

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NANO-COMPUESTOS EN
EL TRATAMIENTO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS FINOS EN CRUDOS PESADOS
MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

DILAN STYWAR QUEVEDO LARA

LAURA JULIANA SARMIENTO PINZÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NANO-COMPUESTOS EN
EL TRATAMIENTO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS FINOS EN CRUDOS PESADOS
MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

DILAN STYWAR QUEVEDO LARA

LAURA JULIANA SARMIENTO PINZÓN

**Trabajo de grado en la modalidad de investigación para optar al título de Ingeniero
de Petróleos**

Director

EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS

M. Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

A mis padres, por todo su esfuerzo, cariño y apoyo incondicional. Sin duda todo es por ellos y para ellos.

A mi hermana mayor, Ana María, por ser mi ejemplo, amiga y confidente a pesar de la distancia.

A mi hermana menor, Camila, mi compañera de chocoaventuras en estos años.

A mi abuela, por ser ese ángel en mi vida.

A Juan Fe, quien me ha ayudado a crecer como profesional y como persona, y alegro mi camino con su amor sincero.

A mis amigos, quienes supieron estar ahí en el momento justo.

Finalmente a Dios, que me guió en cada paso del camino y sin duda lo seguirá haciendo.

Laura Juliana Sarmiento Pinzón

A mi madre, mi gran baluarte. A Dios

A mi familia, a mis grandes amigos y profesores de la infancia y

Al amor de mi vida.

Dilan Quevedo

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo de grado agradece sinceramente a:

Dios, por alimentar nuestra razón de ser y existir día a día.

M.Sc Edison García, director de este proyecto, por apoyar en el largo camino de esta investigación y ser una persona comprometida y responsable al brindar toda su colaboración y tiempo para hacer esto posible.

Campo Casabe de Ecopetrol por abrir sus puertas a la investigación.

Laboratorio de Microscopia Electrónica de la UIS sede Guatiguará por prestarnos de su excelente servicio profesional.

Nuestras familias por servirnos de apoyo incondicional en todo momento.

Nuestros más cercanos amigos y seres incondicionales que supieron estar ahí en todo momento.

RESUMEN

Título: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NANO-COMPUESTOS EN EL TRATAMIENTO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS FINOS EN CRUDOS PESADOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

**Autores: Laura Juliana Sarmiento Pinzón
Dilan Stywar Quevedo Lara**

Palabras clave: Nanocompuesto, separación, finos, microscopia, emulsión.

La investigación comprende un diseño metodológico experimental con enfoque cuantitativo para evaluar el comportamiento del Nanocompuesto MgO-NP en el tratamiento de separación de sólidos finos en crudos pesados. En este caso se desarrollaron tres fases metodológicas, una fase de diseño donde se caracterizó la muestra proveniente del campo Casabe I; se identificaron los minerales y la morfología de los sólidos finos del crudo y se caracterizó morfológicamente y químicamente el Nanocompuesto MgO-NP a través de SEM. Seguidamente, se llevó a cabo la fase de desarrollo, donde se aplicó un modelo de componentes de varianza para la experimentación con el Nanocompuesto a través de Pruebas de Botella y Pruebas THIEF para evaluar el comportamiento del MgO-NP en el tratamiento de separación usando rompedor universal.

Por último, se desarrolló la fase de validación, donde se observó microscópicamente, la adsorción efectiva de las nanopartículas de MgO-NP a las superficies de los granos arcillosos de los sedimentos extraídos de la muestra de crudo en evaluación, además, se determinó el contenido de agua en cada una de las muestras previamente tratadas usando nanofluido y rompedor, a través de la valoración por Karl Fisher.

Los resultados demostraron que el uso del nanofluido en el tratamiento de separación de agua y sólidos mejora significativamente la decantación de agua y sólidos, debido a la capacidad de las nanopartículas de MgO de adsorberse en las láminas de arcillas y tras permitir la conglomeración de los sedimentos más finos, llegando a valores por debajo del límite reglamentado por el Ministerio de Minas y Energía de Colombia que es del 0,5%. Este hecho abre las puertas para la promoción de muchas más investigaciones en torno a la nanotecnología aplicada a la Industria de los Hidrocarburos.

ABSTRACT

Title: EVALUATION OF THE NANO-COMPOUND BEHAVIOR IN THE TREATMENT OF SEPARATION OF FINE SOLIDS IN HEAVY OILS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE.

Authors: Laura Juliana Sarmiento Pinzón

Dilan Stywar Quevedo Lara

Keywords: Nanocomposite, separation, fine, microscopy, emulsion.

The research includes an experimental methodological design with a quantitative approach to evaluate the behavior of the MgO-NP nanocomposite in the treatment of separation of fine solids in heavy crude. In this case three methodological phases were developed, a design phase where the sample from the Casabe I field was characterized; the minerals and the morphology of the fine solids of the crude were identified and the MgO-NP nanocomposite was characterized morphologically and chemically through SEM. Next, the development phase was carried out, where a model of variance components was applied for experimentation with the nanocomposite through Bottle Testing and Thief Testing to evaluate the behavior of MgO-NP in the separation treatment using breaker universal.

Finally, the validation phase was developed, where the adsorption of the MgO-NP nanoparticles to the clayey surfaces of the sediments extracted from the crude oil sample was evaluated microscopically. In addition, the content of emulsified water in each of the samples previously treated using nanofluid and breaker, through Karl Fisher titration.

The results showed that the use of nanofluid in the treatment of water and solids separation significantly improves the water and solids decantation due to the ability of the MgO nanoparticles to adsorb in the clays and after allowing the sediments to conglomerate Finer, reaching values below the limit set by the Ministry of Mines and Energy of Colombia, which is 0.5%. This opens the door for the promotion of much more research on nanotechnology applied to the Hydrocarbon Industry.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Planteamiento del Problema	4
1.2. Objetivo General.....	5
1.3. Objetivos específicos	5
1.4. Justificación.....	6
2. CONCEPTOS GENERALES Y ANTECEDENTES	8
2.1. Antecedentes Investigativos	8
2.2. Conceptos Generales.....	13
2.2.1. Orígenes de la Nanotecnología	13
2.2.2. Definición de Nanotecnología	14
2.2.3. ¿Qué es una Nanopartícula?.....	15
2.2.4. Propiedades de las Nanopartículas.....	15
2.2.5. ¿Por qué el interés en la Nanotecnología?	17
2.2.6. Usos de la Nanotecnología.....	18
2.2.7. Nanotecnología en la Industria de los Hidrocarburos.....	20
2.2.8. ¿Por qué se produce la migración de finos?.....	21
2.2.9. Control de finos con nanopartículas	22
2.2.10. Nanotecnología en Colombia.....	23
2.2.11. Química de las emulsiones en la industria de los hidrocarburos	25
2.2.12. Fenómenos Electrocinéticos	28
2.2.13. Efecto de las nanopartículas de Mgo Sobre el Potencial Z.....	29
2.2.14. Ley de Stokes	29
3. MATERIALES Y MÉTODOS	32
3.1. Procedimiento.....	35
3.1.1. Caracterización de la muestra	35
3.1.2. Pruebas de Microscopía	36

3.1.3. Preparación del nanofluido	38
3.1.4. Pruebas de Botella.....	39
3.1.5. Prueba de ladrón o Prueba <i>Thief</i>	41
3.1.6. Prueba de Karl Fisher.....	42
4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
4.1. Resultados de la caracterización del crudo.	43
4.1.1. Resultados de la Caracterización de los finos.....	44
4.1.2. Resultados de Caracterización del nanocompuesto MgO-NP	45
4.1.3. Determinación de la dosificación de Rompedor Universal	47
4.2. Prueba de experimentación con nanofluido NF y Rompedor Universal	50
4.2.1. Resultados del análisis multivariable.....	60
4.2.2. Validación de los resultados experimentales	64
5. CONCLUSIONES.....	70
6. TRABAJOS FUTUROS	73
7. REFERENCIAS	74
8. ANEXOS Y APÉNDICE	78

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Avances en la exploración petrolera llegando a la nanotecnología.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2. Puntos de Diseño experimentales</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3. Volúmenes y concentración de recipientes de la prueba de Botella.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4. Espectro de Rayos X en función de su energía del nanocompuesto MgO – EDS</i>	<i>47</i>
<i>Figura 5. Prueba de botellas con rompedor universal a diferentes concentraciones.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 6. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 100ppm- NF1</i>	<i>51</i>
<i>Figura 7. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 1000 ppm – NF2</i>	<i>52</i>
<i>Figura 8. Separación del agua y los sedimentos en muestra Blanco y B1000C50</i>	<i>53</i>
<i>Figura 9. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 10000 ppm – NF3</i>	<i>54</i>
<i>Figura 10. Resultados pruebas Thief de la Disolución de 100 ppm – NF1.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 11. Resultados pruebas Thief para la Disolución de 1000 ppm – NF2.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 12. Resultados pruebas Thief para la Disolución de 10000 ppm- NF3</i>	<i>59</i>
<i>Figura 13. Comparación entre valores observados y valores predichos.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 14. Graficación 3D del modelo ajustado.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 15. Espectro de Rayos X en función de su energía de los finos antes de ser tratados</i>	<i>66</i>
<i>Figura 16. Espectro de Rayos X en función de su energía de los finos después de ser tratados.</i>	<i>68</i>

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Definición de las variables respuesta a ser medidas.</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 2. Factores experimentales de la investigación.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3. Caracterización del crudo.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4. Composición posición química porcentual obtenida por EDS</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 5. Resumen de resultados experimentales de prueba de Botella yprueba Thief</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 6. Resumen estadístico de resultados de prueba de Botella experimental.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 7. Análisis ANOVA para Prueba de Botella experimental.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 8. Resumen estadístico de resultados de prueba Thief experimental.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 9. Análisis ANOVA para BSW Thief.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 10. Ejemplo de reporte de predicción del modelo.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 11. Resultados prueba Karl Fischer – Campo Casabe</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 12. Análisis cuantitativo de los finos antes de ser tratados con nanofluido</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 13 . Análisis cuantitativo de los finos después de ser tratados con nanofluido</i>	<i>69</i>

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

B	Botella
BSED	<i>Backscater Electron Detector</i>
Vol.	Volumen
NF	Nanofluido
NP	Nanopartícula
P₁	Muestra de crudo
SEM	<i>Scanning Electronic Microscope</i>

SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre	Unidad
°API	Gravedad API	
T	Temperatura	°F
BSW	Contenido de Agua y Sedimentos	%
C₁	Concentración de dilución	ppm
C₂	Concentración de disolución	ppm

E	Fuerza de empuje	N
m	masa	g
F	Fuerza viscosa	N
V	Volumen	ml
V₁	Volumen de muestra	ml
V₂	Volumen de dilución	ml
W	Peso	N
W_t	Porcentaje en peso total	%
At	Porcentaje Atómico	%
r	Radio	cm
v	Velocidad	cm/s
ρ	Densidad	g/ml
ρ'	Densidad de esfera	g/ml
η	Viscosidad	Poise

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la nanotecnología es un campo que atrapa la atención no sólo de la academia, sino también de la industria. De hecho, los más grandes avances en el campo de la nanotecnología parecen no sólo solucionar grandes problemas e inconvenientes, sino que abren la puerta a nuevas posibilidades e investigaciones.

En este sentido, esta investigación experimental se plantea como reto incursionar en el campo de la nanotecnología, valiéndose de las ventajas del uso de las nanopartículas en el tratamiento de separación de agua y de sedimentos en crudos pesados. En efecto, la investigación busca incidir sobre las problemáticas más importantes en la industria de los hidrocarburos, el arenamiento y la estabilización de emulsiones.

Sin duda, esta investigación no constituye un compendio de resultados definitivos, sino que, por el contrario, faculta el dimensionamiento de muchos más enigmas que plantea el uso y la aplicación de las nanopartículas a la ingeniería de petróleos en la contemporaneidad.

1.1. Planteamiento del Problema

Este trabajo de investigación tiene como delimitación geográfica el Campo petrolero Casabe, operado por la empresa Ecopetrol y ubicado en municipio de Yondó, Antioquía. En esta locación, se presenta uno de los problemas más frecuentes en la producción petrolera mundial, el arenamiento de las formaciones productoras, hecho que a su vez genera que el crudo de producción llegue a las facilidades de superficie con contenido muy alto de sedimentos y sólidos en suspensión.

De acuerdo con lo anterior, la presencia de sedimentos finos en este campo, ocasiona a su vez problemas operacionales constantes como lo son el taponamiento de tuberías y equipos, además de abrasión y posterior corrosión de las facilidades. Sin

embargo, uno de las consecuencias más significativas en este campo, es la fuerte estabilización de la emulsión directa, a tal punto que los tratamientos convencionales (usando rompedores químicos) no demuestran ser muy eficientes para separar el mayor contenido de agua emulsionada posible y posibilitar con ello las condiciones de comercialización reglamentadas en Colombia.

Por ende, esta investigación tiene como punto de partida el hecho de que es necesario indagar experimentalmente sobre nuevas formas de tratamiento que ayuden a una mayor separación del contenido de agua y sedimentos en campos petroleros, con el fin de alcanzar los valores de agua emulsionada cada vez menores a los límites obligatorios, además de velar por el mantenimiento de la integralidad de las facilidades de superficie.

1.2. Objetivo General

Evaluar el comportamiento de los nano-compuestos en los procesos de separación de sólidos finos en crudos pesados mediante microscopia electrónica de barrido.

1.3. Objetivos específicos

- Determinar las propiedades físicas iniciales de una muestra de crudo del campo Casabe I, tales como viscosidad, salinidad, Gravedad API y contenido de Agua y Sedimentos.
- Analizar petrográficamente los sólidos finos de la muestra y las propiedades morfológicas y químicas del Nanocompuesto MgO-NP.
- Preparar un nanofluido a partir del Nanocompuesto MgO-NP, con el fin de mejorar la separación de sólidos finos y agua de una muestra de crudo a través del tratamiento con rompedor químico.

- Estudiar las mejores condiciones de operación en superficie a escala de laboratorio tales como las concentraciones necesarias en los tratamientos de separación de sedimentos finos en crudos pesados utilizando nanofluido y rompedor.
- Validar los resultados de la investigación a través de pruebas estandarizadas como la prueba THIEF y la valoración del contenido de agua por el método de Karl Fisher.
- Observar la adsorción de las nanopartículas en los sólidos finos separados a través de microscopía electrónica de barrido-SEM.

1.4. Justificación

La nanotecnología es una nueva disciplina de la cual la Ingeniería Petrolera ha empezado a participar, de hecho, a pesar de que solo una década que comenzó el despegue mundial de este nuevo campo científico, hoy existen cerca de 3 mil productos generados con nanotecnología, la mayoría para usos industriales, aunque las investigaciones más avanzadas se registran en el campo de la medicina y la biología (Cruz, 2013).

En Colombia, la industria de los hidrocarburos gira en torno a la producción de crudo pesado, de hecho, en el año 2010, de los 78 bloques adjudicados para explotación petrolera al menos 50 se encuentran en Meta, Casanare, Arauca y Vichada., donde hoy se concentra la mayor producción de crudos con cuya gravedad API es inferior a los 17° (Cruz, 2013). En consecuencia, debido a los inconvenientes técnicos de la producción de crudo pesado como su difícil transporte a través de tuberías y el requerimiento de costosos tratamientos para la eliminación de impurezas y deshidratación, se han desarrollado con el tiempo formas más efectivas de tratamiento, entre ellas asociadas a la nanotecnología. Esta área, ofrece un enorme potencial para modernizar la infraestructura, aumentar la recuperación neta de los yacimientos nuevos y existentes, ampliar el área de aplicaciones

para aguas profundas, y encontrar soluciones para la producción de hidrocarburos no convencionales (Carpenter, 2014).

