ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE YACIMIENTOS DE PETRÓLEO MEDIANTE EL USO DE NANOTECNOLOGÍA

> RONI RAFAEL ROCHA OLAVE JESÚS EMILIO SABOGAL QUIROGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍA FISICO-QUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS BUCARAMANGA 2018

ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE YACIMIENTOS DE PETRÓLEO MEDIANTE EL USO DE NANOTECNOLOGÍA

RONI RAFAEL ROCHA OLAVE JESÚS EMILIO SABOGAL QUIROGA

Trabajo de grado para optar por el título de INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director Msc. JOSÉ CARLOS CÁRDENAS MONTES Ingeniero de Petróleos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍA FISICO-QUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS BUCARAMANGA 2018

DEDICATORIA

Dios, el centro de mi vida, a ti te debo todo; todo es dedicado a ti. Mi creador; tu unigénito, mi salvador; tu espíritu santo mi guía, mi consolador. Agradecerte con palabras sería limitar lo que por ti siento, producto de todo lo que has hecho por mí, por eso quiero hacerlo con una vida de entrega y rendición ante tu presencia y aun así, estoy seguro que me quedaría corto.

Le agradezco y dedico este logro a mís padres, Jacob Antonio Rocha Cassiani y Rosana Olave Carvajalino por el apoyo dado, a la entrega incansable, a los sacrificios incontables por verme alcanzar una meta, por no desfallecer, por no dejar de creer en mí, por no tirar la toalla a pesar las dificultades. Los amo, GRACIAS por amarme sin medida, este logro es más de ustedes que mío.

Agradezco al resto de mis familiares que también hicieron parte de este proceso, mis hermanos Erick Rocha y Érica Rocha, mis tías Aminta Olave, Francia Cassiani, Martha Cassiani y a Yenedith Buelvas, me has querido como uno más de tu familia y por último, pero no menos importante, a mis abuelas; una ya partió de este mundo, María del Rosario Cassiani, el día de tu partida dije que esto lo conseguiría por ti y mi a mi abuela Mirna Carvajalino. Te amo con demasia, abuela.

Le agradezco a JEN. Píeza clave en este proceso, tu amor, ese amor tan grande que me demostraste te llevó a suplir y apoyarme en mís momento de necesidad y debilidad. Mientras tenga memoría estaré agradecido contigo, gracias cielo.

Agradezco a mis amigos, la casa estudio, por esos años de amistad transparente y por los momentos vividos, siempre estarán conmigo; con nombre propio agradecer a Gabriel Noguera, por esos excelentes años de convivencia, Orlando Coronel a quien quiero como un hermano más, Jhon Torres un amigo real como pocos y a mi amigo Carlos Escobar, lealtad sería un buen adjetivo para empezar a definirte.

Agradezco a mi amigo y compañero de trabajo de grado, Jesús sabogal. Juntos de principio a fin, iniciamos esta carrera juntos y así la terminamos; existieron momentos difíciles, pero lo logramos. Te quiero amigo.

Agradezco a mís profesoras Esperanza Aguilar de Flórez y Martha Cecilia Pineda, por el apoyo y la confianza brindada

Agradezco a mis pastores, Rafael Iriarte, Carolína Franco, Javier Ramírez y Sofía Cruz, voces autorízadas de parte de Dios, para consolarme, guíarme, exhortarme y edíficarme. Gracias

 \mathcal{RONI}

DEDICATORIA

Agradecido primeramente con Dios, con él todo ha sido posible; Muchas gracias señor por darme esta gracia.

Dedico este logro principalmente a mis padres, Pablo Emilio Sabogal Fonseca y Esperanza Quiroga, ellos son los enviados por Dios para que cumpliera esta meta, esto es de ustedes, GRACIAS infinitas a ellos todo ha sido posible, porque a pesar de las dificultades siempre me apoyaron y nunca dejaron de creer en mí. Los amo con toda mi alma y mi corazón, y espero regalarle muchos triunfos más.

Agradezco a todos mis familiares que siempre han estado pendientes a esta meta, a mis hermanos Frey, Pablo, Juan y Juan Camilo, siempre serás mi hermano menor y sabes que siempre te apoyaré en todo lo que pueda. A Bladimir, que estés donde estés, siempre te recuerdo, esto va dedicado a ti también hermanito. A Heidis Ávila, que siempre has sido otra mamá, compañera y consejera en mi vida. A mi tía María Ismenia Quiroga, que fue mi segundo hogar en Bucaramanga y me ayudó cuando lo necesité. Dedico este logro también a todos mis familiares de Bogotá, Mi abuela Pastora, que ya partió de este mundo, poco compartí contigo, pero cuando lo hice me llevo una sensación de felicidad haberte conocido, A mis tías y tíos, que a pesar de la distancia siempre se mantiene esa buena energía con ustedes; a mis primos, en especial a Oscar, con el cual compartí parte de mi infancia y siempre serás parte de la familia Sabogal Quiroga.

Dedico este logro con todo mi corazón a Amira Gómez, un motor principal para llegar a esta meta, gracias por tu amor, tan grande e incondicional, que me ayudó en los momentos difíciles de esta carrera. Gracias a tu paciencia y tus consejos, que a pesar de las diferencias siempre quisiste lo mejor para mí para llegar hasta donde estoy. Perdón por los malos momentos y Feliz por los buenos momentos que hemos pasado. Aunque pase el tiempo, el amor por ti siempre perdurará en mi alma y mi corazón de una forma única y especial. Te amo con mi alma y mi corazón APGR. Gracias mi enana.

Agradezco a mis amigos y compañeros que lucharon también por este logro, a la gente de la Casa Estudio, Orlando, Gabo, Gugy, Marún, Sebas, David y Jona, que desde el día primero ofrecieron su amistad y lealtad, teniendo así un soporte en las luchas diarias que se presentaban y por todos esos momentos de alegría que fueron buenas experiencias para recordar siempre. A mis compañeros de carrera, Julián Becerra, Carlos Barreto, Jorge Infante, Rafael Ospino, Efren Rodríguez y Jordi Jaimes por todo el apoyo que recibí de ellos y cada uno de los buenos momentos vividos. A mi amigo y hermano Jhon Torres que siempre fue una persona real y sincera en todo momento. Te quiero.

Agradezco a mi amigo y compañero de este trabajo, Roni Rocha. Desde el día primero de esta carrera siempre estuvimos juntos, hasta esta última instancia y que a pesar de nuestras diferencias, siempre nos mantuvimos firme con nuestra amistad, Te quiero amigo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos la fortaleza y la salud para seguir adelante en cada instancia de este camino, por sus bendiciones siempre alcanzarnos aún sin merecerlas.

A la Universidad Industrial de Santander por ser la plataforma que nos permitió desarrollarnos en varios ámbitos de nuestra vida.

A nuestro director de proyecto de grado, José Carlos Cárdenas Montes por la confianza puesta en nosotros, por ser ese mentor y líder que nos ayudó en la realización de este proyecto.

A María Ximena Estévez, Viviana Pimiento, Rodrigo Torres Sáez, César Ariza y Julián Gonzales; su apoyo profesional y humano fue fundamental en el desarrollo de este proyecto.

A todo el grupo de Biotecnología del Instituto Colombiano del Petróleo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	.2
1. MOJABILIDAD	.3
1.1. TIPOS DE MOJABILIDAD	.3
1.2. MOJABILIDAD HOMOGÉNEA	.4
1.2.1 Mojabilidad Preferencial	.4
1.2.2 Mojabilidad Neutra o Intermedia.	.4
1.3. MOJABILIDAD HETEROGÉNEA	.4
1.3.1 Mojabilidad Fraccional.	.4
1.3.2 Mojabilidad Mixta.	.5
1.4. DETERMINACIÓN DE LA MOJABILIDAD	.5
1.4.1 Métodos cualitativos	.6
1.4.1.1. Método de flotación	.6
1.4.1.2. Liberación nuclear magnética.	.6
1.4.1.3 Adsorción de colorante.	.8
1.4.2 Métodos cuantitativos	.9
1.4.2.1 Método de Amott – Harvey.	.9
1.4.2.2 Método USBM1	1
1.4.2.3 Método Amott/USBM1	2
1.4.2.4 Método del Ángulo de Contacto1	4
2. NANOTECNOLOGÍA1	8
2.1. NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO2	20
3. NANOPARTÍCULAS2	22
3.1. CLASIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS	23
3.2. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE2	24
4. METODOLOGÍA DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE2	27

4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	28
4.1.1. TOP – DOWN	30
4.1.2. BOTTOM – UP	30
4.1.3. MÉTODO SOL – GEL	30
4.1.3.1. Procedimiento experimental	32
4.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	35
4.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa	35
4.2.1.1. Procedimiento experimental	36
4.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro	38
4.2.2.1. Procedimiento experimental	38
4.2.3 Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio	40
4.2.3.1 Procedimiento experimental	40
4.3. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	41
4.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	42
4.3.2. Dispersión dinámica de luz (DLS).	
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC	ULAS DE
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC SÍLICE	ULAS DE 46
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC SÍLICE	ULAS DE 46 46
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 	ULAS DE 46 46 47
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 	ULAS DE 46 46 47 47
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 	ULAS DE 46 46 47 47 48
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 	ULAS DE 46 46 47 47 48 49
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 	ULAS DE 46 46 47 47 48 49 49
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 	ULAS DE 46 46 47 47 48 49 49 49
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCI SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 5.3.1.1. Nanopartícula de sílice. 	ULAS DE 46 46 47 47 47 49 49 49 49 49 49
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 5.3.1.1. Nanopartícula de sílice. 5.3.1.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro. 	ULAS DE 46 46 47 47 47 49 49 49 49 50 51
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 5.3.1.1. Nanopartícula de sílice. 5.3.1.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro. 	ULAS DE 46 46 47 47 47 48 49 49 49 50 51 52
 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍC SÍLICE 5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE 5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. 5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. 5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. 5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 5.3.1.1. Nanopartícula de sílice. 5.3.1.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro. 5.3.2. Dispersión dinámica de luz (DLS). 	ULAS DE 46 46 47 47 47 48 49 49 49 49 50 51 52 53

5.3.2.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro	54
5.3.2.3. Nanopartícula de sílice impregnada con aluminio	55
6. NANOFLUIDOS	56
6.1. ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS	56
6.2. FORMULACIÓN DE NANOFLUIDOS	57
6.2.1. Nanofluidos con surfactantes	59
7. EVALUACIÓN DE NANOFLUIDOS CON SURFACTANTES SOBRE LA	
MOJABILIDAD DE LA ROCA	60
7.1. TRATAMIENTO DE PLUGS	61
7.2. MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO Y RESULTADOS	62
8. EVALUACIÓN DEL NANOFLUIDO DE SIO2 IMPREGNADO CON ALUMI	NIO
CON EL SURFACTANTE CTAB	64
8.1. VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y	
SURFACTANTE CTAB	64
8.2. TRATAMIENTO DE PLUGS	67
8.3. MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO Y RESULTADOS	68
9. CONCLUSIONES	72
10. RECOMENDACIONES	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
BIBLIOGRAFÍA	83
ANEXOS	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del ángulo de contacto	17
Tabla 2. Necesidades reciente de la Ingeniería Petrolera y sus posibles solucio	nes
aplicando la Nanotecnología (Kong y Ohadi, 2010)	21
Tabla 3. Principales tipos de nanopartículas y sus aplicaciones [18]	23
Tabla 4. Cantidad de surfactantes para los nanofluidos	59
Tabla 5. Ángulos de contacto antes y después del tratamiento	62
Tabla 6. Variación de concentraciones del nanofluido	65
Tabla 7. Variación de concentraciones del nanofluido	66
Tabla 8. Ángulos de contacto pre tratamiento y post tratamiento	68

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Mojabilidad en los poros	.5
Figura 2. Ángulo de contacto1	5
Figura 3. Escala nanométrica1	9
Figura 4. Áreas donde se desempeña la nanotecnología1	9
Figura 5. Diagrama de la metodología de investigación2	28
Figura 6. Síntesis de nanopartículas [31] [34]2	29
Figura 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pequeñas esferas d	le
óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel	32
Figura 8. Hidrólisis de TEOS	33
Figura 9. Parámetros de sonicación NP's sílice	33
Figura 10. Sonicación	34
Figura 11. Centrifugado	34
Figura 12. Parámetros agitación magnética NP's mesoporosa	36
Figura 13. Agitación magnética3	37
Figura 14. Parámetros de sonicación impregnación con hierro	39
Figura 15. Montaje de impregnación con hierro3	39
Figura 16. Montaje de impregnación con aluminio4	11
Figura 17. Muestras para análisis FTIR4	13
Figura 18. Equipo para análisis FTIR (ICP)4	14
Figura 19. Muestras para análisis DLS4	ł5
Figura 20. Equipo para análisis DLS4	ł5
Figura 21. Nanopartículas de sílice4	16
Figura 22. Nanopartículas mesoporosas4	1 7
Figura 23. Nanopartículas con impregnación de hierro4	18
Figura 24. Nanopartículas con impregnación de aluminio4	19
Figura 25. FTIR Nanopartícula de sílice5	50

Figura 26. FTIR Nanopartícula impregnada con hierro51
Figura 27. FTIR Nanopartícula impregnada con aluminio52
Figura 28. DLS Nanopartícula de sílice53
Figura 29. DLS Nanopartícula impregnada con hierro54
Figura 30. DLS Nanopartícula impregnada con aluminio55
Figura 31. Nanopartículas disueltas en solventes57
Figura 32. Nanofluidos a 1000ppm y 5000ppm58
Figura 33. Plugs en Xileno58
Figura 34. Nanofluidos con surfactantes60
Figura 35. Plugs seccionados61
Figura 36. Plugs con tratamiento de nanofluidos con surfactantes62
Figura 37. Ángulo de contacto del agua63
Figura 38. Ángulo de contacto del crudo63
Figura 39. Nanofluido a diferentes concentraciones y CTAB 0.1%66
Figura 40. Nanofluido a diferentes concentraciones y CTAB 0.2%67
Figura 41. Plugs con tratamiento del nanofluido con surfactante a diferentes
concentraciones
Figura 42. Ángulo de contacto del agua (CTAB 0.1%)69
Figura 43. Ángulo de contacto del Crudo (CTAB 0.1%)69
Figura 44. Ángulo de contacto del Agua (CTAB 0.2%)70
Figura 45. Ángulo de contacto de Crudo (CTAB 0.2%)70

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE HCI91
ANEXO B. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA HALLAR VOLUMEN DE
SOLUCIÓN DE 3g DE NP'S DE SÍLICE MESOPOROSA EN Fe(NO3)3 1% p/v Y
HCI92
ANEXO C. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS SIN TRATAMIENTO DE
NANOFLUIDOS
ANEXO D. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS CON TRATAMIENTO DE
NANOFLUIDOS A 5000 PPM95
ANEXO E. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS CON TRATAMIENTO DE NP'S
IMPREGNADAS CON ALUMINIO + CTAB

RESUMEN

TITULO: ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE YACIMIENTOS DE PETRÓLEO MEDIANTE EL USO DE NANOTECNOLOGÍA*

AUTORES: RONI RAFAEL ROCHA OLAVE – JESÚS EMILIO SABOGAL QUIROGA **

PALABRAS CLAVES: Petróleo, Mojabilidad, Nanotecnología, Yacimiento.

