiento, el ángulo de contacto se reduce, llegando a obtener disminución hasta del 40,1% con respecto al ángulo de contacto determinado sin presencia de nanopartículas, al incluir 300ppm de sílice

sintetizada básica (SSB). Ésta reducción en la humectabilidad exhibida por las nanopartículas de las SSB y SC, con el aumento de la concentración, ha sido observada en diferentes trabajos: Jiang et al [105] y Hendraningrat et al. [106, 107]. Las nanopartículas tratan de ubicarse en el contacto de la gota de crudo en una superficie sólida, lo que promueve la propagación de los líquidos y hace que el sistema se humedezca más con agua. [108]. La energía que impulsa éste mecanismo, se debe principalmente a las fuerzas de repulsión electrostática y el movimiento browniano entre las nanopartículas. Las fuerzas de repulsión electrostática entre las nanopartículas serán mayores cuando el tamaño de las nanopartículas sea menor. Y es aún mayor cuando la concentración de las nanopartículas de menor tamaño, aumenta[107].

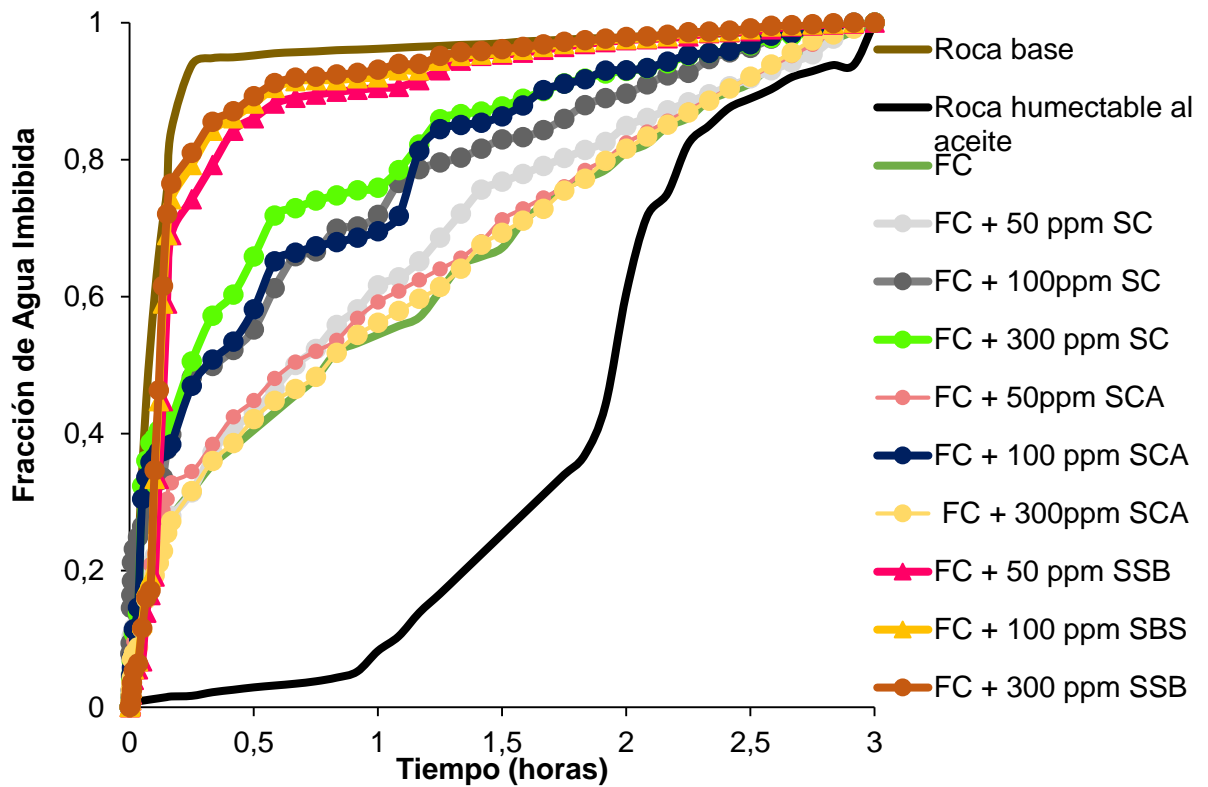
Por otra parte, se puede observar que al aumentar la dosis de SCA, se reduce la capacidad de alteración de la humectabilidad. La baja fuerza de repulsión electrostática debido al tamaño del nanomaterial y a la gran cantidad de surfactante adsorbido, visto anteriormente, puede estar relacionado con la agregación de las nanopartículas y a un posicionamiento multicapa que reduce su capacidad para alterar la superficie de la roca [109].