De esta forma, teniendo en cuenta que uno de los problemas más importantes en la producción de crudos pesados son los altos porcentajes de sedimentos y dado que estos contaminantes sólidos son “fuente potencial de corrosión, daño en los equipos de refinación y modificadores de la reología de los fluidos producidos” (Moscoso, 2016), este trabajo busca analizar los beneficios de la aplicación de nano-compuestos en los tratamientos de separación de finos en superficie.

En el país, se han desarrollado estudios de los efectos de la nano-tecnología en el área de recobro mejorado para la inhibición de asfáltenos y escamas en la sarta de producción, incluso, puede afirmarse que el campo Cupiagua fue pionero en el uso de nano-compuestos a nivel de yacimiento para el control de asfáltenos. En cuanto al tratamiento en superficie se han desarrollado estudios para la aplicación de nano-compuestos en el rompimiento de emulsiones y separación de fluidos en este mismo campo (Moscoso, 2016).

En este sentido, profundizar aún más en cómo los nano-compuestos pueden acelerar la precipitación de los sólidos a través del fenómeno de adsorción y cómo estos productos intervienen en las propiedades químicas y físicas del fluido, además de sus condiciones óptimas de operación, implica reconocer la importancia de investigar en formas alternativas de separación de sedimentos en la cadena de producción de crudos pesados, así, no sólo se frenarían problemas técnicos y económicos asociados a la abrasión, corrosión y taponamiento de equipos (Acock, Orouke, Shirmboh, & Alexander, 2004) sino también, se favorecería el cumplimiento de los estándares de calidad que se buscan para la posible comercialización del crudo, estándares que en el país, se estipulan en un porcentaje menor al 0,5% en volumen de agua y sólidos.

2. CONCEPTOS GENERALES Y ANTECEDENTES

A continuación se exponen el marco investigativo y las bases teóricas que componen la presente investigación.

2.1. Antecedentes Investigativos

El daño de la formación de los yacimientos de petróleo debido a la migración de los finos es una de las razones principales del descenso de la productividad. Los finos de formación se definen como partículas sólidas no confinadas presentes en los espacios porosos de las formaciones. Su migración a causa del flujo de fluidos en el depósito provocaría la obstrucción de los poros o la reducción de la permeabilidad. En las últimas tres décadas, se han realizado muchos estudios para la caracterización de finos y su efecto de migración sobre la reducción de la permeabilidad. Existen muchas técnicas en la industria para remediar el daño, especialmente cerca de las regiones de pozo. Los nanofluidos que contienen nanopartículas muestran propiedades específicas tales como una alta tendencia a la adsorción y un buen candidato para la inyección en las regiones próximas del pozo debido a sus tamaños muy pequeños.

En este sentido, en la investigación llevada a cabo por Habibi, Pourafshary, & Ayatollah (2011) se utiliza una columna con esferas de vidrio empacadas para estudiar el uso de diferentes tipos de nanopartículas para reducir la migración de finos en materiales sintéticos porosos y simular así las condiciones porosas de yacimiento.

De este modo, tres tipos de nanopartículas; MgO, SiO₂ y Al₂O₃ se utilizaron para investigar sus efectos sobre la migración de finos. En efecto, los resultados indicaron que los finos podrían adherirse a los granos obstaculizando su migración cuando los materiales porosos ya están mojados con nanofluidos. Además, para comprobar los mecanismos de esta técnica de remediación, se estudió el efecto de las concentraciones de nanopartículas y los caudales de fluidos en el medio sobre el desprendimiento de finos. Además, se utilizó

un modelo teórico para calcular la energía total de interacción de las superficies para comprobar los resultados experimentales, que también fue validado mediante el uso de imágenes SEM para muestras de los núcleos sintéticos. Los resultados mostraron que la adición de 0,1% en peso de las nanopartículas de MgO y SiO₂ reduciría la migración de los finos en un 15% en comparación con el estado de referencia. Las nanopartículas de MgO resultaron ser más eficaces incluso a altas velocidades de fluido cuando se usan a mayor concentración como se observa en los resultados macroscópicos y microscópicos.

Es relevante afirmar que en la investigación anterior se estudian los efectos de diferentes NP sobre la fijación de partículas finas en los medios porosos sintéticos y los MgO NP seleccionados como los proficientes para la estabilización. En contraste, en la investigación de (Habibi, Heidar, & Al-Hadrami (2014), se investigó experimentalmente la estabilidad del nanofluido de MgO y se desarrolló un análisis de estabilidad coloidal basado en la teoría de Doble Capa. Además, se realizaron análisis de DLS (dispersión dinámica de la luz) y TEM (microscopía electrónica de transmisión). Por lo tanto, se hizo uso del nanofluido compuesto de MgO-NP como un agente de fijación de finos. Posteriormente, se realizaron varias pruebas de inundación de núcleos utilizando núcleos de arenisca de Berea para estudiar el efecto de la inyección de MgO-NP en la fijación de finos en el fenómeno de choque hídrico.

Los resultados mostraron que en los núcleos no tratados, se obtuvo una reducción de la permeabilidad se produjo hasta un 95% de la permeabilidad, lo que también se confirmó mediante análisis de microscopía electrónica de barrido. Finalmente, el nanofluido de MgO con una concentración de 0,03% en peso y un tiempo de remojo de 120 minutos en el núcleo mitigó la liberación de partículas finas, fijándolas en la superficie de las paredes de los poros y reduciendo drásticamente el daño de formación. El análisis demostró que superar los potenciales de atracción en comparación con las repulsiones fue el mecanismo principal después del tratamiento con nanofluidos.

Por otra parte, cabe resaltar la investigación de Assef, Arab, & Pourafshary (2014) que estudia el uso de MgO- NP para su uso en posibles inyecciones de agua de baja salinidad (LSW) e inyecciones de alcalinos, técnicas que han sido reconocidas como eficientes para producir el aceite residual. En este caso, los investigadores afirman que la eficacia de estos métodos mejora de manera crítica con la disminución de la salinidad y el aumento del pH del fluido inyectado durante LSW, recuperando de esta manera, una mayor cantidad de crudo en estas condiciones. Sin embargo, estos ambientes químicos de baja salinidad y alto pH son muy desfavorables para la retención de partículas in situ y como resultado, la migración de finos y el posterior daño a la formación es un fenómeno acompañante con estas técnicas. Por lo tanto, la investigación de Assef, Arab, & Pourafshary (2014) tuvo como objetivo evaluar el tratamiento con nanopartículas (NP) para el control de la migración de partículas coloidales durante las condiciones desfavorables mencionadas para la retención de partículas utilizando esferas de vidrio que simularan el medio poroso del yacimiento.

En este sentido, aspectos como el potencial zeta y los análisis de turbidez se utilizaron como herramientas cuantificadas para examinar el efecto de las NP en las interacciones de las partículas coloidales con la superficie del medio. En efecto, se encontró que MgO NP puede modificar el potencial zeta del medio y retener notablemente los finos coloidales en presencia de una concentración muy baja de sales monovalentes y divalentes; Por lo tanto, se puede prevenir la migración de finos inducida durante condiciones de baja salinidad.

Además, la presencia de MgO NP en la superficie de las esferas aumenta el punto de carga cero (PZC) de aproximadamente 3 a aproximadamente 9, lo que a su vez justifica la retención de partículas en una amplia gama de condiciones alcalinas. Incluso, se encontró que el medio tratado con MgO NP tiende a retener alrededor del 97% de las partículas finas in situ en condiciones muy alcalinas.

Por lo tanto, los autores concluyen que la pre-descarga del medio con una capa de MgO nanofluido antes de la inundación alcalina o inyección de LSW en el yacimiento puede servir como un alterna prometedor para contrarrestar la migración de partículas coloidales inducida subsiguientemente.

Como parte del uso de nanopartículas, Céspedes (2015) plantea un trabajo experimental, por medio del cual se evalúa la capacidad de inhibición que tienen determinadas nanopartículas en el desplazamiento de finos. En esta tesis se realizará la síntesis de nanopartículas de sílice (SiO_2), nanopartículas magnéticas de hierro (Fe_3O_4), y nanopartículas magnéticas de sílice/hierro tipo cascara – núcleo. Los lechos adsorbentes usados para la evaluación de los tratamientos fueron preparados con arena Ottawa y esferas de vidrio.

Cada uno de los tres tipos de lechos, fueron remojados con nanopartículas de sílice, hierro y sílice/hierro. La suspensión de finos se preparó con base en una composición química promedio del campo Cupiagua. Los lechos impregnados con nanopartículas de hierro presentaron mayor capacidad de estabilización de finos debido a su carácter magnético, seguido por los lechos impregnados con sílice y de los lechos impregnados con nanopartículas tipo *Core Shell*, el comportamiento de estas últimas relacionado con su poca adherencia de las nanopartículas a la superficie de la arena y las esferas de vidrio, disminuyeron la cantidad de estas en cada lecho y por tanto su efecto.

A condiciones de presión y temperatura de yacimiento se evaluó la tasa crítica antes y después del tratamiento con resultados que mostraron un aumento del 400% respecto al medio poroso sin tratar, lo cual demuestra la eficacia de este tipo de tratamientos para inhibir el desprendimiento, la aglomeración y la deposición de los finos.

Finalmente, Ogolo, Iloke, Godstime, & Onyekonwu (2017) estudió la Movilización de sedimentos arcillosos por diferentes valores de salinidad en agua en presencia de nanopartículas de óxido de aluminio. El objetivo principal de este estudio fue determinar

experimentalmente la cantidad de efluente libre de sólidos finos que se puede producir a partir de paquetes de arena que contienen partículas de Al_2O_3 a diferentes niveles de salinidad del agua. Otro objetivo fue investigar la duración óptima del tratamiento de arena con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NP}$ en el control de la migración de finos.

En este experimento, las muestras de arena contenían 5% de finos arcillosos obtenidos del delta del Níger y un caudal constante de 3 ml / min se mantuvo para todos los experimentos que se realizaron bajo condiciones estándar. La cantidad de nanopartículas de Al_2O_3 utilizadas en las muestras fue del 20% del contenido de arcilla. En este trabajo se realizaron dos conjuntos diferentes de experimentos; El primer conjunto de experimentos implicó el flujo de varios niveles de salinidad de agua que van de 0 - 40 g / l a través de paquetes de arena, mientras que el segundo implicaba remojo de arena en salmuera durante varios días antes de salmuera fluyendo de 5 g / l salinidad a través de la arena.

Los resultados experimentales mostraron que las nanopartículas de Al_2O_3 tienen la capacidad de “controlar la movilización arcillosa en arenas provocadas por la baja salinidad del agua” (Ogolo, Iloke, Godstime, & Onyekonwu, 2017). La comparación de los resultados de las muestras de arena que contienen nanopartículas de Al_2O_3 con los resultados de referencia muestra que la presencia de partículas de Al_2O_3 en las arenas puede controlar la movilización de la arcilla provocada por la baja salinidad del agua. Los resultados de la segunda parte del trabajo mostraron que el volumen máximo de efluente limpio se recuperó en el día cero de remojo. Esto implica que el remojo no es necesario para lograr multas efectivas que atrapen en la arena, ya que el rendimiento de las finas atrapadas por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NP}$ disminuye con el tiempo.

2.2. Conceptos Generales

A continuación se exponen los diferentes conceptos teóricos que permiten entender la importancia de la nanotecnología en la industria de los hidrocarburos, así como los diferentes fenómenos cinético-químicos presentes en las emulsiones. Aspectos que son de mucha relevancia para la consecuente metodología de la presente investigación.

2.2.1. Orígenes de la Nanotecnología

El comienzo de la andadura nanotecnológica tuvo lugar en 1959 en el Instituto de Tecnología de California, donde el físico R. Feynman, especialista en mecánica cuántica, pronunció un famoso discurso (ESTIIC, 2008). En esta ocasión, Feynman trató en su conferencia del problema de manipular objetos a pequeña escala, vislumbrando que podría haber muchas oportunidades tecnológicas “jugando” con átomos y moléculas. En aquel momento su discurso no tuvo una gran repercusión. De hecho, según Molina (2012) en realidad el término “nanotecnología” fue acuñado en 1974 por el profesor N. Taniguchi de la Universidad de Ciencia de Tokio en un artículo titulado "On the Basic Concept of 'Nanotechnology'", que se presentó en una conferencia de la Sociedad Japonesa de Ingeniería de Precisión. En dicho artículo se hablaba de la nanotecnología “como la tecnología que nos permitirá separar, consolidar y deformar materiales átomo a átomo o molécula a molécula” (Pitarke, 2007).

En el año 1959, varios años antes de recibir el Premio Nobel, Richard Feynman pronunció en el Instituto de Tecnología de California en Pasadena una conferencia con el sugerente título “Hay mucho espacio al fondo” (*There is plenty of room at the bottom*) donde puso los pilares de lo que más tarde se conocería como nanotecnología.

En esta conferencia, Feynman (1959) trató sobre cómo manipular, controlar y fabricar objetos de muy pequeñas dimensiones, abordando el problema desde una perspectiva absolutamente distinta a como se había hecho hasta el momento y abriendo

todo un nuevo mundo de posibilidades. Lo que en aquel momento pareció sólo un sueño surgido de la mente de un científico, el paso del tiempo ha demostrado que era posible convertirlo en una realidad.

2.2.2. Definición de Nanotecnología

De acuerdo a Cruz (2013) La nanotecnología no es una tecnología específica; ni siquiera un grupo de tecnologías bien definidas. La nanotecnología es más bien un campo muy amplio y heterogéneo de la tecnología en el que se diseñan, caracterizan, producen y aplican estructuras, componentes y sistemas manteniendo un control sobre el tamaño y la forma de sus elementos constituyentes (átomos, moléculas ó macromoléculas) a nivel de la escala de los nanómetros, de tal manera que dichas estructuras, componentes o sistemas poseen al menos una propiedad característica nueva o mejorada debido al pequeño tamaño de sus constituyentes.

En síntesis, cuando se habla de la nanotecnología se refiere a la creación de materiales funcionales, dispositivos y sistemas a través del control de la materia a nivel atómico y molecular. “Es una actividad fuertemente interdisciplinaria que involucra, entre otras, a la física, la química, la biología, la medicina y la ingeniería” (Cruz, 2013).

La nanotecnología utiliza un amplio rango de disciplinas científico-técnicas con el fin de estudiar materiales, partículas y estructuras que implican la creación o presencia de elementos que tienen al menos una dimensión espacial inferior a los 100nm, siendo un nanómetro la millonésima parte de un milímetro (ESTIIC, 2008).

Los materiales constituidos por estructuras tan pequeñas, a menudo presentan propiedades distintas a los materiales tradicionales independientemente de que estén compuestos por los mismos constituyentes químicos. Por ejemplo, pueden presentar nuevas propiedades mecánicas, ópticas, químicas, magnéticas o electrónicas.

2.2.3. ¿Qué es una Nanopartícula?

Una nanopartícula constituye una unidad estructural de tamaño nanométrico. En este sentido, Camacho, y otros (2016) explican que “en el caso específico de materiales nanoparticulados, se consideran así cuando estos presenten una distribución mayor al 10% de partículas inferiores o iguales a 100 nm en al menos una de sus dimensiones”.