DESCRIPCIÓN:

En la actualidad el petróleo sigue siendo la fuente de energía más importante en el mundo, por encima del gas y del carbón; la fuente compuesta por una mezcla de hidrocarburos aporta el 33% de la energía global. Sectores como el transporte, la agricultura, la industria (química y petroquímica, la construcción y la industria de los minerales no metálicos), entre otros, juegan un papel muy importante en la economía mundial y dependen en su gran mayoría de este recurso para el correcto desarrollo de sus actividades; lo que a su vez suponen un crecimiento en la demanda energética mundial de este recurso fósil. He aquí donde surge la necesidad de implementar nuevas estrategias para afrontar estos desafíos que se presentan. Una de estas estrategias es la alteración de una propiedad de la roca llamada mojabilidad, a través de nuevos métodos como lo es el uso de nanotecnología en la industria del petróleo; que es la búsqueda de este trabajo, ya que un cambio o alteración en la mojabilidad de la roca suponen una variación en el desempeño de los proyectos de invección de agua, lo que también puede implicar una inversión inicial significativa. La irrupción de agua tiene lugar en las etapas tardías de un proceso de inyección de agua, y se produce más petróleo antes de que irrumpa el agua en un yacimiento mojable por agua que en un yacimiento mojable por petróleo.

^{*}Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Director. Msc. Jose Carlos Cardenas Montes.

ABSTRACT

TITLE: ALTERATION OF THE WETTABILITY OF OIL RESERVOIRS THROUGH THE USE OF NANOTECHNOLOGY*

AUTHORS: RONI RAFAEL ROCHA OLAVE – JESÚS EMILIO SABOGAL QUIROGA **

KEYWORDS: Oil, Wettability, Nanotechnology, Reservoir.

DESCRIPTION:

At present, oil remains the most important source of energy in the world, above gas and coal; the source composed of a mixture of hydrocarbons contributes 33% of the global energy. Sectors such as transport, agriculture, industry (chemical and petrochemical, construction and the non-metallic mineral industry), among others, play a very important role in the world economy and depend for the most part on this resource for the correct development of its activities; which in turn suppose a growth in the global energy demand of this fossil resource. This is where the need arises to implement new strategies to face these challenges that arise. One of these strategies is the alteration of a property of the rock called wettability, through new methods such as the use of nanotechnology in the petroleum industry; what is the search for this work, since a change or alteration in the wettability of the rock supposes a variation in the performance of the water injection projects, which can also imply a significant initial investment. The irruption of water takes place in the late stages of a water injection process, and more oil is produced before the water breaks in a water-wettable reservoir than in an oil-wettable reservoir.

^{*}Graduation project. Research modality.

^{**} Physical-Chemical Engineering Faculty, School of Petroleum Engineering. Universidad Industrial de Santander. Director: Msc. José Carlos Cárdenas Montes.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo que define, estudia, manipula y desarrolla materiales de tamaño nanométrico y que a través de su historia ha incursionado en varias áreas de la industria, siendo la medicina específicamente la farmacéutica y biomedicina, los sectores que más provecho le han saco a esta.

La industria del petróleo a nivel mundial ha observado los grandes beneficios que ofrece este tipo de tecnología y la ha abrazado para generar diferentes aplicaciones en sus áreas propias intentando dar solución y mejora a problemas y situaciones como inhibir daños en la formación de yacimiento, incremento de reservas, aumenta la productividad, entre otros.

Precisamente el aumento de la productividad es un asunto de suma importancia para la industria, pues es necesario satisfacer las altas demandas energéticas de un mundo globalizado que es dependiente en varios sectores de este recurso.

He aquí donde este trabajo nace con el propósito de ser apoyo en esta búsqueda de aumento de productividad con la implementación y uso de las herramientas proporcionadas por la nanotecnología.

Este trabajo de investigación y de desarrollo experimental tiene como objetivos sintetizar, caracterizar, modificar un nanomaterial y finalmente funcionalizar un nanofluido que pueda alterar la mojabilidad del yacimiento, haciendo que esta tenga mayor preferencia por el agua, con el fin de incrementar la productividad del mismo aumentando la extracción de petróleo y disminuyendo el caudal de agua.

1. MOJABILIDAD

La mojabilidad se define como la preferencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles [55].

En el área de ingeniería de petróleos, la superficie sólida es la roca de yacimiento que pueden ser areniscas, dolomitas o calizas y los fluidos son agua, aceite y gas, que coexisten en los intersticios de la roca. Los fluidos existentes en el medio poroso de la roca se pueden clasificar en mojantes y no mojantes, característica que no solo depende de la miscibilidad de los fluidos sino también del tipo de roca [1].

Mojantes son aquellos que tienen más inclinación a adherirse a la roca de yacimiento, y no mojantes los que no se adhieren a la roca o lo hacen de manera muy parcial. Pero hay que tener en cuenta y es que para este sistema el gas se encuentra en una fase no mojante por lo cual este se descarta y sólo se tienen en cuenta el aceite y el agua para la clasificación.

1.1. TIPOS DE MOJABILIDAD

La mojabilidad es propia de cada sistema y se hace importante a la hora de evaluar desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recobro mejorado del petróleo. Por esto se hace clave identificar y diferenciar los distintos tipos de mojabilidad que pueden existir en un yacimiento lo que sin duda evitará la suposición inequívoca de estas y como resultado daños irreversibles en el yacimiento.

1.2. MOJABILIDAD HOMOGÉNEA

1.2.1 Mojabilidad Preferencial. Cuando la superficie de la roca es preferiblemente mojada solo con agua o con aceite [55].

Según la preferencia que tenga la superficie de la roca de yacimiento a ser contactada mayormente por uno de los fluidos se pueden clasificar los yacimientos en dos grupos:

Oleofílico: cuando el aceite se adhiere mayormente a la roca de yacimiento (la roca prefiere el contacto con el aceite) e

Hidrofílico: cuando el agua se adhiere mayormente a la roca de yacimiento (la roca prefiere el contacto con el agua) [1].

1.2.2 Mojabilidad Neutra o Intermedia. Se dice que un sistema presenta mojabilidad intermedia, cuando la superficie de la roca no tiene una fuerte preferencia por el aceite o por el agua.

1.3. MOJABILIDAD HETEROGÉNEA

1.3.1 Mojabilidad Fraccional. También es llamada mojabilidad heterogénea, moteada o dalmatiana [2]; La fase aceite tiene preferencia en un zona de la roca, es decir, una parte de la roca es mojada al aceite, y el resto es mojada al agua. Cabe resaltar que se diferencia de la mojabilidad neutra o intermedia, ya que en

todas las zonas de la superficie de la roca tienen una leve pero igual preferencia a ser mojadas por agua y aceite [3].

1.3.2 Mojabilidad Mixta. Salathiel (introdujo el término "mojabilidad mixta" para indicar un tipo especial de mojabilidad fraccional en la cual las superficies mojadas al aceite forman caminos continuos a través de los poros más largos y los poros más pequeños son mojados al agua y no contienen aceite. El hecho de que el aceite, en este tipo de mojabilidad, ocupe los poros de mayor tamaño hace que exista una leve pero finita permeabilidad al aceite a muy bajas saturaciones de éste. Esto permite que continúe el drenaje de aceite durante la inyección de agua hasta que se alcancen bajas saturaciones de aceite [4].

Figura 1. Mojabilidad en los poros





1.4. DETERMINACIÓN DE LA MOJABILIDAD

Se ha llevado a cabo el desarrollo de múltiples métodos para la determinación de mojabilidad de los yacimientos petroleros (no obstante ningún método ha sido aceptado al cien por ciento).

Estos métodos se clasifican en:

1.4.1 Métodos cualitativos.

1.4.1.1. Método de flotación. Es el método más simple, se coloca agua, aceite y arena en un frasco, éste es agitado y el experimentador observa el comportamiento de los granos de arena.

Este método es recomendado por el API para determinar los efectos de los surfactantes en la mojabilidad. Sólo funciona para sistemas fuertemente mojados.

Posee una limitante y es que sólo funciona para sistemas fuertemente mojados, sea por agua o por aceite.

1) Mojado fuertemente por agua

En este sistema, los granos de arena limpios se precipitarán al fondo de la botella, los granos de arena ubicados en el aceite se agruparán y formarán grumos pequeños de granos rodeados por una capa delgada de agua.

2) Mojado fuertemente por aceite

En este sistema alguno granos pueden estar suspendidos en la interface aceite/agua. Los granos de arena que están mojados al aceite se agruparán en el agua, tendiendo a formar pequeños glóbulos de aceite cubiertos con arena.

1.4.1.2. Liberación nuclear magnética. Este método es empleado para determinar la mojabilidad de muestras con mojabilidad fraccional y se basa en la medición del tiempo de liberación térmica nuclear magnética para protones presentes en el agua (hidrógeno) que se encuentra en el medio poroso.

6

El procedimiento es el siguiente:

Primero se desplaza tolueno o hexano por la muestra que se ha dispuesto para utilizar, esto con la intención de remover la salmuera y el aceite de la muestra.

Se somete la muestra al vacío, se satura con agua destilada y se mide la rata de relajación térmica.

Luego la muestra es sometida a una solución de cloroformo (3 partes) y a una solución de metanol (1 parte), luego se satura la muestra con agua destilada, para realizar la medición de la tasa de relajación térmica a condiciones de fuertemente mojado por agua.

Luego se realiza un secado de la muestra, se lleva a ser fuertemente mojada por aceite y se mide su tasa de relajación.

Con los datos obtenidos de las distintas mediciones se traza una recta entre la tasa de relajación al estar fuertemente mojada por agua (100%) y la tasa de relajación al estar fuertemente mojada por aceite (100%).

Se realiza un gráfico de tasa de relajación contra porcentaje de superficie mojada por aceite, se lee el porcentaje de superficie mojado por aceite en la abscisa y sobre la ordenada se lee la tasa de relajación para el núcleo original. Brown y Fatt [5] propusieron un método de liberación nuclear magnético para medir la mojabilidad de un núcleo de yacimiento, el cual aparentemente no se había utilizado. Desafortunadamente el procedimiento presenta varios problemas: el primero es que la relación funcional entre la tasa de liberación y la fracción de mojabilidad no es clara; el segundo sugiere que al preparar el núcleo original generalmente alterará la mojabilidad en estado nativo.

1.4.1.3 Adsorción de colorante. Esta técnica se apoya en una premisa obtenida a través de la observación.

Esta indica que una superficie cubierta con agua absorberá una gran cantidad de azul de metileno, mientras que una cubierta con aceite no lo hará.

Para la realización de la prueba, se toman dos muestras de un mismo corazón.

Se desplaza salmuera sintética de la formación por una de las muestras hasta llevarla a condiciones de aceite residual, Sor, y se hace pasar la solución con tintura a través de ella para medir la capacidad de adsorción de tintura (mg de tintura/mg de muestra). La segunda muestra es sometida a un proceso de extracción hasta llevarla a ser mojada totalmente por agua. Se satura 100% con salmuera de la formación y después se determina su capacidad de adsorción [6].

La mojabilidad relativa al agua de la primera muestra se calcula dividiendo su capacidad de adsorción por la capacidad de adsorción de la segunda muestra que es completamente mojante al agua. Las capacidades de adsorción se pueden

obtener calculando las concentraciones de tintura a la entrada y a la salida de la muestra de la solución inyectada o mediante el uso de otros métodos.

1.4.2 Métodos cuantitativos.

1.4.2.1 Método de Amott – Harvey. Este método combina la imbibición y las fuerzas de desplazamiento, con el objetivo de medir la mojabilidad promedio de un núcleo. Este método se apoya en el hecho de que el fluido mojante generalmente se embebe espontáneamente dentro del núcleo, desplazando al fluido no mojante. La relación de la imbibición espontánea a imbibición forzada es utilizada para reducir la influencia de otros factores, como la permeabilidad relativa, viscosidad y saturación inicial de la roca. Un problema de este método es su inexactitud para mojabilidades neutras.

El procedimiento [7] de este método es el siguiente:

Procedimiento:

- 1. Saturar la muestra 100% con salmuera
- 2. Desplazar aceite hasta la saturación de agua irreducible (Swirr)
- 3. Colocar la muestra en la celda llena con salmuera
- 4. Medir por 8 días, el volumen de aceite desplazado espontáneamente (Voesp)
- 5. Desplazar salmuera hasta saturación de aceite residual (S_{or}) y medir volumen de aceite desplazado forzadamente (V_{ofor})
- 6. Colocar la muestra en la celda llena con aceite
- 7. Medir por 8 días, volumen de agua desplazado espontáneamente (Vwesp)

8. Desplazar con aceite y medir volumen de agua desplazado forzadamente (Vwfor)

9. Calcular mojabilidad

Para los índices se emplean las siguientes ecuaciones:

Índice de Amott al agua:

$$I_{w} = V_{oesp} / (V_{oesp} + V_{ofor})$$
(1)

Donde:

l_w: Índice de Amott al agua

Voesp: Volumen de aceite desplazado espontáneamente

Vofor: Volumen de aceite desplazado forzadamente

Índice de Amott al aceite:

$$I_{o} = V_{wesp} / (V_{wesp} + V_{wfor})$$
(2)

Donde:

I_o: Índice de Amott al aceiteV_{wesp}: Volumen de agua desplazado espontáneamente

Vwfor: Volumen de agua desplazado forzadamente

Índice de AMOTT - HARVEY:

 $\mathsf{I}=\mathsf{I}_w-\mathsf{I}_o$

Donde:

I: Índice de Amott – Harvey

lw: Índice de Amott al agua

lo: Índice de Amott al aceite

(3)

Si el índice de AMOTT – HARVEY es menor que 1 y mayor que 0.3, la preferencia del sistema es hacia el agua, si el índice es menor a 0.3 pero mayor a -0.3 el sistema es neutro, por el contrario, si el índice es menor a -0.3 este sistema tiene inclinación hacia el aceite.