**Figura 3-18:** Medición de ángulo de contacto para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm



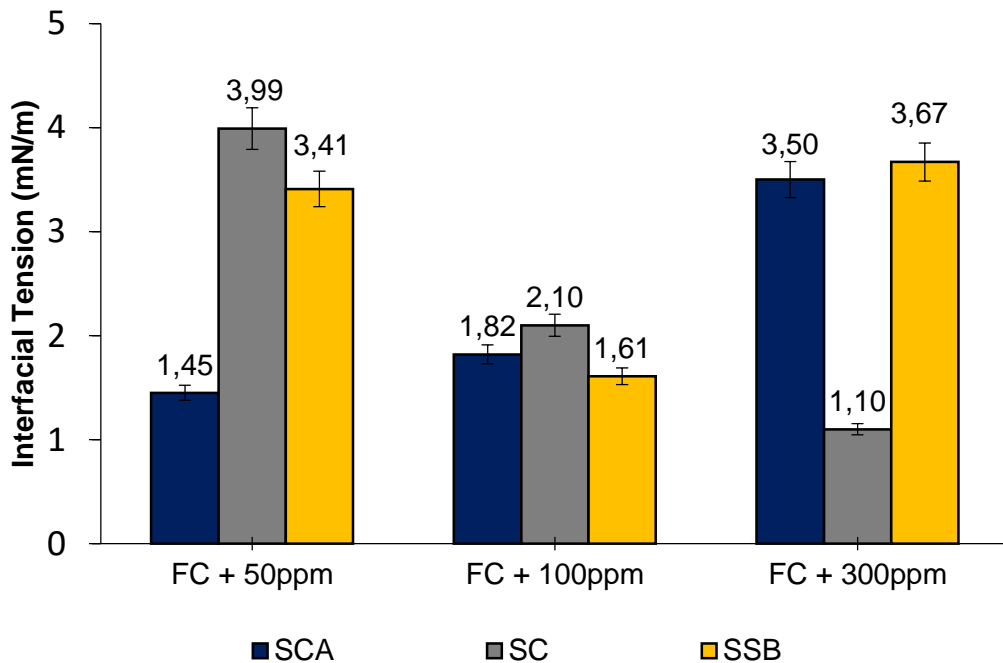
La Figura 3-19 presenta las curvas de imbibición espontánea obtenidas posterior al tratamiento de los núcleos a las diferentes dosificaciones de las nanopartículas seleccionadas. En ellos se observa que los resultados de la capacidad de agua imbibida siguen la misma tendencia presentada en la medición de ángulos de contacto, siendo el tratamiento con la inclusión de 300ppm de nanopartículas de sílice sintetizada básica (SSB) quien presenta la mayor capacidad para imbibir la fase acuosa.



**Figura 3-19:** Prueba de imbibición de agua para muestra de roca sin tratar y tratada con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm

### 3.6.2. Pruebas de Tensión Interfacial.

Se puede observar que las nanopartículas con mejor desempeño en la alteración de la humectabilidad, presentan la mayor capacidad de reducción en la medición de la tensión interfacial. En este orden de ideas, se valoró dosificaciones de 50 y 300ppm para las nanopartículas de sílice comercial (SC), sílice comercial ácida (SCA) y sílice sintetizada básica (SSB) en el fluido de completamiento. En la Figura 3-20, se puede evidenciar que las nanopartículas sílice comercial (SC) a una concentración de 300 ppm presentan los mejores resultados al lograrse una reducción de tensión interfacial de 76,4%, con respecto al fluido de completamiento sin nanopartículas.

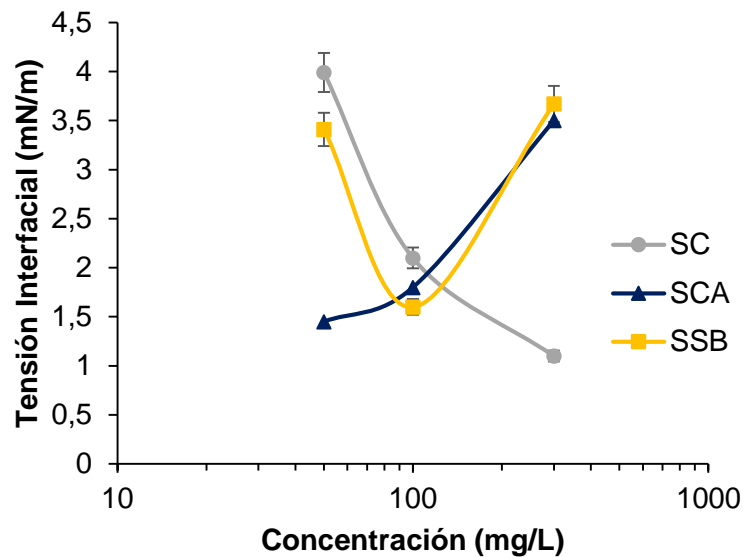


**Figura 3-20:** Medición de tensión interfacial para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50,100 y 300ppm

Al evaluar el comportamiento de la tensión interfacial con la inclusión de las nanopartículas seleccionadas a diferentes dosificaciones (Figura 3-21), se muestra que, a una mayor dosis de nanopartículas de la sílice comercial (SC), mayor es la reducción de la tensión interfacial

obtenida, sugiriendo que una parte de las moléculas del surfactante se adsorben en la nanopartícula, disminuyendo la cantidad de surfactante libre, sin exceder la dosificación de las nanopartículas con respecto a la cantidad de moléculas de surfactante.[104]

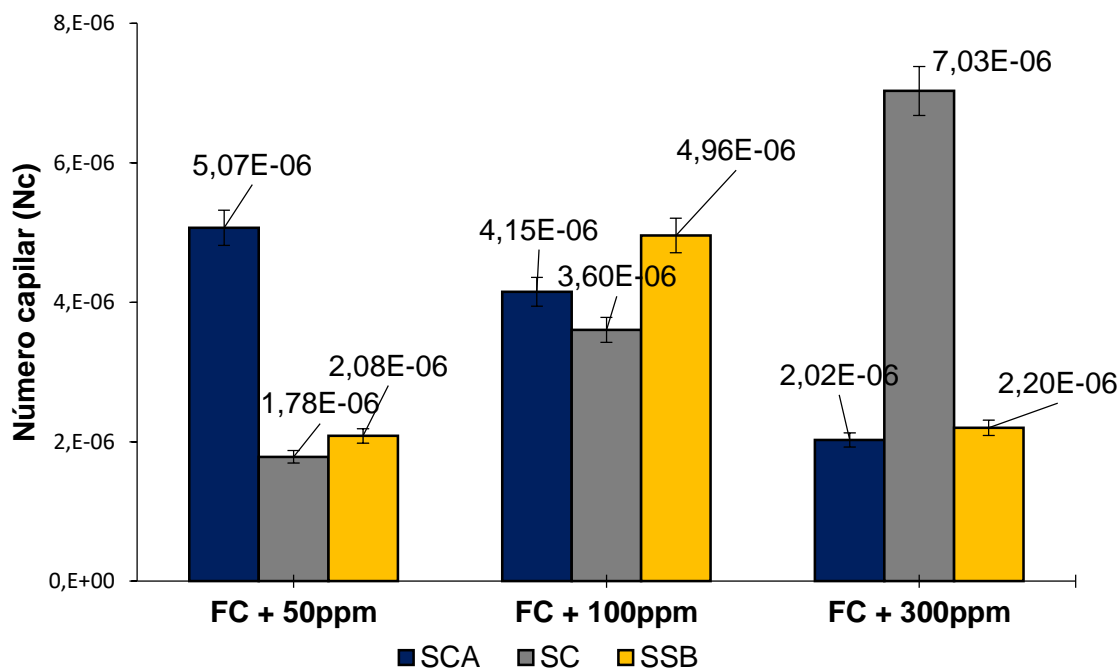
Por otro lado, se evidencia que al incrementar a la dosificación de nanopartículas de sílice comercial ácida (SCA) y sílice comercial básica (SSB), se excede la cantidad de nanopartículas con respecto a la cantidad de moléculas de surfactante generando un incremento en la tensión interfacial