En este sentido, una nanopartícula es un conglomerado de átomos o moléculas con un rango de tamaño de 1-100 nanómetros, limitado por un “número aproximado de átomos o moléculas entre 10-10⁶. A este nivel las propiedades físico-químicas de la materia difieren de las de sus contrapartes atómica (0,2–0,4 nm) y macroscópica” (Moscoso, 2016).

Según Camacho & otros (2016) debido a su tamaño, estos conglomerados o *clusters* presentan dos características claves que los distinguen de los materiales convencionales: alta densidad superficial de masa y equilibrio metaestable, dado que estando a nanoescala se observan cambios en las propiedades físicas de las partículas, en particular mediante el aumento de la proporción de la superficie que afecta el volumen y el área, se da la aparición de los efectos cuánticos.

En definitiva, Shatkin (2008) reitera que “el aumento de superficie en el área también resulta útil en las interacciones entre los materiales y nanopartículas”, dado que se aprovechan propiedades especiales tales como incremento de la fuerza o aumento de resistencia química o calorífica.

2.2.4. Propiedades de las Nanopartículas

Las propiedades de las nanopartículas son diferentes a las propiedades de los materiales a escala macro, las cuales en la mayoría de las ocasiones son fijas para un mismo tipo de material; sin embargo, algunas propiedades de un mismo material, a escala nano, varían con su tamaño y su forma. Algunas de estas propiedades son explicadas por Cornejo (2015):

- **Reactividad.** La química superficial es clave en los procesos de corrosión, adsorción, oxido reducción y catálisis. La alta actividad y la alta concentración másica de la superficie de las partículas en el de tamaño 1 – 10 nm causan altísimos rendimientos en las interacciones superficie-reactivo, pudiéndose alcanzar conversiones muy cercanas al 100%. En otras palabras, un reactivo nanoparticulado puede consumirse rápida y completamente a temperaturas moderadas. Esto se conoce como “economía” atómica, las proporciones en que ocurre la reacción se acercan a la exactitud estequiométrica y los requerimientos energéticos se reducen considerablemente. Los cambios de forma (estructura geométrica) que ocurren a ese nivel provocan un incremento de la reactividad intrínseca: por ejemplo, el cambio de estructura cúbica a poliédrica, que ocurre en muchos metales y óxidos cristalinos, aumenta considerablemente la concentración de esquinas y bordes, donde la coordinación de los átomos es menor y la reactividad es aún mayor.
- **Conductividad eléctrica.** El incremento en la vibración de los átomos en las fronteras de grano y demás sitios de defecto sumado al incremento en la concentración de dichos sitios cuando el material se hace nanocrystalino provoca una reducción en el camino libre medio de los electrones. En consecuencia, la resistividad aumenta y la conductividad eléctrica de los metales disminuye con la reducción del tamaño de grano.

- **Conductividad térmica.** Dado que los nanocristales son estructuras de mayor espaciamiento interatómico promedio, baja coordinación en las fronteras de grano y alta porosidad, es decir, estructuras menos ordenadas en comparación con estructuras cristalinas convencionales, es de esperarse que tengan mayor capacidad calorífica y menor conductividad térmica.

2.2.5. ¿Por qué el interés en la Nanotecnología?

Básicamente, el potencial e interés de la nanociencia y la nanotecnología radica en el hecho de que las leyes de la física operan de forma sensiblemente diferente a escala nanométrica (Cornejo, 2015), lo que implica el reto científico de conocer y controlar las propiedades de los materiales en la nanoescala y la oportunidad de aplicación en multitud de productos de mercado.

Según Cruz (2013) “Hay varias razones por las que la Nanociencia se ha convertido en un importante campo científico con entidad propia. Una es la disponibilidad de nuevos instrumentos capaces de "tocar y ver" a esta escala dimensional”.

En este sentido, a principios de los ochenta fue inventado en Suiza (IBM Zurich) uno de los microscopios capaz de ver átomos. Unos pocos años más tarde el *Atomic Force Microscope*, fue inventado incrementando las capacidades y tipos de materiales que podían ser investigados.

De hecho, según Mendoza & Rodríguez (2007) las nanotecnologías presentan grandes oportunidades científicas, tecnológicas y económicas para cualquier país, y para que todo esto se aproveche se debe contar con apoyos para la investigación y desarrollo de esa disciplina, un aspecto que requiere de la fuerte participación de los gobiernos.

En síntesis, la nanotecnología se presenta como un campo nuevo de investigación en el estudio de los materiales donde confluyen en una variada cantidad de ramas del conocimiento que posibilitan estudiar los fenómenos que ocurren a nivel atómico y molecular. De esta forma, “La importancia de la nanotecnología radica en que en mundo nanométrico los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica” (p.161).

2.2.6. Usos de la Nanotecnología

Los avances de la ciencia de los materiales mediante el recurso a las nanotecnologías son de gran alcance y su impacto se dejará sentir en casi todos los sectores.

En este orden de ideas, según ESTIIC (2008) “Las nanopartículas ya se emplean para reforzar materiales o funcionalizar cosméticos. Se recurre al uso de nanoestructuras superficiales para conseguir superficies resistentes al rallado, hidrófugas, limpias o estériles”.

Por ende, avances como el injerto selectivo de moléculas orgánicas a través de la nanoestructuración superficial permitirá avanzar en la fabricación de biosensores y de dispositivos electrónicos moleculares. Asimismo, se pueden mejorar y hacer avanzar enormemente los rendimientos de los materiales en condiciones extremas, con las consiguientes aplicaciones en los sectores espacial y aeronáutico.

La fabricación a nivel nanométrico exige un nuevo enfoque interdisciplinar tanto en la investigación como en los procesos de fabricación. Conceptualmente se consideran dos vías de trabajo: la primera consiste en la miniaturización de los microsistemas denominado enfoque de arriba abajo o *topdown* y la segunda, en imitar la naturaleza mediante el desarrollo de estructuras a partir de los niveles atómico y molecular denominado enfoque

de abajo arriba *bottom-up*. El primero podría describirse como un proceso de ensamblaje, el segundo como un proceso de síntesis.

La fabricación mediante métodos bottom up abarca la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. El grado de miniaturización alcanzable mediante este enfoque, es superior al que se puede conseguir con el *topdown* ya que gracias a los microscopios de escaneado, se dispone de una gran capacidad para situar átomos y moléculas individuales en un respectivo lugar.

La gran variedad de enfoques de este último conjunto de técnicas, se puede dividir en tres grandes categorías según Drexler (1993):

- Síntesis química: Consiste en la producción de materias primas, como moléculas o partículas, que pueden usarse directamente en productos en forma desordenada, formando bloques o niveles más avanzados de ordenamientos. El tipo de nanomaterial más conocido, empleando esta técnica, son las nanopartículas.

- Ensamblaje posicional: Esta es la única técnica, capaz de manipular y posicionar átomos y moléculas, uno a uno. Aunque contamos con instrumentación capaz de realizar estos procesos, el ensamblaje posicional es extremadamente laborioso y actualmente no es apropiado para llevarse a cabo a escala industrial. El famoso logotipo de IBM es uno de los ejemplos de ensamblaje posicional en donde EiglerSchweizer, mediante STM (microscopio efecto túnel) consiguió desplazar átomos de xenón sobre una superficie de níquel hasta formar el logotipo.

- Self assembly o autoensamblaje: En este método de producción, los átomos o moléculas se colocan por si mismas en nanoestructuras ordenadas mediante interacciones químicas o físicas entre subunidades. Estos fenómenos se han dado en la naturaleza desde hace miles de años (cristales de sal, copos de nieve), sin embargo, a nivel industrial es relativamente novedoso.

El enfoque de abajo a arriba se encuentra en fase inicial de desarrollo, pero su impacto potencial es de gran alcance y podría alterar las rutas actuales de producción.

La investigación sobre los alimentos, el agua y el medio ambiente también puede beneficiarse de las nanotecnologías con, por ejemplo, el desarrollo de instrumentos para detectar y neutralizar la presencia de microorganismos o plaguicidas.

La fabricación de instrumentos para el estudio de las propiedades de la materia a una escala nanométrica ya está teniendo un impacto importante, tanto directo como indirecto, que está estimulando el progreso en una amplia gama de sectores.

2.2.7. Nanotecnología en la Industria de los Hidrocarburos

Las reservas de crudos livianos en el mundo vienen en declive, razón por la cual la industria ha fijado su interés en los crudos pesados que hoy día representan un gran porcentaje de las reservas mundiales. Sin embargo, en el proceso de producción de este tipo de crudos es común observar la formación de emulsiones tipo agua en aceite (W/O) por el alto esfuerzo de cizalla producido en los accesorios de las tuberías (válvulas de estrangulamiento, codos etc.), aumentando el área interfacial de las dos fases agua y aceite (Riaza, Cortés, & Otalvaro, 2014).

El uso de pequeñas partículas sólidas para la estabilización de emulsiones y espumas, es ampliamente conocido debido al trabajo pionero realizado por Ramsden y Pickering (Riaza, Cortés, & Otalvaro, 2014), quienes utilizaron partículas de 10 nm de diámetro y observaron que podían adsorberse sobre una interface aceite/agua estabilizando emulsiones.

La investigación en la industria petrolera se ha enfocado al estudio de materiales tanto naturales (rocas) como sintéticos (nanocatalizadores). Ahora es posible estudiar

detalladamente fenómenos como la corrosión en instalaciones y la mojabilidad en rocas productoras de hidrocarburos, donde se tendrá un mayor aumento en las oportunidades para desarrollar recursos geotérmicos mediante la mejora de la conductividad térmica, mejorando la separación de fondo del pozo y desarrollar materiales no corrosivos para las tuberías.

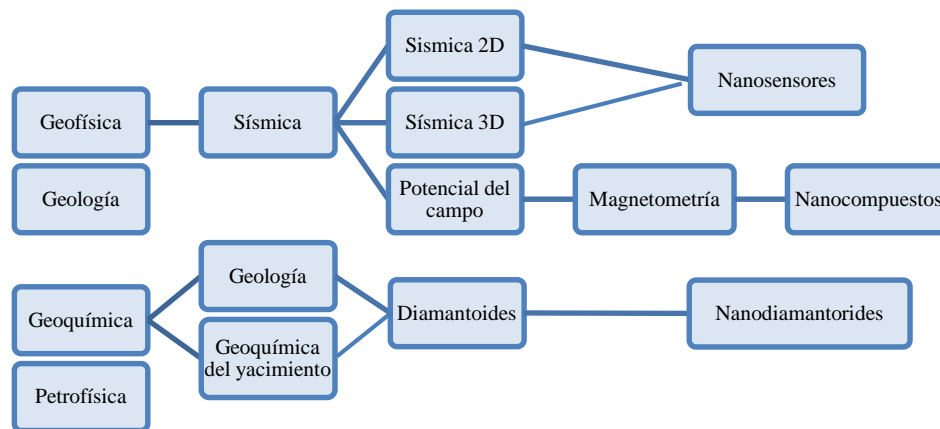


Figura 1. Avances en la exploración petrolera llegando a la nanotecnología. Modificado de Cruz (2013)

2.2.8. ¿Por qué se produce la migración de finos?

La migración de finos se produce cuando las fuerzas viscosas e interfaciales promueven el movimiento de partículas débilmente adheridas a los poros. Estas partículas finas débilmente cementadas a la matriz pueden ser liberadas y movilizadas por procedimientos de estimulación ácida que destruyen el material cementante (Mora, Franco,

& Cortés, 2013). Estos finos pueden ser los causantes de la reducción de la permeabilidad en un yacimiento y ocurre cuando bloquean gargantas de poro con tamaños inferiores al tamaño individual de la partícula, o cuando varias partículas finas muy pequeñas llegan simultáneamente a una garganta de poro grande, compitiendo por pasar a través de la garganta, lo que resulta en puenteo y sedimentación. Generalmente la migración de finos se da cuando la fase humectante del yacimiento está en movimiento.

2.2.9. Control de finos con nanopartículas

Según Acock, Orourke, Shirmboh, & Alexander (2004, p.11) Las acumulaciones de arena pueden obturar la producción en cualquier parte de la línea de flujo, reduciendo los ingresos asociados con la producción y costando significativas cantidades de tiempo y dinero en lo que respecta a limpieza. Las operaciones de remediación en los pozos y campos submarinos resultan particularmente costosas. La arena producida que llega a las instalaciones de producción debe separarse de los fluidos producidos y eliminarse. Si bien el costo exacto es difícil de cuantificar, los especialistas coinciden en que la arena producida le cuesta a la industria decenas de miles de millones de dólares por año.

Por ende, Habibi y otros (2011, citados en Mora, Franco, & Cortés, 2013) utilizaron lechos empacados para estudiar el uso de diferentes tipos de nanomateriales y determinaron la eficiencia de nanopartículas de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de magnesio (MgO) para controlar la migración de finos en la formación. Se llevaron a cabo dos tipos de pruebas para evaluar el rendimiento de estos nanomateriales:

En la primera serie de experimentos, se utilizó un medio poroso sintético, con diferentes tipos de nanopartículas, para estudiar el efecto de inmersión en la fijación de finos. Se realizó una suspensión de finos (partículas finas + agua destilada) la cual fue inyectada desde la parte superior de la columna y pasada a través de ella por medio de las

fuerzas gravitacionales. El efluente fue recogido y pasado a través de un papel filtro para medir la eficiencia de adsorción de los nanomateriales. En la segunda parte de las pruebas se usó un proceso de inundación utilizando un núcleo lleno de granos sintéticos y finos de formación. Las pruebas mostraron que el óxido de magnesio nanoparticulado es el agente más eficaz entre los tres tipos de nanopartículas utilizadas para controlar la migración de finos con eficiencias de adsorción de 12,8% para óxido de magnesio, 4.3% para la alúmina y 9,27% para la sílice, respectivamente. Se realizaron pruebas para las nanopartículas de óxido de magnesio (MgO) para encontrar la concentración ideal y las fuerzas hidrodinámicas requeridas para liberar los finos atrapados mecánicamente. A una concentración del 0,1 % de óxido de magnesio, las fuerzas de atracción entre la superficie del poro y los finos fueron suficientemente altas como para mantener los finos en su lugar, incluso a velocidades de flujo muy altas.

2.2.10. Nanotecnología en Colombia

El inicio del uso de nanotecnología en la industria del petróleo en Colombia surge principalmente con el propósito de remediar el daño ocasionado por los derrames de crudo producto de atentados a oleoductos y vehículos cisterna, que para el año 2004 eran una constante. Como resultado de esta problemática, según Carpenter (2014) para el año 2008 se incursiono en la experimentación y uso de varios productos químicos sintetizados a partir de la implementación de nanocompuestos y nanopartículas con gran capacidad para atrapar hasta las partículas más pequeñas de petróleo. Entre los químicos más utilizados y reconocidos están los aerogeles, aeroarcillas, nano dispersantes, materiales magnéticos y membranas nanocables; con un gran potencial para mitigar derrames en diversos ambientes y que gracias a sus diversas ventanas operacionales cambiaron aspectos técnicos a la hora de enfrentar una situación de estas.

Un ejemplo de aplicación es el del Cupiagua, Cupiagua sur es un campo productor colombiano cercano a los campos Floreña, Pauto, Volcanera, Recetor, Cupiagua y Cusiana.

Este produce de un yacimiento de aceite volátil con crudo de 38 °API, sin capa de gas y 6,5% de porosidad. En este caso, después de 15 años de producción los pozos de Cupiagua sur presentaron un aumento de CO₂, cambios en la composición del crudo, pérdida de presión y la revaporización causada por la inyección de gas, obteniendo un escenario perfecto para la precipitación de asfáltenos. Como única opción para el control de los asfáltenos se utilizan polímeros que actúan como resinas. Sin embargo, este campo sería pionero en el uso de nanocompuestos a nivel de yacimiento en Colombia.

