

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Estudio De Los Efectos De Nanofluidos De Óxido De Grafeno Modificados Estructuralmente
Con Surfactantes Iónicos En La Formación De Emulsiones Crudo-Agua Y Su Composición
Mediante Análisis Termogravimétrico TGA.

Christian Camilo Ariza Ariza y José Tomás Peña Alarcón

Trabajo De Grado Para Optar Por El Título De Ingeniero De Petróleos

Director

Enrique Mejía Ospino
PhD en Ciencias Químicas

Codirectores

Nicolás Santos Santos
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Brayan Alberto Arenas Blanco
Físico

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Físico-químicas

Escuela De Ingeniería De Petróleos

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Quisiéramos expresar nuestro agradecimiento al alma mater Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por la educación ética y profesional brindada a lo largo de estos años.

Agradecemos a nuestro director, el Dr Enrique Mejia Ospino y a nuestros codirectores, Msc Nicolas Santos Santos y Msc Brayan Arenas Blanco, por su dirección, acompañamiento y asesoría a lo largo de esta investigación.

Recordemos que la investigación es una tarea en equipo por lo tanto agradecemos al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), del Parque Tecnológico Guatiguará de la UIS y a todos los integrantes, los cuales nos orientaron en la realización de este proyecto.

Por último agradecemos a todos los profesores y compañeros de la carrera los cuales hicieron parte de nuestra formación como profesionales y como personas.

Dedicatoria

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y guiarme hasta este punto tan importante de mi vida profesional. A mis padres, por ser los pilares de mi vida y mostrar siempre su apoyo incondicional. A mis hermanos y mis amigos, que estuvieron conmigo siempre e hicieron que esta experiencia de aprendizaje fuera agradable. A mis profesores, quienes me enseñaron todo lo que aprendí en mi carrera profesional. Por último y más importante a ti tía Olga, por todo el apoyo y cariño brindado, nos volveremos a ver más allá del sol.

Christian Camilo Ariza Ariza

Tabla De Contenido

Introducción	13
1. Alcance	14
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo General	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. Marco Conceptual	16
3.1. Recobro Mejorado Químico	16
3.2. Surfactantes	17
<i>3.2.1. Tipos De Surfactantes</i>	<i>17</i>
<i>3.2.2. Concentración Micelar Crítica</i>	<i>18</i>
3.3. Tensión Interfacial	19
<i>3.3.1. Factores Que Afectan La Tensión Interfacial</i>	<i>21</i>
3.3.1.1. Temperatura.	21
3.3.1.2. Salinidad Del Agua De Formación.	21
3.3.1.3. Concentración Del Surfactante	22
<i>3.3.2. Medición De La Tensión Interfacial</i>	<i>22</i>
3.4. Termogravimetría	23

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

<i>3.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	24
<i>3.4.2. Gradiente Geotérmico</i>	24
3.5. Nanotecnología	24
<i>3.5.1. Nanohojas De Óxido De Grafeno</i>	25
<i>3.5.2. Criterios Utilizados Para Determinar El Efecto De La Reducción</i>	26
3.5.2.1. Características Visuales.	26
3.5.2.2. Conductividad Eléctrica.	26
3.5.2.3. Relación atómica de carbono/oxígeno (relación C/O).	26
<i>3.5.3. Aplicaciones del grafeno en la industria del petróleo y gas</i>	27
<i>3.5.4. Óxido De Grafeno Reducido Modificado Con Bromuro De Cetil-Trimetilamonio (GO-CTAB)</i>	27
4. Metodología Y Diseño Experimental	28
4.1. Materiales Y Equipos	28
<i>4.1.1. Bromuro De Cetiltrimetilamonio</i>	28
<i>4.1.2. Tolueno</i>	28
<i>4.1.3. Óxido De Grafeno</i>	29
<i>4.1.4. Tensiometro</i>	29
<i>4.1.5. Instrumento De Análisis Termogravimétrico</i>	30
4.2. Metodología Experimental	31
<i>4.2.1. Preparación De Los Nanofluidos.</i>	31
4.2.1.1. Preparación Del Óxido De Grafeno Reducido (rGO).	31

4.2.1.2. Preparación del Óxido De Grafeno Reducido Modificado Con Bromuro De Cetil-Trimetilamonio (CrGO).	32
<i>4.2.2. Selección De Concentraciones De Los Compuestos</i>	32
<i>4.2.3. Determinación De La Concentración Micelar Crítica Del GO-CTAB (CMC)</i>	33
<i>4.2.4. Análisis Termogravimétrico Del GO-CTAB</i>	34
<i>4.2.5. Medición De La Tensión Interfacial</i>	35
5. Análisis De Resultados	36
5.1. Análisis De Resultados Para La Tensión Interfacial	36
<i>5.1.1. Análisis Estadístico De Los Resultados De Tensión Interfacial</i>	39
5.2. Resultados Análisis TGA	41
6. Conclusiones	49
7. Recomendaciones	50
Referencias Bibliográficas	51

Lista De Tablas

Tabla 1: Concentraciones medidas para hallar la concentración micelar crítica del GO-CTAB	33
Tabla 2: Cambio en la tensión interfacial usando como valor de referencia el agua desionizada	37
Tabla 3: Comparación de distintos tipos de surfactantes comerciales con el nanofluido de estudio GO-CTAB	39
Tabla 4: Resultados de tensión interfacial del óxido de grafeno modificado con CTAB, el óxido de grafeno reducido rGO y el surfactante CTAB.	39
Tabla 5: Análisis de varianza anova para la tensión interfacial del GO-CTAB.	40
Tabla 6: Análisis de varianza anova para la comparación de resultados de tensión interfacial entre el GO, rGO y GO-CTAB.	41
Tabla 7: Comparación entre el GO-CTAB, rGO y GO para analizar la variación de los resultados de la prueba TGA.	42
Tabla 8: Profundidad y temperatura de los campos Colombianos. Adaptado de la ANH.	48

Lista De Figuras

Figura 1: Tensión superficial vs la concentración de surfactante para determinar la concentración micelar crítica.	19
Figura 2: Relación entre número capilar y recuperación de crudo.	20
Figura 3: Gráfico de un análisis termogravimétrico.	23
Figura 4: Ruta del óxido de grafito para la síntesis de grafeno.	25
Figura 5: Obtención del óxido de grafeno.	29
Figura 6: krüss drop shape analyzer DSA25E.	30
Figura 7: STA 449 F5 júpiter.	31
Figura 8: Selección de concentraciones para medidas de tensión interfacial.	33
Figura 9: Concentración micelar crítica del GO-CTAB.	34
Figura 10: Muestras para análisis termogravimétrico TGA.	35
Figura 11: Medición de la tensión interfacial según el método gota pendiente de la norma API-RP 42.	36
Figura 12: Gráfica de resultados de tensión interfacial.	38
Figura 13: Curva TG para el GO-CTAB.	42
Figura 14: Curva DTG para el GO-CTAB.	43
Figura 15: Curva TG para el rGO.	44
Figura 16: Curva DTG para el rGO.	44
Figura 17: Curva TG para el GO.	45
Figura 18: Curva DTG para el GO.	46

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 19: Curva TG para el CTAB. 47

Figura 20: Curva DTG para el CTAB. 47

Lista De Apéndices

Apéndice A: Cuadro de resultados análisis TGA para el GO-CTAB.

54

Resumen

Título: Estudio De Los Efectos De Nanofluidos De Óxido De Grafeno Modificados Estructuralmente Con Surfactantes Iónicos En La Formación De Emulsiones Crudo-Agua Y Su Composición Mediante Análisis Termogravimétrico TGA*

Autores: Christian Camilo Ariza Ariza y José Tomás Peña Alacón**

Palabras Clave: Nanofluidos, Tensión Interfacial, Grafeno, Surfactante, Termogravimetría.

Descripción:

Debido a las escasas reservas de crudo y a la falta de hallazgos de nuevos campos, una de las alternativas que se tiene para satisfacer la demanda de crudo es aumentar el recobro de los campos maduros, haciendo uso de diversos métodos de recobro mejorado entre los cuales se encuentra el recobro químico mediante inyección de surfactantes. La finalidad de este método es la de alterar las propiedades de los fluidos en el yacimiento, logrando así disminuir la tensión interfacial entre estos permitiendo la formación de emulsiones crudo-agua para extraer el aceite residual.

Es por esto que en este trabajo se presentan los resultados de un estudio de laboratorio en el que se prueba la capacidad de un nanofluido para cumplir con el objetivo principal de un surfactante. Para esto se realizaron medidas de tensión interfacial entre un hidrocarburo y el agua, mediante el método de gota pendiente, a diferentes concentraciones del compuesto. Este nanofluido es un compuesto de óxido de grafeno modificado estructuralmente con bromuro de cetiltrimetilamonio, un surfactante catiónico comercial también conocido como CTAB. Posteriormente se realizó un análisis termogravimétrico TGA y los resultados obtenidos revelan que el nanofluido logra una disminución de la tensión interfacial a concentraciones de 20 ppm y su resistencia térmica se encuentra alrededor de los 200°F, mostrando así el gran potencial de este compuesto para su aplicación en campo.

*Trabajo de grado.

**Escuela de Ingeniería de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Universidad Industrial de Santander.

Director: Enrique Mejía Ospino, PhD en Ciencias Químicas. Codirectores: Nicolás Santos Santos. Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos, Brayan Alberto Arenas Blanco, Físico.

Abstract

Title: Study of The Effects of Structurally Modified Graphene Oxide Nanofluids With Ionic Surfactants on The Formation of Oil-Water Emulsions and Its Composition Through Thermogravimetric Analysis TGA. *

Authors: Christian Camilo Ariza Ariza y José Tomás Peña Alacón **

Key Words: Nanofluids, Interfacial Tension, Graphene, Surfactant, Thermogravimetry.

Description:

Due to the low oil reserves and the lack of discoveries of new fields, one of the alternatives available to satisfy the demand for crude oil is to increase the recovery of mature fields, using various improved recovery methods, including chemical recovery by injection of surfactants. The purpose of this method is to alter the properties of the fluids in the reservoir, thus reducing the interfacial tension between them, allowing the formation of crude-water emulsions to extract the residual oil.

This is why this work presents the results of a laboratory study in which the ability of a nanofluid to achieve the main objective of a surfactant is tested. For this, interfacial tension measurements were carried out between a hydrocarbon and water, through the pendant drop method, at different concentrations of the compound. This nanofluid is a structurally modified graphene oxide compound with cetyltrimethylammonium bromide, a commercial cationic surfactant also known as CTAB. Subsequently, a thermogravimetric TGA analysis was carried out and the results obtained reveal that the nanofluid achieves a decrease in interfacial tension at concentrations of 20 ppm and its thermal resistance is around 200°F, thus showing the great potential of this compound for its application in field.

*Bachelor Thesis

**School of Petroleum Engineering. Faculty of Physical-Chemical Engineering. Universidad Industrial de Santander.

Director: Enrique Mejía Ospino, PhD in Chemical Sciences. Codirectors: Nicolás Santos Santos, Master in Hydrocarbon Engineering, Brayán Alberto Arenas Blanco, Physical.

Introducción

Actualmente, según la ANH las reservas de petróleo en el país están destinadas para producirse en los siguientes 5 años, debido a que no se han podido incrementar las reservas de crudo existentes, afectando la economía del país.

Una alternativa viable para aumentar el factor de recobro de los campos maduros, que en promedio es de un 18%, es mediante la implementación de técnicas de recobro mejorado. Entre estas técnicas se encuentra la inyección de surfactantes, la cual tiene como un fin principal la disminución de la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa, facilitando la recuperación del crudo residual. Además los surfactantes pueden alterar la mojabilidad de la roca, modificando la interacción roca-fluido, la cual está relacionada con el desplazamiento del fluido a través del medio poroso. Sin embargo, estos surfactantes presentan ciertas limitaciones; Por ello se hace uso de las nanopartículas, las cuales tienen como objetivo mejorar las propiedades del surfactante, propiedades como la reducción de la tensión interfacial y la alteración en la mojabilidad de la roca, para así lograr una disminución en los costos y un aumento en la eficiencia del proceso de recobro mejorado.