**Figura 3-21:** Relación de la tensión interfacial en función de la dosificación de las nanopartículas seleccionadas

### 3.6.3. Número capilar

Para la fase final de la selección la nanopartícula y la adecuada dosificación, se determinó nuevamente el número capilar, en ésta oportunidad, únicamente para los sistemas con las nanopartículas que mejores resultados habían exhibido. Los resultados son presentados en la Figura 3-22. La adición de nanopartículas de sílice comercial (SC) a una dosificación de 300ppm en el fluido de completamiento presenta el mayor incremento en el número capilar del sistema, asociado a un equilibrio entre la capacidad para reducir la tensión interfacial y alterar de la humectabilidad del medio poroso.



**Figura 3-22:** Número capilar para tratamientos con nanopartículas seleccionadas a dosificaciones de 50, 100 y 300ppm

### 3.7. Caracterización del nanofluido

A partir de los resultados obtenidos en la determinación del número capilar ( $N_c$ ) en conjunto con los resultados obtenidos en la reducción de la adsorción del surfactante el medio poroso, es posible determinar que la adición de nanopartículas de sílice comercial (SC) a una dosificación de 300ppm en el fluido de completamiento (nanofluido) exhiben el mejor desempeño bajo las condiciones establecidas.

La Tabla 3-8 muestra la caracterización de propiedades básicas del nanofluido (fluido de completamiento en presencia de 300ppm de nanopartículas de sílice comercial) en comparación con el fluido de completamiento sin presencia de nanopartículas. En ésta se observa que el nanofluido presenta cambios mínimos en las propiedades, con respecto al fluido de completamiento, descartando posibles efectos adversos en las propiedades del

fluido que pudiesen repercutir en el medio poroso. Entre los cambios, se destaca el aumento en la eficiencia de la transferencia de calor (incremento del 11% en la conductividad térmica), debido principalmente al efecto de agrupación de las nanopartículas [110-112]. Por otra parte, el punto isoeléctrico de las nanopartículas en el fluido de completamiento (2,2) acuerdo al pH reportado (6,24), permite asegurar una alta estabilidad de las mismas.

**Tabla 3-8:** Caracterización del nanofluido

<b>Propiedad</b>	<b>Fluido de completamiento</b>	<b>Nanofluido de completamiento</b>
Densidad (g/mL)	1.001	1.002
pH	6.04	6.24
Viscosidad @ 77°F, 50 s-1	1.354	1.384
Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	519.3	520.8
Conductividad térmica (w/mK)	0.601	0.672
Punto Isoeléctrico	-	2.2

### 3.8. Pruebas dinámicas

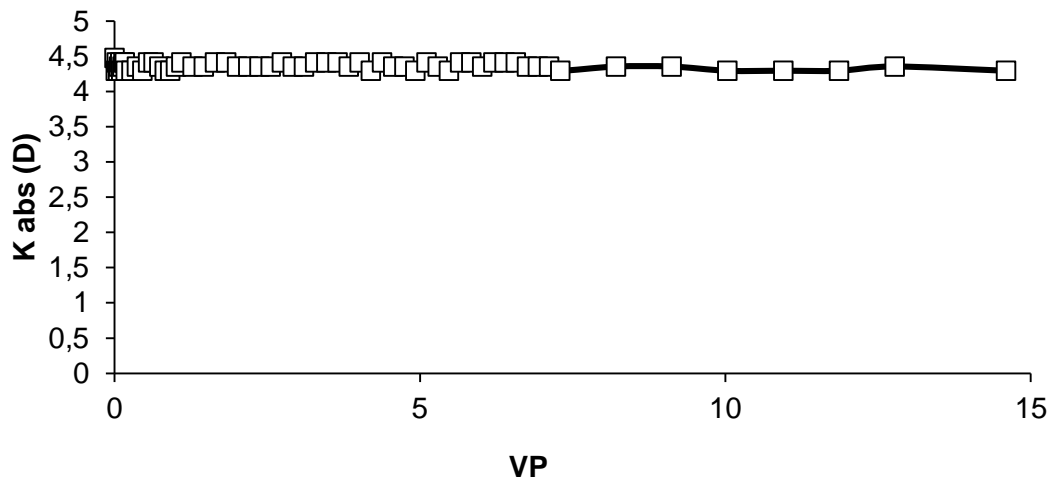
El núcleo utilizado para el desarrollo de pruebas de desplazamiento fue caracterizado, presentando una porosidad aproximada de 21.3%, y una permeabilidad Klinkenberg (Kg) cerca de 3.9 D. Un resumen de las principales características del núcleo es presentado en la Tabla 3-9.