La idea central era usar un nano fluido con base alúmina (nanopartículas) con el fin de aumentar la vida de las estimulaciones orgánicas. Para lograrlo se llevó a cabo el siguiente proceso; el primer paso fue la extracción de asfáltenos de una muestra de aceite usando el método de floculación de asfáltenos por adición de n-heptano, un centrifugado y filtración posterior (4 micrómetros) y un proceso de secado al vacío por 24 horas.

El segundo paso fue la preparación de una solución de 1g de asfálteno en 1 litro de tolueno, se realizaron diferentes diluciones para obtener una curva de calibración y se caracterizaron mediante el uso del espectrómetro. Para probar la eficiencia en el proceso de inhibición, se prepararon soluciones en concentraciones de 25, 750 y 1500 ppm de asfáltenos y se agregó 0.1 mg de nanopartículas por cada 10 ml de solución, luego se agito mediante el uso de un mezclador magnético por 15 minutos, se dejó reposar durante 5 minutos y se realizó una prueba de absorbencia mediante espectrofotómetro, con los resultados se obtuvo una curva de absorción vs tiempo para el nanomaterial (Carpenter, 2014). Cabe resaltar que el nanofluido se preparó utilizando una mezcla de solventes como fluido de carga para la alúmina, las propiedades de este fluido eran; una alta viscosidad para mantener las nanopartículas en suspensión y una baja tensión superficial para tener una buena dispersión del material. Al finalizar la prueba se evaluó la efectividad en un núcleo de Cupiagua sur.

El resultado obtenido de la prueba experimental encontró que el n-heptano causa 99% de daño a la formación en su permeabilidad, la limpieza con diesel, alcohol y xileno (DAX) reduce el daño hasta llegar a 37% y después de aplicar el nanofluido se llegó a 34% de daño. Además se realizó prueba de permeabilidad circulando el núcleo 50 veces y se determinó que era estable, concluyendo así que se aumentó la permeabilidad relativa al aceite después del tratamiento (Carpenter, 2014).

2.2.11. Química de las emulsiones en la industria de los hidrocarburos

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable en el cual dos líquidos inmiscibles coexisten. Uno de ellos está disperso en forma de gotas en el otro (el tamaño estas gotas varían generalmente entre 0.1 a 100 micras).

Según Velasquez & Pereira (2014, p.46) “en los procesos secundarios de recuperación de petróleo, el crudo está en contacto con agua de formación o agua inyectada para producir el drenaje del crudo por agua”. En este sentido, el agua se usa como un pistón para empujar el crudo del pozo durante el proceso de producción y luego trasladarlo a la refinería. En el yacimiento la velocidad de los fluidos es muy lenta (1 pie/día) para producir la emulsión, y como consecuencia no se forma la emulsión durante el flujo bifásico en el medio poroso sino después, en los equipos donde se procesa el petróleo (p.47). Es decir, es allí donde se produce el cizallamiento que genera la emulsión, al bombear a través de válvulas, tuberías, codos, etc.

La facilidad para el rompimiento de una emulsión depende de diversos factores asociados a los fluidos y a factores externos, referentes al medio en el cual éstos se encuentran. En el primer grupo se encuentran aspectos como la gravedad API del crudo, el corte de agua y el contenido de asfáltenos, mientras que los factores externos incluyen la temperatura del proceso y la cantidad de productos químicos agregados. Los parámetros más importantes se presentan a continuación.

Temperatura: Al aumentar la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión

Relación de fases: La relación de fases se entiende como la proporción existente entre el volumen de la fase dispersa y el volumen de la fase continúa. Es correcto afirmar que cuanto más alto sea el volumen de la fase dispersa, menos estable es la emulsión. Para comprender esta situación es necesario aclarar que el rompimiento de la emulsión se basa (entre otros factores) en la colisión de las gotas dispersas, pues a medida que estas chocan se unen, aumentando su volumen y favoreciendo su precipitación. El hecho de que exista un gran volumen de la fase dispersa tiene implícito varios factores que desestabilizan la emulsión: aumento del número de gotas dispersas, aumento del tamaño de las gotas, reducción de la distancia que separa a las gotas y aumento del área interfacial. Estos factores incrementan la probabilidad de que las gotas choquen entre sí, reduciendo la estabilidad de la emulsión.

Viscosidad de la fase continua: Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas por lo cual se incrementa la estabilidad. Además, una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.

Salinidad: Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla. El agua salada, precipita más rápidamente que el agua dulce debido a que es más pesada.

Tipo de Crudo: Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables. Los crudos nafténicos y de base mixta tienden a formar emulsiones estables. El tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

Las emulsiones pueden clasificarse de diversas formas. Algunas de las más comunes se presentan sencillamente como dicotomías (dos opciones), entre las que se destacan la fase continua de la emulsión, el grado de estabilidad o la dificultad inherente para romperlas. A continuación se presentan estas opciones:

Según la fase continúa de la emulsión:

Una forma práctica de clasificar las emulsiones es primero dividir las en dos grandes grupos dependiendo de la naturaleza de la fase externa. Los dos grupos son usualmente llamados aceite-en-agua (O/W: oil-in-water) y agua-en-aceite (W/O: water-in-oil). Es decir:

- Directas: la fase continua es el aceite y el agua está en pequeñas gotas formando la fase dispersa. Las emulsiones más comunes en los campos petroleros son de agua en aceite. Se presentan en el 90% de los casos.
- Inversas: la fase continua es el agua y el aceite se encuentra formando gotas (pero dispersas).

Según el grado de estabilidad:

- Inestables: son mezclas mecánicas en las cuales los fluidos se separan en corto tiempo de reposo.
- Estables: son emulsiones que no se rompen fácilmente si no se somete a algún tipo de tratamiento. Se presenta al mezclar crudos asfálticos o cuando se encuentran presentes ciertas impurezas en el aceite o en el agua que se mezcla.

Según la facilidad (o dificultad) para romperlas:

- Flojas: cuando se puede romper o deshacer a través de un tratamiento sencillo.
- Apretadas: cuando se requiere un proceso complicado para romperla (Inversión, tiempo, etc).

2.2.12. Fenómenos Electrocinéticos

Es posible afirmar que El potencial zeta es la diferencia de potencial eléctrico entre el plano deslizante, que se forma alrededor de una superficie cargada, y un punto alejado de la interfase en el fluido a granel (Hunter, 1981). El potencial zeta es un parámetro clave para explicar las cargas superficiales, la adsorción de iones, la estabilidad de las partículas coloidales en una suspensión, las interacciones electrostáticas entre partículas coloidales y la superficie del medio, el transporte de micro / nanopartículas coloidales en medios porosos, etc.

Autores como Ahualli (2008) establecen que cualquiera que sea el procedimiento, el campo eléctrico producido por una carga atrae iones de signo opuesto (contraiones) del medio, los cuales forman una fina capa compacta cerca de la superficie de la partícula, rodeada a su vez por una más gruesa, denominada capa difusa. La carga superficial y la de los contraiones que se distribuyen alrededor manteniendo la electroneutralidad del sistema, forman la doble capa eléctrica, DCE.

Lo anterior se debe a que, la mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar. La carga tiene su origen en diferentes mecanismos entre los que se cuentan la disociación de moléculas superficiales, la desigual adsorción de iones disueltos en el medio, desigual disolución de iones de los cuales están compuestas, defectos en la red cristalina de la partícula o adsorción de tensioactivos iónicos. Esta carga superficial influye en la distribución de los iones vecinos en el medio polar, de forma que los iones de carga opuesta (iones contrarios) son atraídos

hacia la superficie y los iones de igual carga son repelidos por ella. Esto, unido a la tendencia a mezclarse debido a los movimientos de carácter térmico, conduce a la formación de una doble capa eléctrica constituida por la superficie cargada y un exceso neutralizante de iones contrarios sobre iones del mismo signo distribuidos de una manera difusa en el medio polar

2.2.13. Efecto de las nanopartículas de MgO Sobre el Potencial Z

Esta sección debe realizar un análisis de los estudios realizados sobre el tema a tratar, proporcionando el estado del arte a que se refiere el estudio. Un investigador no debe repetir trabajos ya concluidos o en fase adelantada de investigación. Por lo tanto, antes que pueda avanzar con el conocimiento, a partir de su estudio, él debe demostrar estar consciente de hasta qué punto llegó aquellos que lo precedieron. Se debe responder las preguntas ¿Qué se hizo sobre el tema?, ¿Qué se está haciendo y hacia donde apunta el tema para el futuro. Además de eso, aquí deben ser establecidas claramente las bases sobre las cuales se desarrollará el estudio y sus aproximaciones. En esta sección serán determinadas las variables que serán estudiadas, esclareciendo exactamente su importancia y papel dentro de la investigación y las relaciones dentro del tema.

2.2.14. Ley de Stokes

Desde un punto de vista histórico, la ley de Stokes se vincula directamente con el desarrollo de las teorías mecanicistas lideradas por el físico Ludwig Boltzmann, y seguidas posteriormente por Einstein (García, 2014).

En este sentido, según la constante llamada de Stokes y equivalente a 6π , aparece en muchas ecuaciones, y formulas físicas, y es posible afirmar que un análisis de estas constantes es de vital importancia para la física, solo el hecho de imaginarse que alguna de ellas tuviera un valor diferente cambiaría toda la cosmovisión del universo.

Esta ley, explicada por Ahualli (2008) enfatiza en que cuando un objeto esférico se mueve en el seno de un fluido estacionario, o cuando un fluido ideal ($\eta = 0$) se mueve en torno a él, las líneas de corriente forma un modelo perfectamente simétrico entorno a la esfera, con la presión en cualquier punto de la superficie de la esfera situada contra corriente igual a la de cualquier punto de la superficie a favor de la corriente y la fuerza neta sobre la esfera es cero.

Si el fluido es viscoso habrá un arrastre sobre la esfera. Se puede demostrar que la fuerza viscosa viene dada en función de la viscosidad (η), el radio de la esfera (r), y su velocidad respecto del fluido (v), como se expone en la Ecuación (1), denominada Ley de Stokes.

$$F = 6\pi\eta r v \quad (1)$$

Esta se puede utilizar para determinar la viscosidad de un fluido viendo la velocidad límite v_L que alcanza una esfera que cae en su seno, momento en el cual la fuerza retardadora viscosa más el empuje es igual al peso de la esfera. Si ρ es la densidad de la esfera y ρ' la del fluido, el peso de la esfera está dado por la Ecuación (2), la densidad por la Ecuación (3) y el volumen por la Ecuación (4):

$$w = mg \quad (2)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4)$$

Reemplazando (3) y (4) en (2):

$$w = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$$

El empuje es:

$$E = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho' g \quad (5)$$

Luego la condición de velocidad implica:

$$6\pi\eta r v + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho' g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g \quad (6)$$

O lo que es lo mismo:

$$v_L = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (\rho - \rho') \quad (7)$$

Esta ley es fundamental para esta investigación, puesto que los fenómenos electrocinéticos del uso de Nanocompuesto se derivan en posibles decantaciones gravitacionales por presencia de sólidos finos en un medio viscoso y el aumento del potencial Z, en este caso, el medio sería el petróleo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se lleva a cabo una investigación de tipo experimental con un enfoque cuantitativo, definido por Hernández, Fernández, & Baptista (2010) como un enfoque sistemático que “usa la recolección de datos para probar hipótesis, con base en la medición numérica y el análisis estadístico, para establecer patrones de comportamiento”. Este tipo de metodología tiene como propósito evaluar el comportamiento de un nanofluido preparado a partir de MgO-NP con el fin de mejorar la separación de sólidos finos y agua de una muestra de crudo (P1) proveniente del campo Casabe I de Ecopetrol.

Con base en esta metodología, a continuación se presenta la configuración del diseño experimental, el cual fue estructurado usando el software *Statgraphics*.

En esta oportunidad, la Tabla 1 expone las variables respuesta a ser medidas con sus respectivas unidades; en primer lugar, aparece la variable Volumen de Agua Libre de la Prueba de Botella cuya unidad es mililitros (ml), en segundo lugar se muestra la variable contenido BSW de prueba *Thief* cuya unidad es (ml). Para ambas variables, el estadístico a analizar es la media, la cual permite la obtención de resúmenes estadísticos y Análisis de Varianza – ANOVA. Por otro lado, se destaca el Objetivo para cada análisis estadístico de las variables de respuesta, de este modo, se puede observar como opciones Maximizar o Minimizar, las cuales dependen de los límites de cada variable, en este caso, el volumen de Agua Libre en Prueba de Botella tiene como objetivo maximizar, dado que se busca conseguir la mayor cantidad de agua separada posible, entretanto, el contenido BSW de PT posee como meta minimizar, debido a que se desea obtener la menor cantidad de agua emulsionada posible en el experimento.

Tabla 1. Definición de las variables respuesta a ser medidas.

Nombre	Unidades	Analizar	Objetivo	Límite inferior	Límite Superior
% Agua Libre Prueba de Botella	ml	Media	Maximizar	0,0	28,0
BSW <i>Thief</i>	ml	Media	Minimizar	0,0	0,5

Seguidamente, se procede a establecer los factores experimentales de la investigación, expuestos en la Tabla 2, los cuales son concentración de Disolución del nanofluido de MgO-NP y Concentración de Dilución del nanofluido de MgO-NP, ambas de tipo categórico, es decir, son niveles experimentales que sólo admiten valores numéricos discretos y especificados, en efecto, la primera variable posee tres niveles de experimentación, mientras que la segunda variable posee cuatro de estos niveles. Adicionalmente, el papel de dichos factores experimentales es controlable, esto significa que pueden ser inspeccionados y cuyos efectos son de interés primario.

Tabla 2. Factores experimentales de la investigación

Nombre	Unidades	Tipo	Papel	Niveles
Concentración Disolución	Ppm	Categórico	Controlable	100 - 1000 - 10000
Concentración Dilución	Ppm	Categórico	Controlable	25 -50 -75 - 100

Como resultado de las especificaciones anteriores, se ajustan las variables y los factores al modelo experimental más apropiado, de esta manera, como los niveles especificados conforman

un diseño anidado, el modelo resultante es Componentes de Varianza o Jerárquico. En este modelo, se ajustan los experimentos diseñados para cuantificar la fuente de variabilidad en un proceso. A diferencia de los experimentos Categóricos Multi-Factor, los factores en un Diseño de Componentes de Varianza están mezclados dentro de algún otro. De este modo, “Las corridas son arregladas de una manera jerárquica, con factores mezclados dentro de algún otro. La salida primaria de tal experimento es la determinación de la contribución relativa de diferentes componentes de la variabilidad total en una variable respuesta” (StatPoint, 2006).

Seguidamente, los puntos de diseño experimental resultan como los ilustrados en la figura 1, la cual configura 12 ejecuciones más una experimentación control o prueba en blanco, en este sentido, esta figura revela que los niveles superiores corresponden a las concentraciones de la disoluciones del nanofluido, mientras que los niveles inferiores representan las concentraciones de las diferentes diluciones de nanofluido.