1.4.2.2 Método USBM. Este método es uno de los más usado y es similar al AMOTT – HARVEY por ende también se emplea para medir la permeabilidad promedio del sistema. Esta prueba compara el trabajo necesario para que un líquido sea desplazado por otro. Debido al cambio de energía libre favorable, el trabajo requerido para que un fluido mojante desplace a uno no mojante es menor que un desplazamiento opuesto.

El método USBM proporciona un índice de mojabilidad (W), que es igual al logaritmo del área debajo de la curva de presión capilar para el petróleo que desplaza al agua menos el logaritmo del área debajo de la curva de presión capilar centrífuga para el agua que desplaza al petróleo.

 $W = \log(Ao) - \log(Aw)$ (4)

Donde:

W: Índice de mojabilidad

*A*_o: Área debajo de la curva de presión capilar para el petróleo

 A_w : Área debajo de la curva de presión capilar centrífuga para el agua que desplaza al petróleo

El área debajo de una curva de presión capilar es una medida de la energía requerida para desplazar un fluido a la fuerza con otro fluido [8].

Si W < 0 entonces el sistema es mojado al crudo, si W > 0 entonces es mojado al agua si por el contrario W = 0 entonces la muestra es de mojabilidad intermedia [9].

Por otra parte, no se puede determinar cuándo se trata de mojabilidad fraccional o mixta, mientras que en la prueba de Amott, sí.

Una desventaja es que las pruebas son pequeñas debido a que deben caber en el centrífugo. La prueba sólo dura unos cuantos días.

1.4.2.3 Método Amott/USBM. Este método es una variación del método U.S.B.M. este nuevo método permite el cálculo de los índices de mojabilidad, tanto el de Amott como el U.S.B.M. El método combinado Amott /U.S.B.M. Tiene la ventaja sobre el método U.S.B.M. estándar, debido a que se tienen en cuenta los cambios de saturación que ocurren a presión capilar cero y además permite calcular el índice de mojabilidad de Amott [10].

El procedimiento consta de 5 pasos:

- 1) Unidad inicial de aceite.
- 2) Imbibición espontánea de salmuera.
- 3) Unidad de salmuera.
- 4) Imbibición espontánea de aceite.
- 5) Unidad de aceite

Durante la etapa inicial de empuje por aceite, las muestras a utilizar se llevan a saturación de agua irreducible. Seguido a este proceso se sumergen las mismas en agua, y se mide el volumen de agua imbibido naturalmente. Durante la etapa

de empuje por salmuera se determina la saturación promedio de la muestra, medida a partir de la cantidad de aceite desplaza do con cada incremento en la presión capilar. En este punto es posible calcular el área bajo la curva de empuje por salmuera, para el método U.S.B.M. y la "relación de desplazamiento por agua" de Amott, dw, la cual representa la relación del volumen de aceite desplazado por imbibición libre de salmuera y el volumen total desplazado por imbibición libre y centrifugación (Ecuación Amott).

En la cuarta etapa, las muestras en condiciones de SOR son sumergidas en aceite para medir el volumen imbibido naturalmente; en la última etapa, se realiza empuje por aceite, donde se utilizan las presiones capilares y las saturaciones promedio para calcular: A1 del método U.S.B.M., para luego hallar el índice de mojabilidad U.S.B.M; y la "relación de desplazamiento por aceite", do, que es la relación entre la imbibición de aceite libre y el volumen total desplazado por la imbibición libre y por centrifugación, a condiciones de agua irreducible.

Las áreas bajo las curvas de unidades de salmuera y aceite son utilizadas para calcular el índice USBM, mientras que el índice de Amott usa los volúmenes de desplazamiento libre y total de agua.

Existen ventajas de esta prueba combinada; la resolución del método USBM es mejor para calcular los cambios de saturación que ocurren a presiones capilares de cero, además de que el índice de Amott también es calculado como se mencionó con anterioridad. **1.4.2.4 Método del Ángulo de Contacto.** El ángulo de contacto es uno de los mejores métodos para medir mojabilidad para muestras de corazones sintéticos; y su efectividad aumenta a medida que la pureza de los fluidos empleados aumenta.

El método de ángulo de contacto tiene como fin encontrar el valor de un ángulo llamado "ángulo de mojabilidad", y este se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido [11].

Se emplean muchos métodos para medir el ángulo de contacto, entre los que se tienen: el método de la placa inclinada, el de las burbujas o de la gota sésil, el método de la varilla vertical, el método tensiométrico, método de cilindro y el método capilar. La mayoría de estos métodos no se usan en la industria del petróleo, debido a que se necesita esperar un tiempo considerable para que el ángulo de contacto alcance el equilibrio por causa de los agentes activos de superficie del crudo. De los anteriores métodos los que más se utilizan en la industria del petróleo son el de la gota sésil y una forma modificada de éste descrita por Leach y otros y por Treiber y otros [12].

El método empelado para el desarrollo de este trabajo fue el método de la gota sésil. Donde se implementaron fluidos como agua y crudo y donde la superficie sólida fueron plugs pre-tratados y tratados con nanofluido.

Según literatura el ángulo de contacto es dependiente de estas variables:

- La tensión superficial entre sólido y gas (¥sG)
- La tensión superficial entre sólido y líquido (¥sL)
- La tensión superficial entre líquido y gas (Υ_{LG})

En la siguiente gráfica podemos observar una mejor ilustración de estas:





Fuente: Atria Innovación, artículo "¿Qué es el ángulo de contacto?", Elena, octubre 2016. [En línea] Dispnible en: http://atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/20161024_blog_2-2/

Y donde θ_c es el ángulo de contacto

El ángulo de contacto, empezó a describirse teóricamente, cuando se inició el estudio del equilibrio termodinámico, con sus tres fases, la fase L, llamada, líquida o de gota; la fase S, o sólida; y la fase V, o gas de aire. Las tres fases, deberían tener un potencial químico en equilibrio prácticamente igual, pero también debemos tener en cuenta las energías intersuperficiales en cada caso. Así, si definimos la energía intersuperficial sólido y gas como (γ_{SG}), y en el caso de la

energía sólido –líquido, como (γ_{SL}) y (γ) como tensión superficial, así es como podemos llegar a la ecuación:

 $\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}} - \gamma \cos(\theta_{\text{c}}) = 0$

(5)

Donde:

 γ_{SG} : Tensión superficial entre sólido y gas

YsL: Tensión superficial entre sólido y líquido

Y: Tensión superficial

θ_c: Ángulo de contacto

Esta ecuación (5) es conocida con el nombre de ecuación de Young, y satisface el equilibrio entre las tres fases. En la ecuación, θ_c , hace referencia al ángulo de contacto, cuando hablamos de equilibrio.

La ecuación (5) trabaja asumiendo que la superficie sólida es del todo llana, pero a menudo, la rugosidad o imperfección de la superficie pueden ser los causantes de una desviación del ángulo que nos ocupa, cuando se trata de un equilibrio. Aunque la superficie sea del todo lisa, se da por hecho que existe una gran cantidad de ángulos de contacto, entre aquel que tiene el valor más bajo y el que posee un valor mayor. Así, el ángulo de contacto más alto, vendrá representado como θ_A (avanzado), y el más bajo, θ_R (retrocedido). A demás definiremos el ángulo de equilibrio como hemos comentado anteriormente, es decir, θ c, pudiendo así calcularlo, partiendo de los ángulos extremos, como demostró Tadmor con la siguiente ecuación [13]:

$$\theta c = \arccos(\frac{rA\cos\theta A + rR\cos\theta R}{rA + rR})$$
(6)

$$rA = \sqrt[3]{\frac{\sin^3\theta A}{2-3\cos\theta A + \cos^3\theta A}}$$
(7)
$$rR = \sqrt[3]{\frac{\sin^3\theta R}{2-3\cos\theta R + \cos^3\theta R}}$$
(8)

Donde:

- θc : Ángulo de contacto
- θA : Ángulo de contacto más alto (avanzado)
- θR : Ángulo de contacto más bajo (retrocedido)
- *rA*: Constante del ángulo de contacto más alto (θA)
- *rR*: Constante del ángulo de contacto más bajo (θR)

El ángulo de contacto suele ser utilizado también para calcular la energía superficial, pero debemos tener conocimiento del valor de una de las energías superficiales.

Según el ángulo de contacto podemos hacer una clasificación:

Tabla 1. Clasificación del ángulo de contacto

Súper hidrófilo	θc < 10°
Hidrófilo	10° < θc < 90°
Hidrófobo	90° < θc < 120°
Súper hidrófobo	θc > 120°

Fuente: Los autores

2. NANOTECNOLOGÍA

Los primeros conceptos e ideas de la nanotecnología se remontan al 29 de Diciembre de 1959 con el físico Richard Feynman, en su exposición llamada "There's Plenty of Room at the Bottom", en el encuentro de la American Physical Society en el California Institute of Technology, donde explica la posibilidad de manipular la materia a escalas menores que las micrométricas. Posteriormente, el investigador japonés Norio Taniguchi, en 1974, adopta por primera vez el término Nanotecnología, aunque este fue popularizado por Kim Eric Drexler, un ingeniero estadounidense, en la década de los 80's [14].

Una definición clara de la nanotecnología es la manipulación, diseño, construcción y/o fabricación de dispositivos, materiales y cualquier tecnología en la escala de nanómetros, es decir, a un nivel atómico y molecular. En general, la nanotecnología trabaja en materiales con longitudes que van de 0.1 nm a 100 nm, donde 1 nm es igual a 1×10^{-9} m, es decir, equivale a una mil millonésima parte de un metro [15].

Debido a esta pequeña escala, las estructuras nanométricas no se comportan de igual manera que una estructura macroscópica, ya que las fuerzas como la de inercia y de gravedad no influyen tanto en la nanoescala, pero si son muy importantes las fuerzas como las de van de Waals, magnéticas, etc. Por esto se crea un dominio diferente a la Física Clásica (Sistemas macroscópicos) y a la Mecánica cuántica (átomos, moléculas), encontrándose en la mitad de estas dos, llamándose así, Escala Mesoscópica. En esta escala aparecen comportamientos únicos, como una elevada resistencia mecánica, alta conductividad térmica y eléctrica, variación de propiedades ópticas, magnéticas y reológicas, que pueden

utilizarse en nuevas aplicaciones como por ejemplo, en la industria del petróleo y gas [15].

	Č	-	~		0			•	۲	۲
Niño	Hámster	Hormiga	Línea de bolígrafo	Cabello humano	Glóbulo rojo	Bacterias	Virus	Hemoglo- bina	Molécula de azúcar	Átomo
1m	10 cm	1 cm	1mm	0,1mm	10 µm	1 µm	100 nm	10nm	1nm	0,1nm

Figura 3. Escala nanométrica

Fuente: GAIA CIENCIA, ¿Qué es la nanotecnología? [En línea] Disponible en: http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/

El uso de la nanotecnología es muy diverso en las distintas áreas de trabajo a nivel industrial, con la importante innovación para crear nuevos materiales, sistemas y equipos para uso positivo en la vida. Estas áreas donde puede desempeñarse la nanotecnología son en mayor parte disciplinas de carácter tecnológico y científico.



Figura 4. Áreas donde se desempeña la nanotecnología

Fuente: ALQUIMIA Y CIENCIAS, El "universo" de lo muy pequeño: Nano [en línea] disponible en: http://alquimiayciencias.blogspot.com.co/2013/12/el-universo-de-lo-muy-pequeno-nano-32149.html

2.1. NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Muchas de las aplicaciones de nanotecnología empleadas en otros campos como la medicina, electrónica, etc., también pueden ser útiles en cada uno de los procesos y etapas de la explotación de hidrocarburos, tanto así que en la última década se han estudiado sus implementaciones para ser utilizadas, ejemplo, las nanoestructuras, nanopartículas, nanofluidos, nanomateriales, etc.

Las principales aplicaciones de la nanotecnología en la Ingeniería Petrolera se pueden resumir en los siguientes elementos [16]:

Nanomateriales: Elevada resistencia que permiten mejorar el desempeño de dispositivos mecánicos a elevada presión y temperatura, a la vez que pueden ser empleados para elaborar recubrimiento de protección mecánica y química (anticorrosivos) [16].

Nanosensores: Dispositivos para caracterizar yacimientos de hidrocarburos en lo que se refiere a la naturaleza de sustrato y las características fisicoquímicas de los fluidos, así como mejorar el estudio imagenológico del yacimiento [16].

Nanopartículas (NP's): Sintetizadas con fines diversos tales como: adsorción de asfáltenos en la prevención de daños de la formación en la recuperación mejorada del petróleo; dado su tamaño pueden penetrar en los poros de la roca e incrementar la eficiencia del desplazamiento del petróleo, así mismo mejoran algunas propiedades físicas del fluido que desplaza el crudo, tales como viscosidad, densidad, conductividad térmica y capacidad calorífica; permiten

además el aumento en la velocidad de desplazamiento del crudo en los poros de la roca [16].

Nanofluidos: Dispersiones de sólidos nanométricos en líquidos a bajas concentraciones o dispersiones coloidales de surfactantes y/o polímeros en líquidos, empleados en la completamiento, producción y estimulación de pozos; tales fluidos inducen el cambio de mojabilidad del sustrato sólido del yacimiento, reducen las fuerzas de dragado y actúan como aglomerantes en la consolidación de arenas Entran en esta categoría las formulaciones de micro- y nanoemulsiones para RMP y limpieza de pozos [16].

Tabla 2. Necesidades reciente de la Ingeniería Petrolera y sus posibles soluciones aplicando la Nanotecnología (Kong y Ohadi, 2010).