**Tabla 3-9:** Tabla resumen de propiedades del núcleo

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Longitud (cm)	7.36
Diámetro (cm)	3.83
Área (cm <sup>2</sup> )	11.53

Volumen Poroso (cc)	18.09
Porosidad (%)	21.3
Permeabilidad Klinkenberg, Kg (mD)	3876.3

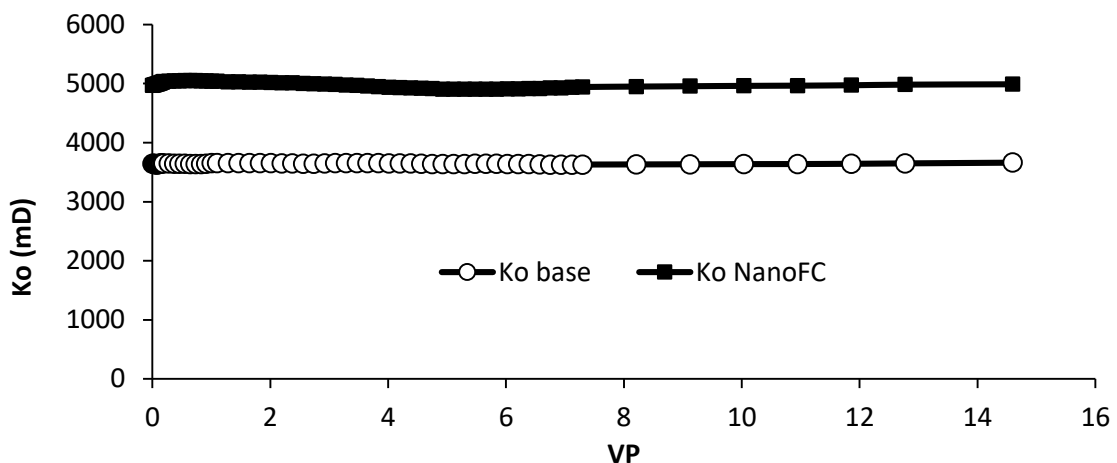
Iniciada las pruebas de desplazamiento, a una temperatura de 140°F, una presión de confinamiento y presión de poro de 1000 psi y 250 psi, respectivamente, se determinó luego de la inyección de salmuera sintética bajo un caudal de 0,33 cc/min que la permeabilidad absoluta promedio es de 4,36 D, con una caída de presión promedio ( $\Delta P$ ). La Figura 3-23 muestra la permeabilidad absoluta en función de los volúmenes porosos de salmuera sintética inyectados. En ella se observa cambios mínimos en la permeabilidad con la inyección de salmuera sintética, lo que sugiere una alta capacidad de flujo en presencia de ésta única fase.



**Figura 3-23:** Curva de permeabilidad absoluta ( $K_{abs}$ ) en función de volúmenes porosos inyectados de salmuera sintética

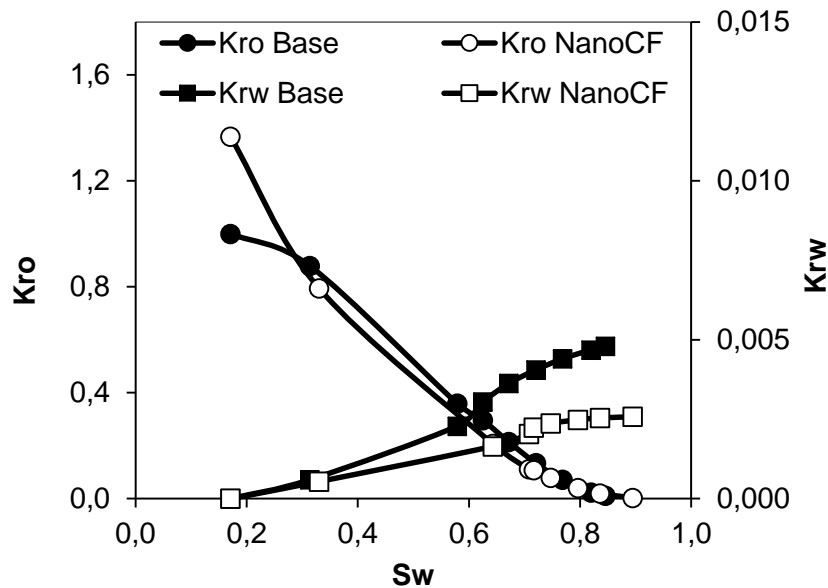
Por otra parte, se evidenció que la inyección del fluido de completamiento y el correspondiente proceso de remojo en el medio poroso durante 24 horas, no generó alteraciones la permeabilidad efectiva al crudo ( $K_o$ ) ni en permeabilidades relativas ( $K_r$ 's). Ante éste comportamiento, se decide generar nuevamente el daño modificando los tiempos de remojo, aumentando a un tiempo de 48 horas. Sin embargo, se presentó el mismo valor de permeabilidad efectiva al aceite, 3653 mD. Lo que implica que, a éste tiempo de remojo, el fluido de completamiento no afecta las fases de movilización de los fluidos a través del núcleo. Por tal motivo, la Figura 3-24 y la Figura 3-25 muestran las curvas de permeabilidad efectiva al aceite y curvas de permeabilidad relativa, respectivamente, solo para el escenario base (que son las misma luego de la inyección del fluido de completamiento) y el escenario posterior a la inyección del nanofluido de completamiento.

La Figura 3-24 muestra que la permeabilidad efectiva al aceite en el escenario base, muestra un valor de 3653 mD, sin embargo, luego de la inyección del nanofluido de completamiento, la permeabilidad efectiva al crudo presenta un aumento del 37%, alcanzando un valor de 4971 mD. El aumento en la permeabilidad efectiva al crudo sugiere una reducción en las restricciones de movilidad asociadas con un bajo valor de tensión interfacial entre los fluidos del reservorio y el nanofluido de completamiento, además de una alteración en la humectabilidad, generados por el decorado de la superficie del medio poroso con las nanopartículas de sílice comercial. [10, 22, 107]



**Figura 3-24:** Curvas de permeabilidad efectiva al crudo para escenario base ( $K_o$  base) y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm.