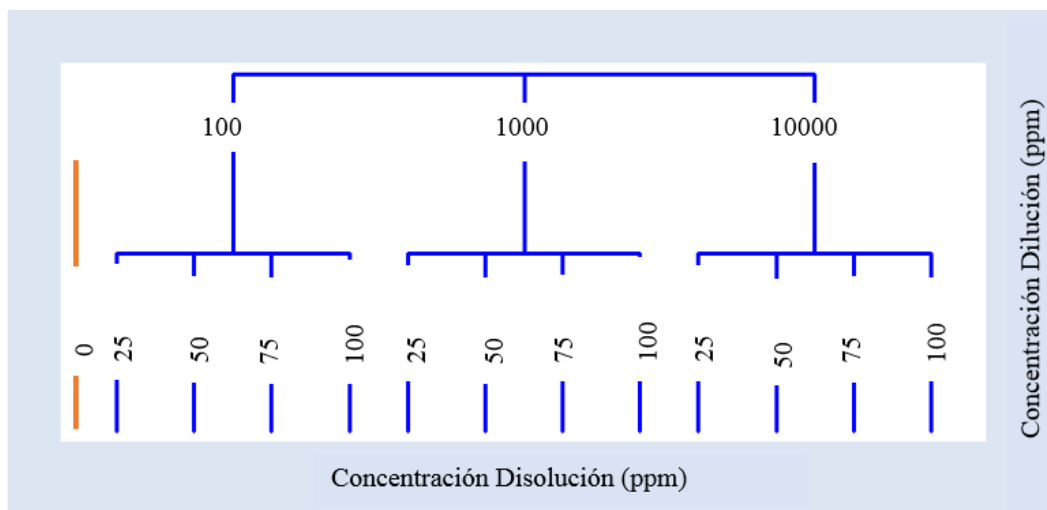


Figura 2. Puntos de Diseño experimentales

Es importante precisar que el Análisis de los factores experimentales existen dos constantes, en primer lugar se encuentra la temperatura, la cual debe mantenerse en 190° F; En segundo lugar, se encuentra la concentración del rompedor universal usado en el crudo, la cual es 1000 ppm.

3.1. Procedimiento

A continuación se expone el procedimiento estructurado para el desarrollo de la investigación experimental.

3.1.1. Caracterización de la muestra

Para el proceso investigativo se caracterizó una muestra de petróleo proveniente del campo Casabe de la empresa Ecopetrol. La muestra (P1) corresponde con el crudo de la piscina donde se almacena el petróleo que aún no ha atravesado ningún proceso químico y que por la estabilidad de su emulsión posee problemas para la separación efectiva del agua y los sedimentos.

Como parte inicial del proceso investigativo se realizó un estudio de las propiedades iniciales del crudo investigado. En este caso, se realizó pruebas de viscosimetría y API, con el fin de registrarlas como condiciones iniciales de la muestra de investigación.

Así mismo se hizo prueba de BSW con el fin de identificar el porcentaje de agua y de sedimentos en el crudo a través de una separación con centrífuga en el laboratorio de fluidos, luego se tomó una parte de los sólidos finos recolectados con el fin de observarlos, a través de microscopía de barrido y microscopía de polarización, con el propósito de realizar un análisis morfológico, químico y geológico de estos sedimentos.

La caracterización del crudo se realizó en el Laboratorio de Fluidos de la Escuela de Ingeniería de petróleos, así:

- La gravedad API se determinó siguiendo las recomendaciones de la prueba de laboratorio ASTM D 287-92, conocida como prueba del hidrómetro.
- La Viscosidad Saybolt con el Viscosímetro Saybolt según la Norma ASTM D 88.
- El contenido de agua y sedimento iniciales se determinará mediante el Método de Centrífuga siguiendo la Norma ASTM D96-88-API 2542.
- El análisis de la Salinidad por el Método MOHR

Con el fin de determinar la cantidad de agua y sedimentos presente en cada una de las muestras se procedió a desarrollar el Método de la centrifuga, siguiendo las recomendaciones de la Norma ASTM D 96-88.

En este caso, se mezclaron 50 ml de crudo y 50 ml de solvente que luego se colocaron en un tubo de centrífuga y se calentaron a $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ($140^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$), luego de la centrifugación se leyó el volumen de la capa de agua y sedimentos en el fondo del tubo.

3.1.2. Pruebas de Microscopía

Por otra parte, teniendo en cuenta a autores como Acock et., al. (2004) quienes defienden que “Los granos de arena sueltos son movilizados ante ciertos niveles de caída de presión, velocidades y viscosidades de fluido; una vez producidas en el interior del pozo, estas partículas pueden provocar estragos aguas abajo” se procedió a determinar qué tipo de sedimentos se posee con el fin de poseer un registro petrográfico de los granos que permanecen inconsolidados y que son fácilmente arrastrados por la producción de crudo, destacando aspectos como forma, tamaño y mineralogía,

De este modo, se analizaron los sedimentos de la muestra P1 siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se extrajo el sedimento de los tubos de centrífuga resultado de las pruebas de Centrifuga para la muestra P1.
- Se deshidrataron los sedimentos usando una plancha eléctrica a 150°C .
- Se lavaron los sedimentos usando Tolueno como diluyente y un tubo de ensayo, el cual se agitó constantemente.
- Se vaporizó el Tolueno de la muestra de sedimentos usando un horno a 80°C y una cabina de extracción.

Seguido a ello, se llevó la muestra de sedimentos lavada al laboratorio de Petrografía, donde se observó y fotografió usando un Microscopio de Luz Polarizada.

Del mismo modo, se realizó la caracterización del compuesto MgO-NP suministrado por la empresa *US Research Nanomaterial Company* y el cual fue el único usado en las pruebas experimentales. Esta caracterización ofrece un acercamiento a la composición química porcentual y la morfología de las nanopartículas usadas para la preparación del nanofluido. Es importante aclarar que con este mismo método se caracterizaron los sedimentos finos de la muestra P1 con el fin de conocer el porcentaje de Magnesio presente en sedimentos que no han sido expuestos al nanofluido NF, de forma que, luego, se pueda reconocer la presencia de las nanopartículas de MgO-NP en la muestra P1 sometida a pruebas con NF.

Para esta caracterización se hizo uso del Microscopio Electrónico de Barrido- SEM del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la UIS sede Guatiguará, imágenes. La adquisición de las imágenes se realizó con un Microscopio Electrónico Quanta FEG 650 ambiental (ESEM), trabajando en el modo de bajo vacío utilizando el detector de electrones retrodispersados -BSED. Para ello, la muestra suministrada fue montada en el porta-muestras y recubierta de grafito con un recurridor-evaporador Quórum Q150R luego fueron colocadas en el Quanta 650 FEG SEM ambiental.

Es importante precisar que para el análisis de química porcentual o análisis puntuales, fueron realizados con el detector EDAX APOLLO X el cual posee una resolución de 126.1 eV (en. Mn $K\alpha$) para realizar análisis EDS o *Energy-Dispersive Spectroscopy*, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos presentes en los materiales. Los elementos químicos detectados mediante el EDS se rastrearon en los puntos de interés, revelando las posibles concentraciones elementales.

3.1.3. Preparación del nanofluido

Finalmente, se prosiguió a preparar el nanofluido experimental con base en el compuesto de MgO-NP en agua desionizada, siguiendo el procedimiento llevado a cabo por autores como Habibi, Heidar, & Al-Hadrami (2014):

Preparación de disolución de nanofluido MgO-NP con concentración de 100 ppm: Con el fin de obtener suficiente nanofluido para el experimento se procedió a preparar 300 ml de una disolución de 100 ppm de MgO-NP. Para ello se realizó sonicación de 0,03 g de MgO-NP en 300 ml de Agua desionizada durante 30 minutos mezclando continuamente con un agitador de vidrio, con el propósito de aprovechar las micro-burbujas que resultan de las ondas de ultrasonido en la obtención de la disolución. A continuación, se dejó el nanofluido en agitación magnética a 500 rpm durante 15 minutos a una temperatura de 70° C, dado que se quería aumentar la eficiencia en el proceso de disolución sin llegar a bullir el agua. El resultado final fue un líquido blanco translucido e inodoro con un PH de 9,4 y el cual se denominó Nanofluido 1 o NF1.

Preparación de disolución de nanofluido MgO-NP con concentración de 1000 ppm: Para la preparación de este nanofluido se llevó a cabo el mismo procedimiento de obtención del NF1, sin embargo, se midieron 0,1 g de MgO-NP en la balanza, dado que se preparó solamente, un volumen de 100 ml de nanofluido de esta concentración (teniendo en cuenta que a mayor concentración, menor requerimiento de nanofluido se necesita en las pruebas experimentales). El resultado final fue un líquido blanco e inodoro con un PH de 9,4, el cual se denominó Nanofluido 2 o NF2.

Preparación de disolución de nanofluido MgO-NP con concentración de 10.000 ppm: Para la preparación de este nanofluido se llevó a cabo el mismo procedimiento de obtención del NF1 y NF2, sin embargo, se midió 1 g de MgO-NP en la balanza, dado que se preparó solamente, un volumen de 100 ml de nanofluido de esta concentración (teniendo en cuenta que a mayor concentración, menor requerimiento de nanofluido se necesita en las pruebas experimentales). El resultado final fue un líquido blanco perlado e inodoro con un PH de 9,4, el cual se denominó Nanofluido 3 o NF3.

3.1.4. Pruebas de Botella

En primer lugar se realizó la prueba de Botella control. Es importante resaltar que el método de prueba control se realizó con el fin de identificar la mejor concentración de Rompedor Universal que debe usarse en las muestras de crudo para obtener el mayor porcentaje de agua libre en las Pruebas de Botella para la muestra de crudo P1.

Para el desarrollo de la Prueba de Botella se envasaron 100 ml de crudo en cada botella y se dosificaron teniendo en cuenta 9 concentraciones diferentes de Rompedor Universal. Las dosificaciones de rompedor usadas fueron 0 ppm; 100 ppm; 200 ppm; 300 ppm; 400 ppm; 500 ppm; 700 ppm; 1000 ppm y 1400 ppm.

En este procedimiento, la dosificación del Rompedor Universal (V_d) se calculó utilizando la Ecuación (8), como se muestra a continuación:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \quad (8)$$

Este cálculo se hizo efectivo para cada una de las 9 concentraciones de Rompedor Universal obteniéndose 10 μL ; 20 μL ; 30 μL ; 40 μL ; 50 μL ; 70 μL ; 100 μL y 140 μL .

Para la prueba de experimentación usando nanofluido NF se realizó el mismo procedimiento de Prueba de Botella llevado a cabo, no obstante, esta vez, la variable no fue la dosificación más eficiente de rompedor universal, la cual fue determinada anteriormente, sino, la dosificación de nanofluido más conveniente, la cual, debería permitir desestabilizar aún más la emulsión agua-crudo al permitir una mayor separación de los sólidos finos.

Para ello, se adicionó 100 ml de crudo a 13 botellas, posteriormente a cada una le fue administrada una concentración conocida de acuerdo a cada disolución NF1, NF2 Y NF3 preparada, siguiendo un ordenamiento ramificado.

En primer lugar, se preparó una Botella Blanco con 0 ppm de Nanofluido y sólo rompedor con la concentración estándar de 1000 ppm de Rompedor Universal (determinada con anterioridad), esta muestra fue denominada con el código BOC0.

En segunda instancia, la preparación de la dilución de acuerdo a cada disolución de nanofluido NF (NF1; NF2 y NF3), teniendo en cuenta la Ecuación (8).

Los resultados de los volúmenes y la concentración de cada recipiente de la prueba de Botella se exponen en la siguiente figura. Es importante reiterar que todas las botellas poseen un volumen estándar de 1000 ppm de rompedor universal.

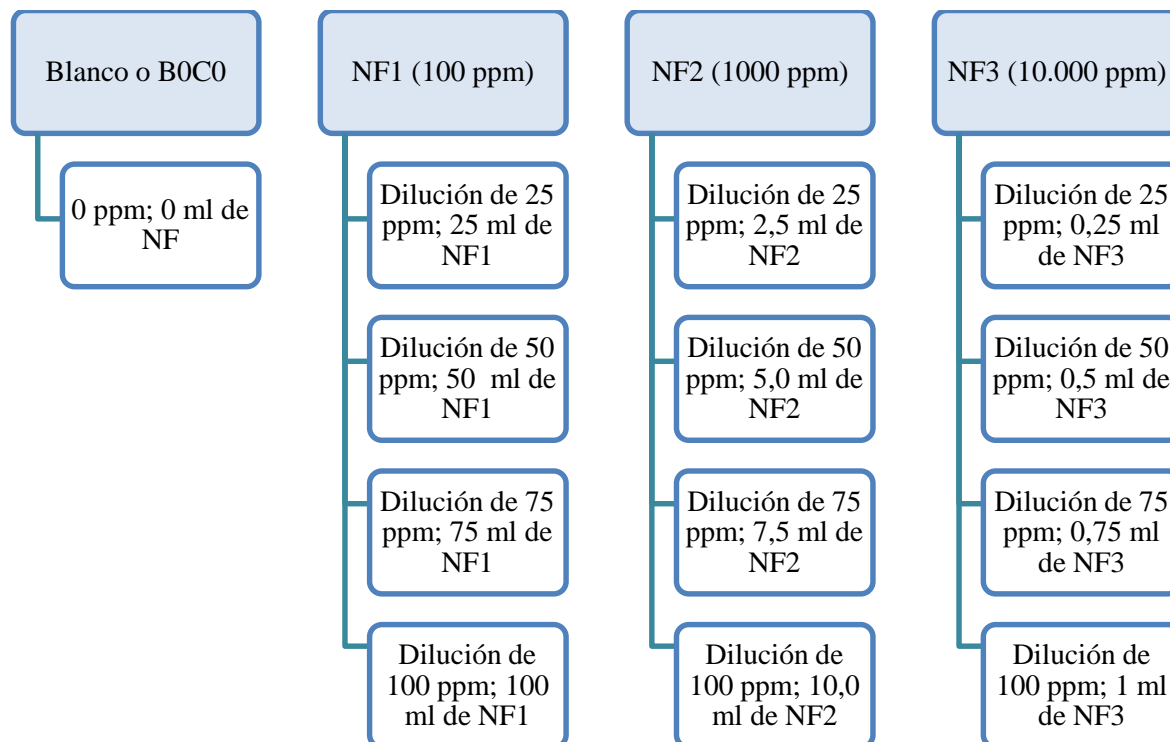


Figura 3. Volúmenes y concentración de cada uno de los 13 recipientes de la prueba de Botella.

Luego de preparar cada una de las diluciones, se procedió a realizar la prueba de Botella siguiendo los mismos pasos descritos anteriormente. No obstante, en este caso, el % de Agua libre en la prueba de Botella está dado por la relación que se observa en la Ecuación (9).

$$\% \text{Agua libre} = \% \text{Agua libre Observado} - \text{Volumen agregado de NF} \quad (9)$$

3.1.5. Prueba de ladrón o Prueba Thief

La prueba *Thief* se realiza con el fin de conocer cuál es la cantidad de agua que aún permanece emulsionada luego de las pruebas de botella. Para ello, en primer lugar, se procede a extraer 7,5 ml de cada botella usado en la prueba de Botella; se diluye con otros 7,5 ml de varsol y se procede a centrifugar cada pipeta durante ciclos de 10 minutos a 1800 rpm. Este mismo procedimiento se ejecuta para la experimentación usando crudo, rompedor y nanofluido.

Cabe resaltar que en cada ciclo se agrega una gota de rompedor universal hasta observar que la interface agua-crudo sea lo más definida posible. Finalmente se observa la cantidad de agua y sedimentos liberados en cada pipeta de las muestras.

3.1.6. Prueba de Karl Fisher

La valoración de Karl Fischer es el método de referencia específico para determinar el contenido de agua y ofrece resultados precisos. El Ministerio de Minas y Energía (2015) destaca que la Titulación Potenciométrica con Reactivo Karl Fisher se usa para determinación de la cantidad de agua, considerando un rango del 0 al 2% en crudo, que a su vez contiene menos de 500 ppm de azufre como mercaptanos, sulfuros, o, ambos. En efecto, La aplicación de este procedimiento deber realizarse en cumplimiento de la norma ASTM D 4377.