		Solución con
Área	Problemas/Necesidades	Nanotecnología
Exploración	 -Métodos exploratorios menos invasivos, sensores remotos -Mejoras en los instrumentos para evitar adsorción del gas -Mejoras en la resolución sísmica 1, 2, 3 y 4D 	Nanosensores e Imágenes
	 Mejoras en la caracterización e identificación del yacimiento 	Nanosensores
Yacimientos	-Mejoras en estabilidad, integridad de la presión y la eficiencia de la transferencia de calor	Nanomateriales y Revestidores
	-Control de partículas aglomeradas -Habilidad para capturar y almacenar CO ₂	Nanomembranas
Perforación	-Incremento de la efectividad y longevidad de los componentes de perforación, realizando brocas y tuberías de perforación	Nanomateriales

	 Fluidos de perforación mejorados y conductividad térmica. Remoción de metales tóxicos (mercurio, cadmio). 	Nanofluidos y Nanomembranas
	-Mejoramiento en la medición dentro del agujero (presión, temperatura, composición, conductividad)	Nanosensores
Producción	 Filtración de impurezas de aceites pesados. Separación facilitada de la emulsión de agua/aceite en el separador. 	Nanomembranas
	 -Recuperación mejorada de aceite, mejorando la viscosidad del fluido y modificaciones moleculares. - Aumento del gasto de producción y disposición del agua. - Creación y rompimiento reversible y controlado de una emulsión o espumante -Prevención de incrustaciones y corrosión. 	Nanofluidos

Fuente: X. Kong, M. M & Ohadi, T. Petroleum, Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry- An Overview of the Recent Progress. SPE, International Oilfield Nanotechnology Conference, Noordwijk, 2010. p. 1–11

3. NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas (NP's) son partículas que se encuentran en el rango de 1-100 nm de tamaño, comprendido entre el tamaño de las proteínas y los virus [17].

Las nanopartículas están compuestas por tres capas, 1) La capa superficial, que puede funcionalizarse con una variedad de pequeñas moléculas, iones metálicos, surfactantes y polímeros; 2) La capa de caparazón, que es un material químicamente diferente del núcleo en todos los aspectos; 3) El núcleo, que es esencialmente la porción central de la nanopartícula [18].

3.1. CLASIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas tienen diversas clasificaciones, ya sea por su naturaleza (orgánica e inorgánica) [17], morfología tamaño y propiedades químicas [18]. En función de su característica física y química, algunas clases de NP's pueden ser:

Nanopartícula	Descripción
	Los fullerenos y los nanotubos de carbono. Los fullerenos
	están hechos de una jaula globular hueca, como las formas
Nanopartículas	alotrópicas de carbono. Han creado interés comercial en
de base de	nanocompuestos para adsorbentes de gas eficientes para la
Carbono	remediación ambiental y como medio de soporte para
	diferentes catalizadores orgánicos e inorgánicos.
	Debido a sus propiedades ópticas avanzadas, encuentran
	aplicaciones en muchas áreas de investigación, como las NP's
Nanopartículas	de oro, ampliamente utilizada en el muestreo de SEM, para
Metálicas	mejorar el flujo electrónico, lo que ayuda a obtener imágenes
	SEM de alta calidad.
_	Son sólidos inorgánicos no metálicos, sintetizados por calor y
Nanopartículas	enfriamiento sucesivo. Se pueden encontrar en formas
Cerámicas	amorfas, policristalinas, densas, porosas o huecas. Por lo
	tanto, se utilizan en grandes aplicaciones tales como catálisis,
	fotocatálisis, fotodegradación de colorantes y aplicaciones de
	imagenes.
	NP's organicas, En su mayoria son nanoesteras o
Newswertferder	nanocapsulas. Las nanoesteras son particulas de matriz cuya
Nanoparticulas	masa giobal generalmente es solida y las otras moleculas se
Polimericas	adsorben en el limite externo de la superficie esferica. En este
	ultimo caso, la masa solida se encapsula por completo dentro
	de la particula.
Nononartíoulos	son estencos con un diametro que varia de 10 a 1000 nm. Al
ivanoparticulas	igual que las polimencas, las de base de lipidos poseen un
	mucieu solido necho de lipidos y una matriz que contiene
iipiaos	moleculas lipofilas solubles. Utilizados en aplicaciones tales

Tabla 3. Principales tipos de nanopartículas y sus aplicaciones [18].
	como encapsular fármacos.		
Nanopartículas de sílice	Las nanopartículas de sílice son inertes, biodegradables presentan una buena biodistribucion. Son fácilmer sintetizables y se pueden obtener de distinta forma y tama por lo que ocupan una posición destacada en la investigaci científica. Tiene amplios usos en diversas aplicacion		
	industriales, tales como catálisis, pigmentos, farmacia, sustratos electrónicos, aisladores electrónicos y térmicos y sensores de humedad [17].		
	Típicamente de magnetita (Fe ₃ O ₄), biocompatibles y fácilmente		
Nanopartículas	biodegradables. Tienen gran potencial en biomedicina dada su		
de óxido de	capacidad intrínseca de ser monitorizadas in vivo por técnicas		
hierro	de resonancia magnética nuclear [17].		

FUENTE: Los autores

Para la alteración de la mojabilidad por medio de la nanotecnología, en este trabajo, se utilizan las nanopartículas de sílice por múltiples razones, como lo son su fácil síntesis, obtención y modificación, que se explican más adelante. También por los distintos estudios y trabajos realizados en laboratorio con esta nanopartícula para el recobro mejorado de crudo y aumentar la productividad de los pozos [19] [20] [21], que soportan nuestro trabajo experimental en laboratorio.

3.2. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Las nanopartículas de sílice son inertes, biodegradables y presentan una buena biodistribucion. Son fácilmente sintetizables y se pueden obtener de distinta forma y tamaño [17]. Ocupan una posición destacada en la investigación científica, debido a su fácil preparación y sus amplios usos en diversas aplicaciones industriales, tales como catálisis, pigmentos, farmacia, sustratos electrónicos y de película delgada, aisladores electrónicos y térmicos y sensores de humedad [23].

La calidad de algunos de estos productos depende en gran medida de la distribución de tamaño y tamaño de estas partículas [22].

La nanopartícula de sílice tiene muchas ventajas para la alteración de la mojabilidad, como las siguientes [19]:

- 99.8% de la nanopartícula de sílice es el dióxido de silicio (SiO₂), que es el componente principal de la piedra arenisca, por lo que la nanopartícula de sílice es un material respetuoso del medio ambiente.
- Ya que la nanopartícula de sílice está hecha de dióxido de silicio, por lo que la materia prima (cuarzo) es fácil de obtener, y el precio es más barato que el químico. Esto hace que la nanopartícula de sílice se aplique para la alteración de la mojabilidad en yacimientos de petróleo.
- El comportamiento químico de la nanopartícula se correlaciona con la sustancia química del revestimiento superficial. Las propiedades químicas de las nanopartículas se pueden controlar fácilmente cambiando el revestimiento superficial químico.

Muchos estudios experimentales se han realizado con esta nanopartícula en los temas de recobro mejorado y productividad de pozos. Algunos de ellos son:

Ogolo et al. [24] realizó un estudio sobre la aplicación de SiO₂ en yacimientos de arenisca mojada al agua, donde mostró que podría considerarse como un agente EOR adecuado para este tipo de roca. En presencia de etanol como agente

dispersante, alteró la mojabilidad a intermedia, además de la reducción de la tensión interfacial.

Wang et al. [25] en su investigación reveló que el área de superficie específica de SiO₂ apenas cambia cuando se calientan a varias temperaturas hasta 650 °C, demostrando que las nanopartículas de SiO₂ tiene buena estabilidad térmica.

Hendraningrat y Torsäter [26] sugirieron que las nanopartículas de sílice forman una emulsión más estable en salmuera de NaCl al 3% en comparación con los óxidos metálicos y no necesitan un estabilizador.

Hendraningrat et al. [27] informaron que el ángulo de contacto agua-aceite-sílice disminuyó de 55 ° a 22 ° ya que la concentración de nanopartículas en la fase acuosa aumentó de 0 a 0,1% en peso. Debido a esta disminución, propusieron que la alteración de mojabilidad observada en su estudio resultó en una recuperación adicional de aceite en comparación con la inundación de salmuera en los yacimientos de arenisca [28].

Nhu et al. [29], en 2011, estudiaron las mezclas sinérgicas de nanopartículas de SiO2 y surfactantes para EOR en yacimientos de arenisca de alta. Realizaron experimentos que combinaban diferentes tipos de surfactantes aniónicos con nanopartículas de SiO₂, donde, algunas mezclas mostraron un gran potencial en la aplicación EOR debido a su resistencia a la adsorción en la superficie de la roca y termoestabilidad a 91 °C, que es muy favorable en la reducción de la tensión interfacial de salmuera/aceite y una alta eficiencia de desplazamiento de aceite.

Monfared et al. [30] Investigaron la alteración de la mojabilidad de una superficie de calcita a través del tratamiento experimental de nanofluidos de sílice a base de agua. La superficie de la calcita se alteró de una condición fuertemente mojada por aceite a una condición neutralmente mojada y fuertemente mojada por agua, dependiendo de la concentración de nanopartículas y la salinidad y, por lo tanto, beneficia potencialmente la recuperación de petróleo en los yacimientos de carbonatos. La liberación de grupos carboxilato de la superficie de calcita mojada por aceite y su sustitución con nanopartículas de sílice se sugirieron como responsables de la alteración de la mojabilidad.

En resumen, se han investigado en laboratorio las nanopartículas de SiO₂ y sus combinaciones, centrándose en la alteración de la mojabilidad inducida por la inyección de nanofluido, y los comportamientos observados variaron significativamente dependiendo del tratamiento superficial de las nanopartículas, composición mineral y propiedades de mojabilidad inicial de la superficie de roca del yacimiento.

4. METODOLOGÍA DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

En la figura 5 se presenta la metodología y las etapas de investigación para la obtención, modificación y caracterización de las nanopartículas de sílice.



Figura 5. Diagrama de la metodología de investigación

4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

La nanotecnología está tomando fuerza en la industria petrolera debido al amplio campo donde se puede desempeñar. Por eso es de gran importancia tener los conocimientos necesarios para sintetizar nanopartículas, de este modo se está a la vanguardia de una tecnología con amplia proyección en la industria. De este modo, saber manipular la síntesis de las nanopartículas, permite controlar y modificar la forma y tamaño de las partículas, ensamblar otras partículas o elementos que sean de interés y manejar su estabilización en función del tiempo [31].

Se pueden emplear varios métodos para la síntesis de NP's, pero estos métodos se dividen ampliamente en dos clases principales, es decir, TOP- DOWN o aproximación "de arriba hacia abajo" y BOTTOM-UP o aproximación, "de abajo hacia arriba" [32] [33], que se dividen varias subclases según la operación, la condición de reacción y los protocolos adoptados, tal como se muestran algunos en la Figura 6 [31] [34].

Figura 6. Síntesis de nanopartículas [31] [34].



Fuente: Los autores

4.1.1. TOP – DOWN. En este método, se emplea un enfoque destructivo. Comenzando por una molécula más grande, que se descompone en unidades más pequeñas y luego estas unidades se convierten en nanopartículas adecuadas [18].

Estos tipos de métodos (Figura 5), salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja y complicada, lo que implica un limitante económico, ya que los instrumentos para desarrollar estos métodos son costosos, debido a esto, se prefieren los métodos BOTTOM – UP [31].

4.1.2. BOTTOM – UP. Este método se emplea inversamente al TOP – DOWN, ya que las nanopartículas se forman a partir de sustancias relativamente más pequeñas [18], es decir, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o moléculas en una fase gaseosa o en solución. Este método es más popular en la síntesis de nanopartículas [31].

Dentro de los métodos BOTTOM – UP, los procedimientos químicos son los más convenientes para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas [31].

En esta investigación se empleó el Método sol – gel, que es ampliamente utilizado en la fabricación de nanomateriales (en su mayoría óxidos metálicos), y en nuestro caso nanopartículas de sílice.

4.1.3. MÉTODO SOL – GEL. El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda, se utiliza para la fabricación normalmente un óxido metálico. Se parte de

una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros [31].

Dos tipos de precursores metálicos moleculares se emplean en la preparación de las dispersiones coloidales (soles): alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos. Los solventes usados son agua, alcoholes, y ocasionalmente benceno [35].

Los mecanismos utilizados para explicar tanto la química de la hidrólisis y la condensación son sustitución nucleofílica y adición nucleofílica respectivamente. En las reacciones de hidrólisis un ion hidroxilo ataca a un átomo de metal como se ilustra en la siguiente reacción [35] [36]:

HIDRÓLISIS:

$$Si - (OR)_4 + H_2O \leftrightarrows HO - Si - (OR)_3 + R - OH$$
 (9)

La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, es decir, forman puentes de siloxano mediante una reacción de polimerización [36]:

CONDENSACIÓN:

$$(OR)_{3}Si - OH + HO - Si(OR)_{3} \to (OR)_{3}Si - O - Si(OR)_{3} + H_{2}O$$
(10)

Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente para obtener el material nanoestructurado final. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura y alta pureza de los productos [31] [37].

El tamaño de las partículas depende del tipo de alcóxido de silicio y alcohol. Las partículas preparadas en soluciones de metanol son las más pequeñas, mientras que el tamaño de partícula aumenta con el aumento de la longitud de cadena del alcohol. La distribución del tamaño de partícula también se hace más amplia cuando se usan alcoholes de cadena más larga como disolventes [36].

Figura 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel



FUENTE: Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño [31].

4.1.3.1. Procedimiento experimental. Las nanopartículas de sílice se prepararon por hidrólisis de TEOS en agua desionizada/etanol en presencia de hidróxido de amonio. Las actividades para la síntesis de las nanopartículas fueron realizadas en el Laboratorio de Biotecnología del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Las cantidades iniciales de cada reactivo fueron proporcionadas por el personal del laboratorio.

A continuación se lleva a cabo el paso a paso del procedimiento experimental para la síntesis de nanopartículas de sílice: Se añadieron 9,25 ml de agua desionizada y 14 ml de etanol (EtOH) en un Erlenmeyer de 125 ml. Posteriormente se añaden 1,05 ml de Hidróxido de Amonio (NH₄OH). Luego de 10 min fue añadido 0,8 ml de Tetraetil ortosilicato, TEOS (98%, Merck) (Si(OC₂H₅)₄) por goteo, lentamente.