Por otra parte, la Figura 3-25 muestra las curvas de permeabilidad relativa antes y después de la inyección del nanofluido de completamiento. La presencia del nanofluido de completamiento (NanoFC), en el medio poroso reduce la saturación residual de crudo en un 29.33%, lo que implica un aumento en la producción de crudo debido a la reducción del valor de la tensión interfacial entre los fluidos y la alteración en la humectabilidad del medio poroso, observada mediante el cambio de punto de intercepción entre curvas de permeabilidad relativa al agua y permeabilidad relativa al crudo, luego del tiempo en remojo del nanofluido de completamiento ( $K_{rw}$  NanoFC y  $K_{ro}$  NanoFC).

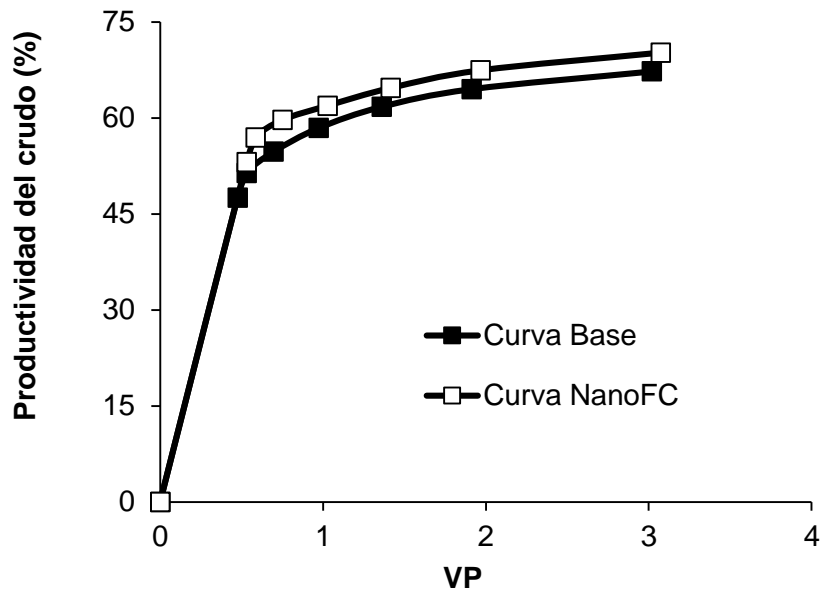


**Figura 3-25:** Curvas de permeabilidad relativa al agua ( $K_{rw}$ ) y crudo ( $K_{ro}$ ) para escenario base y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm.

La Figura 3-26 muestra las curvas de recobro de crudo para el escenario base y posterior al proceso de remojo del núcleo en presencia de nanofluido de completamiento. Se puede evidenciar un aumento del 4,13% en la recuperación de crudo luego de la inyección del NanoFC, se asocia con el aumento de la movilidad del crudo observado en las figuras anteriores, lo que confirma que la presencia de nanopartículas de sílice en el fluido de completamiento genera un efecto de estimulación.



Las nanopartículas de sílice comercial con naturaleza hidrofílica dispersas en el fluido de completamiento, tienden a formar una estructura de película en la región de contacto sobre la superficie del medio poroso, actuando como separador de la fase oleosa, alterando la humectabilidad [102, 107], lo cual aunado a la reducción de la adsorción del surfactante en el medio poroso debido a su adsorción en la superficie de las nanopartículas y al aumento de las moléculas de surfactante en la interfase crudo/agua generando reducción en la tensión interfacial, contribuyen a la movilización de la fase oleosa y por ende un incremento en la productividad del crudo.



**Figura 3-26:** Curva de productividad de crudo para escenario base y posterior a inyección de nanofluido de completamiento con nanopartículas de sílice a 300ppm .



## **4. Conclusiones y recomendaciones**

### **4.1. Conclusiones**

A partir del desarrollo de la presente tesis es posible concluir lo siguiente:

El desarrollo de nanofluidos ha surgido como alternativa significativa para el mejoramiento de los diferentes procesos en la extracción de crudo, y aunque la información en literatura acerca de la aplicación en nanotecnología a fluidos de completamiento es muy reducida, se observa una oportunidad real con resultados óptimos para la aplicación de la misma.

La evaluación de la inclusión de las diferentes nanopartículas trabajadas, determinó que al incluir nanopartículas de sílice comercial (SC) a una dosificación de 300ppm en el fluido de completamiento permite se reduce la tensión interfacial entre las fases un 76,4%, al mismo tiempo que se altera la humectabilidad del medio poroso al reducir el ángulo de contacto en un 40,1%. Por otra parte, las nanopartículas de sílice comercial reducen la adsorción del surfactante en la superficie de roca en un 76%, permitiendo el aumento de las moléculas de surfactante en la interfase crudo/agua lo que favorece la reducción de la tensión interfacial.

Finalmente el desarrollo de las pruebas de desplazamiento permitió evidenciar que posterior al tratamiento del medio poroso con la inyección del nanofluido de completamiento, la permeabilidad efectiva al crudo aumentó en un 37%, mientras que las curvas de permeabilidad relativa mostraron una disminución en  $K_{rw}$  y un aumento en el punto final del Kro, al igual que una reducción de la saturación residual de crudo de un 29,33%, y la curva de productividad de crudo presentó un aumento de 4,13% con respecto

al escenario sin la inclusión de nanopartículas. Lo anterior sugiere que la inyección de un nanofluido con nanopartículas de sílice comercial a una dosificación de 300ppm generó un efecto de estimulación sobre el medio poroso, reduciendo la movilidad de la fase acuosa y aumentando la movilidad de la fase oleosa.

## 4.2. Recomendaciones

Acorde a los resultados obtenidos en ésta investigación, se realizan las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Evaluar diferentes mineralogías del sistema, con el fin de observar posibles interacciones entre la mineralogía del sistema y el nanofluido, en cuanto a la alteración de la humectabilidad y reducción de la adsorción del surfactante en la roca.
- Evaluar tiempos de remojo del fluido de completamiento más amplios con el fin de observar posible daño a la formación en la prueba de desplazamiento.
- Aumentar tiempos de proceso de restauración del núcleo a condiciones de saturación de crudo del yacimiento (45 días aproximadamente) en cada etapa de prueba de desplazamiento antes de la inyección de los fluidos de tratamiento.
- Evaluar la perdurabilidad del tratamiento del nanofluido de completamiento inyectado.
- Evaluar reología del crudo producido posterior al tratamiento del nanofluido de completamiento inyectado, con el fin de observar posibles reducciones en la viscosidad.