Por lo tanto, este trabajo de investigación está enfocado en evaluar los efectos de de nanofluidos basados en óxido de grafeno para la formación de emulsiones crudo-agua y su análisis composicional mediante termogravimetría, sintetizados en el laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander.

1. Alcance

Realizar una evaluación del comportamiento de nanofluidos basados en óxido de grafeno modificado en emulsiones crudo-agua, con el fin de presentar un reporte de laboratorio del comportamiento de la tensión interfacial de las emulsiones y de su análisis termogravimétrico.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de los nanofluidos de óxido de grafeno modificado estructuralmente con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB) sobre la tensión interfacial en emulsiones crudo-agua y su composición mediante análisis termogravimétrico TGA.

2.2. Objetivos Específicos

- i. Encontrar la concentración micelar crítica (CMC) del compuesto de óxido de grafeno modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB).
- ii. Evaluar el efecto del compuesto basado en óxido de grafeno modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB) sobre la tensión interfacial entre el tolueno y el agua.
- iii. Analizar el comportamiento del óxido de grafeno modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB) al ser sometido a diferentes temperaturas mediante el análisis termogravimétrico TGA.

3. Marco Conceptual

3.1. Recobro Mejorado Químico

El recobro mejorado es el proceso en que se involucra la inyección de fluidos externos al yacimiento. Esta inyección complementa la energía natural necesaria para desplazar el crudo que se encuentra en el yacimiento hacia un pozo productor.

En estos métodos de recobro mejorado químico se encuentran la inundación alcalina, la inyección de polímeros micelares y la inyección de surfactantes, además de la combinación de estos. Esto con el fin de facilitar el desplazamiento de los fluidos presentes en el yacimiento, modificando sus propiedades en la interacción de fases. Interactuando con las propiedades de la roca y los fluidos, principalmente buscando la disminución de la tensión interfacial entre el crudo y el fluido desplazante, para generar una emulsión entre estos y adicionalmente cambiando la mojabilidad de la roca. (Green, 1998).

Se ha encontrado que al utilizar surfactantes en la recuperación mejorada se podría reducir la tensión interfacial en 4 órdenes de magnitud; lo que disminuiría significativamente las fuerzas capilares. En proyectos piloto se han registrado recuperaciones hasta de un 70% en el volumen de barrido.

3.2. Surfactantes

Los surfactantes son sustancias químicas compuestas por una cabeza polar (hidrofílica) soluble en agua y una cola apolar (lipofílica o hidrofóbica) soluble en hidrocarburo. Estas sustancias se absorben o se concentran en bajas concentraciones en una superficie o interfaz fluido/fluido. Alteran significativamente las propiedades interfaciales del sistema, particularmente la reducción de la tensión superficial. (Green, 1998).

3.2.1. Tipos De Surfactantes

Los surfactantes usados en procesos de recobro mejorado están divididos en tres grupos: aniónicos, catiónicos y no iónicos, estos de carga opuesta.

Aniónicos: Este tipo de surfactantes son los más utilizados en la industria debido a sus propiedades tenso activas, se comportan como estables y muestran una baja adsorción al contacto con la formación; además pueden fabricarse económicamente. (Green, 1998). Entre estos se encuentra el dodecil sulfato de sodio, también conocido como SDS, es un tensoactivo anfifílico perteneciente al grupo alquil-sulfato y uno de los surfactantes más usados en la industria. (Cheguenizadeh, 2017)

Catiónicos: Este tipo de surfactantes se compone de un grupo hidrofílico cargado positivamente, en el que se puede encontrar sales cuaternarias como el CTAB (Rosen, 2012), un tensoactivo con propiedades anfifílicas muy usado para el recobro mejorado en formaciones de carbonatos. (Cheguenizadeh, 2017)

No iónicos: Este tipo de surfactante es utilizado principalmente como co-surfactante para mejorar las propiedades de una mezcla de surfactantes, debido a la tolerancia que tienen a la exposición de salmueras de alta salinidad; es un complemento ya que sus propiedades tenso

activas no son tan buenas. (Green, 1998). Uno de estos surfactantes es el polisorbato 80 también conocido como tween 80 (Zhenbao Zhu, 2018), un tensoactivo hidrofílico soluble en agua y etanol.

3.2.2. Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica CMC, se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, esto está relacionado directamente con la cantidad mínima de surfactante que se debe utilizar para lograr un recobro eficiente ya que al alcanzar esta concentración, la tensión interfacial no varía de manera significativa (Maria Camila Burgos Guerrero, 2019).

Esta concentración se puede detectar mediante varios métodos; los más empleados hacen énfasis en la variación de la tensión superficial y la conductividad electrolítica de las soluciones como se muestra en la figura 1. A partir de la concentración micelar crítica podemos tener en cuenta lo siguiente: (Salager, 1993).

Por encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorporará dentro de las micelas, y la concentración en estado molecular queda prácticamente constante. (Salager, 1993).

La dimensión de las micelas y el número de moléculas por micelas dependen del tipo de surfactante usado y de las condiciones físico-químicas presentes.

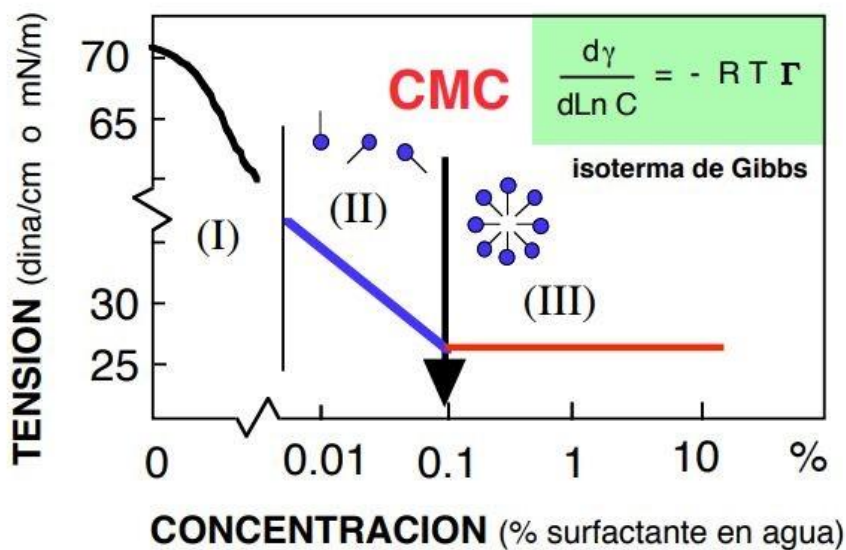
NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Las tensiones superficiales e interfaciales de un surfactante puro no varían por encima de la CMC. (Salager, 1993).

Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas del surfactante siguen leyes ideales, esto es importante para realizar el control de estas propiedades, ya que por encima de la CMC el comportamiento es fuertemente no ideal. (Salager, 1993).

Figura 1:

Tensión superficial vs la concentración de surfactante para determinar la concentración micelar crítica.



Tomado de: Jean Louis Salager, 1993. *Surfactantes en solución acuosa. Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos.*

3.3. Tensión Interfacial

La tensión interfacial es una propiedad de la interfase de dos fluidos inmiscibles, se ve representada por la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión constantes. La tensión interfacial juega un importante papel en muchos fenómenos y procesos interfaciales como por ejemplo en la elaboración de emulsiones y en la producción de petróleo.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Las moléculas surfactantes se sitúan en la interfaz, lo cual causa una disminución en la tensión entre estos. (Schlumberger, s.f.).

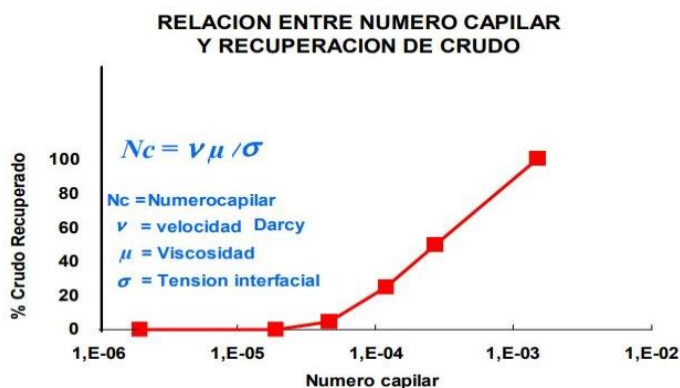
En recobro mejorado, se busca incrementar el número capilar (ecuación 1) para aumentar el porcentaje de crudo recuperado (figura 2), este es un número adimensional que se utiliza en el análisis del flujo de fluidos, relacionando las fuerzas viscosas con las fuerzas superficiales o interfaciales. (Schlumberger, s.f.).

$$Nc = \frac{\mu * U}{\sigma} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Para el incremento del número capilar (Nc), es necesario incrementar la velocidad de inyección (u), incrementar la viscosidad del fluido (μ) y reducir la tensión interfacial (σ). Los números capilares son usualmente grandes para el flujo del fluido en el yacimiento y bajo en las tuberías de producción, debido a la velocidad con que este se mueve en estos medios. (Schlumberger, s.f.).

Figura 2:

Relación entre número capilar y recuperación de crudo.



Tomado de Chuck Norman y Juan C. Trombetta, 2007. *El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. Notas Técnicas Agosto 2007.*

3.3.1. Factores Que Afectan La Tensión Interfacial

La tensión interfacial de los fluidos del yacimiento tiene factores los cuales afectan sus características y propiedades, entre estas tenemos como la más importante la temperatura, la salinidad del agua de formación, el tipo de crudo del yacimiento y la concentración de surfactantes que se utilice.

3.3.1.1. Temperatura. Las soluciones de surfactante tienen un punto de nube en donde la solución se vuelve turbia y la medición de la tensión interfacial de las emulsiones crudo-agua no se podrían medir. Cuando este punto nube es alto, se ve afectado el desempeño del surfactante al ser inyectado al yacimiento. La temperatura de punto de nube se encuentra entre 30 y 160°C dependiendo del tipo de surfactante utilizado. En la literatura se puede evidenciar que las temperaturas por encima de 120°C resultan en la degradación o precipitación del surfactante. (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

3.3.1.2. Salinidad Del Agua De Formación. Las altas concentraciones de salinidad tienen un efecto negativo en el rendimiento de los surfactantes al ser inyectados al yacimiento, este es un factor importante al elegir el tipo de surfactante que será inyectado, ya que algunos tienen propiedades de resistencia a estas condiciones. La salinidad tiene efecto sobre la solubilidad de los surfactantes en la fase agua o aceite; en concentraciones altas de salinidad el surfactante tiende a diluirse en la fase aceite. En concentraciones bajas de salinidad el surfactante tiende a diluirse en la fase acuosa. (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

3.3.1.3. Concentración Del Surfactante. La concentración del surfactante debe estar por encima de la CMC para poder iniciar la micelización. Esta concentración debe ser óptima para que los efectos del surfactante cumplan su función de reducción de tensión interfacial y la generación de emulsiones, por otro lado conocer la cantidad suficiente y no usar más del necesario viéndolo del punto de vista económico. Apaydin y Kovscek demostraron que si la concentración de surfactante es demasiado alta puede provocar un gradiente de presión que va en contra de la dirección de flujo. (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

3.3.2. Medición De La Tensión Interfacial

Existen diversos métodos para la medición de la tensión interfacial como método de gota pendiente, tensiómetro duNouy-método del anillo y el método de gota sésil. El método de gota para hallar tensión interfacial es basado en la formación de una gota de líquido en la punta de una aguja, la cual debe ser más pequeña en tamaño a una gota que se despegaría de la punta de la aguja; esto se hace de manera espontánea o se utiliza una jeringa hipodérmica para formar la gota. Se realiza una medición directa sobre la gota o mediante una fotografía de las dimensiones y se calcula la tensión interfacial mediante la siguiente ecuación: en donde ($\Delta \rho$) es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa, (g) es la constante gravitacional, (d_e) es el máximo diámetro ecuatorial de la gota y (H) un factor de corrección de forma adimensional (American Petroleum Institute; API RP 42, 1977).