Figura 8. Hidrólisis de TEOS



2. Después de añadir el TEOS, la reacción se somete a sonicación, con los parámetros descritos en la figura 9.

Figura 9. Parámetros de sonicación NP's sílice



Figura 10. Sonicación



Fuente: los autores

3. Purificar, haciendo un lavado con una mezcla etanol-agua 50/50 y centrifugar a 7500 rpm durante 20 min; repetir el procedimiento 3 veces.

Figura 11. Centrifugado



Fuente: los autores

4. Realizar posteriormente un secado en horno a 80 °C por 24 horas.

5. Después del secado, se macera la muestra en un mortero hasta obtener un polvo fino, indicando el producto final de las nanopartículas de sílice.

4.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Para la modificación de las nanopartículas se han implementado distintos métodos con el fin de generar cambios en sus superficies, esto con el objetivo de investigar las propiedades que presentan los materiales a la escala nanométrica como el tamaño y la forma, parámetros que inicialmente están asociados con los métodos de síntesis u obtención de las nanopartículas.

La modificación superficial de nanopartículas con grupos funcionales representa uno de los métodos más comunes de obtener nuevas propiedades en nanomateriales. Por ejemplo, la síntesis y modificación de nanopartículas de sílice con grupos orgánicos tioles terminales, con 3- mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) oxidando previamente las NP sintetizadas, causa una variación en las propiedades fotoluminiscentes de las partículas por la presencia de grupos superficiales [38]. Otro ejemplo de nanomateriales modificados es la funcionalización de nanopartículas de magnetita con poli (etilenglicol) (PEG-COOH) y carboximetildextrano (CMDX) unido covalentemente a las partículas de polímero para evitar la desorción en aplicaciones biomédicas y biológicas tales como la hipertermia fluido magnético para el tratamiento del cáncer o como agentes de contraste de MRI [39].

4.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. Para efectos de este trabajo, se realizaron varios procedimientos con el objetivo de llevar nuestras nanopartículas de sílice a ser nanopartículas mesoporosas. Esto significa crear

espacios o poros en nuestras nanopartículas que posteriormente fueran ocupadas por otro tipo de elementos o compuesto y de este modo generar la modificación en nuestras nanopartículas.

Primeramente, se llevó a cabo el procedimiento para la obtención de las nanopartículas mesoporosas. Cabe resaltar que para la obtención de nanopartículas mesoporosas es indispensable la presencia y uso de un ácido quien es el encargado a la larga de generar la mesoporosidad en la nanopartícula.

4.2.1.1. Procedimiento experimental. A continuación se lleva a cabo el procedimiento para la obtención de nanopartículas mesoporosas:

- Preparar una solución de 200ml en un Erlenmeyer de 250 ml. Agregar 6,2 ml de HCI (37%, Merck), 5g de nanopartículas de sílice y agua desionizada hasta completar los 200ml de solución. Se hicieron cálculos estequiométricos (ver Anexo A) para hallar el volumen de HCI (37%, Merck) a utilizar en los 200 ml de solución.
- 2. Luego de agregar los reactivos, la reacción se somete a agitación magnética con los siguientes parámetros:





Figura 13. Agitación magnética



Fuente: Los autores

- 3. Secar en horno a 60°C por 48 horas
- 4. Después del secado, se macera la muestra en un mortero hasta obtener un polvo fino, indicando el producto final.

Luego de la obtención de las nanopartículas mesoporosas de sílice, se procede a generar la impregnación de estas.

La impregnación es un proceso de tipo químico donde se crea una interacción a través de fuerzas de Van der Waals entre la nanopartícula y los elementos o compuestos que se deseen emplear.

Para los objetivos de este trabajo, se realizaron impregnaciones con hierro y aluminio ya que Las nanopartículas metálicas actúan positivamente en la reducción del ángulo de contacto de la fase acuosa y por ende una mayor recuperación de crudo. Esto puede deberse a la tendencia Hidrofílico del nanofluido.

Se cree que las nanopartículas metálicas tienen un gran potencial en la alteración de la mojabilidad debido a la facilidad que brindan de permitir cambios en sus cargas y conseguir que sean compatibles con la carga del suelo.

En 2016, Salem llevó a cabo estudios en curvas de permeabilidad con inyecciones de óxido de aluminio. El nanofluido de Al₂O₃ demostró y sigue demostrando ser un gran éxito en su capacidad para alterar o cambiar ligeramente la mojabilidad de la roca arenisca para ser más mojada por agua; disminuyendo la saturación de petróleo residual y un aumento en la cantidad de petróleo producido. La inyección de nanofluidos, modificó el punto de intersección en las curvas de permeabilidad relativa los cual indica que la mojabilidad de la muestra del núcleo ha cambiado para ser más mojado al agua [40].

4.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. Para la impregnación de las nanopartículas mesoporosa con hierro, se utiliza una solución de nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃) 1% p/v y una solución de HCl 0.5 M. Se hicieron cálculos estequiométricos (ver Anexo B) para hallar el volumen de solución de Fe(NO₃)₃ 1% p/v y solución de HCl 0.5 M a utilizar en 3 g de nanopartículas de sílice mesoporosas.

4.2.2.1. Procedimiento experimental. A continuación se lleva a cabo el procedimiento para la impregnación con hierro de las nanopartículas mesoporosas:

- En un Erlenmeyer de 125 ml se adiciona 3g de nanopartícula de sílice mesoporosa + 15 ml de agua desionizada. Luego se somete a sonicación, mientras que en un embudo de separación se adicionan 30 ml de solución de nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃) 1% p/v + 0,48 ml de HCl 0.5 M y por medio de goteo se agrega a las nanopartículas de sílice.
- 2. La sonicación se lleva a cabo con los siguientes parámetros:



Figura 14. Parámetros de sonicación impregnación con hierro

Figura 15. Montaje de impregnación con hierro



Fuente: Los autores

 Secar en horno a 70°C por 24h, retirar, macerar para obtener el producto final.

4.2.3 Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. Para la impregnación de las nanopartículas mesoporosa con aluminio, se utilizó cloruro de aluminio al 1% (AlCl₃) y etanol (EtOH). Las cantidades iniciales de cada reactivo fueron proporcionadas por el personal del laboratorio.

4.2.3.1 Procedimiento experimental. A continuación se lleva a cabo el procedimiento para la impregnación con hierro de las nanopartículas mesoporosas:

- Preparar una solución de 100ml de agua desionizada/etanol (50/50) en un Erlenmeyer de 500ml, agregar 5g de nanopartículas de sílice mesoporosas y sonicar por 10 min. Preparar una solución de 50ml de agua y agregar 0.9g de cloruro de aluminio (AlCl₃) en un embudo de separación. Agregar la solución de cloruro de aluminio a la solución de nanopartículas de sílice mesoporosas por medio de goteo, sonicar por 2h.
- 2. La reacción se somete a agitación magnética por 24h a 300 rpm
- Secar en horno a 50°C por 24h, retirar y macerar para obtener el producto final.

Figura 16. Montaje de impregnación con aluminio



Fuente: Los autores

4.3. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

La caracterización es una etapa muy importante en el estudio de las nanopartículas pues esta fase la que nos permite conocer las características que estas han obtenido al pasar por fases como la síntesis y modificación.

La caracterización de las nanopartículas es necesaria para establecer el entendimiento y control de la síntesis y aplicaciones de nanopartículas. La caracterización se lleva a cabo usando diferentes técnicas, principalmente de la ciencia de materiales. Entre las técnicas más comunes está la microscopía de electrones (TEM, SEM), microscopio de fuerza atómica (AFM), dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), polvo de difracción de Rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), desorción láser asistida por matriz / espectrometría de ionización de masas de tiempo de vuelo (MALDI-TOF), espectroscopia visible ultravioleta, espectrometría de retro-dispersión de Rutherford (RBS), dual interferómetro polarización y de resonancia magnética nuclear (NMR).

Casi todas las técnicas de caracterización de nanopartículas están basadas en luz, pero una nueva técnica de caracterización no óptica llamada "Tunable Resistive Pulse Sensing" (Detección de pulso sintonizable resistivo) ha sido desarrollada con el fin de medir simultáneamente el tamaño, concentración y superficie de una gran variedad de nanopartículas [41].

Esta técnica que aplica el Principio de Coulter, principio que hace referencia al uso de un campo eléctrico para contar y dimensionar partículas que se encuentran en suspensión en un líquido; al emplear este principio, permite la cuantificación de estas tres características de cada partícula con una alta resolución.

Las nanopartículas obtenidas por medio de los procedimientos anteriormente detallados, fueron caracterizadas atreves de técnicas tales como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Dispersión dinámica de luz (DLS).

4.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopia de infrarrojo es el estudio de las interacciones entre la materia y el campo electromagnético en la región del infrarrojo (IR). En esta región espectral, las ondas se acoplan principalmente con las vibraciones moleculares. En otras palabras, una molécula puede ser excitada a un estado vibracional más alto mediante la absorción de radiación infrarroja [42].

42

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor del número de onda de 3000-3500 (se indica como cm-1), en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm-1 hasta 600 cm-1. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra [43].

Se realizaron 3 análisis FTIR, que fueron a las muestras de NP's impregnada con aluminio (SiO₂-H⁺-AI), NP's impregnada con hierro (SiO₂-H⁺-Fe) y NP's de SiO₂.



Figura 17. Muestras para análisis FTIR

Fuente: Los autores

Figura 18. Equipo para análisis FTIR (ICP)



Fuente: Los autores

4.3.2. Dispersión dinámica de luz (DLS). "Dynamic light Scattering" por sus siglas en inglés es un técnica que se utiliza para estimar el tamaño ponderado de las partículas dispersas en un solvente líquido.

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein. Cabe resaltar que este es un tamaño, aproximado o ponderado.

Se realiza análisis de DLS a las nanopartículas sintetizadas (SiO₂-H⁺-Al, SiO₂-⁺Fe y SiO₂) para determinar la distribución del tamaño de estas. Las muestras de las nanopartículas se llevan diluidas en agua a una concentración de 100 ppm.

Figura 19. Muestras para análisis DLS



Fuente: Los autores

Figura 20. Equipo para análisis DLS



Fuente: Malvern Panalytical, Zetasizer Helix. [En línea] Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/malvern-zetasizer-helix. Modificada por: Los autores

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

5.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Se obtuvo 0,1 g de nanopartículas de SiO₂ (Figura 21).

Figura 21. Nanopartículas de sílice



Teóricamente con las cantidades de reactivos empleadas, se esperaba una obtención de 0,8 g de nanopartículas de sílice, aproximadamente.

Pero la cantidad obtenida fue 8 veces menor a la esperada en teoría; a través de la experiencia práctica obtenida nos dimos cuenta que esta pérdida obedeció al mal manejo que se le dio al sobrenadante (medio líquido, generalmente una mezcla de agua y etanol, en el cual se encuentran dispersas las nanopartículas durante el proceso de lavado en la centrífuga), ya que, inicialmente se deshizo y lo correcto era depositarlo en un recipiente, llevarlo a un horno a una temperatura entre 60°C - 70°C para que este se evaporara y así recuperar más nanopartículas que por lo general quedan dispersas en el sobrenadante.

5.2. MODIFICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE

5.2.1. Obtención de nanopartícula mesoporosa. Se obtuvieron 3,2 g de nanopartículas mesoporosas de sílice. En este proceso hubo pérdida de 1,8 g comparada con la cantidad inicial de nanopartículas de SiO₂ empleadas inicialmente.

Figura 22. Nanopartículas mesoporosas



Esta pérdida se puede considerar normal durante el proceso de modificación el medio ácido.

La variable clave en la ruta seguida para obtener las nanopartículas mesoporosas es la temperatura de secado. Esto nos lleva a la siguiente relación de proporcionalidad: A mayor temperatura de secado, mayores serán las perdidas; a menores temperaturas se secado, menores perdidas. Es importante resaltar que se debe encontrar un puto de equilibrio, puesto que al disminuir la temperatura también aumenta el tiempo de secado y por ende el proceso se hace más lento.

Por esto, la pérdida de 1,8 g en un tiempo de 48 h se puede considerar una perdida normal.

5.2.2. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con hierro. La cantidad de nanopartículas mesoporosas de SiO₂ utilizadas para la impregnación fue de 3 g, pero como producto final se obtuvieron 4,4 g de nanopartículas de sílice impregnadas con hierro.

El 1,4 g más de la cantidad inicial de nanopartículas, resultado atípico, puesto que la tendencia es perdida de reactivo por causa de agentes ajenos o propios de los procesos, pero al observar el FTIR (ver figura 26) observamos que la presencia de agua presente en el producto final es alta, lo que probablemente haya afectado el peso en el producto final.

Figura 23. Nanopartículas con impregnación de hierro



Con respecto a la color de la nanopartícula es muy propio de la oxidación del hierro presente en el Fe(NO₃)₃.

5.2.3. Impregnación de nanopartícula mesoporosa con aluminio. En la impregnación con aluminio a las nanopartículas mesoporosas, la cantidad inicial fue de 5 g y la cantidad obtenida fue de 4,9 g.

Figura 24. Nanopartículas con impregnación de aluminio



Una pérdida muy baja, correspondiente al 2%, donde el secado fue realizado a una temperatura de 50°C, 10°C más baja que el secado de las nanopartículas mesoporosas, dando así, más certeza que la temperatura influye en la recuperación de las NP's.

La presencia de agua que se puede observar en el FTIR (ver figura 27)

5.3. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

5.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

5.3.1.1. Nanopartícula de sílice.





Se notan varias bandas representativas de sílice en las longitudes de onda entre 800 y 1000 cm⁻¹ correspondientes al ion ortosilicato (SiO₄⁴⁻) derivado de la presencia de TEOS, reactivo principal para la síntesis de la nanopartícula de sílice.

El gran pico mostrado entre 1000 y 1400 cm⁻¹ nos indica la presencia del ion silicato (SiO₄)⁴⁻ prueba reina para comprobar el éxito en la síntesis de la nanopartícula.

Fuente: Los autores

5.3.1.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro.



Figura 26. FTIR Nanopartícula impregnada con hierro

En el espectro infrarrojo se observar que entre 1700 y 1800 cm⁻¹ se presenta el pico que la literatura [44] [45] nos indica que por lo general los grupos moleculares formados por el hierro y el oxígeno vibran.