## **4.3. Publicaciones**

Se desarrollaron los siguientes documentos durante el desarrollo del trabajo de maestría

### **4.3.1. Póster**

Effect of nanoparticles inclusion in completion fluids and its impact on interfacial tension and wettability alteration. XVI Semana Técnica Internacional de Ingeniería de Petróleos. 2018

### **4.3.2. Artículo científico**

Effect of the Silica Nanoparticles in Completion Fluids for Heavy Oil Reservoirs (En revisión)



## Bibliografía

- [1] H. Alboudwarej, J. Felix, S. Taylor, R. Badry, C. Bremner, B. Brough, *et al.*, "La importancia del petróleo pesado," *Oilfield review*, vol. 18, pp. 38-59, 2006.
- [2] N. N. Nassar, C. A. Franco, T. Montoya, F. B. Cortés, and A. Hassan, "Effect of oxide support on Ni–Pd bimetallic nanocatalysts for steam gasification of nC 7 asphaltenes," *Fuel*, vol. 156, pp. 110-120, 2015.
- [3] C. A. Franco, M. M. Lozano, S. Acevedo, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Effects of Resin I on Asphaltene Adsorption onto Nanoparticles: A Novel Method for Obtaining Asphaltenes/Resin Isotherms," *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 264-272, 2015.
- [4] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3659-3665, 2013.
- [5] D. B. Bennion, R. F. Bietz, F. B. Thomas, and M. P. Cimolai, "Reductions in the productivity of oil and low permeability gas reservoirs due to aqueous phase trapping," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 33, 1994.
- [6] D. Bennion, F. Thomas, R. Bietz, and D. Bennion, "Water and hydrocarbon phase trapping in porous media-diagnosis, prevention and treatment," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 35, 1996.
- [7] D. B. Bennion, "An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 41, 2002.
- [8] L. L. Schramm, *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press, 2000.
- [9] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, "2 Surfactants and their applications," *Annual Reports Section "C"(Physical Chemistry)*, vol. 99, pp. 3-48, 2003.
- [10] M. Zargartalebi, R. Kharrat, and N. Barati, "Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles," *Fuel*, vol. 143, pp. 21-27, 2015.
- [11] L. S. Hendraningrat L., Torsæter O., "A Glass Micromodel Experimental Study of Hydrophilic Nanoparticles Retention for EOR Project. SPE 159161," 2012.

- 
- [12] L. Hendraningrat, Engeset, B., Suwarno S., Torsæter O., "Improved Oil Recovery by Nanofluids Flooding: An Experimental Study. SPE 163335," 2012.
- [13] L. Hendraningrat, Li, S., Torsæter, O., "A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone. SPE 164106," 2013.
- [14] L. Hendraningrat, Li, S., Torsæter, O., "Enhancing Oil Recovery of Low-Permeability Berea Sandstone through Optimized Nanofluids Concentration. SPE 165283," 2013.
- [15] N. Ogolo, A., Olafuyi, O., A., Onyekonwu, M., O., "Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. SPE 160847," 2012.
- [16] A. Karimi, Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Khiabani, N., P., Darabad, J., B., Azin, R., Arya, S., "Wettability Alteration in Carbonates using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications," *Energy Fuels*, vol. 26, p. 8, 2012.
- [17] D. Wasan, T., Nikolov, A., D., "Spreading of nanofluids on solids," *Nature*, vol. 423, 2003.
- [18] D. Wasan, T., Nikolov, A., Kondiparty, K., "The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011.
- [19] C. A. Franco, 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*, vol. 157, pp. 39-55, 2017.
- [20] B. Ju, T. Fan, and M. Ma, "Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles," *China Particuology*, vol. 4, pp. 41-46, 2006.
- [21] S. B. Márquez, F. B. Cortés, and F. C. Marín, "Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos," *MSc Investigación, Ingeniería de Petróleos, Universidad Nacional de Medellín*, 2015.
- [22] J. D. Guzmán, D. Pineda, C. A. Franco, Ó. F. Botero, S. H. Lopera, and F. B. Cortés, "Effect of nanoparticle inclusion in fracturing fluids applied to tight gas-condensate reservoirs: Reduction of Methanol loading and the associated formation damage," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 40, pp. 347-355, 2017.
- [23] A. Karimi, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, N. Pour Khiabani, J. B. Darabad, R. Azin, *et al.*, "Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1028-1036, 2012.
- [24] R. Nazari Moghaddam, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, A. Karimi, and S. Arya, "Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 2111-2119, 2015.
- [25] P. Esmaeilzadeh, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, and S. Arya, "Influence of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles including SDS and CTAB Surfactants Assembly on the



- Interfacial Properties of Liquid-Liquid, Liquid-Air and Liquid-Solid Surface Layers," in *Journal of Nano Research*, 2013, pp. 15-21.
- [26] H. Rezvani, A. Khalilnezhad, P. Ganji, and Y. Kazemzadeh, "How ZrO<sub>2</sub> nanoparticles improve the oil recovery by affecting the interfacial phenomena in the reservoir conditions?," *Journal of Molecular Liquids*, 2017.
- [27] P. Esmailzadeh, N. Hosseinpour, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, and S. Arya, "Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air–water and n-heptane–water interfaces," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 361, pp. 289-295, 2014.
- [28] N. Y. T. Le, D. K. Pham, K. H. Le, and P. T. Nguyen, "Design and screening of synergistic blends of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, p. 035013, 2011.
- [29] B. M. Amin and P. Peyman, "Improvement of surfactant flooding performance by application of nanoparticles in sandstone reservoirs," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 58, pp. 97-102, 2015.
- [30] M. Swaco, "Drilling fluids engineering manual," *Houston, Texas, Estados Unidos*, 2001.
- [31] A. S. S. Committee, *Drilling fluids processing handbook*: Elsevier, 2011.
- [32] J. L. Salager, "Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas," *Estado del Arte, Parte C. Cuaderno FIRP S747–C. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela*, pp. 1-22, 1999.
- [33] L. L. Schramm, *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* United Kingdom: Cambridge University Press, 2000.
- [34] E. Aniansson and S. N. Wall, "Kinetics of step-wise micelle association," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, pp. 1024-1030, 1974.
- [35] D. Wang, H. Duan, and H. Möhwald, "The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles," *Soft Matter*, vol. 1, pp. 412-416, 2005.
- [36] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 1051-1069, 2015.
- [37] I. Langmuir, "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [38] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press, 2013.
- [39] C. A. Franco, T. Montoya, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7336-7347, 2013.