$$\sigma = \frac{\Delta \rho * g * d_e^2}{H}$$

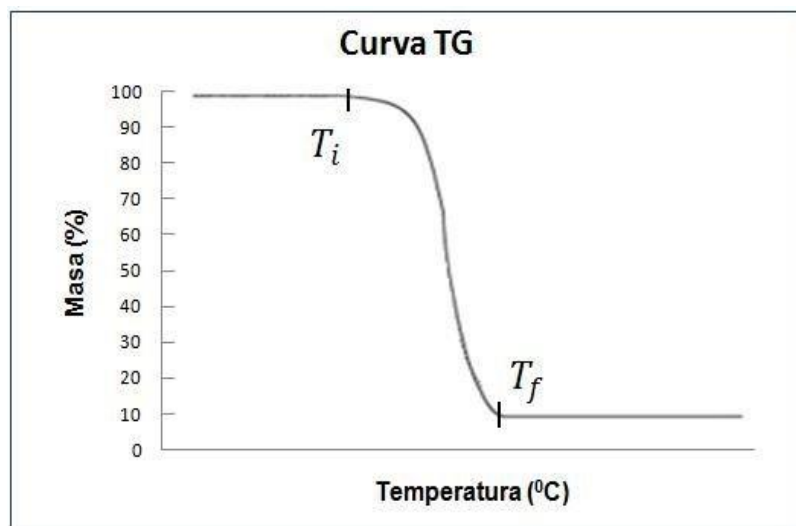
3.4. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) mide la cantidad de masa de una muestra cuando ésta es sometida a un programa controlado de temperatura y manteniendo las mismas condiciones de presión. (Figura 3)

El objetivo de la termogravimetría es determinar el porcentaje de pérdida de masa por descomposición, deshidratación, etc. Además de identificar la cantidad de materia altamente volátil, materia volátil media, material combustible y contenido de cenizas de los compuestos, los cuales se pueden observar en una gráfica de porcentaje de masa vs temperatura. (ASTM , 2020)

Figura 3:

Gráfico de un análisis termogravimétrico.



Tomado de: HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 38.

3.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry), está basada en una técnica experimental dinámica que permite la determinación de la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, se implementa de dos formas diferentes: aplicación de temperatura constante durante un tiempo determinado o adicionando temperatura a velocidad constante en intervalos de tiempo seleccionados. Esta técnica permite el estudio de procesos en los que se producen variaciones entálpicas, para determinar las temperaturas en donde ocurren cambios físicos o químicos, puntos de cristalización y ebullición y otras transiciones de primer y segundo orden. (Granados, 2015)

3.4.2. Gradiente Geotérmico

El gradiente geotérmico hace referencia a la tasa en que incrementa la temperatura en función de la profundidad existente en la Tierra. Este valor varía de un lugar a otro, en promedio este gradiente tiene un valor de 15 °F/1000 pies. Este dato es de particular importancia en los diseños de pozo para la selección de los fluidos de perforación e inyección a los campos. La temperatura de fondo de pozo puede calcularse sumando la temperatura del medio ambiente el producto de la profundidad y el gradiente geotérmico. (Schlumberger, s.f.).

3.5. Nanotecnología

Como se define la International Organization for Standardization (ISO) la nanotecnología es la aplicación del conocimiento científico para manipular y controlar la materia predominante en la nanoescala (1-100 nm) para hacer uso de sus propiedades y fenómenos dependientes del tamaño y la estructura.

3.5.1. Nanohojas De Óxido De Grafeno

El grafeno se define como una monoplaca plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una red bidimensional con forma de celdas de panal de abeja (Geim, 2007).

El óxido de grafeno es considerado la forma más versátil de los derivados del grafeno. Este es producido mediante la oxidación del grafito; este proceso debilita los enlaces de Van der Waals entre los planos apilados de carbono y posteriormente se realiza una exfoliación para formar monocapas y un proceso de reducción para obtener el óxido de grafeno reducido como se ilustra en la figura 4. Esto le da al grafeno la propiedad de ser anfifílico, es decir, tiene la afinidad tanto a una fase acuosa como a una fase oleosa. (Castaldo, 2018).

Figura 4:

Ruta del óxido de grafito para la síntesis de grafeno.



Tomado de: *CienciAcierta* revista científica, tecnológica y humanística. Universidad de Coahuila-México, 2017.

3.5.2. Criterios Utilizados Para Determinar El Efecto De La Reducción

Dado que la reducción puede producir un gran cambio en la microestructura y las propiedades del GO, se pueden observar y medir directamente algunos cambios para juzgar el efecto de la reducción.

3.5.2.1. Características Visuales. La observación óptica es una forma directa de ver los cambios en GO antes y después de la reducción. Dado que un proceso de reducción puede mejorar drásticamente la conductividad eléctrica de GO, la mayor concentración y movilidad del portador de carga mejorará la reflexión de la luz incidente, lo que hace que una película rGO tenga un brillo metálico en comparación con su precursor de película GO de color marrón y semi transparencia. Para mejorar la procesabilidad de rGO, se han propuesto algunas estrategias para mantener el estado del coloide agregando surfactantes o ajustando las propiedades del solvente, mientras que el cambio de color a negro puede ser una característica visible obvia del efecto de reducción. (Pei, 2012)

3.5.2.2. Conductividad Eléctrica. El grafeno tiene una alta conductividad eléctrica. Una hoja de grafeno de pocas capas tiene una resistencia de hoja (R_s) de alrededor de 400 X/sq a temperatura ambiente. Dado que el propósito de la reducción es principalmente restaurar la alta conductividad del óxido de grafeno, la conductividad eléctrica de rGO puede ser un criterio directo para juzgar el efecto de diferentes métodos de reducción aproximadamente dos órdenes más alto que la del óxido de grafeno. (Pei, 2012)

3.5.2.3. Relación atómica de carbono/oxígeno (relación C/O). La relación C/O de (4:1)-(2:1), se produce típicamente después de la reducción, la relación C/O se puede mejorar

aproximadamente (12:1) en la mayoría de los casos, pero existen valores reportados tan grandes como (246:1). (Pei, 2012)

3.5.3. Aplicaciones del grafeno en la industria del petróleo y gas

En la industria del petróleo y gas el grafeno y óxido de grafeno tienen aplicaciones en perforación controlando la pérdida de fluidos y la reología del lodo de perforación, un estudio de (Xuan, 2013) concluyó que, aunque el grafeno es lo suficientemente pequeño, su tamaño lateral conduce a una floculación y una mala dispersión en los fluidos de los pozos; en cementación el grafeno se utiliza como aditivo para el cemento para agregar estabilidad estructural y evitar colapso de pozo (Mangadlao, 2014); en desalinización el grafeno y sus derivados han demostrado ser extremadamente efectivos en el rechazo de sal como se evidencia en el artículo de (You, 2015); en recobro mejorado inyectando óxido de grafeno y óxido de grafeno modificado con surfactantes para reducir la tensión interfacial en emulsiones crudo/agua e impactar en la mojabilidad de la roca, limpieza de derrames de petróleo y estabilización de emulsiones actuando como un buen estabilizador ya que es una molécula anfótera que se comporta de manera similar a un tensoactivo coloidal. (Neil Neuberger, 2018)

3.5.4. Óxido De Grafeno Reducido Modificado Con Bromuro De Cetil-Trimetilamonio (GO-CTAB)

Como se dijo anteriormente el óxido de grafeno es un material muy versátil y por ello se han realizado varios estudios sobre sus aplicaciones en diferentes ramas incluyendo la

ingeniería de petróleos encontrando posibles aplicaciones en áreas como perforación, desalinización, capas anticorrosivas, cementación, separación de emulsiones crudo agua, limpieza de derrames, entre muchos otros. (Neil Neuberger, 2018)

Por esta razón, en este estudio se quiso probar el potencial del grafeno como surfactante al modificarlo con surfactantes usados en la industria de entre los cuales se eligió el Bromuro de Cetiltrimetilamonio CTAB. Buscando encontrar nuevas propiedades en el nuevo compuesto resultante.

4. Metodología Y Diseño Experimental

4.1. Materiales Y Equipos

La selección de los equipos, los surfactantes y las muestras que se usaron para las mediciones de la tensión interfacial y termogravimetría son descritas a continuación:

4.1.1. Bromuro De Cetiltrimetilamonio

El bromuro de cetiltrimetilamonio, también conocido como CTAB por sus siglas en inglés, es una sal de amonio cuaternario con propiedades anfifílicas, muy usado en procesos de recobro mejorado en formaciones de carbonatos. (Cheguenizadeh, 2017).

4.1.2. Tolueno

Debido a que este estudio se realizó en época de pandemia y el acceso a los laboratorios era limitado se decidió hacer uso del tolueno, el cual es un hidrocarburo aromático incoloro, insoluble en agua, con una densidad de 0.867 g/ml y una viscosidad de 1.165 mPa-s a 25°C.

4.1.3. Óxido De Grafeno

La nanopartícula de óxido de grafeno usada fue desarrollada en el laboratorio LEAM del parque tecnológico Guatiguará usando el procedimiento descrito en la figura 5. Con el fin de lograr una partícula anfifílica.

Figura 5:

Obtención del óxido de grafeno.



Adaptado de: Gomez, I. D. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Bucaramanga: Univesidad Industrial de Santander.

4.1.4. Tensiometro

Las medidas de tensión interfacial fueron tomadas con un tensiómetro Krüss DSA25E (Figura 6) ubicado en el centro de investigaciones en catálisis CICAT-UIS en el parque tecnológico Guatiguará. Este equipo está diseñado para realizar medidas de ángulo de contacto de una forma rápida y sencilla gracias a sus componentes de alta calidad y su software intuitivo.

Figura 6:

KRÜSS Drop Shape Analyzer DSA25E.



Tomado de kruss-scientific.com

4.1.5. Instrumento De Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en el laboratorio instrumental de análisis químico ubicado en la Universidad Industrial de Santander, haciendo uso de un STA 449 F5 (Figura 7. El cual permite realizar medidas de TGA y DSC con alta precisión y reproductibilidad en temperaturas que van desde la atmosférica a los 1600°C.

Figura 7:

STA 449 F5 Júpiter.



Tomado de www.netzsch-thermal-analysis.com

4.2. Metodología Experimental

La metodología experimental comprende la síntesis y preparación de nanofluidos, la selección de concentraciones de prueba, la preparación de las muestras y el desarrollo de las pruebas de laboratorio.

4.2.1. Preparación De Los Nanofluidos.

Se realizó la preparación de dos tipos de nanofluidos, el óxido de grafeno reducido y el óxido de grafeno reducido modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio.

4.2.1.1. Preparación Del Óxido De Grafeno Reducido (rGO). Para preparar este nanofluido se parte del óxido de grafeno el cual se reduce al mezclarlo con ácido ascórbico por

tres horas a una temperatura de 100°C y 250 rpm. Luego de transcurrido el tiempo se centrifuga la mezcla a 8000 rpm durante 20 minutos y se retira el agua. Por último se seca por liofilización.

4.2.1.2. Preparación del Óxido De Grafeno Reducido Modificado Con Bromuro De Cetil-Trimetilamonio (CrGO). Para preparar este compuesto se mezcla el óxido de grafeno con ácido ascórbico y bromuro de cetil-trimetilamonio a 90°C y durante 24 horas a 165 rpm. Luego de transcurrido el tiempo se deja reposar la mezcla 1 hora y se le extrae el agua para secar el compuesto por liofilización.