Esto nos indica que efectivamente hay presencia de hierro y que la impregnación realizada fue exitosa.

Otra apreciación importante es la alta cantidad de agua que contiene la nanopartícula ya que el agua por lo general se evidencia entre intervalos de frecuencia de banda entre 3000 y 3500 cm⁻¹. Y en la lectura observamos que el pico es muy grande.

Fuente: Los autores

5.3.1.3. Nanopartícula de sílice impregnada con aluminio.





En el espectro infrarrojo se observar dos picos característicos de los grupos moleculares del aluminio que vibran entre 1000 y 1200 cm⁻¹. La literatura [44] [45] nos indica que por lo general los grupos moleculares del aluminio vibran entre 1000 y 1500 cm⁻¹.

Esto nos indica que efectivamente hay presencia de aluminio y que la impregnación realizada fue exitosa.

Otra apreciación importante es la poca cantidad de agua que contiene la nanopartícula ya que el agua por lo general se evidencia entre intervalos de frecuencia de banda entre 3000 y 3500 cm⁻¹. Y en la lectura observamos que el pico es muy pequeño.

Fuente: Los autores

5.3.2. Dispersión dinámica de luz (DLS).

5.3.2.1. Nanopartícula de sílice.



Figura 28. DLS Nanopartícula de sílice

Fuente: Los autores

Se realizó un análisis por DLS para medir el tamaño promedio de partícula de las nanopartículas de sílice. En la figura se grafica número partícula vs tamaño de partícula. Se encuentra un pico con que indica que hay partículas de tamaños de 30 nm a 70 nm, pero en su mayoría tienen un tamaño de 42.48 nm.

5.3.2.2. Nanopartícula de sílice impregnada con hierro.



Figura 29. DLS Nanopartícula impregnada con hierro

Se realizó un análisis por DLS para medir el tamaño promedio de partícula de las nanopartículas de sílice impregnada con hierro. En la figura 29, se grafica número partícula vs tamaño de partícula. Se encuentra un pico con un ancho de banda que indica que hay partículas de tamaños de 10 nm a 50 nm, pero en su mayoría tienen un tamaño de 22.17 nm.

Fuente: Los autores

5.3.2.3. Nanopartícula de sílice impregnada con aluminio.



Figura 30. DLS Nanopartícula impregnada con aluminio

Fuente: Los autores

Se realizó un análisis por DLS para medir el tamaño promedio de partícula de las nanopartículas de sílice impregnada con aluminio. En la figura se grafica número partícula vs tamaño de partícula. Se encuentra un pico con un ancho de banda que indica que hay partículas de tamaños de 100 nm a 200 nm, pero en su mayoría tienen un tamaño de 149,6 nm.

6. NANOFLUIDOS

Un nanofluido es un fluido que contiene partículas de tamaño nanométrico, llamadas nanopartículas. Estos fluidos no son más que suspensiones coloidales de nanopartículas en un fluido base. [46] [47]. Los fluidos base comunes incluyen agua, etilenglicol, aceite, entre otros.

Se han investigado en laboratorio diversas nanopartículas o sus combinaciones, centrándose en la alteración de la mojabilidad inducida por la inyección de nanofluido, y los comportamientos observados variaron significativamente dependiendo del tratamiento superficial de las nanopartículas, composición mineral y propiedades de mojabilidad inicial de la superficie de roca del yacimiento [14].

6.1. ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS

Para efectos esta investigación utilizamos 4 fluidos bases que fueron: agua, xileno, varsol y salmuera (KCl 2% p/v).

Las 3 nanopartículas sintetizadas (SiO₂-H⁺-AI, SiO₂-H⁺-Fe, SiO₂), fueron evaluadas en los diferentes solventes para observar su estabilidad y escoger la más apropiada para luego formular el nanofluido final.

Luego de añadir las nanopartículas a cada solvente y observar la estabilidad de estas, se determina que el solvente más apropiado es la Salmuera (KCl 2%), ya

que para operaciones en yacimiento es el solvente más común y afín a estos procesos, sumando también la buena estabilidad que presenta con las nanopartículas mencionadas anteriormente.

Figura 31. Nanopartículas disueltas en solventes



Fuente: Los autores

6.2. FORMULACIÓN DE NANOFLUIDOS

La formulación es la fase que comprende el conjunto de procedimientos necesarios para consolidar nuestro nanofluido como producto final en las condiciones más óptimas para su uso.

Se siguió el siguiente protocolo, seleccionado previamente la salmuera (KCl 2% p/v), como fluido base para el nanofluido final:

1. Preparar nanofluidos a 1000ppm y 5000 ppm de las nanopartículas sintetizadas en 30 ml de salmuera de KCl al 2% p/v.

Figura 32. Nanofluidos a 1000ppm y 5000ppm



Fuente: Los autores

 Los plugs utilizados para aplicar el tratamiento y medir ángulo de contacto, tienen un pretratamiento, donde se impregnan con xileno por 2 días, para que sea totalmente mojable al aceite. Luego del pretratamiento, secar por 24h a temperatura ambiente (25°C).

Figura 33. Plugs en Xileno



Fuente: Los autores

6.2.1. Nanofluidos con surfactantes. Surfactante, también llamados agente tensioactivo, son sustancias tales como un detergente que tienen como una de sus principales funciones reducir la tensión superficial, cuando se agregan a un medio líquido, aumentando así sus propiedades de extensión y humectación.

Con el fin de aprovechar los beneficios que proveen los surfactantes, se hizo uso de 3 de ellos para la formulación del nanofluido: Polivinilpirrolidona (PVP), Bromuro de hexadeciltrimetrilamino (CTAB) y SB (Denominación del producto según acuerdo de confidencialidad perteneciente al acta No 16, UIS - Ecopetrol).

El protocolo para la formulación de los nanofluidos con surfactantes es el siguiente:

- 1. Dividir los 30 ml correspondiente a los nanofluidos de 5000 ppm en volúmenes iguales de 10 ml
- Para una mejor dispersión de las nanopartículas en la salmuera se adiciona surfactante. Se escogen 3 surfactantes que son el CTAB, SB y PVP. Para la adición de los surfactantes a cada nanofluido, se emplearon las siguientes cantidades:

NANOPARTÍCULA	PVP (mg)	CTAB (mg)	SB (ml)
Impregnada con hierro	1	1	0.1
Impregnada con aluminio	1	1	0.1
SiO ₂	1	1	0.1

Tabla 4. Cantidad de surfactantes para los nanofluidos

Fuente: Los autores




Fuente: Los autores

7. EVALUACIÓN DE NANOFLUIDOS CON SURFACTANTES SOBRE LA MOJABILIDAD DE LA ROCA

Para determinar el efecto de cambio de mojabilidad en la roca en este trabajo se evalúa por el método del ángulo de contacto, un método cuantitativo, que será medido por medio de una cámara de alta resolución donde se enfoca el plug, de tal modo que se proyecte en una vista totalmente horizontal, sin ningún tipo de inclinación, para poder determinar el ángulo real de la gota de aceite y agua en cada plug. Esta cámara de alta resolución reproduce la imagen en un computador, donde se captura la imagen al momento que la gota de aceite o agua caiga en el plug y se estabilice, y así medir el ángulo por medio de una herramienta aplicativa del sistema.

Previamente al tratamiento de los plugs con los nanofluidos, se mide el ángulo de contacto para aceite y agua, obteniendo así los ángulos iniciales de cada (ver Anexo C).

7.1. TRATAMIENTO DE PLUGS

Para el tratamiento de los plugs con los nanofluidos, se lleva a cabo el siguiente protocolo:

1. Seccionar los plugs con pretratamiento en xileno, en 4 partes cada uno y depositar cada parte en una caja petri.

Figura 35. Plugs seccionados



Fuente: Los autores

- Impregnar los plugs con los nanofluidos + surfactantes por un tiempo de 24h
- 3. Secar por 72h a temperatura ambiente (25°C)
- 4. Medir ángulo de contacto

Figura 36. Plugs con tratamiento de nanofluidos con surfactantes



Fuente: Los autores

7.2. MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO Y RESULTADOS

A continuación se muestra una tabla comparativa de ángulos de contacto medidos (ver Anexo D) antes y después del tratamiento:

NANOFLUIDO	Pre-Tratamiento		Post Tra	tamiento	% VARIACIÓN	
5000 ppm	°Agua	°Crudo	°Agua	°Crudo	% °Agua	% °Crudo
Fe PVP	73,27	81,67	68,23	65,24	6,88	-20,12
Fe SB	78,98	59,97	50,10	57,41	36,57	-4,27
Fe CTAB	78,98	59,97	57,32	54,32	18,54	-9.32
SiO2 PVP	107,20	73,14	73,51	72,11	31,43	-1,41
SiO2 SB	107,20	73,14	75,26	56,04	29,79	-23,38
SiO2 CTAB	73,27	81,67	69,08	54,98	5,72	-32,68
AI PVP	107,20	73,14	73,08	65,87	31,83	-9,94
AI SB	78,98	59,97	41,87	59,07	46,99	-1,50
AI CTAB	73,27	81,67	21,43	76,92	70,75	-5,82

Tabla 5. Ángulos de contacto antes y después del tratamiento

Fuente: Los autores









Con respecto a los resultados obtenidos en la medición de ángulo de contacto, los nanofluidos de Al tienen una mejor afinidad a la roca para que esta sea mojado al agua.

Por esto, se escoge como nanofluido final el de óxido de silicio ácida impregnado con aluminio más CTAB al 1%, ya que cambia significativamente, de manera positiva, el ángulo de contacto del agua, que pasó de 73.27° a 21.43° y con respecto al ángulo de contacto del crudo disminuye un poco, pasando de 81.67° a 77°, casi manteniéndolo.

8. EVALUACIÓN DEL NANOFLUIDO DE SIO2 IMPREGNADO CON ALUMINIO CON EL SURFACTANTE CTAB

8.1. VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y SURFACTANTE CTAB

Con respecto a los resultados obtenidos en la medición del ángulo de contacto, donde se escoge el nanofluido impregnado con aluminio más el surfactante CTAB, se procede a disminuir las concentraciones del nanofluido, con el fin de conocer hasta qué punto de concentraciones es eficiente el nanofluido.

También se realiza esta disminución porque la concentración de los nanofluidos con surfactantes era de 5000 ppm, lo que es una concentración demasiado alta al momento de producir estos nanofluidos a gran escala, siendo una factor económico negativo. Sin embargo, se aplicó esta concentración para definir con certeza, cuál de estos nanofluidos era el mejor para el cambio de mojabilidad de manera positiva nuestro interés.

De la misma manera, se varía la concentración del surfactante, con el fin de determinar si tiene algún efecto el cambio de la mojabilidad o si sólo ayuda en la potencialización del nanofluido, es decir, ayuda con una mejor dispersión de las nanopartículas en el medio líquido.

Para esta variación de concentraciones, tanto para nanopartícula como para surfactante, se lleva a cabo el siguiente protocolo:

 Preparar un nanofluido de óxido de silicio impregnado con aluminio con CTAB al 0.1% en 15 ml de salmuera de KCI al 2% y otro nanofluido con la misma nanopartícula y surfactante al 0.2% en 15 ml de salmuera de KCI al 2%. Para estos nanofluidos se varía la concentración de 1000 ppm a 0 ppm.

CTAB 0.1% (15 mg CTAB)

[ppm] NANOFLUIDO	mg NANOPARTÍCULA
1000	15
500	7,5
250	3,75
125	1,9
75	1,1
0	0

Tabla 6. Variación de concentraciones del nanofluido

Figura 39. Nanofluido a diferentes concentraciones y CTAB 0.1%



Fuente: Los autores

CTAB 0.2% (30 mg CTAB)

Tabla 7. Variación	de concentraciones	del nanofluido
--------------------	--------------------	----------------

[ppm] NANOFLUIDO	mg NANOPARTÍCULA
1000	15
500	7,5
250	3,75
125	1,9
75	1,1
0	0

Figura 40. Nanofluido a diferentes concentraciones y CTAB 0.2%



Fuente: Los autores

8.2. TRATAMIENTO DE PLUGS

Pretratamiento. Impregnar los plugs con xileno por 2 días, para que sea totalmente mojable al aceite. Luego, secar por 24h a temperatura ambiente (25°C).

Tratamiento

- 1. Seccionar los plugs con pretratamiento en xileno, en 4 partes cada uno y depositar cada parte en una caja petri.
- 2. Impregnar con el nanofluido + surfactante por un tiempo de 24h
- 3. Secar por 72h a temperatura ambiente (25°C)
- 4. Medir ángulo de contacto

Figura 41. Plugs con tratamiento del nanofluido con surfactante a diferentes concentraciones



Fuente: Los autores

8.3. MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO Y RESULTADOS

A continuación se muestra una tabla comparativa de ángulos de contacto medidos (ver Anexo E) antes y después del tratamiento:

[ppm] NANOFLUIDO	Pre Tratamiento		Post Tratamiento		% VARIACIÓN	
CTAB 0.1%	°Agua	°Crudo	°Agua	°Crudo	% °Agua	% °Crudo
1000	73,27	81,67	29,7	74,7	59,46	-8,53
1000	78,98	59,97	40,48	56,98	48,75	-4,99
500	107,2	73,14	61,50	48,83	42,63	-33,24
250	107,2	73,14	51,04	58,25	52,39	-20,36
125	73,27	81,67	35,46	60,01	51,60	-26,52
75	78,98	59,97	29,89	67,84	62,15	13,12
0	78,98	59,97	61,71	63,83	21,87	6,44
CTAB 0.2%						
1000	73,27	61,24	52,73	57,68	28,03	-5.81
500	78,98	57,62	12,71	54,57	83,91	-5.29
250	78,98	58,44	34,54	61,11	56,27	4.57
125	78,98	59.97	32,93	55,84	58,31	-6.89
75	73,27	57,36	35,64	60,01	51,36	4.62
0	73,27	59,97	60,02	38,65	18,08	-35.55

Tabla 8. Ángulos de contacto pre tratamiento y post tratamiento

Fuente: Los autores











Con respecto a los resultados de la medición de ángulo de contacto se confirma que el nanofluido de SIO₂-H⁺- AI + CTAB, es el más efectivo para que el plug sea mojable al agua, teniendo en cuenta que en un principio, el plug era mojable al aceite. Todo esto se evidencia en la variación del ángulo de contacto del agua, ya

que para las mediciones post tratamiento, se obtiene un menor ángulo con respecto a los ángulos medidos en el pre tratamiento.