- 
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [41] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and applied chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [42] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 207-219, 1998.
- [43] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments," *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 2052-2059, 2016.
- [44] S. Dubey and M. Waxman, "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 6, pp. 389-395, 1991.
- [45] J. Giraldo, N. N. Nassar, P. Benjumea, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Modeling and Prediction of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi's Modified Theory," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2908-2914, 2013.
- [46] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A Novel Solid-Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the "Chemical Theory"," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963-4975, 2014.
- [47] J. B. W. Abdallah, "Fundamentos de Mojabilidad," *Oilfield Review Schlumberger*, 2007.
- [48] S. Lopera, *Analisis Petrofisicos Basicos y Especiales*. Medellin, 2009.
- [49] A. M. S. R. Ramanathan, "Effect of Rock Aging on Oil Recovery during Water- Alternating- CO<sub>2</sub> Injection Process: An Interfacial Tension, Contact Angle, Core Flood and CT Scan Study," *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 2016.
- [50] R. Sedev, "Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 16, pp. 310-316, 2011.
- [51] T. Chau, "A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces," *Minerals Engineering*, vol. 22, pp. 213-219, 2009.
- [52] A. Bashiri and N. Kasiri, "Properly use effect of capillary number on residual oil saturation," in *Nigeria annual international conference and exhibition*, 2011.
- [53] I. Chatzis and N. R. Morrow, "Correlation of capillary number relationships for sandstone," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 24, pp. 555-562, 1984.
- [54] H. Kunieda and N. Ishikawa, "Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. II. Commercial-surfactant systems," *Journal of colloid and interface science*, vol. 107, pp. 122-128, 1985.

- [55] W. C. Griffin, "Classification of surface-active agents by" HLB", *J. Soc. Cos. Chemists*, vol. 1, pp. 311-326, 1949.
- [56] A. S. f. Testing and Materials, "ASTM D287, Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)," ed: ASTM International West Conshohocken, PA, 2006.
- [57] H. Schwartz, J. Higgins, and R. Brownlee, "Simulated distillation of heavy petroleum fractions by capillary supercritical fluid chromatography," *LC-GC*, vol. 4, pp. 639-643, 1986.
- [58] A. Cardenas, J. C. Bravo, C. Blanco, M. Briceno, C. Espinoza, S. Acevedo, *et al.*, "Process of reducing viscosity of heavy crude oil by removal of asphaltene using a precipitating agent," ed: Google Patents, 2013.
- [59] S. Shao and E. Y. Lo, "Incompressible SPH method for simulating Newtonian and non-Newtonian flows with a free surface," *Advances in water resources*, vol. 26, pp. 787-800, 2003.
- [60] T. Sarpkaya, "Flow of non-Newtonian fluids in a magnetic field," *AIChE Journal*, vol. 7, pp. 324-328, 1961.
- [61] W. W. Nik, F. Ani, H. Masjuki, and S. E. Giap, "Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid," *Industrial Crops and Products*, vol. 22, pp. 249-255, 2005.
- [62] K. I. Schultz and P. H. Javora, "Crude Oil Compatibility Method Significantly Minimizes Volumes Required," in *SPE European Formation Damage Conference*, 2011.
- [63] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*: Gulf Professional Publishing, 1990.
- [64] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [65] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation," *Journal of colloid and interface science*, vol. 360, pp. 233-238, 2011.
- [66] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*: Courier Corporation, 1976.
- [67] F. Ariza and C. Andrés, "Synthesis and application of supported metallic and multi-metallic oxides nanoparticles for in-situ upgrading and inhibition of formation damage," Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín.
- [68] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. Salzberg, "Adsorption surface area and porosity," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 114, pp. 279C-279C, 1967.
- [69] W. D. Harkins and G. Jura, "Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 66, pp. 1366-1373, 1944.

- [70] S. Partyka, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, "Calorimetric determination of surface areas: Possibilities of a modified Harkins and Jura procedure," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 68, pp. 21-31, 1979.
- [71] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3961-3965, 2011.
- [72] N. N. Nassar, S. Betancur, S. c. Acevedo, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 8201-8211, 2015.
- [73] S. Betancur, J. C. Carmona, N. N. Nassar, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Role of particle size and surface acidity of silica gel nanoparticles in inhibition of formation damage by asphaltene in oil reservoirs," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 6122-6132, 2016.
- [74] Y. Hurtado, C. Beltran, R. D. Zabala, S. H. Lopera, C. A. Franco, N. N. Nassar, *et al.*, "Effects of Surface Acidity and Polarity of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Foam Stabilization Applied to Natural Gas Flooding in Tight Gas-Condensate Reservoirs," *Energy & Fuels*, vol. 32, pp. 5824-5833, 2018.
- [75] M. I. Youssif, R. M. El-Maghraby, S. M. Saleh, and A. Elgibaly, "Silica nanofluid flooding for enhanced oil recovery in sandstone rocks," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, pp. 105-110, 2018.
- [76] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 40-48, 2019.
- [77] T. Moore and R. Slobod, "Displacement of oil by water-effect of wettability, rate, and viscosity on recovery," in *Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME*, 1955.
- [78] E. A. Taborda, C. A. Franco, S. H. Lopera, V. Alvarado, and F. B. Cortés, "Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions," *Fuel*, vol. 184, pp. 222-232, 2016.
- [79] L. J. Klinkenberg, "The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases," presented at the Drilling and Production Practice, New York, New York, 1941.
- [80] A. Yen, Y. R. Yin, and S. Asomaning, "Evaluating asphaltene inhibitors: laboratory tests and field studies," in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2001.
- [81] I. O. O. Lara, S. L. Arteaga, E. A. León, C. B. Ferreira, and H. Bottía, "Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo Campo Colorado," *Revista ION*, vol. 24, 2011.