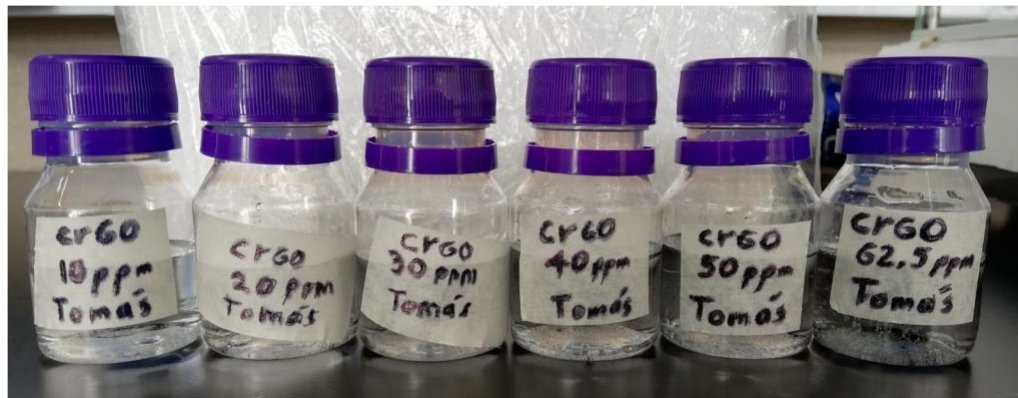
4.2.2. Selección De Concentraciones De Los Compuestos

Al comienzo del estudio se tomaron concentraciones con rangos variados las cuales fueron: 0 ppm que sirvió como control, 62.5 ppm, 125 ppm, 187.5 ppm, 250 ppm, 312.5 ppm, 375 ppm, 437,5 ppm y 500 ppm. Sin embargo estas concentraciones no se podían medir con el tensiómetro ya que la cámara no alcanzaba a detallar la gota de tolueno debido a la opacidad del fluido. Se logró determinar la tensión interfacial hasta 125 ppm. Luego se determinaron nuevos rangos de concentración los cuales fueron: 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm y 62,5 ppm. (Figura 8)

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 8:

Selección de concentraciones para medidas de tensión interfacial.



4.2.3. Determinación De La Concentración Micelar Crítica Del GO-CTAB (CMC)

La determinación de la concentración micelar crítica se obtuvo midiendo la tensión interfacial de una gota de tolueno en diferentes concentraciones del GO-CTAB a condiciones de temperatura ambiente (tabla 1). Estas medidas se realizaron con un tiempo de estabilización de la gota de 3 minutos y fueron tomadas 3 veces.

Tabla 1:

Concentraciones medidas para hallar la concentración micelar crítica del GO-CTAB

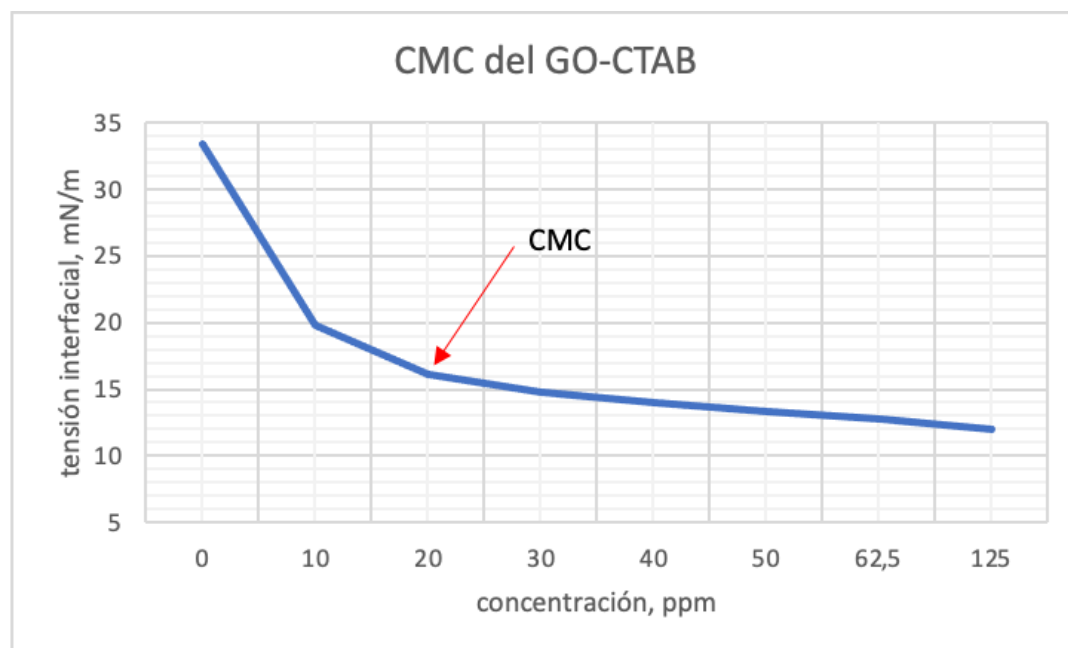
Medida	Concentración (ppm)
1	0
2	10
3	20
4	30
5	40
6	50
7	62,5

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Encontrando así la curva de tensión interfacial en función de la concentración de GO-CTAB, en la cual se ubica el punto de inflexión de discontinuidad para hallar el valor de la concentración micelar crítica el cual es 20 ppm. (Figura 9)

Figura 9:

Concentración micelar crítica del GO-CTAB.



4.2.4. Análisis Termogravimétrico Del GO-CTAB

Se seleccionó una muestra de 5g de GO-CTAB introducida en un vial para llevar al laboratorio de análisis instrumental químico en el cual se realizó el análisis termogravimétrico con el equipo STA 449 F5 Júpiter. Además de la muestra de GO-CTAB se llevaron muestras de GO, rGO y CTAB para realizar una comparación en los resultados obtenidos. (Figura 10)

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 10:

Muestras para análisis termogravimétrico TGA.



4.2.5. Medición De La Tensión Interfacial

La medición de la tensión interfacial se realizó para cada uno de los fluidos preparados GO-CTAB, GO, rGO y CTAB, en las diferentes concentraciones, con tolueno como fase oleosa utilizando el tensiómetro Krüss DSA25E del parque tecnológico Guatiguará de la UIS. Este procedimiento se realizó con el método de la gota pendiente descrito en la norma API-RP 42. El cual consiste en formar una gota del líquido de la fase dispersa, el tolueno en el caso de este estudio, en la punta de una jeringa sumergida en 20 ml del líquido de la fase continua, el agua desionizada y el agua desionizada con el nanofluido, para determinar la tensión interfacial al evaluar las dimensiones de la gota. (Figura 11)

Figura 11:

Medición de la tensión interfacial según el método gota pendiente de la norma API-RP 42.



5. Análisis De Resultados

5.1. Análisis De Resultados Para La Tensión Interfacial

Se realizó inicialmente la medida de la tensión interfacial al agua desionizada con el propósito de tener un valor de referencia. El valor de la tensión interfacial al agregar el GO-CTAB en una concentración inicial de 10 ppm mostró una disminución del 40.5% y al agregar GO-CTAB a la concentración micelar crítica (20 ppm) una disminución del 51.7% respecto al agua desionizada como se evidencia en la tabla 2.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Tabla 2:

Cambio en la tensión interfacial usando como valor de referencia el agua desionizada.

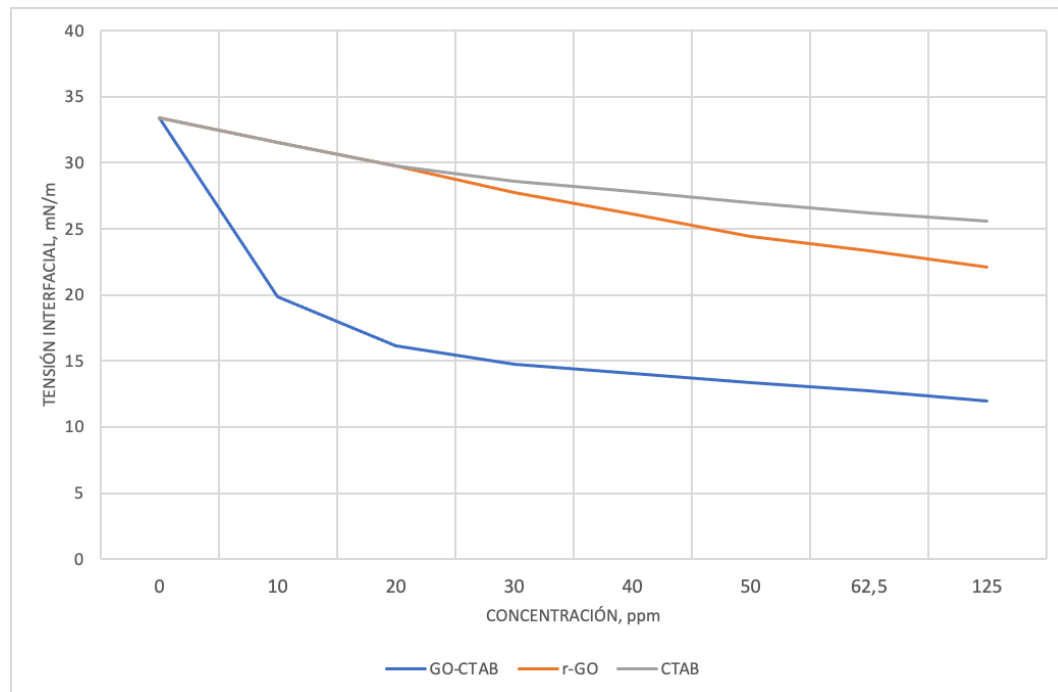
Compuesto	Tensión interfacial (mN/m)	Varianza (%)
Agua desionizada	33,37	--
Agua desionizada + 10 ppm GO-CTAB	19,85	40,50%
Agua desionizada + 20 ppm GO-CTAB	16,13	51,70%

En la figura 12 se muestra la gráfica de los resultados obtenidos en las pruebas de tensión interfacial para los 3 nanofluidos y se observa claramente como el compuesto GO-CTAB tiene una disminución en la tensión interfacial de hasta 15 unidades y logró alcanzar la concentración micelar crítica en concentraciones tan bajas (entre 0 y 25 ppm), mientras los otros compuestos aunque lograron una disminución en la tensión, esta no es tan significativa y no alcanzan la concentración micelar crítica.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 12:

Gráfica de resultados de tensión interfacial.



Adicionalmente se hizo una revisión bibliográfica para tomar los valores de concentración micelar crítica y tensión interfacial de diferentes surfactantes con el propósito de hacer una mejor comparación de las propiedades del GO-CTAB. Los datos encontrados se presentan a continuación:

La concentración micelar crítica para el SDS fue de 2087,8 ppm y la tensión interfacial vario de 66 mN/m a 33,5 mN/m en el estudio de (Tong Zhang, 2015).

El valor de la concentración micelar crítica del CTAB fue de 349,5 ppm y la tensión interfacial bajó de 73,3 mN/m a 41 mN/m según el estudio de (M. C. Carrera, 2013).

En la tabla 3 se aprecian la concentración micelar crítica (CMC) de cada uno y la reducción porcentual de la tensión interfacial que logran.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Tabla 3:

Comparación de distintos tipos de surfactantes comerciales con el nanofluido de estudio GO-CTAB.

Surfactante	CMC (ppm)	Reducción de la Tensión Interfacial (%)
GO-CTAB	20	49
SDS	2087,8	49,25
CTAB	349,5	44,07

5.1.1. Análisis Estadístico De Los Resultados De Tensión Interfacial

En este estudio se tomaron medidas para el GO-CTAB (tabla 1), para el óxido de grafeno reducido rGO y Para el CTAB (tabla 4) en concentraciones que van de 0 ppm a 125 ppm y su comportamiento está registrado en la gráfica. Mediante el uso del software STATGRAPHICS Centurion se realizó un análisis estadístico de los resultados para determinar la influencia de los factores sobre la variable respuesta.

Tabla 4:

Resultados de tensión interfacial del óxido de grafeno modificado con CTAB, el óxido de grafeno reducido rGO y el surfactante CTAB.