Por otra parte, la variación de los ángulos de contacto del crudo en el nanofluido + CTAB al 0.1%, se obtienen resultados no tan positivos, ya que en la mayoría de mediciones a diferentes concentraciones, disminuye el ángulo de contacto considerablemente (>10% de variación), excepto el nanofluido a 75 ppm que obtuvo un aumento del ángulo de 59.97° a 67.84°, (13.12%), lo que indica menor mojabilidad al crudo.

En el nanofluido + CTAB al 0.2%, se obtiene mejor resultado en los ángulos de contacto del crudo, con respecto al nanofluido + CTAB al 0.1%, porque, si bien los ángulos disminuyeron, lo hicieron en un menor porcentaje de variación, y que a su vez no superan el 10% de variación del ángulo.

El tratamiento de solo salmuera de KCI al 2%, de (0 ppm), para ambas concentraciones de CTAB (0.1% y 0.2%), muestran una muy baja variación del ángulo de contacto, con un 21.87% para CTAB al 0.1% y 18.08% para CTAB al 0.2%, a diferencia de los nanofluidos con nanopartículas, donde la variación de ángulo es mucho mayor al 50%. Esto indica que las nanopartículas en el nanofluido es el principal activo para efectos de cambio en la mojabilidad de la roca, en este caso pasa de ser mojable al aceite, a ser mojable al agua. Con esto se confirma que la principal función del surfactante (CTAB) es mejorar la dispersión de la nanopartícula en la salmuera y potencializa el nanofluido, ya que es un agente catiónico y hace más positivo al nanofluido, mejorando la interacción con la roca (plug).

71

9. CONCLUSIONES

- Las nanopartículas que menos impacto negativo generaron sobre el ángulo de contacto con respecto al crudo fueron la nanopartículas mesoporosas de sílice impregnadas con aluminio ocasionando una disminución promedio de 5.8% frente a las disminuciones del 11,3% y 19,2% generado por las nanopartículas de mesoporosas de sílice impregnadas con hierro y las nanopartículas de sílice respectivamente.
- La nanopartícula de mejor tamaño según la escala nanométrica propuesta por la EPA (AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE LOS ESTADOS UNIDOS) fue la nanopartícula mesoporosa de sílice impregnada con hierro, clasificada como ultrafina, con un tamaño de 22,17 nanómetros.
- La medición del ángulo de contacto nos indica que a una concentración de 5000 ppm las nanopartículas que menos impacto negativo generaron sobre el ángulo de contacto con respecto al crudo fueron la nanopartículas mesoporosas de sílice impregnadas con aluminio ocasionando una variación promedio de 5.8% frente a las variaciones del 14,7% y 19,5% generado por las nanopartículas de mesoporosas de sílice impregnadas con hierro y las nanopartículas de sílice respectivamente.
- Las nanopartículas de mejor rendimiento son las mesoporosas de sílice impregnadas con aluminio que generaron cambios positivos sobre ángulos de contacto con respecto al agua, con una disminución promedio del 50% y ángulos entre 73° y 21°.

- En la prueba de infrarrojo (FTIR) se evidencia la presencia del ion silicato (SiO₄)⁴⁻, los enlaces AI-O-AI, la AI-O y enlaces Fe-O, que ratifican una correcta síntesis y modificación de las nanopartículas.
- El uso de surfactante potencializa al nanofluido mejorando la dispersión de las nanopartículas en el medio líquido, pero no tienen ningún efecto por si sólo sobre la alteración de la mojabilidad de la roca.
- El nanofluido más efectivo en la variación del ángulo de contacto con respecto al agua y el aceite fue el nanofluido conformado por nanopartículas de sílice mesoporosas impregnadas con aluminio y CTAB como surfactante, con una concentración en el nanofluido de 75ppm y 0.2% de CTAB.
- La pulverización de las nanopartículas, el manejo del sobrenadante, el cambio de recipientes de almacenamiento y las temperaturas de secado, influyen en la cantidad, forma, tamaño y pureza de las nanopartículas.

10. RECOMENDACIONES

- Ampliar el número de pruebas para una caracterización más completa, pruebas como SEM, TEM, TGA entre otras.
- Utilizar otro tipo de metales para la modificación de las nanopartículas de SiO₂.
- Utilizar otro tipo de enlaces, preferiblemente covalente, para el anclaje de las decoraciones a las nanopartículas y comparar el rendimiento de ambas.
- Utilizar plugs del mismo núcleo para realizar las mediciones de ángulo de contacto y así obtener resultados más confiables, ya que no varía el tipo de roca.
- Realizar un estudio económico sobre la viabilidad de la implementación de nanofluidos en campo.
- Realizar una prueba de Coreflooding para observar el impacto del nanofluido sobre las permeabilidades relativas, saturaciones y daño de la formación.
- Disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de secado para evitar pérdidas de nanopartículas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALGADO, Blas Miguel, G. L. A. Efecto de la mojabilidad en las propiedades petrofísicas y operaciones de recobro secundario. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2005.

2. ANDERSON, W.G. Wettability Literature Survey — Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. Paper SPE 13932, J.P.T. Octubre, 1986. Pag. 1125 — 1144.

3. RAMOS, Blas. ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO EN SISTEMAS CRUDO/SÓLIDO/ FLUIDO. Trabajo de grado (Ingeniero Químico), Universidad Central de Venezuela, Caracas, Mayo de 2014

4. Salathiel, R.A. "Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks. JPT, 255, 1216-24; Trans., AIME (1973).

5. BROWN, R.J. and FATT, J. "Measurement of fractional Wettability of Oil Field Rock by the Nuclearmagnetic Relaxation Method". Paper SPE 743-G. Trans. AIME.1956. Vol. 207. Pag. 262 - 264.1

 PRATAP, M., KATHEL, B.P., MEHTA, V.K. and GOYAL, K.L. "Wettability Measurement and its effects on Various Petrophisical Parameters: A Review".
Malaviya Ins. Of Petroleum Exp. Oil and Natural Gas Comission, Dehradun. Pág. 73 — 79.

7. Soluciones Integrales para la Ingeniería de Reservorios. La Mojabilidad. [En línea] Disponible en: http://www.inlab.com.ar/Mojab_1.htm

8. Nolen-Hoeksema, Richard. Defining wettability. Article schlumberger oilfield. Junio 2016

9. Donaldson, E. C., Thomas, R. D., and Lorenz, P. B. "Wettabihty determinations and its Effect on Recovery Efficiency". SPEJ, (March 1969), 13-20.

10. SHARMA, M.M., and WUNDERLICH, R.W. "The Alteration of Rock Properties Due to Interactions with Drilling Fluid Components". Paper SPE 14302, Presented at the 60th Annual Tech. Conf. and Exhibition, Las Vegas, Nevadas. Septiembre, 16—19, 1984.

11. LEACH, R.O., WAGNER, O.R., WOOD, H.W. and HARPKE, C.F. "A Laboratory and Field Study of Wettability Adjustement in Water Flooding". Paper SPE 119, J.P.T. February, 1962. Pág. 206 – 212.

12. TREIBER, L.E., ARCHER, D.L. and OWENS, W.W. "A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil – Producing Reservoirs". Paper SPE 3526, SPEJ. December, 1972. Pág. 531 – 540.

13. La Guía. Ángulo de contacto. [En línea] Disponible en: https://quimica.laguia2000.com/propiedades/angulo-de-contacto

14. LÓPEZ, Ángel Armando. Nanotecnología En La Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones e Identificación de Modelos de Flujo. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 2013

15. CRUZ, J. Francisco. Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera, Tesis de grado, UNAM. 2013.

16. DELGADO, J.G., BULLON J. y SALAGER J.L. Cap. 6: Aplicaciones de las Micro y Nanotecnologías en la Exploración y Producción del Petróleo y del Gas. Universidad de los Andes. Venezuela. 2015. Pág.8

17. Llinas, M.C., and Sánchez, D. Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. Affinidad LXXI, 2014. p.20–31

18. Khan, Ibrahim, Khalid Saeed, and Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. Arabian Journal of Chemistry, 18 de Marzo 2017

 Hendraningrat, Luky, Li, Shidong & Torsäter, Ole. A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone.
In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers. 2013

20. Maghzi, Ali, Riyaz Kharrat, Ali Mohebbi, and Mohammad Hossein Ghazanfari. The Impact of Silica Nanoparticles on the Performance of Polymer Solution in Presence of Salts in Polymer Flooding for Heavy Oil Recovery. Fuel 123, 2014. Pág. 123–132

21. Ye, Zhongbin, Xiaoping Qin, Nanjun Lai, Qin Peng, Xi Li, and Cuixia Li. Synthesis and Performance of an Acrylamide Copolymer Containing Nano-SiO 2 as Enhanced Oil Recovery Chemical. Journal of Chemistry, 2013. Pág. 1–33

22. Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics. Journal of the European Ceramic Society 14, 1994. Pág.189–204.

23. Rao, Kota Sreenivasa, Khalil El-Hami, Tsutomu Kodaki, Kazumi Matsushige, and Keisuke Makino. A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science 289, 2005. Pág. 125–31

24. Ogolo, N., Olafuyi, O., & Onyekonwu, M. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition 9, 2012

25. Wang, L., Wang, Z., Yang, H. & Yang, G. The study of thermal stability of the SiO2 powders with high specific surface area, Materials Chemistry and Physics, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China 1999. Pág. 260-263

26. Hendraningrat, Luky, & Torsäter, Ole. Metal Oxide-Based Nanoparticles: Revealing Their Potential to Enhance Oil Recovery in Different Wettability Systems. Applied Nanoscience 5.2, 2015. Pág: 181–199

27. Hendraningrat, Luky & Torsäter, Ole. Effects of the Initial Rock Wettability on Silica-Based Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Processes at Reservoir Temperatures. Energy Fuels, 2014. Pág: 6228-6241

28. Li, R., Jiang, P., Gao, C., Huang, F., Xu, R., and Chen, X. Experimental investigation of silica-based nanofluid enhanced oil recovery: The effect of wettability alteration. Energy and Fuels 31, 2017, Pág: 188–197

29. Le, Nhu Y.Thi, Duy Khanh Pham, Kim Hung Le, and Phuong Tung Nguyen. Design and Screening of Synergistic Blends of SiO2 Nanoparticles and Surfactants for Enhanced Oil Recovery in High-Temperature Reservoirs. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 2, 2011 30. Monfared, A. D.; Ghazanfari, M. H.; Jamialahmadi, M.; Helalizadeh, A. Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite: A Mechanistic Study. Energy Fuels, 2016. Pág: 3947-3961.

31. Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. 2012. Pág: 5, 69-81.

32. Wang, Yuliang, & Xia, Younan. Bottom-up and Top-down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. Nano Letters 4, 2004. Pág: 2047–2050

33. Rao, C., Müller, A., C.K. The chemistry of nanomaterials Synthesis, properties and applications. Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki, 2004

34. Iravani, Siavash. Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. Green Chemistry, 2011. Pág: 2638–2650.

35. Carballo, Luis & Galindo, Hugo. Estudio de Los Procesos Sol-Gel Para La Obtención de Un Aglutinante Apropiado Para El Peletizado de Alúmina. Revista Ingeniería e Investigación 48, 2001. Pág: 57–63.

36. Rao, K., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K. & Makino, K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. Journal of colloid and interface science 289, 2005. Pág: 125–131

37. De-Jong, K. P. Synthesis of solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH. 2009

38. Caregnato P, Dell'Arciprete LM, Martire DO, Gonzalez MC. SINTESIS Y MODIFICACION SUPERFICIAL DE NANOPARTICULAS DE SILICIO LUMINISCENTES CON GRUPOS TIOLES TERMINALES. Journal Physical Chemistry. 2010;(114)

39. Herrera AP, Barrera C, Rinaldi C. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyldextran. Journal of Materials Chemistry, 2008 Pág: 5.

40. Salem, A. Relative Permeability Curves and Wettability Alterations by Alumina Nano Particles Flooding Sayed Gomaa. Pet. Eng. Dept., Faculty of Pet. & Mining Eng., Suez University Mohamed Hassan, 2016

41. Anderson, Will; Kozak, Darby; Coleman, Victoria; Jamting, Asa; Trau, Matt. A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. Pág: 322-330

42. Méndez, Aníbal. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y utilidad en la elucidación de estructuras orgánicas. [En línea] Disponible en: https://steemit.com/stem-espanol/@anibalmdz/espectroscopia-de-infrarrojo-con-transformada-de-fourier-ftir-y-utilidad-en-la-elucidacion-de-estructuras-organicas

43. Lublearn. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier. 4 de agosto de 2014.[En línea] Disponible en: http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/

44. Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

45. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Alambra, 1988.

46. Taylor, R.A. et al. "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids". Journal of Applied Physics.

47. Buongiorno, J. (March 2006). "Convective Transport in Nanofluids". Journal of Heat Transfer. American Society Of Mechanical Engineers, 2010

48. SCHLUMBERGER. Los fundamentos de la mojabilidad, Vol. 19, 2007

49. X. Kong, M. M. Ohadi, T. Petroleum, Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry- An Overview of the Recent Progress. Presentation at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands, 2010. p. 1–11

50. Atria Innovación, artículo "¿Qué es el ángulo de contacto?", Elena, octubre 24, 2016. [En línea] Dispnible en: http://atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/20161024_blog_2-2/

51. GAIA CIENCIA, ¿Qué es la nanotecnología? [En línea] Disponible en: http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/

52. ALQUIMIA Y CIENCIAS, El "universo" de lo muy pequeño: Nano [en línea] disponible en: http://alquimiayciencias.blogspot.com.co/2013/12/el-universo-de-lo-muy-pequeno-nano-32149.html

53. Malvern Panalytical, Zetasizer Helix. [En línea] Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizerrange/malvern-zetasizer-helix 54. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Module 3: Characteristics of Particles - Particle Size Categories. [En línea] Disponible en: https://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/modul e3/category/category.htm

55. León, John Alexander, Mejía, Tito Javier, Carrillo, Luis Felipe, Hernando, Buendía, José Francisco Zapata, and Carlos Andrés Díaz-Prada. "Experimental Comparison for the Calculation of Rock Wettability Using the Amott-Harvey Method and a New Visual Method." *CTyF - Ciencia, Tecnologia y Futuro* 5. Ecopetrol S.A., 2014. Pág: 5–22.

BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Module 3: Characteristics of Particles - Particle Size Categories. [En línea] Disponible en: https://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/mo dule3/category/category.htm
- ALQUIMIA Y CIENCIAS, El "universo" de lo muy pequeño: Nano [en línea] disponible en: http://alquimiayciencias.blogspot.com.co/2013/12/el-universo-delo-muy-pequeno-nano-32149.html
- ANDERSON, W.G. Wettability Literature Survey Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. Paper SPE 13932, J.P.T. Octubre, 1986. Pag. 1125 — 1144.
- Anderson, Will; Kozak, Darby; Coleman, Victoria; Jamting, Asa; Trau, Matt. A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. Pág: 322-330
- Atria Innovación, artículo "¿Qué es el ángulo de contacto?", Elena, octubre 24, 2016. [En línea] Dispnible en: http://atriainnovation.com/que-es-el-angulo-decontacto/20161024_blog_2-2/
- BROWN, R.J. and FATT, J. "Measurement of fractional Wettability of Oil Field Rock by the Nuclearmagnetic Relaxation Method". Paper SPE 743-G. Trans. AIME.1956. Vol. 207. Pag. 262 - 264.1
- 7. Buongiorno, J. (March 2006). "Convective Transport in Nanofluids". Journal of Heat Transfer. American Society Of Mechanical Engineers, 2010

- Carballo, Luis & Galindo, Hugo. Estudio de Los Procesos Sol-Gel Para La Obtención de Un Aglutinante Apropiado Para El Peletizado de Alúmina. Revista Ingeniería e Investigación 48, 2001. Pág: 57–63.
- Caregnato P, Dell'Arciprete LM, Martire DO, Gonzalez MC. SINTESIS Y MODIFICACION SUPERFICIAL DE NANOPARTICULAS DE SILICIO 58 LUMINISCENTES CON GRUPOS TIOLES TERMINALES. Journal Physical Chemistry. 2010;(114)
- 10. CRUZ, J. Francisco. Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera, Tesis de grado, UNAM. 2013.
- 11. De-Jong, K. P. Synthesis of solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH. 2009
- DELGADO, J.G., BULLON J. y SALAGER J.L. Cap. 6: Aplicaciones de las Micro y Nanotecnologías en la Exploración y Producción del Petróleo y del Gas. Universidad de los Andes. Venezuela. 2015. Pág.8
- 13. Donaldson, E. C., Thomas, R. D., and Lorenz, P. B. "Wettabihty determinations and its Effect on Recovery Efficiency". SPEJ, (March 1969), 13-20.
- 14. GAIA CIENCIA, ¿Qué es la nanotecnología? [En línea] Disponible en: http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/
- Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics. Journal of the European Ceramic Society 14, 1994. Pág.189–204.

- Hendraningrat, Luky & Torsäter, Ole. Effects of the Initial Rock Wettability on Silica-Based Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Processes at Reservoir Temperatures. Energy Fuels, 2014. Pág: 6228-6241
- Hendraningrat, Luky, & Torsäter, Ole. Metal Oxide-Based Nanoparticles: Revealing Their Potential to Enhance Oil Recovery in Different Wettability Systems. Applied Nanoscience 5.2, 2015. Pág: 181–199
- Hendraningrat, Luky, Li, Shidong & Torsäter, Ole. A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone. In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers. 2013
- Herrera AP, Barrera C, Rinaldi C. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyldextran. Journal of Materials Chemistry, 2008 Pág: 5.
- 20. Iravani, Siavash. Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. Green Chemistry, 2011. Pág: 2638–2650.
- 21. Khan, Ibrahim, Khalid Saeed, and Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. Arabian Journal of Chemistry, 18 de Marzo 2017
- 22. La Guía. Ángulo de contacto. [En línea] Disponible en: https://quimica.laguia2000.com/propiedades/angulo-de-contacto
- 23. Le, Nhu Y.Thi, Duy Khanh Pham, Kim Hung Le, and Phuong Tung Nguyen. Design and Screening of Synergistic Blends of SiO2 Nanoparticles and Surfactants for Enhanced Oil Recovery in High-Temperature Reservoirs. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 2, 2011

- LEACH, R.O., WAGNER, O.R., WOOD, H.W. and HARPKE, C.F. "A Laboratory and Field Study of Wettability Adjustement in Water Flooding".
 Paper SPE 119, J.P.T. February, 1962. Pág. 206 – 212.
- 25. León, John Alexander, Mejía, Tito Javier, Carrillo, Luis Felipe, Hernando, Buendía, José Francisco Zapata, and Carlos Andrés Díaz-Prada. "Experimental Comparison for the Calculation of Rock Wettability Using the Amott-Harvey Method and a New Visual Method." *CTyF - Ciencia, Tecnologia y Futuro* 5. Ecopetrol S.A., 2014. Pág: 5–22.
- 26. Li, R., Jiang, P., Gao, C., Huang, F., Xu, R., and Chen, X. Experimental investigation of silica-based nanofluid enhanced oil recovery: The effect of wettability alteration. Energy and Fuels 31, 2017, Pág: 188–197
- 27. Llinas, M.C., and Sánchez, D. Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. Affinidad LXXI, 2014. p.20–31
- 28. LÓPEZ, Ángel Armando. Nanotecnología En La Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones e Identificación de Modelos de Flujo. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 2013
- Lublearn. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier. 4 de agosto de 2014.[En línea] Disponible en: http://noria.mx/lublearn/espectrometriainfrarroja-por-transformadas-de-fourier/
- 30. Maghzi, Ali, Riyaz Kharrat, Ali Mohebbi, and Mohammad Hossein Ghazanfari. The Impact of Silica Nanoparticles on the Performance of Polymer Solution in Presence of Salts in Polymer Flooding for Heavy Oil Recovery. Fuel 123, 2014. Pág. 123–132

- 31. Malvern Panalytical, Zetasizer Helix. [En línea] Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizerrange/malvern-zetasizer-helix
- 32. Méndez, Aníbal. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y utilidad en la elucidación de estructuras orgánicas. [En línea] Disponible en: https://steemit.com/stem-espanol/@anibalmdz/espectroscopiade-infrarrojo-con-transformada-de-fourier-ftir-y-utilidad-en-la-elucidacion-deestructuras-organicas
- Monfared, A. D.; Ghazanfari, M. H.; Jamialahmadi, M.; Helalizadeh, A. Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite: A Mechanistic Study. Energy Fuels, 2016. Pág: 3947- 3961.
- 34. Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 35. Nolen-Hoeksema, Richard. Defining wettability. Article schlumberger oilfield. Junio 2016
- Ogolo, N., Olafuyi, O., & Onyekonwu, M. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition 9, 2012
- 37. PRATAP, M., KATHEL, B.P., MEHTA, V.K. and GOYAL, K.L. "Wettability Measurement and its effects on Various Petrophisical Parameters: A Review". Malaviya Ins. Of Petroleum Exp. Oil and Natural Gas Comission, Dehradun. Pág. 73 — 79.

- Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Alambra, 1988.
- 39. RAMOS, Blas. ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO EN SISTEMAS CRUDO/SÓLIDO/ FLUIDO. Trabajo de grado (Ingeniero Químico), Universidad Central de Venezuela, Caracas, Mayo de 2014
- 40. Rao, C., Müller, A., C.K. The chemistry of nanomaterials Synthesis, properties and applications. Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki, 2004
- Rao, K., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K. & Makino, K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. Journal of colloid and interface science 289, 2005. Pág: 125–131
- 42. Rao, Kota Sreenivasa, Khalil El-Hami, Tsutomu Kodaki, Kazumi Matsushige, and Keisuke Makino. A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science 289, 2005. Pág. 125–31
- 43. Salathiel, R.A. "Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks. JPT, 255, 1216-24; Trans., AIME (1973).
- Salem, A. Relative Permeability Curves and Wettability Alterations by Alumina Nano Particles Flooding Sayed Gomaa. Pet. Eng. Dept., Faculty of Pet. & Mining Eng., Suez University Mohamed Hassan, 2016
- 45. SALGADO, Blas Miguel, G. L. A. Efecto de la mojabilidad en las propiedades petrofísicas y operaciones de recobro secundario. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2005.

- 46. SCHLUMBERGER. Los fundamentos de la mojabilidad, Vol. 19, 2007
- SHARMA, M.M., and WUNDERLICH, R.W. "The Alteration of Rock Properties Due to Interactions with Drilling Fluid Components". Paper SPE 14302, Presented at the 60th Annual Tech. Conf. and Exhibition, Las Vegas, Nevadas. Septiembre, 16— 19, 1984.
- 48. Soluciones Integrales para la Ingeniería de Reservorios. La Mojabilidad. [En línea] Disponible en: http://www.inlab.com.ar/Mojab_1.htm
- 49. Taylor, R.A. et al. "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids". Journal of Applied Physics.
- TREIBER, L.E., ARCHER, D.L. and OWENS, W.W. "A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil – Producing Reservoirs". Paper SPE 3526, SPEJ. December, 1972. Pág. 531 – 540.
- Wang, L., Wang, Z., Yang, H. & Yang, G. The study of thermal stability of the SiO2 powders with high specific surface area, Materials Chemistry and Physics, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China 1999. Pág. 260-263
- 52. Wang, Yuliang, & Xia, Younan. Bottom-up and Top-down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. Nano Letters 4, 2004. Pág: 2047–2050
- 53. X. Kong, M. M. Ohadi, T. Petroleum, Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry- An Overview of the Recent Progress. Presentation at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands, 2010. p. 1–11

- 54. Ye, Zhongbin, Xiaoping Qin, Nanjun Lai, Qin Peng, Xi Li, and Cuixia Li.Synthesis and Performance of an Acrylamide Copolymer Containing Nano-SiO2 as Enhanced Oil Recovery Chemical. Journal of Chemistry, 2013. Pág. 1–33
- 55. Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. 2012. Pág: 5, 69-81.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE HCI

CALCULOS DE HCI PARA 200 ML DE SOLUCIÓN

RELACIÓN INICAL

75 mg nanopartículas de silice \rightarrow 3 ml de HCl 1M Calcular los (ml) de solución de HCL al 1 M, para 5 g de nanopartículas de sílice.

 $v \, de \, HCl = \frac{5 \, g \, de \, nanopartícula \, de \, sílice * 3 \, ml \, de \, HCl}{0,075 \, g \, de \, nanopartícula \, de \, sílice} = 200 \, ml \, HCl @ 1M$

Llevar los ml a moles.

$$1 M = \frac{moles}{L} * 0,2 L \to \mathbf{0}, \mathbf{2} \text{ moles}$$

Hallar los (ml) de HCl concentrados para los 200 ml de solución de HCl a 1 M.

Densidad del HCI (ρ) = 1,18 g/ml

Datos requeridos:

Peso molecular del HCI (PM) = 36 g/ml

 $0,2 \text{ moles} * \frac{36 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ ml}}{1,18 \text{ g}} = 6, 2 \text{ ml de HCl concentrados}$

ANEXO B. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA HALLAR VOLUMEN DE SOLUCIÓN DE 3g DE NP'S DE SÍLICE MESOPOROSA EN Fe(NO₃)₃ 1% p/v Y HCI

<u>CÁLCULOS PARA HALLAR (ml) DE SOLUCIÓN PARA 3g DE</u> <u>NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSAS</u>

RELACIÓN INICAL

 $600 \text{ g nanopartículas de silice mesoporosa} \rightarrow 6 \text{ L de solución}$

 $ml Solución = \frac{3 g de nanopartícula de sílice mesoporosa * 6000 ml de solución}{600 g de nanopartícula de sílice mesoporosa}$ = 30 ml

CÁLCULOS PARA HALLAR (ml) DE HCI

Calcular mI de HCI a 0,5 M, necesarios para anclar el hierro de la solución de Fe(NO₃)₃ 1% p/v a las nanopartículas de sílice mesoporosas

- 0.5 $M = \frac{mol}{L}$; $N = M * H^+ \rightarrow N = M$
- $0.5 \frac{eq-g}{L} * \frac{1L}{1000 \, ml} = 0.0005 \, eq g$
- $0.0005 \ eq g * \frac{1 \ mol \ HCl}{1 \ eq q} * \frac{36g}{1 \ mol \ HCl} * \frac{L}{1.12 \ g} = 0.016 \ L$
- $0.03 L * \frac{16 \, ml \, HCl}{1 \, L} = 0.48 \, ml \, de \, HCl$

ANEXO C. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS SIN TRATAMIENTO DE NANOFLUIDOS



Figura C.1 PLUG #1

Figura C.2 PLUG #2



Figura C.3 PLUG #3



ANEXO D. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS CON TRATAMIENTO DE NANOFLUIDOS A 5000 PPM

1. PLUGS CON TRATAMIENTO DE NP'S DE SiO₂ IMPREGNADAS CON HIERRO

Figura D.1 PVP



Figura D.2 SB


Figura D.3 CTAB



2. PLUGS CON TRATAMIENTO DE NP'S DE SiO₂

Figura D.4 PVP







Figura D.6 CTAB



3. PLUGS CON TRATAMIENTO DE NP'S DE SiO2 IMPREGNADAS CON ALUMINIO

Figura D.7 PVP



Figura D.8 SB



Figura D.9 CTAB



ANEXO E. ÁNGULOS DE CONTACTO DE PLUGS CON TRATAMIENTO DE NP'S IMPREGNADAS CON ALUMINIO + CTAB

1. CTAB AL 0.1%

Figura E.1 Nanofluido a 1000 PPM (Plug #1)



Figura E.2 Nanofluido a 1000 PPM (Plug #2)



Figura E.3 Nanofluido a 500 PPM



Figura E.4 Nanofluido a 250 PPM



Figura E.5 Nanofluido a 125 PPM



Figura E.6 Nanofluido a 75 PPM



Figura E.7 Nanofluido a 0 PPM (Sólo CTAB)



2. CTAB AL 0.2%

Figura E.8 Nanofluido a 1000 PPM



Figura E.9 Nanofluido a 500 PPM



Figura E.10 Nanofluido a 250 PPM



Figura E.11 Nanofluido a 125 PPM



Figura E.12 Nanofluido a 75 PPM



Figura E.13 Nanofluido a 0 PPM (Sólo CTAB)