- [82] C. J. Vega Nope, "Diseño de estimulación orgánica con crudo inhibido en el pozo p1 del campo Caipal, ubicado en la cuenca del Valle Medio del Magdalena, para el cambio de permeabilidad relativa al petróleo," Fundación Universidad de América, 2018.
- [83] L. F. Isernia, "FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite," *Materials Research*, vol. 16, pp. 792-802, 2013.
- [84] N. Topsoe and H. Topsoe, "FTIR studies of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity," *Journal of catalysis*, vol. 139, pp. 641-651, 1993.
- [85] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*: John Wiley & Sons, 2004.
- [86] A. Beganskienė, V. Sirutkaitis, M. Kurtinaitienė, R. Juškėnas, and A. Kareiva, "FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles," *Mater Sci (Medžiagotyra)*, vol. 10, pp. 287-290, 2004.
- [87] H. Bojari, A. Malekzadeh, and M. Ghiasi, "Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO<sub>2</sub> nanoparticles," *Journal of Cluster Science*, vol. 25, pp. 387-395, 2014.
- [88] X. Dou, D. Mohan, C. U. Pittman Jr, and S. Yang, "Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide," *Chemical Engineering Journal*, vol. 198, pp. 236-245, 2012.
- [89] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, and N. Mitra, "Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder," *Ceramics international*, vol. 33, pp. 1275-1282, 2007.
- [90] J. I. TOBÓN, O. J. Restrepo Baena, and J. J. Paya Bernabeu, "Portland cement blended with nanoparticles," *Dyna*, vol. 74, pp. 277-291, 2007.
- [91] A. Nazari and S. Riahi, "The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete," *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, pp. 570-578, 2011.
- [92] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, and C. Rongshen, "Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume," *Construction and building materials*, vol. 21, pp. 539-545, 2007.
- [93] Y. P. Zhang, S. H. Lee, K. R. Reddy, A. I. Gopalan, and K. P. Lee, "Synthesis and characterization of core-shell SiO<sub>2</sub> nanoparticles/poly (3-aminophenylboronic acid) composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, pp. 2743-2750, 2007.
- [94] R. Rubio-Govea, F. F. Contreras-Torres, and N. Ornelas-Soto, "Diseño, síntesis y caracterización de nanopartículas mesoporosas de sílice multifuncionales para aplicaciones biomédicas."
- [95] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, and S. Yoshikawa, "Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity," *Chemical engineering journal*, vol. 228, pp. 256-262, 2013.

- [96] G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>," *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 1187-1187, 1962.
- [97] L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H. Okudera, C. Iwamoto, and A. Yoshiasa, "Pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 9370-9375, 2011.
- [98] W. Li, H. Huang, H. Li, W. Zhang, and H. Liu, "Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation," *Langmuir*, vol. 24, pp. 8358-8366, 2008.
- [99] J. Huang, X. Wang, Q. Long, X. Wen, Y. Zhou, and L. Li, "Influence of pH on the stability characteristics of nanofluids," in *2009 Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 2009, pp. 1-4.
- [100] R. Mondragón, J. E. Juliá, A. Barba, and J. C. Jarque, "Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr*, vol. 53, pp. 101-110, 2014.
- [101] J. I. Gutiérrez-Ortiz, B. De Rivas, R. López-Fonseca, and J. R. González-Velasco, "Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 191-200, 2006.
- [102] P. M. McElfresh, D. L. Holcomb, and D. Ector, "Application of nanofluid technology to improve recovery in oil and gas wells," in *SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition*, 2012.
- [103] A. Chengara, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, A. Trokhymchuk, and D. Henderson, "Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient," *Journal of colloid and interface science*, vol. 280, pp. 192-201, 2004.
- [104] D. Xu, B. Bai, Z. Meng, Q. Zhou, Z. Li, Y. Lu, *et al.*, "A Novel Ultra-Low Interfacial Tension Nanofluid for Enhanced Oil Recovery in Super-Low Permeability Reservoirs," in *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2018.
- [105] R. Jiang, K. Li, and R. Horne, "A Mechanism Study of Wettability and Interfacial Tension for EOR Using Silica Nanoparticles," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2017.
- [106] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsaeter, "Enhancing oil recovery of low-permeability berea sandstone through optimised nanofluids concentration," in *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, 2013.
- [107] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsater, "Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: an experimental investigation," in *SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition*, 2013.

- [108] D. Wasan, A. Nikolov, and K. Kondiparty, "The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, pp. 344-349, 2011.
- [109] Y. Wu, P. J. Shuler, M. Blanco, Y. Tang, and W. A. Goddard, "An experimental study of wetting behavior and surfactant EOR in carbonates with model compounds," *SPE Journal*, vol. 13, pp. 26-34, 2008.
- [110] J. Gao, R. Zheng, H. Ohtani, D. Zhu, and G. Chen, "Experimental investigation of heat conduction mechanisms in nanofluids. Clue on clustering," *Nano letters*, vol. 9, pp. 4128-4132, 2009.
- [111] P. Keblinski, R. Prasher, and J. Eapen, "Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over?," *Journal of Nanoparticle research*, vol. 10, pp. 1089-1097, 2008.
- [112] C. Pang, J.-Y. Jung, J. W. Lee, and Y. T. Kang, "Thermal conductivity measurement of methanol-based nanofluids with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, pp. 5597-5602, 2012.