Concentración(ppm)	TSF (mN/m)		
	GO-CTAB	rGO	CTAB
0	33,37	33,4	33,37
10	19,85	31,5	31,53
20	16,13	29,8	29,79
30	14,73	27,8	28,63
40	14,03	26,1	27,81
50	13,32	24,5	26,98
62,5	12,76	23,3	26,21
125	11,97	22,1	25,54

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

En la tabla 5 está el análisis de varianza ANOVA para los datos del GO-CTAB. Este procedimiento realiza varias pruebas y gráficas para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los datos. Las pruebas-F en la tabla ANOVA le permitirán identificar los factores significativos. La tabla ANOVA descompone la variabilidad de los datos en contribuciones debidas a varios factores. La contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores o interacciones tiene un efecto estadísticamente significativo sobre los datos de GO-CTAB con un 95% de nivel de confianza.

Tabla 5:

Análisis de varianza ANOVA para la tensión interfacial del GO-CTAB.

Análisis de varianza para el GO-CTAB				
Suma de cuadrados Tipo III				
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Valor-P
A: concentraciones	347,648	7	49,664	0,0000
RESIDUOS	0	0		

Por último en la tabla 6 se descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 13,4021, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. En síntesis, puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 3 variables y se demuestra que la variable que más afecta el cambio en la tensión interfacial es la concentración de los surfactantes.

Tabla 6:

Análisis de varianza ANOVA para la comparación de resultados de tensión interfacial entre el GO, rGO y GO-CTAB.

ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA					
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	653,4120438	2	326,7060219	13,4011	0,0001775
Dentro de los grupos	511,9606358	21	24,37907789		
Total	1165,37268	23			

5.2.Resultados Análisis TGA

Se realizó el análisis TGA para cuatro compuestos con la finalidad de comparar su comportamiento y determinar su viabilidad de aplicación en campo. Estos fueron óxido de grafeno reducido, óxido de grafeno, óxido de grafeno con CTAB y CTAB.

Para realizar el análisis termogravimétrico TGA los compuestos fueron puestos a prueba aplicando un rango de temperatura de los 25 a los 850 grados Celsius con presión constante y controlada con una duración de 273 minutos. El aumento de temperatura fue aproximadamente de 2°C / 40 seg.

Las regiones horizontales perfectamente definidas muestran un cambio en la clasificación de los componentes. La Figura 13 la degradación térmica del material. La tabla 7 facilita la comparación del porcentaje de masa que alcanzó cada compuesto.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

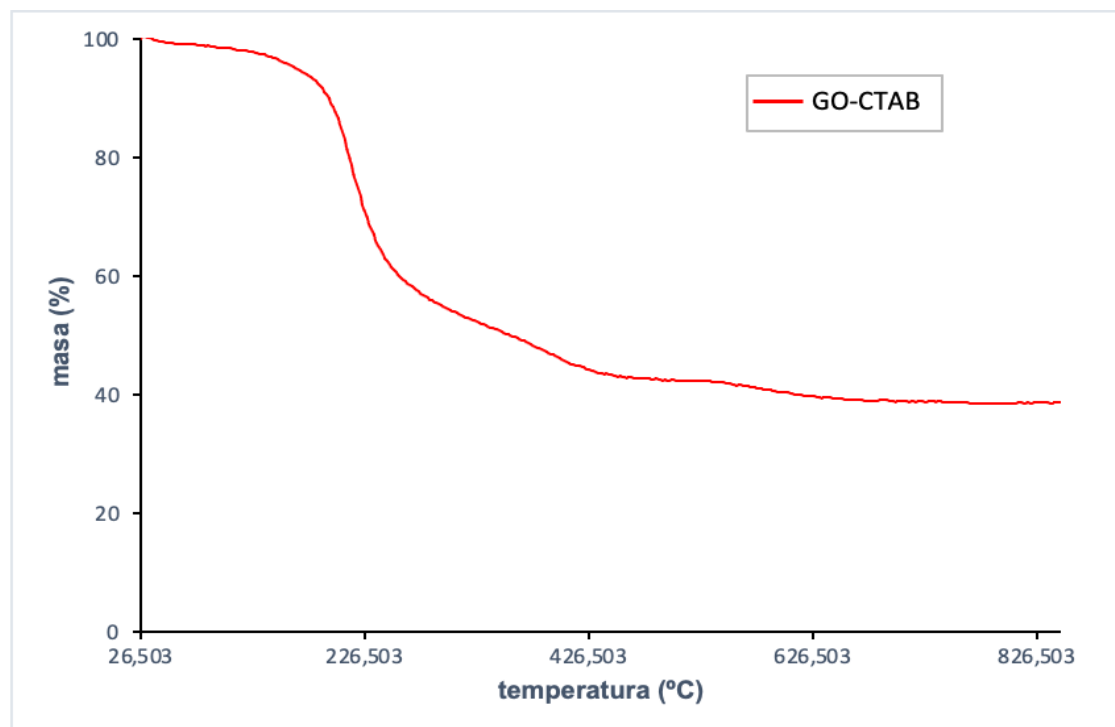
Tabla 7:

Comparación entre el GO-CTAB, rGO y GO para analizar la variación de los resultados de la prueba TGA.

Compuesto	mínimo % masa	máximo % masa
GO-CTAB	38	100
rGO	41	100
GO	27	100
CTAB	0,309	100

Figura 13:

Curva TG para el GO-CTAB.

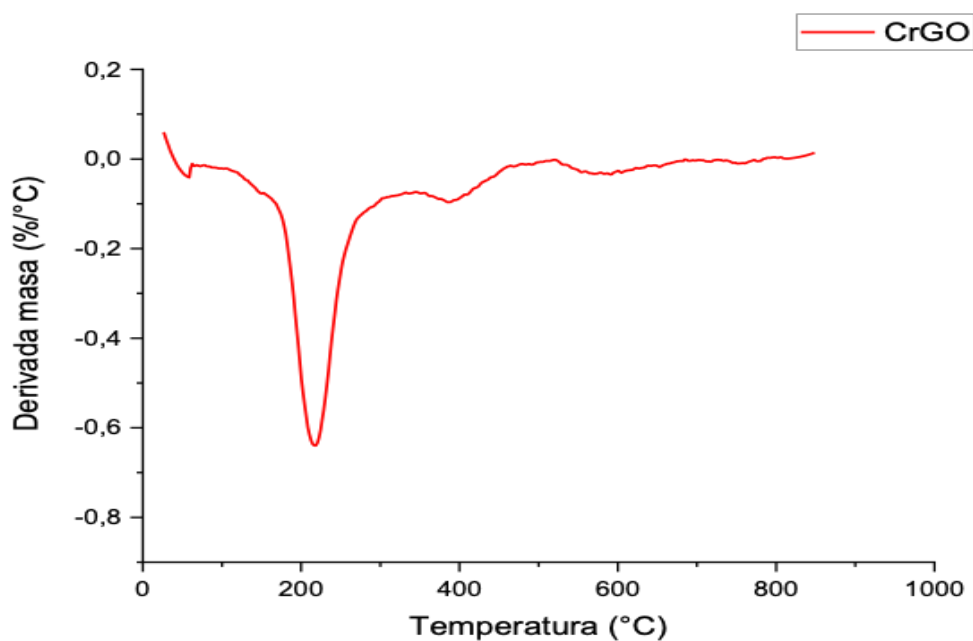


NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

La figura 14 corresponde a la derivada de la curva de descomposición térmica para el GO-CTAB, esta curva proporciona información que no es detectable en una curva de descomposición térmica normal, en este caso se evidencia el pico a 210°C el cual muestra la temperatura crítica que determina la resistencia térmica del material.

Figura 14:

Curva DTG para el GO-CTAB.



La figura 15 muestra la gráfica derivada del análisis termogravimétrico TGA para el óxido de grafeno reducido rGO, en la que se evidencia una reducción en la masa del 59%. sin embargo en la gráfica de su derivada (figura 16) no se observa un pico significativo por lo que se puede concluir que este compuesto no tiene una temperatura de degradación en el rango de 20°C a 850°C. Además se observa una rápida disminución de la masa a bajas temperaturas lo que se le puede atribuir a los grupos funcionales oxigenados que quedaron luego de la reducción química

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 15:

Curva TG para el rGO.

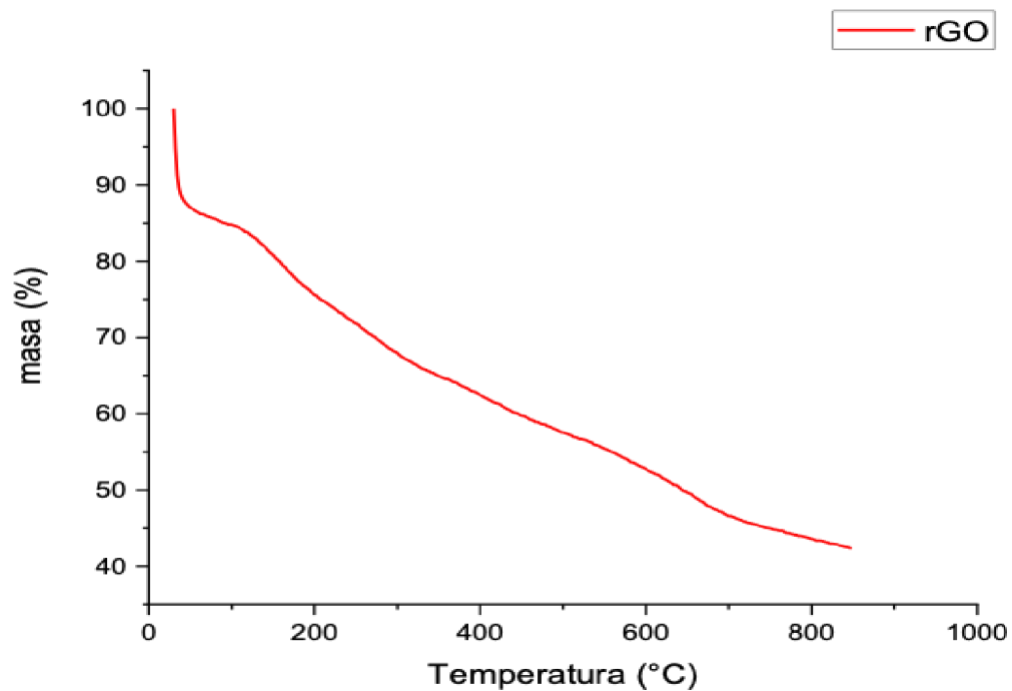
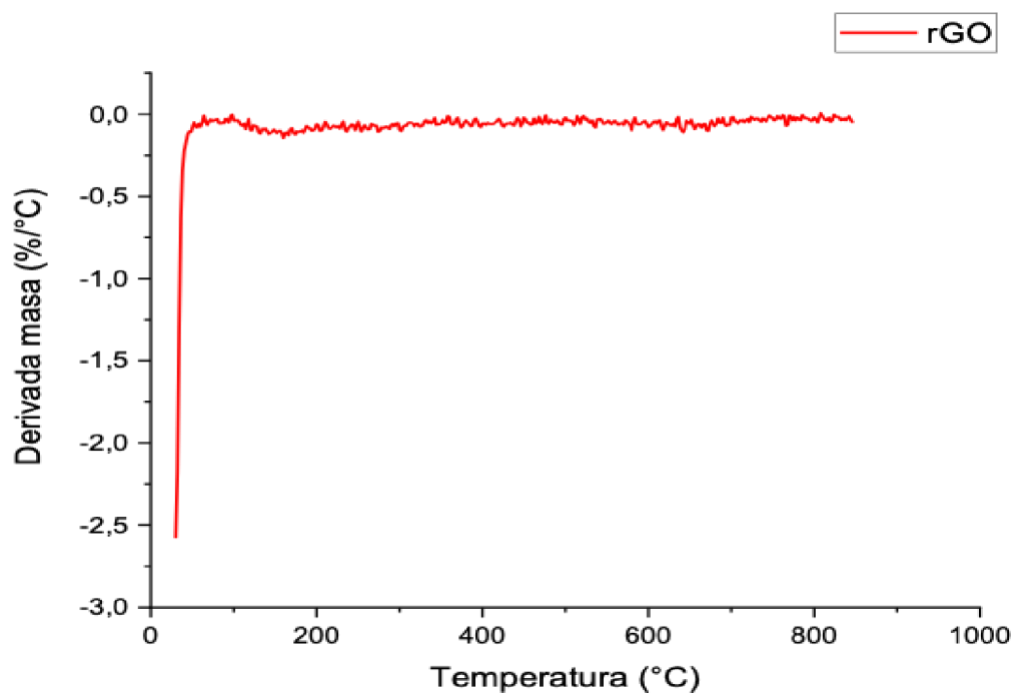


Figura 16:

Curva DTG para el rGO.