Por tanto, en primer lugar se seleccionaron los tres mejores resultados de disolución y dilución obtenidos tanto en prueba de Botella como en prueba *Thief* junto con la prueba blanco, en este caso, estas muestras se enviaron para su valoración al laboratorio de fluidos del campo de Casabe de la empresa Ecopetrol, con el fin de comparar el rompimiento de la emulsión ante el uso de sólo rompedor en contraste con el uso del mismo rompedor químico y nanofluido.

4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el siguiente capítulo se expondrá el análisis de los resultados de la investigación, teniendo en cuenta las diferentes caracterizaciones de las muestras, la aplicación experimental del nanofluido y el tratamiento estadístico inferencial de la investigación.

4.1. Resultados de la caracterización del crudo.

De las diferentes pruebas realizadas el Laboratorio de Fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos se obtuvieron los siguientes resultados como se exponen en la Tabla 1.

Tabla 3. Caracterización del crudo

Característica	Valor	Unidades
°API @ 60 °F	18,9	°API
Salinidad	216,6	PTB
BSW	28,0	%

Con base en lo anterior, la gravedad API del crudo es de 18,9°, hecho que permite ratificar que la muestra se compone de crudo considerado como Pesado.

Por lo tanto, se puede inferir que la muestra corresponde a un tipo de crudo muy frecuente a nivel internacional y del cual dependen más del 60% del total de la producción de crudo en Colombia. De hecho, dado que la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, “la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado” (Alboudwarej, y otros, 2006).

La salinidad del crudo fue de 216.6 PTB, lo que indica que posee una alta presencia de sales en comparación con el límite máximo permitido en Colombia para su comercialización, el cual es de 15 PTB. Es importante anotar que a pesar que los valores de salinidad son altos, esto no ha

conseguido generar una emulsión inestable, que ayude a la separación de agua usando rompedores químicos convencionales en el campo Casabe.

Un volumen excesivo de agua y sedimentos puede originar problemas en los equipos como corrosión, daño de bombas, taponamiento de tuberías y problemas en el procesamiento del crudo, entre otros. Dentro de las exigencias definidas por la reglamentación establecida, se dice que el petróleo no debe contener un porcentaje de agua e impurezas mayor al 0,5%.

Los resultados de la prueba permitieron observar que el crudo presentó un BSW del 28% del cual el 3.2% de este corresponde a sedimentos. Este hecho permite inferir que el crudo posee una alta cantidad de sólidos finos dispersos en el agua emulsionada. De hecho, la presencia de estos sedimentos corresponde con la principal problemática del crudo del campo Casabe, especialmente, el almacenado en las piscinas, dado que los métodos de rompimiento de emulsión usando rompedores químicos parecen ser poco efectivos, teniendo en cuenta que la presencia de estos sólidos finos que logran estabilizar aún más la emulsión.

4.1.1. Resultados de la Caracterización de los finos

El análisis petrográfico permitió reconocer que los sedimentos corresponden en su mayoría a partículas de tamaño arcilla, lodo y en menor proporción arena muy fina. Las partículas tamaño arena fina corresponden principalmente a circones detríticos los cuales exhiben relieve alto y colores de interferencia que varían de azul, rojo, naranja y amarillo en forma de zonación, estos granos presentan bordes sobreondados y moderada esfericidad, esto se puede observar en los Figura A 1 y Figura A 1Figura A 2. También se pueden observar algunos cuarzos con formas similares a las de circón, Figura A 3, Figura A 4, Figura A 7 y Figura A 8.

Entretanto, los colores oscuros que se observan en nicoles cruzados y paralelos corresponden a minerales deltaicos en forma alargada, ver Figura A 5 y Figura A 6. Los minerales arcillosos no reconocidos se observan con tonalidades café rojiza y no presentan una forma definida.

Los resultados del análisis petrográfico permiten dar cuenta de minerales como el circón y el cuarzo en forma de arenas finas, los cuales, debido a la velocidad de flujo en las líneas de producción actúan como fuertes materiales abrasivos.

Por otra parte, la presencia mayoritaria de arcillas y lodo, corresponde con la alta presencia de sedimentos finos en suspensión, lo que actúa como un medio de estabilización de emulsiones y ocasionando dificultades en la separación convencional (usando rompedores químicos y decantación) del agua del crudo de la muestra.

4.1.2. Resultados de Caracterización del nanocompuesto MgO-NP

En las imágenes tomadas a través de microscopía electrónica se observaron nano-partículas entre 49,88 nm y 66,58 nm. En general, se obtuvo mayor frecuencia de nanopartículas con tamaños cercanos a los 50 nm. Además se observó que la forma de las nanopartículas es redondeada y su configuración es en forma de conglomerados, como se observa en la Figura A 9.

Por otro lado, el análisis cuantitativo obtenido por espectroscopia por dispersión de energía (EDS), indicó en la composición química porcentual predominancia de los elementos Magnesio con un porcentaje en peso del 47,33%; y Oxígeno de un 40,50%, con trazas de Aluminio, como se observa en la Tabla 2. Cabe resaltar que el carbono visualizado, corresponde con el porcentaje en peso propio de la placa de este elemento usado para caracterizar la muestra.

Este análisis cuantitativo calcula las concentraciones de cada elemento aplicando correcciones matriciales a las intensidades percibidas en el histograma, también conocidas como correlaciones ZAF.

Tabla 4. Composición posición química porcentual obtenida por EDS del nanocompuesto MgO

Elemento	Wt%	At%
CK	11,47	17,50
OK	40,50	46,37
MgK	47,33	35,66
AlK	0,69	0,47
Corrección	Matriz	ZAF

Adicionalmente por medio del análisis cuantitativo de la técnica de Dispersión de Energía de Espectroscopia de Rayos X (EDS) se obtuvo el espectro o histograma de rayos X, como se observa en la Figura 4. En este la intensidad o conteo de los rayos de electrones incidentes es mayor en los átomos de Magnesio y Oxígeno, lo que corrobora alta pureza del nanocompuesto, 99% de MgO-NP, que fue requerido para el desarrollo de las pruebas experimentales en el desarrollo de esta investigación.

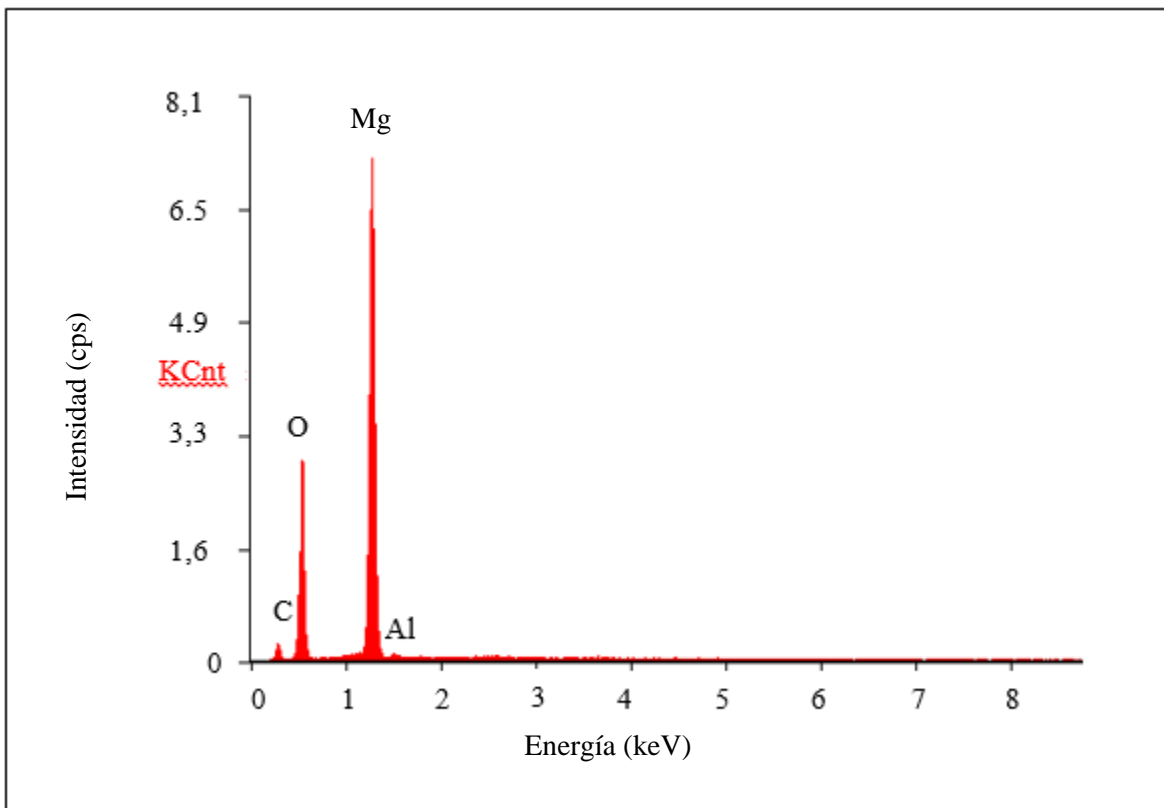


Figura 4. Espectro de Rayos X en función de su energía del nanocompuesto MgO – EDS

4.1.3. Determinación de la dosificación de Rompedor Universal

Cabe resaltar que en los datos obtenidos para las botellas con dosificaciones de 0 ppm a 500 ppm, no se registró un aumento observable en la cantidad de agua liberada durante los 240 minutos del experimento control.

Como se observa en la Figura 5 el mejor comportamiento del rompedor se presentó con las dosificaciones más altas. Entre las concentraciones de 1000ppm y 1400ppm el porcentaje de agua liberada fue la misma cantidad, por lo que se seleccionó como la mejor dosificación, la concentración más factible, es decir, 1000 ppm

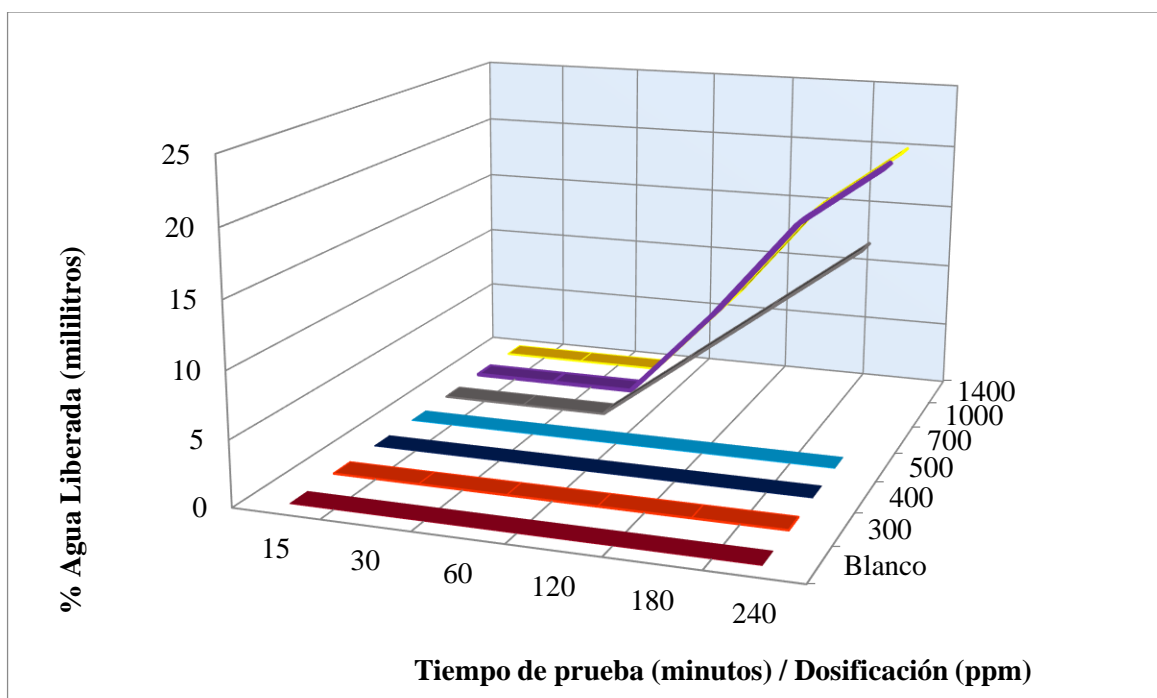


Figura 5. Prueba de botellas con rompedor universal a diferentes concentraciones

Seguidamente se presentan los resultados de la prueba *Thief* en la Figura 6, donde obtuvo el menor BSW: 0.3% y BS: 0.3% con una concentración de 1000 ppm de rompedor universal, ratificando que esta dosificación permite obtener la menor cantidad de agua emulsionada luego de la separación con prueba de Botella en la muestra P1.

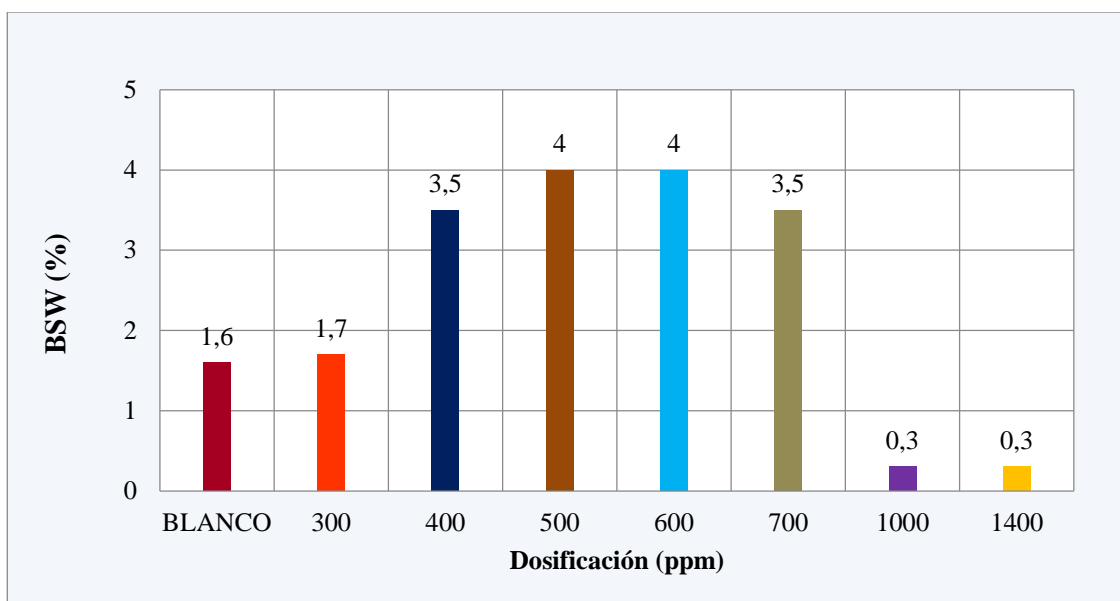


Figura 6. Resultados de la prueba *Thief* en la muestra P1

4.2. Prueba de experimentación con nanofluido NF y Rompedor Universal

A continuación se muestra la Tabla 5 los resultados generales correspondientes tanto a la prueba de Botella del experimento como a la prueba *Thief* del mismo.