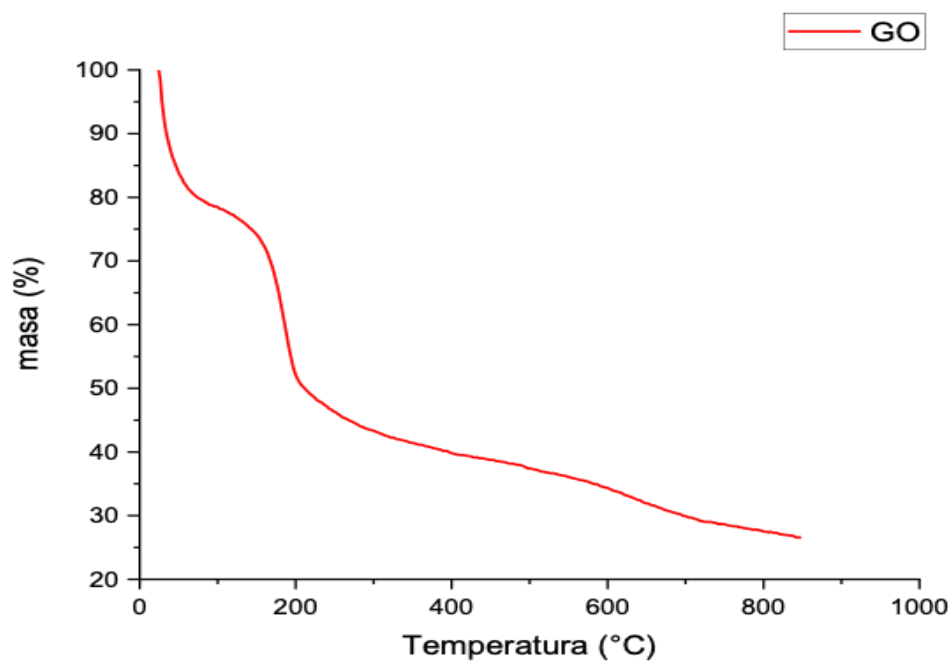


NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

En la figura 17 se encuentra la gráfica TGA del óxido de grafeno, en la que se observa una rápida disminución de la masa a bajas temperaturas lo que se le puede atribuir a los componentes volátiles y en la figura 18 se observa la gráfica de su derivada y el pico a los 200°C que indica su estabilidad térmica.

Figura 17:

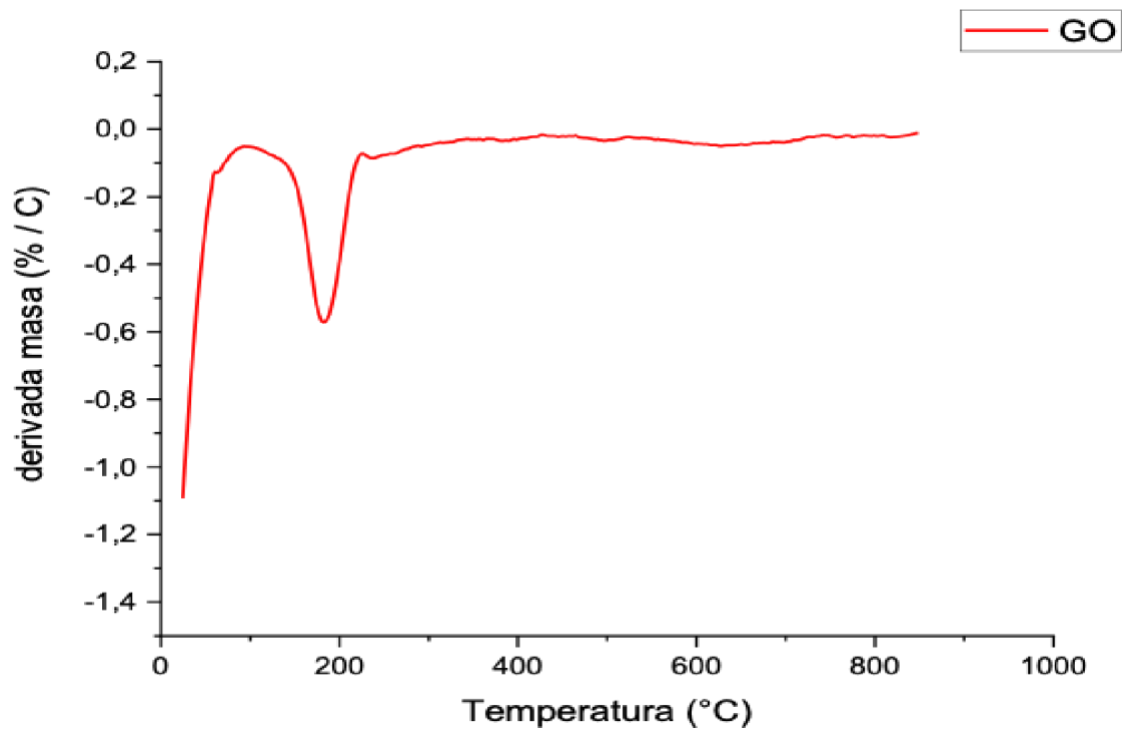
Curva TG para el GO.



NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 18:

Curva DTG para el GO.



La figura 19 muestra la gráfica del análisis termogravimétrico TGA del CTAB y se aprecia cómo se comporta de manera estable hasta alcanzar los 250°C temperatura a la cual el material alcanza su resistencia térmica y se degrada. Lo cual se puede corroborar en la gráfica de su derivada Figura 20.

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Figura 19:

Curva TG para el CTAB.

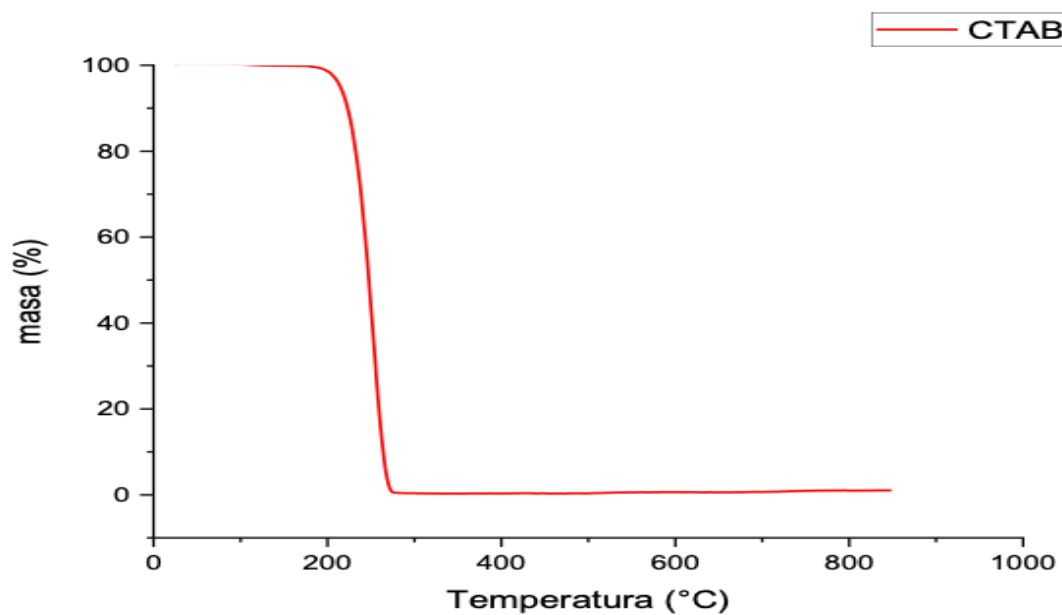
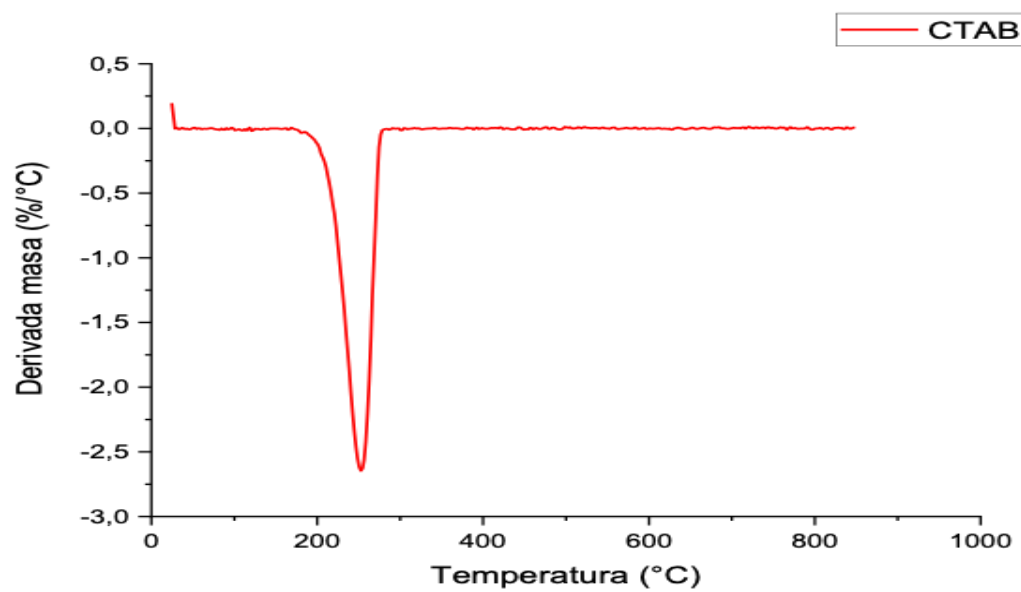


Figura 20:

Curva DTG para el CTAB.



NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Finalmente en la tabla 8 se muestran diferentes campos petroleros en Colombia y la profundidad y temperatura máxima de sus yacimientos con el fin de dar una idea de los rangos en los que puede ser usado cada compuesto.

De esta manera se puede apreciar que el surfactante CTAB, el cual es estable hasta 250°C (482°F), El GO-CTAB, estable hasta los 210°C (410°F), el óxido de grafeno, estable hasta los 200°C (392°F) y el óxido de grafeno reducido, cuya estabilidad es superior a las 850°C (1562°F), son estables termicamente en estos yacimientos.

Tabla 8:

Profundidad y temperatura de los campos colombianos. Adaptado de la ANH.

Campo	Profundidad (ft)	Temperatura (°F)
Infantas	2560	98
Moriche	2700	100
Casabe	2800	102
Quifa	2900	103
Rubiales	3200	108
Caño Limón	7500	172
Chichimene	9300	200
Campo Rico	11287	229
Floreña	12250	244
Cusiana	14000	270

6. Conclusiones

- i. Con este estudio se demostró que el compuesto de óxido de grafeno modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB) puede reducir de manera efectiva, hasta un 49% la tensión interfacial agua/tolueno y alcanza la concentración micelar crítica a 20 ppm, baja en comparación con los surfactantes utilizados comercialmente para recobro mejorado SDS que reduce la tensión interfacial un 49,25% y su CMC es de 2087.8 ppm y el CTAB que reduce la tensión interfacial un 44,07% con una CMC de 349.5ppm
- ii. Con el análisis térmico TGA se pudo evidenciar que el compuesto estudiado óxido de grafeno con bromuro de cetiltrimetilamonio (GO-CTAB) se puede considerar térmicamente estable hasta una temperatura de 210°C (410 °F), lo que permitiría un amplio rango de implementación en yacimientos.
- iii. Los resultados obtenidos en este estudio muestran el gran potencial de aplicación de los nanofluidos en la industria del petróleo y por ello es de gran importancia que se continúen estudiando sus propiedades y aplicaciones en los diversos campos de la industria.

7. Recomendaciones

Llevar a cabo pruebas de interacción roca-fluido para conocer el efecto en la mojabilidad que pueda tener el compuesto de óxido de grafeno modificado con bromuro de cetiltrimetilamonio.

Estudiar compuestos de óxido de grafeno modificados con surfactantes aniónicos como el SDS.

Realizar un análisis más profundo de las curvas TGA incluyendo mediciones FTIR o MS de gases y vapores liberados.

Revisar otras propiedades del compuesto como compatibilidad y resistencia a sales disueltas en agua.

Evaluar el comportamiento del nanofluido en uno o más tipos de crudo para tener un mejor registro de los campos en los que se podría implementar el nanofluido.

Hacer un estudio económico para determinar si es rentable usar este nanofluido en campo.

Referencias Bibliográficas

- API. (s.f.). *Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation, API RP 42.*
- ASTM . (2020). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.*
- Castaldo, R. C. (2018). *Effect of the Oxidation Degree on Self-Assembly, Adsorption and Barrier Properties of Nano-Graphene. Microporus and Mesoporus Materials.*
- Cheguenizadeh, N. S. (2017). *Most Common Surfactants Employed in Chemical Enhanced Oil Recovery.*
- Chuck Norman, J. C. (2007). *El Uso de Surfactantes en Proyectos de Recuperación Terciaria.*
- Geim, A. (2007). *The Rise of Graphene. Nature Materials.* .
- Granados, A. (2015). *Importancia de los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas.* Bucaramanga.
- Green, D. W. (1998). *Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.*
- Hansora, D. S. (2015). *Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis, properties, and Applications.*
- Hatakeyama, T. a. (1995). *Thermal analysis: Fundamental and Applications to Polymer Science.* Ibaraki, Japan: National Institute of Materials and Chemical Research.
- Hendraningrat, L. (2013). *A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone.* .

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Li, G. Z. (2008). *Nature Nanotechnol.*

M. C. Carrera, A. I. (2013). *Obtención de la tensión superficial mediante el método de Du Nouy y el método de la gota pendiente.*

Mangadlao, J. (2014). *Smart Cements and Cement Additives for oil and gas operations* . Elsevier.

Maria Camila Burgos Guerrero, P. A. (2019). *Evaluación experimental de la concentración micelar crítica de surfactantes implementados en procesos de recobro mejorado a través de métodos convencionales y DOSY RMN.* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

National Library of Medicine. (16 de 09 de 2004). *Toluene (compound)*. Obtenido de PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene>

Neil Neuberger, H. A. (2018). *Graphene: A review of applications in the petroleum industry.* Journal of Petroleum Science and Engineering.

Pei, S. a. (2012). *The Reduction of Graphene Oxide.*

Rojas, G. M. (19 de 11 de 2012). *Sólidos Conductores y Análisis Térmico.* Obtenido de Blogspot: <http://solidosconductores.blogspot.com/2012/11/analisis-termogravimetrico-tga.html>

Rosen, M. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena, Fourth Edition* .

Salager, J. L. (1993). *Surfactantes en Solución Acuosa.*

Tong Zhang, Q. L. (2015). *Determination of critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate in butyl acrylate emulsions.*

Xuan, Y. (2013). *Nanographite oxide as ultrastrong fluid-loss-control in water-based drilling fluids.*

You, Y. (2015). *Graphene and graphene oxide for desalination.*

Zhenbao Zhu, Y. W. (2018). *Comparison of natural and synthetic surfactants at forming and stabilizing nanoemulsions: Tea saponin, Quillaja saponin, and Tween 80.*

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

Apéndices

Apéndice A: Cuadro de resultados análisis TGA para el GO-CTAB.

Temp./°C	Time/min	DSC/(uV/mg)	Mass/%
26,503	0	-2,65E-02	100
28,503	2,32468	5,49E-02	100,8761
30,503	3,07316	-0,13109	100,35135
32,503	3,69275	-0,21653	100,14736
34,503	4,25812	-0,26876	100,10809
36,503	4,79633	-0,30557	99,94033
38,503	5,31947	-0,33308	99,84242
40,503	5,83346	-0,35554	99,76248
42,503	6,34005	-0,37445	99,68045
44,503	6,84139	-0,39258	99,59718
46,503	7,34449	-0,40359	99,52254
48,503	7,84832	-0,41787	99,36876
50,503	8,35527	-0,41902	99,42391
52,503	8,86804	-0,4274	99,42792
54,503	9,3876	-0,43111	99,37502
56,503	9,9156	-0,42878	99,20306
58,503	10,45313	-0,42857	99,22024
60,503	11,0001	-0,43046	99,16747
62,503	11,55628	-0,42851	99,09259
64,503	12,12492	-0,42531	99,11228
66,503	12,70436	-0,42164	99,13572
68,503	13,29404	-0,41532	99,15177
70,503	13,89523	-0,40575	99,12404
72,503	14,50338	-0,39983	99,08865
74,503	15,12221	-0,39359	99,05315
76,503	15,75126	-0,38617	99,03342
78,503	16,38789	-0,38243	98,94429
80,503	17,02659	-0,37144	98,89533
82,503	17,67144	-0,36434	98,85219
84,503	18,32012	-0,35912	98,74543
86,503	18,97352	-0,35008	98,86765
88,503	19,62796	-0,34624	98,71777
90,503	20,28571	-0,33827	98,7178

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

92,503	20,94546	-0,32842	98,71003
94,503	21,60586	-0,32449	98,57971
96,503	22,26647	-0,31378	98,56684
98,503	22,92804	-0,30412	98,59155
100,503	23,59113	-0,29114	98,50081
102,503	24,25908	-0,13531	98,4219
104,503	24,92792	-0,13676	98,50869
106,503	25,58902	-0,27893	98,46128
108,503	26,25311	-0,26952	98,35089
110,503	26,91693	-0,25748	98,24789
112,503	27,58112	-0,24244	98,18519
114,503	28,24807	-0,22961	98,18519
116,503	28,91405	-0,21517	98,00827
118,503	29,58035	-0,20053	98,16546
120,503	30,24624	-0,18754	98,16236
122,503	30,91141	-0,16891	97,92875
124,503	31,57653	-0,14929	97,92875
126,503	32,24308	-0,13123	97,77498
128,503	32,90926	-0,11133	97,69971
130,503	33,57514	-9,36E-02	97,5934
132,503	34,2417	-7,37E-02	97,49435
134,503	34,90652	-5,07E-02	97,47505
136,503	35,57087	-2,73E-02	97,37587
138,503	36,23385	-3,08E-03	97,16333
140,503	36,89665	2,52E-02	97,0963
142,503	37,5632	4,87E-02	97,00689
144,503	38,22958	7,47E-02	96,90299
146,503	38,89661	0,10314	96,71246
148,503	39,56271	0,12664	96,55636
150,503	40,22823	0,15643	96,31645
152,503	40,89344	0,18452	96,15335
154,503	41,55927	0,21596	96,04339
156,503	42,2255	0,24509	95,85735
158,503	42,89131	0,27505	95,70265
160,503	43,55827	0,3076	95,47086
162,503	44,22597	0,3395	95,40396

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

164,503	44,89298	0,36891	95,10024
166,503	45,55898	0,40689	94,80432
168,503	46,22663	0,43865	94,66928
170,503	46,89389	0,47616	94,47308
172,503	47,56232	0,51122	94,33895
174,503	48,2294	0,55329	94,01909
176,503	48,89835	0,59277	93,76257
178,503	49,56543	0,63181	93,60848
180,503	50,23151	0,67583	93,27627
182,503	50,89732	0,71532	92,9323
184,503	51,56435	0,7693	92,59099
186,503	52,22911	0,81718	92,11812
188,503	52,89446	0,87225	91,6796
190,503	53,56065	0,92194	91,1389
192,503	54,22641	0,97807	90,58592
194,503	54,89394	1,03287	89,90887
196,503	55,56071	1,0912	89,16946
198,503	56,23018	1,15217	88,42441
200,503	56,89874	1,21076	87,459
202,503	57,56688	1,27537	86,56509
204,503	58,23432	1,33914	85,48318
206,503	58,90298	1,40343	84,25523
208,503	59,57132	1,46748	82,9168
210,503	60,23857	1,52724	81,64869
212,503	60,9051	1,58779	80,26575
214,503	61,57257	1,64595	78,76787
216,503	62,24035	1,69702	77,39685
218,503	62,90738	1,74562	76,04462
220,503	63,57456	1,7958	74,63688
222,503	64,24034	1,8434	73,3405
224,503	64,90959	1,89014	72,04396
226,503	65,58001	1,93842	70,90777
228,503	66,24689	1,98406	69,80899
230,503	66,91387	2,03527	68,76337
232,503	67,58138	2,08864	67,95061

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

234,503	68,25017	2,14099	66,97805
236,503	68,91745	2,19381	66,03557
238,503	69,58528	2,24888	65,23041
240,503	70,25253	2,30193	64,43167
242,503	70,92032	2,36003	63,69569
244,503	71,58806	2,41821	63,03467
246,503	72,25615	2,47156	62,51462
248,503	72,924	2,53207	61,85837
250,503	73,59239	2,58994	61,43376
252,503	74,2621	2,64857	61,01677
254,503	74,93363	2,71105	60,62399
256,503	75,60146	2,77062	60,19242
258,503	76,26773	2,83139	59,75412
260,503	76,93559	2,90396	59,39102
262,503	77,60415	2,97449	59,18737
264,503	78,27402	3,04169	58,85458
266,503	78,94146	3,10743	58,58635
268,503	79,60952	3,179	58,35055
270,503	80,27919	3,24826	58,03466
272,503	80,949	3,31425	57,61721
274,503	81,6169	3,38502	57,42498
276,503	82,28535	3,45631	57,15084
278,503	82,9543	3,52735	56,86327
280,503	83,62385	3,59863	56,5834
282,503	84,2919	3,66766	56,33399
284,503	84,96097	3,74262	55,9869
286,503	85,63198	3,81606	55,91834
288,503	86,30076	3,89229	55,59665
290,503	86,96975	3,96775	55,48188
292,503	87,63718	4,04354	55,29606
294,503	88,30686	4,11816	55,12688
296,503	88,97486	4,19349	54,94536
298,503	89,64362	4,26764	54,82265
300,503	90,31167	4,34628	54,59857
302,503	90,97927	4,42285	54,27447

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

304,503	91,64632	4,50266	54,1721
306,503	92,31512	4,58119	53,99844
308,503	92,98444	4,65927	53,80149
310,503	93,65317	4,73552	53,63609
312,503	94,32258	4,81898	53,45596
314,503	94,99331	4,90217	53,29272
316,503	95,66299	4,98166	53,0887
318,503	96,33236	5,05818	52,93328
320,503	97,00146	5,14264	52,79977
322,503	97,66934	5,22235	52,69569
324,503	98,33681	5,30215	52,52697
326,503	99,00546	5,38322	52,3215
328,503	99,67252	5,47085	52,14619
330,503	100,33911	5,56039	52,02587
332,503	101,00658	5,64209	51,8985
334,503	101,67572	5,72162	51,68274
336,503	102,34488	5,81254	51,51304
338,503	103,01432	5,90234	51,39506
340,503	103,68412	5,98336	51,22111
342,503	104,35231	6,06418	51,15054
344,503	105,01925	6,14958	51,03565
346,503	105,68794	6,23211	50,83829
348,503	106,35858	6,31421	50,68103
350,503	107,02747	6,40087	50,45768
352,503	107,69612	6,47816	50,34915
354,503	108,36312	6,55269	50,1572
356,503	109,03144	6,63858	50,04039
358,503	109,69995	6,72551	49,856
360,503	110,36881	6,80633	49,73375
362,503	111,03665	6,88589	49,54027