Tabla 5. Resumen de resultados experimentales de prueba de Botella y prueba *Thief*

Ejecución	Concentración Disolución (ppm)	Concentración Dilución (ppm)	% Agua Libre Prueba de Botella (ml)	% Agua Liberada <i>Thief</i> (ml)
1	0	0	18	0,20
2	100	25	15	0,20
3	100	50	10	0,40
4	100	75	15	0,60
5	100	100	10	0,85
6	1000	25	24,50	0
7	1000	50	27	0
8	1000	75	17,50	0,20
9	1000	100	15	0
10	10000	25	19,75	0,20
11	10000	50	19,50	0,20
12	10000	75	19,25	0,10
13	10000	100	19	0,10

Los resultados de las pruebas de botella para la Disolución de 100 ppm o NF1 se observan en la Figura 7. Los resultados demostraron que, en ningún caso, las diluciones preparadas con NF1 superaban la eficiencia de la prueba Blanco, la cual se constituía de crudo más rompedor universal

solamente. De hecho, las muestras B100C50 y B100C100 estabilizaron aún más la emulsión, impidiendo observar porcentaje de agua libre en las dos botellas.

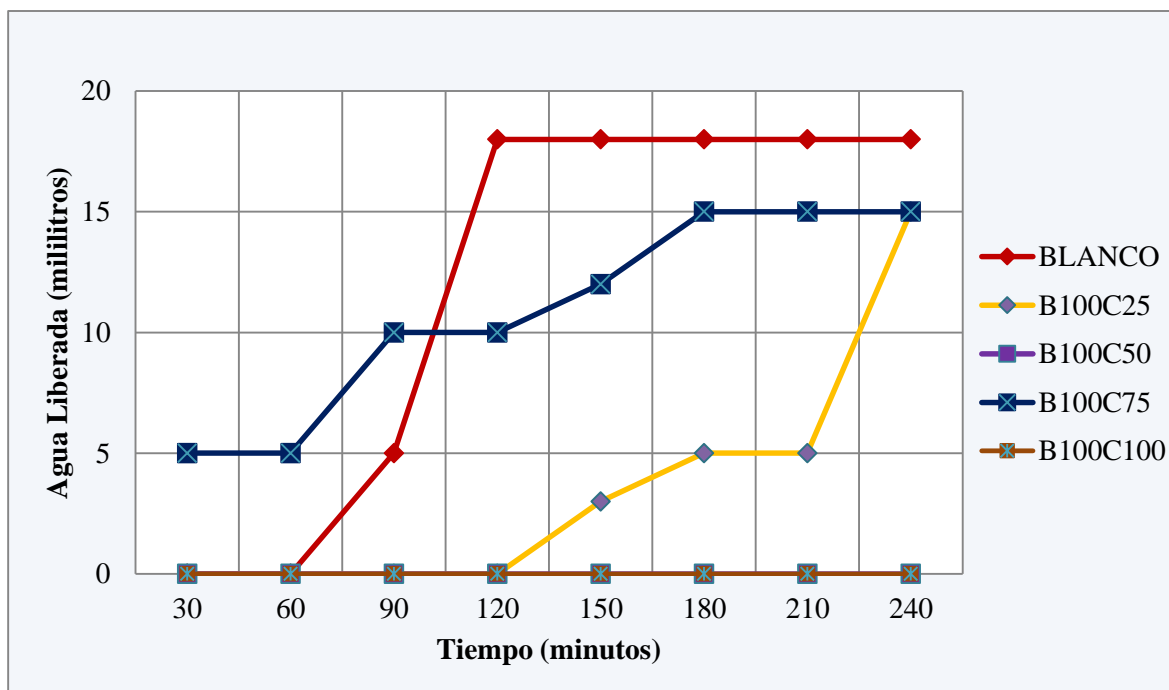


Figura 6. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 100ppm- NF1

En el caso de la Disolución de 1000 ppm o NF2, las muestras B1000C25 Y B1000C50 superaban al volumen de agua liberada por la muestra Blanco B0C0 con 24,5% y 27%, respectivamente, de hecho, B1000C75 alcanzó casi los mismos resultados que B0C0, dejando sólo a B1000C100 (15% de agua liberada) como la única muestra que registró menores porcentajes de agua liberada que Blanco, como se muestra en la Figura 7.

Esto permite inferir que la muestra B1000C25 y B1000C50 permiten desestabilizar aún más la emulsión que al usar sólo rompedor universal. De manera que la cantidad de sólidos presente en el fondo de ambas botellas fue mucho mayor que la botella Blanco, dejando ver una

interfaz regular, paredes sucias y agua limpia, contrario a BOC0 donde la interfaz era indefinida y donde las paredes y el agua liberada estaban sucias.

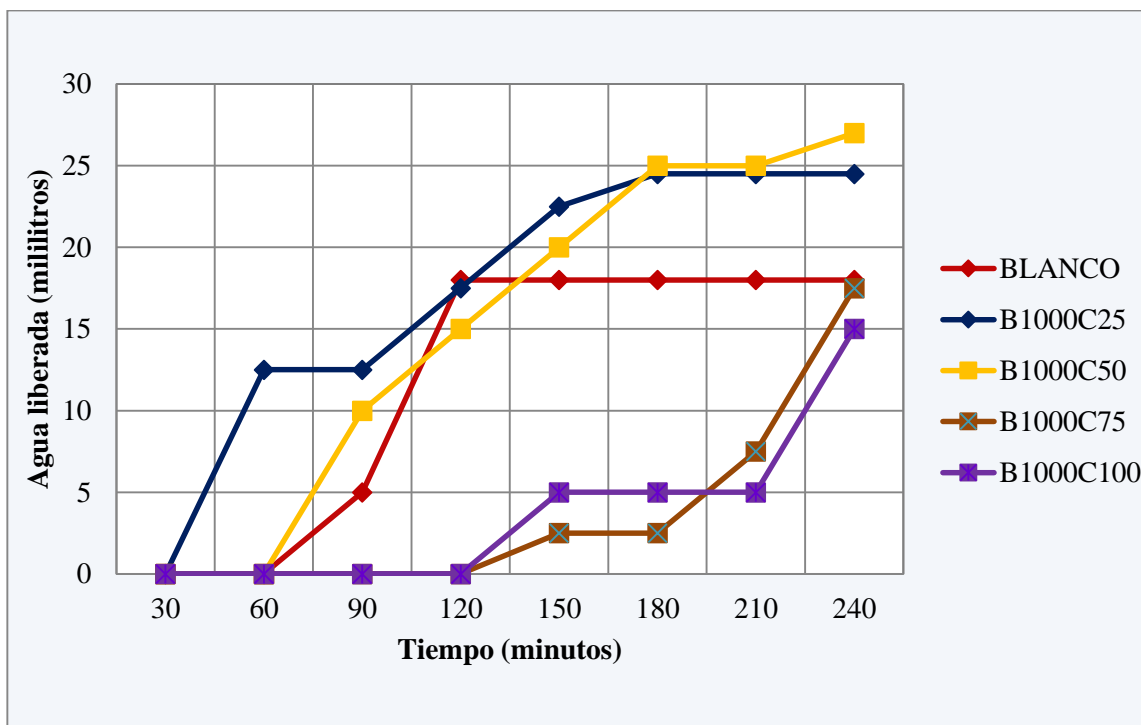


Figura 7. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 1000 ppm – NF2

De esta forma, ilustrando el comportamiento de B1000C50, la cual registró la mayor cantidad de agua liberada de sólidos finos. Se observa en la Figura 8 que desde la interfaz cae una nube de sedimentos y debajo un volumen de agua menos turbio que en BOC0. Esto demuestra que la concentración de nanofluido agregada es suficiente para permitir la adsorción entre las partículas de nanocompuesto y las distintas partículas finas, desestabilizando la emulsión y permitiendo liberar una mayor cantidad de agua. En contraposición, la prueba Blanco sólo permite observar un volumen pequeño de sólidos en el fondo, liberando rápidamente un porcentaje de agua mucho más sucia.

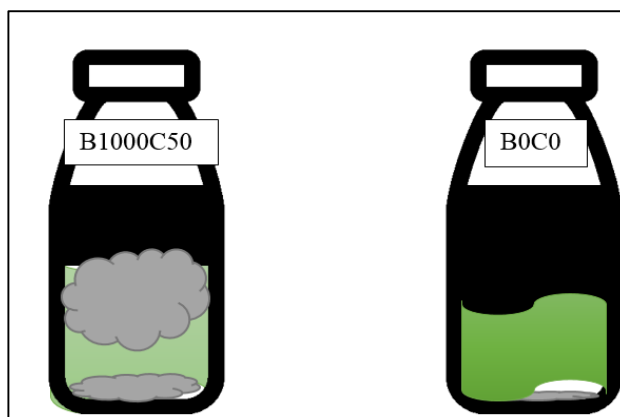


Figura 8. Ilustración de la separación del agua y los sedimentos en muestra Blanco y B1000C50

Finalmente la Disolución de 10000 ppm p NF_3 , arrojó los resultados que se observan en la Figura 10, donde la muestra Blanco obtuvo un porcentaje de agua liberada parecido a cada una de las demás muestras, no obstante, a pesar que B0C0 liberó el agua con mucha mayor rapidez que las demás botellas, a los 240 minutos.

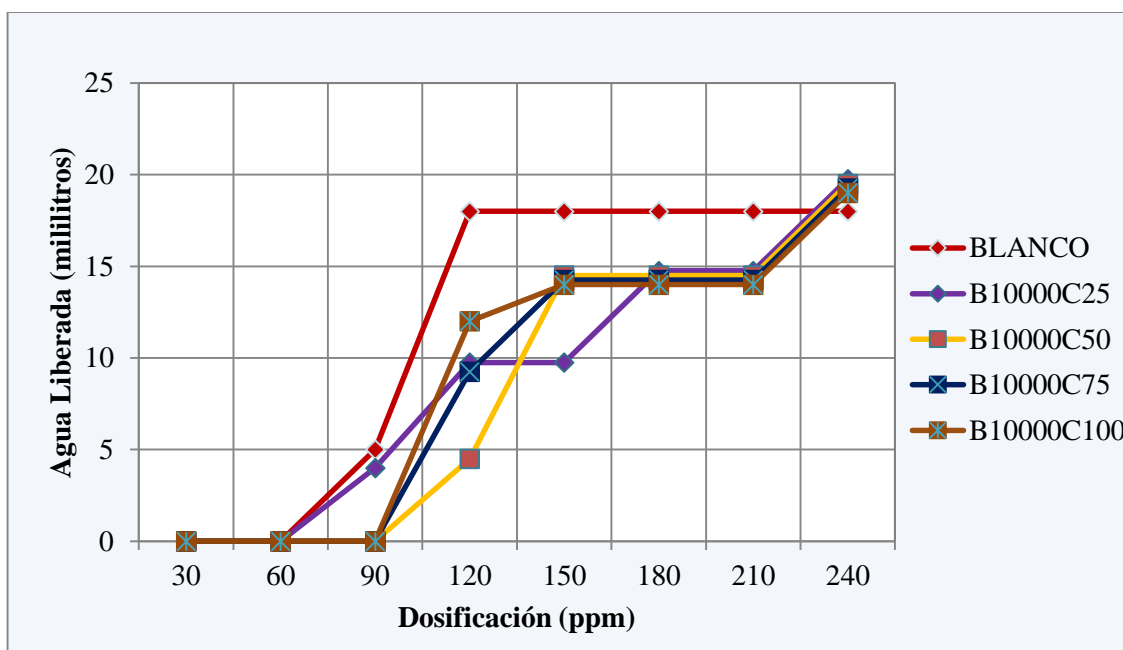


Figura 9. Resultados de prueba de Botella para la Disolución de 10000 ppm – NF3

Observando más al detalle los datos mostrados en la Tabla 5, se demuestra que la cantidad de agua final en todas las muestras fue superior a la prueba Blanco, pero no sólo eso, la cantidad de sólidos en el fondo del recipiente en las muestras B10000C25, B10000C50 y B10000C75 era suficiente para formar una nube espesa que muchas veces dificultaba la observación del volumen de agua en las botellas, hecho que no era visible en la prueba Blanco.

En este sentido, la mayor cantidad de sólidos en el fondo no sólo dificultaba observar el valor del volumen de agua libre en las botellas, sino que supone una mejor separación de sedimentos en el experimento. En efecto, a pesar que el rompedor es capaz de soltar gran parte del agua emulsionada de forma rápida, no permite que los sólidos presentes en el crudo se separen de igual manera, dejando volúmenes de agua emulsionada, estabilizada por la alta presencia de material fino.

A continuación en la Tabla 6 se muestra el resumen estadístico de los resultados de la prueba de Botella realizada, en este caso, se expone la media global (la media sobre todos los 13 valores de volumen de agua libre en la prueba de Botella), la media para cada uno de los niveles de los factores, y las desviaciones estándar. De esta forma, se observa que la dispersión entre la media de cada resultado en los niveles experimentales y los resultados obtenidos de las 13 ejecuciones, siendo las cantidades de agua libre usando la disolución de 1000 ppm, los valores que poseen la mayor dispersión con respecto a la media. Entretanto, la menor dispersión con respecto a la media se obtuvo para las cantidades de agua libre en prueba de botella de las concentraciones de 10000 ppm. En general, este comportamiento denota dos aspectos, en primer lugar, los resultados experimentales de la prueba de botellas usando diferentes concentraciones en las disoluciones de nanofluido son susceptibles a cambios abruptos entre los niveles experimentales evaluados, hecho mucho más notable en las cantidades de agua libre para la disolución de 1000 ppm, por otra parte, dado que la concentración de disolución de 10000 ppm no muestra mucha dispersión, significa que los cambios entre las diferentes diluciones de este nivel experimental no determinan cambios significativos, reflejándose cantidades de agua libre muy cercanos a 19, 375 ml, valor que es muy cercano al resultado obtenido en la concentración de disolución de 0 ppm.

Tabla 6. Resumen estadístico de resultados de prueba de Botella experimental

Concentración Disolución (ppm)	Recuento	Media (ml)	Desviación Estándar
0	1	18,000	---
100	4	12,500	2,887
1000	4	21,000	5,672
10000	4	19,375	0,323
Total	13	17,6538	4,87183

Por otra parte, el análisis de varianza mostrado en la Tabla 7, el cual para el modelo jerárquico, divide la varianza del volumen de agua libre en prueba de Botella en 2 componentes, uno para cada factor experimental. En este caso, cada factor, después del primero, está anidado en el de arriba. El objetivo de esta tabla ANOVA es comparar la variabilidad con la que contribuye cada uno de los factores, llamados los componentes de varianza. En este caso, el factor que más contribuye a la varianza es Concentración Dilución, dado que su contribución representa el 50,51% de la variación total en volumen de agua libre en Prueba de Botella. En efecto, la tabla ANOVA demuestra que los cambios en la concentración de la disolución no representan variaciones tan significativas en las cantidades de agua libre como sí se conseguiría variando la concentración de las diluciones empleadas en el experimento. No obstante, a diferencia de los valores para el BSW de la prueba *Thief*, el porcentaje de variación de los componentes no son tan dispares en los valores de los volúmenes de agua libre en prueba de Botella, hecho que indica que en esta variable experimental, los cambios en ambos factores (tanto disolución como dilución) pueden llegar a ser muy significativos.

Tabla 7. Análisis ANOVA para Prueba de Botella experimental

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Componentes de Varianza	% Variación
Concentración Disolución	163,005	54,3349	13,2601	49,49
Concentración Dilución	121,813	13,5347	13,5347	50,51
Total	284,817	---	---	---

En cuanto a los resultados de la *Thief* que se le realizó al experimento se obtuvo que al preparar distintas diluciones con el NF1 las emulsiones agua-crudo no se desestabilizaron. De hecho, al comparar los resultados con B0C0, en B100C100 quedó una gran cantidad de agua emulsionada tal y como se muestra en la Figura 10, permitiendo inferir que parte del agua propia del nanofluido pudo haber quedado emulsionada con el crudo.