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

364,503	111,70499	6,96961	49,40624
366,503	112,37402	7,05639	49,24438
368,503	113,0435	7,13413	49,13079
370,503	113,71079	7,21477	48,94811
372,503	114,37823	7,29537	48,84249
374,503	115,04693	7,37623	48,62762
376,503	115,71587	7,46355	48,36783
378,503	116,38363	7,55168	48,16374
380,503	117,04966	7,62822	48,00175
382,503	117,7178	7,71418	47,83608
384,503	118,38681	7,80008	47,69018
386,503	119,05578	7,88308	47,39368
388,503	119,7229	7,96321	47,22798
390,503	120,39077	8,04202	46,97598
392,503	121,05793	8,12523	46,86897
394,503	121,72492	8,2097	46,76297
396,503	122,39377	8,28933	46,56142
398,503	123,06122	8,37582	46,34473
400,503	123,72826	8,46356	46,11604
402,503	124,39864	8,55193	45,91088
404,503	125,06695	8,63046	45,76334
406,503	125,73339	8,71419	45,59127
408,503	126,40147	8,79681	45,43733
410,503	127,0693	8,88425	45,23232
412,503	127,73469	8,96444	45,16909
414,503	128,40177	9,05042	44,98236
416,503	129,06855	9,14491	44,91654
418,503	129,73613	9,22703	44,84965
420,503	130,40397	9,31089	44,68697
422,503	131,07347	9,39327	44,64157
424,503	131,74208	9,48097	44,33263
426,503	132,408	9,5626	44,24555
428,503	133,07686	9,64966	44,12232
430,503	133,74591	9,73547	44,03287
432,503	134,41246	9,81513	43,91447

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

434,503	135,08016	9,89586	43,76841
436,503	135,74666	9,98493	43,72509
438,503	136,41423	10,06435	43,5945
440,503	137,08146	10,13417	43,54361
442,503	137,7514	10,22077	43,5714
444,503	138,42044	10,30613	43,51245
446,503	139,08723	10,38835	43,40553
448,503	139,75367	10,4741	43,31065
450,503	140,42082	10,55886	43,20402
452,503	141,09012	10,64781	43,12943
454,503	141,75713	10,72772	43,14908
456,503	142,42593	10,81342	43,07019
458,503	143,09461	10,90449	43,03862
460,503	143,76335	10,98988	42,91764
462,503	144,43275	11,08237	43,00717
464,503	145,09915	11,16613	42,93188
466,503	145,76727	11,25893	42,88082
468,503	146,43397	11,35139	42,89265
470,503	147,10219	11,44572	42,83732
472,503	147,77038	11,54181	42,7585
474,503	148,43947	11,63102	42,77417
476,503	149,10519	11,72269	42,79408
478,503	149,77306	11,81968	42,80333
480,503	150,4453	11,91958	42,73474
482,503	151,11326	12,01201	42,69144
484,503	151,77967	12,10091	42,69937
486,503	152,44446	12,19037	42,74273
488,503	153,11189	12,28268	42,70624
490,503	153,77909	12,36664	42,62873
492,503	154,44797	12,45723	42,4981
494,503	155,11555	12,53771	42,51391
496,503	155,78364	12,6225	42,47839
498,503	156,45121	12,70424	42,40708
500,503	157,12001	12,77646	42,51785
502,503	157,78842	12,85459	42,50206

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

504,503	158,45679	12,93342	42,44289
506,503	159,12399	13,0067	42,3955
508,503	159,7915	13,11771	42,41922
510,503	160,46051	13,1903	42,42708
512,503	161,12875	13,26123	42,38332
514,503	161,79637	13,3304	42,41437
516,503	162,46289	13,40608	42,42083
518,503	163,12944	13,47813	42,38371
520,503	163,79649	13,55952	42,36375
522,503	164,46556	13,63553	42,43895
524,503	165,13265	13,69798	42,47843
526,503	165,8007	13,77152	42,41921
528,503	166,4673	13,82839	42,45078
530,503	167,13372	13,89539	42,32059
532,503	167,80164	13,96396	42,3181
534,503	168,4679	14,03506	42,3245
536,503	169,13575	14,10659	42,27322
538,503	169,80381	14,17434	42,24859
540,503	170,47114	14,24423	42,16668
542,503	171,13699	14,31245	42,13156
544,503	171,80516	14,38023	42,16276
546,503	172,47285	14,45003	42,11202
548,503	173,14197	14,50861	42,00939
550,503	173,80848	14,57202	41,93791
552,503	174,47547	14,64355	41,8985
554,503	175,14386	14,71098	41,8508
556,503	175,81057	14,77187	41,78414
558,503	176,47845	14,83529	41,63806
560,503	177,14457	14,89788	41,70513
562,503	177,81026	14,96255	41,73279
564,503	178,47689	15,02584	41,61045
566,503	179,14435	15,09011	41,55522
568,503	179,81167	15,15106	41,50161
570,503	180,47708	15,1984	41,30552
572,503	181,13994	15,26149	41,27902

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

574,503	181,80732	15,31378	41,30881
576,503	182,47464	15,37395	41,21592
578,503	183,1405	15,43011	41,10123
580,503	183,80639	15,4828	41,01387
582,503	184,47451	15,53673	40,93211
584,503	185,14213	15,59436	40,90777
586,503	185,8074	15,64439	40,88058
588,503	186,4749	15,69704	40,82924
590,503	187,14343	15,75261	40,71464
592,503	187,80881	15,80591	40,60873
594,503	188,47319	15,86053	40,57316
596,503	189,14036	15,91595	40,5768
598,503	189,80524	15,96582	40,4662
600,503	190,47312	16,017	40,43871
602,503	191,14064	16,07152	40,43437
604,503	191,80727	16,12105	40,37911
606,503	192,47427	16,17046	40,26907
608,503	193,14133	16,21267	40,16632
610,503	193,80842	16,25839	40,07624
612,503	194,47514	16,29638	40,05995
614,503	195,1426	16,34038	40,06007
616,503	195,80964	16,37979	40,00884
618,503	196,47456	16,41891	39,91006
620,503	197,14057	16,46066	39,86665
622,503	197,80622	16,49828	39,87458
624,503	198,47356	16,52656	39,85076
626,503	199,14138	16,56882	39,78772
628,503	199,80787	16,5958	39,74041
630,503	200,47502	16,63616	39,66939
632,503	201,14196	16,67309	39,57076
634,503	201,80959	16,71506	39,49585
636,503	202,47612	16,75431	39,59837
638,503	203,14187	16,79546	39,59869
640,503	203,80771	16,82918	39,57865
642,503	204,47204	16,87168	39,55103

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

644,503	205,1396	16,91294	39,45635
646,503	205,80482	16,95458	39,417
648,503	206,4708	16,99561	39,38152
650,503	207,13666	17,04014	39,35771
652,503	207,80466	17,07619	39,44846
654,503	208,47037	17,11304	39,27463
656,503	209,13503	17,15329	39,22356
658,503	209,80455	17,19608	39,19596
660,503	210,46964	17,22448	39,22358
662,503	211,13345	17,25478	39,21963
664,503	211,8003	17,29228	39,1879
666,503	212,46729	17,29216	39,20343
668,503	213,13475	17,3254	39,18005
670,503	213,80114	17,35296	39,10519
672,503	214,4672	17,37999	39,08549
674,503	215,13405	17,4126	39,08941
676,503	215,8011	17,43886	38,97108
678,503	216,46975	17,47081	38,95136
680,503	217,13746	17,49178	38,97069
682,503	217,80508	17,50722	39,00269
684,503	218,47192	17,52392	39,06181
686,503	219,13562	17,54718	39,15676
688,503	219,80201	17,56726	39,10113
690,503	220,46885	17,59014	39,12147
692,503	221,13606	17,61348	39,12959
694,503	221,80124	17,62714	39,08149
696,503	222,46723	17,64824	39,06587
698,503	223,13494	17,66347	39,01446
700,503	223,80101	17,68592	38,87571
702,503	224,46682	17,70174	38,95136
704,503	225,13118	17,71029	39,00696
706,503	225,79872	17,72434	38,97503
708,503	226,46461	17,85628	38,96714
710,503	227,13229	17,87347	38,99091
712,503	227,79858	17,89512	38,88133

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

714,503	228,46436	17,902	39,00659
716,503	229,13083	17,90834	38,9354
718,503	229,79521	17,91806	38,83299
720,503	230,45945	17,93333	38,94739
722,503	231,12775	17,94995	38,88787
724,503	231,79573	17,96022	38,91618
726,503	232,46159	17,96824	38,86851
728,503	233,12579	17,97249	38,87184
730,503	233,7916	17,98215	38,95106
732,503	234,458	17,98985	38,93524
734,503	235,12358	17,99441	38,94337
736,503	235,78841	18,0018	38,86033
738,503	236,45529	18,00989	38,9002
740,503	237,12164	18,00958	38,89099
742,503	237,78739	18,01913	38,76158
744,503	238,45267	18,02618	38,8429
746,503	239,11706	18,02989	38,73042
748,503	239,78214	18,03506	38,73042
750,503	240,44548	18,03247	38,86851
752,503	241,11151	18,03731	38,83281
754,503	241,7795	18,04573	38,71492
756,503	242,44724	18,01919	38,7816
758,503	243,11372	18,01031	38,6988
760,503	243,77673	18,01649	38,75068
762,503	244,44298	18,02789	38,70672
764,503	245,11104	18,03115	38,69522
766,503	245,77767	18,04183	38,61193
768,503	246,44334	18,0416	38,56078
770,503	247,10834	18,04586	38,51293
772,503	247,775	18,05326	38,52922
774,503	248,44028	18,05626	38,49371
776,503	249,10383	18,05994	38,5961
778,503	249,76971	18,0645	38,59256
780,503	250,43831	18,04438	38,59235
782,503	251,10478	18,04614	38,61206

NANOFLUIDOS PARA RECOBRO MEJORADO

784,503	251,76939	18,04745	38,59576
786,503	252,43674	18,05791	38,60897
788,503	253,1031	18,06332	38,64754
790,503	253,76952	18,06589	38,5649
792,503	254,4317	18,0655	38,62266
794,503	255,09625	18,07488	38,59629
796,503	255,76088	18,07503	38,65096
798,503	256,42554	18,08246	38,6239
800,503	257,09036	18,05964	38,60813
802,503	257,75463	18,06284	38,56471
804,503	258,41936	18,04694	38,52912
806,503	259,08408	18,04231	38,55224
808,503	259,74984	18,02924	38,66333
810,503	260,41618	18,02261	38,67903
812,503	261,08321	18,01144	38,68703
814,503	261,74954	18,00375	38,66703
816,503	262,41327	18,00305	38,65548
818,503	263,07833	18,00512	38,71904
820,503	263,74636	17,99121	38,6319
822,503	264,41253	17,98061	38,59617
824,503	265,07724	17,96134	38,69097
826,503	265,74323	17,95316	38,69097
828,503	266,41075	17,93916	38,74646
830,503	267,07644	17,92114	38,73478
832,503	267,74138	17,94541	38,72543
834,503	268,40946	17,92651	38,7583
836,503	269,07568	17,91773	38,71067
838,503	269,74089	17,9533	38,58388
840,503	270,40357	17,94476	38,58469
842,503	271,06599	17,93713	38,75405
844,503	271,73208	17,93526	38,75454
846,503	272,39893	17,93411	38,80467
848,503	273,0656	17,92761	38,83225