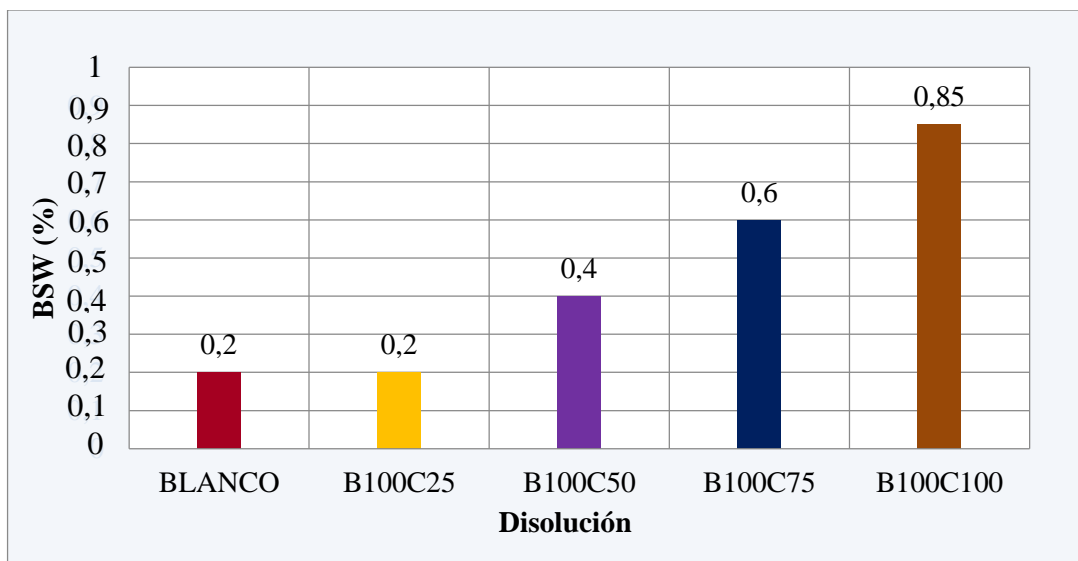


Figura 10. Resultados pruebas *Thief* de la Disolución de 100 ppm – NF1

En contraste con lo anterior, como se observa en la Figura11, la comparación de los resultados de la Disolución de 1000 ppm o NF1, demostró que mientras la muestra B0C0 obtuvo un BSW de 0,2% con porcentaje de sólidos del 0,1%, ninguna de las demás muestras, exceptuando la muestra B1000C75, obtuvo porcentajes de BSW. En efecto, la muestra B1000C75 obtuvo un BSW de 0,1% con un porcentaje de sólidos de igual valor.

Hecho que demostró que los valores de agua libre registrados en la prueba de Botella final (usando nanofluido más rompedor), sirvieron para dejar muy poca cantidad de agua emulsionada en el crudo.

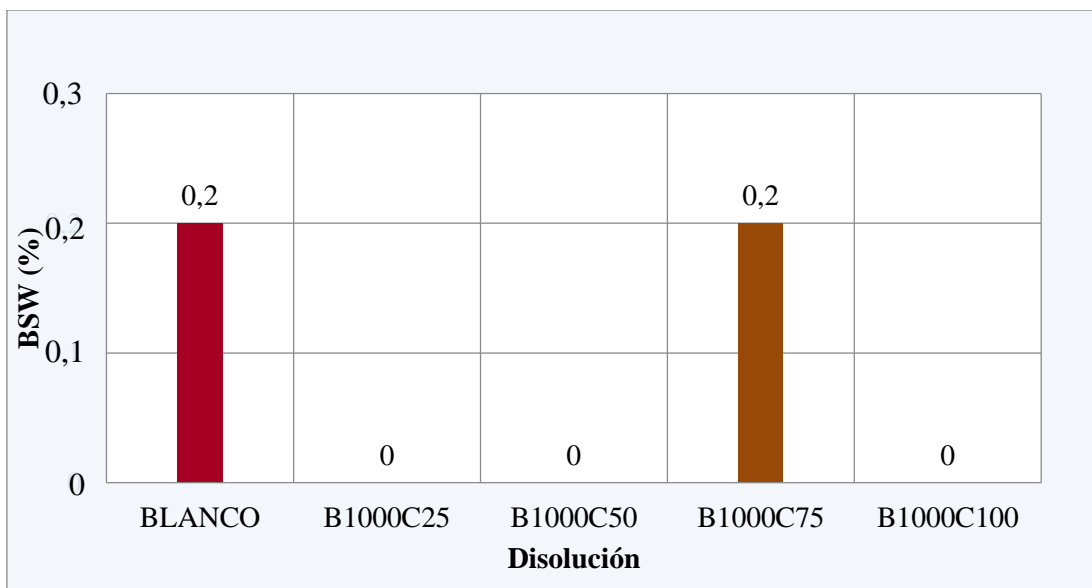


Figura 11. Resultados pruebas Thief para la Disolución de 1000 ppm – NF2

Finalmente los resultados de la última prueba Thief demostraron que usando la Disolución de 10000 ppm o NF3 se obtienen BSW iguales a las muestras B10000C25 y B10000C50, no obstante en las muestras B10000C75 y B10000C100 se obtienen porcentajes de agua libre de 0,1%, un 50% menor a la prueba Blanco como se muestra en la Figura 12, esto permite afirmar que los valores de agua libre registrados durante la prueba de Botella, corresponden con estos resultados, en la medida en que a mayor agua liberada durante esta última, se obtienen menores porcentajes de agua que aún quedaba emulsionada. Adicionalmente, los bajos porcentajes de sedimentos permiten confirmar que hubo una mayor separación de sólidos en las muestras B10000C75 y B10000C100, hecho que evidentemente, permite que las emulsiones sean mucho más inestables.

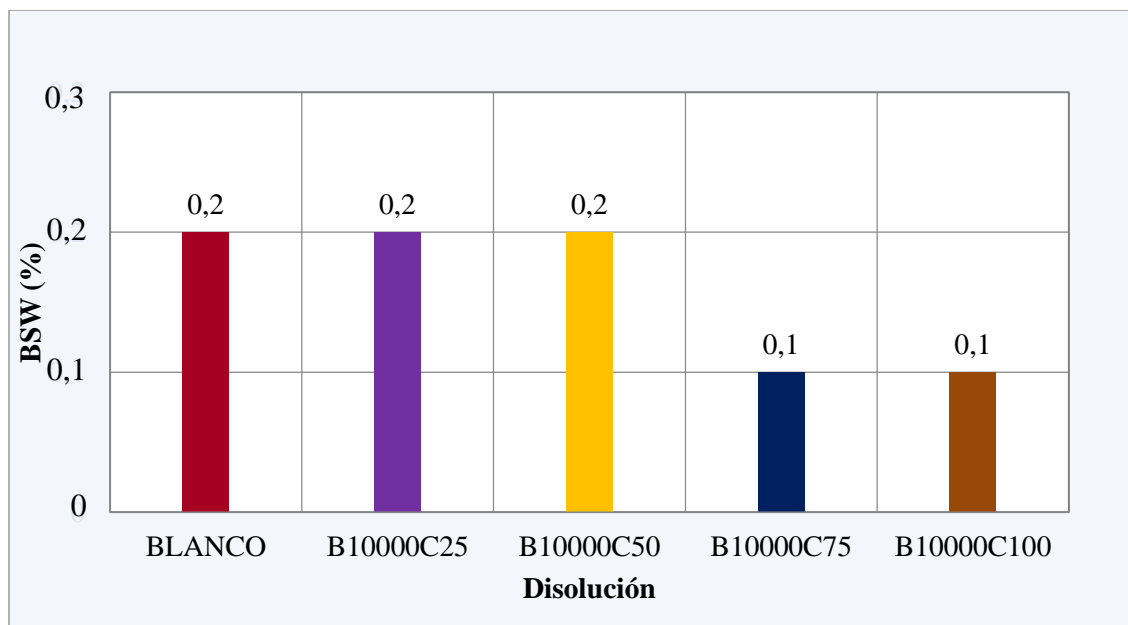


Figura 12. Resultados pruebas *Thief* para la Disolución de 10000 ppm- NF3

En la Tabla 8 se muestra la media global (la media sobre todos los 13 valores de BSW en la prueba *Thief*), la media para cada uno de los niveles de los factores, y las desviaciones estándar. De esta forma, se observa que la dispersión entre la media de cada resultado en los niveles experimentales y los resultados obtenidos de las 13 ejecuciones no es significativo, dado que ninguno supera la unidad. Esto significa que la variable BSW *Thief* comprende valores cercanos, siendo la concentración 1000 ppm, el nivel experimental que posee la menor dispersión entre sus resultados y 100 ppm el nivel experimental con la mayor dispersión entre sus datos.

Tabla 8. Resumen estadístico de resultados de prueba *Thief* experimental

Concentración Disolución (ppm)	Recuento	Media %	Desviación Estándar
0	1	0,200	-----
100	4	0,512	0,278
1000	4	0,025	0,050
10000	4	0,150	0,057
Total	13	0,227	0,252

Adicionalmente la Tabla 9 expone el análisis de varianza, la cual para el modelo jerárquico, divide la varianza de *BSW Thief* en 2 componentes, uno para cada factor experimental. Cada factor, después del primero, está anidado en el de arriba. El objetivo de esta tabla ANOVA es comparar la variabilidad con la que contribuye cada uno de los factores, llamados los componentes de varianza. En este caso, el factor que más contribuye a la varianza es Concentración Disolución, dado que su contribución representa el 62,734% de la variación total en *BSW Thief*. En efecto, la tabla ANOVA demuestra que los cambios en la concentración de la dilución no representan variaciones tan significativas en el *BSW Thief* como sí se conseguiría variando la concentración de las disoluciones empleadas en la práctica.

Tabla 9. Análisis ANOVA para *BSW Thief*

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Componentes de Varianza	% Variación
Concentración Disolución	0,514	0,171	0,047	62,734
Concentración Dilución	0,249	0,028	0,028	37,270
Total	0,763	---	---	---

4.2.1. Resultados del análisis multivariable

El análisis multivariable se realiza con el fin de construir un modelo para predecir una variable dependiente especificando los valores de una o más variables independientes. En este sentido, al analizar los resultados experimentales, se tiene como principal variable dependiente a *BSW Thief*, puesto que ésta depende de la concentración de la disolución y la concentración de la dilución que deben poseer valores que permitan acercarse tanto como se pueda a un límite pre-establecido que es 0,5% en contenido BSW. El modelo que se ajusta a ello se describe en la Ecuación (9), donde se despeja en la Ecuación (10) la variable Concentración Dilución, la cual, verdaderamente, se desconocería al configurarse cualquier otro uso del nanocompuesto, dicho de

otro modo, se reconoce que El BSW *Thief* debe tener valores cercanos a 0,5%, por otra parte, la concentración de la Disolución depende de la disponibilidad del Nanocompuesto, hecho que deja a la concentración de dilución a preparar como la incógnita de una posible aplicación.

$$BSW_{Thief} = 0,0760664 - 0,000291163 (\text{Concentración Disolución}) \quad (9)$$

$$+ 0,00564835 (\text{Concentración Dilución})$$

Concentración de Dilución

$$= \frac{BSW_{Thief} - 0,0760664 + 0,000291163(\text{Concentración Disolución})}{0,00564835} \quad (10)$$

Con el fin de reconocer qué tanta relación existe entre las variables del modelo, en la Tabla 10 se muestra que el valor P del modelo es menor que 0,05, por lo tanto, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0% y un nivel de significancia de 0,05%.

Por otro lado, para determinar si el modelo puede simplificarse, nótese que el valor P más alto de las variables independientes es 0,0451, que corresponde a Concentración Disolución y puesto que el valor P es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0%, consecuentemente, no se debe eliminar ninguna variable del modelo.

Tabla 10. ANOVA de Análisis multivariable

Fuente	Valor P
Modelo	0,0246
Concentración Disolución	0,0451
Concentración Dilución	0,0155

De igual manera, la Tabla 11 expone que el valor estadístico R Cuadrada indica que el modelo así ajustado explica 60,4105% de la variabilidad en *BSW Thief*. Adicionalmente, el error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,183993, por lo tanto, este valor puede usarse para construir límites para nuevas observaciones. Por otra parte, el error absoluto medio (MAE) de 0,125483, el cual es el valor del error promedio de los datos observados y predichos en la figura 3.

Tabla 11. Resumen estadístico del análisis multivariado

Factor Estadístico	Resultado
R-cuadrada	60,410 %
Error estándar del estimado	18,399%
Error absoluto medio	12,548%

En este caso, la Figura 13 muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre *BSW Thief* y 2 variables independientes, las cuales son la concentración de disolución y la concentración de la dilución de un nanofluido de MgO- NP. En este sentido, se expone una comparación entre valores observados y valores predichos por el modelo experimental. Cabe resaltar que los puntos rojos corresponden con los valores estudentizados o excluidos, los cuales, a pesar que son tenidos en cuenta para la modelación matemática, no aportan valores cercanos al comportamiento de las demás ejecuciones modeladas.

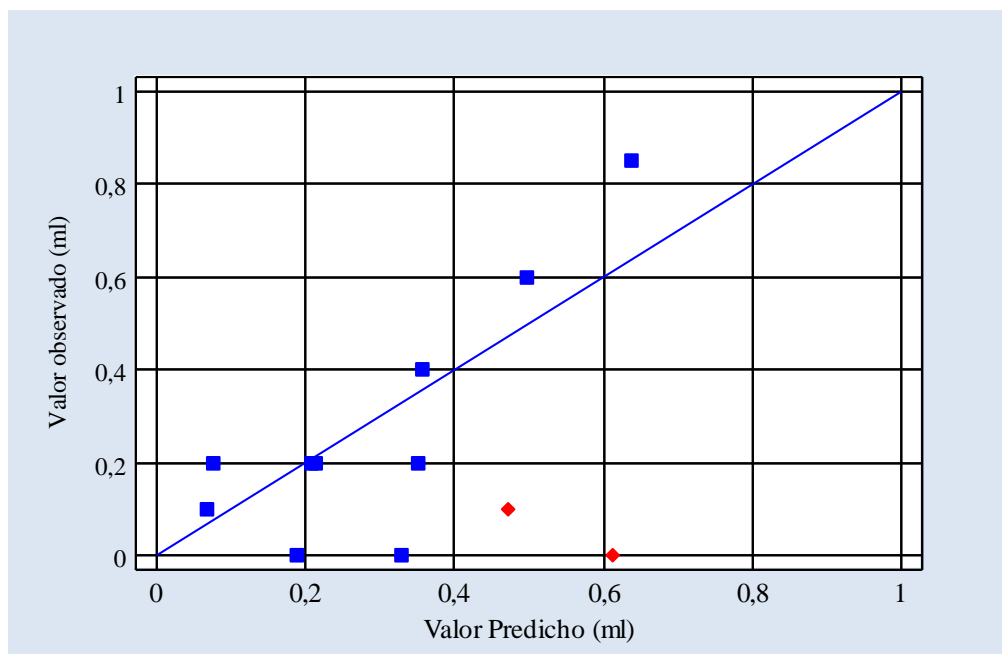


Figura 13. Comparación entre valores observados y valores predichos por el modelo experimental

Con el propósito de comprender la importancia de la modelación matemática del experimento, es importante exponer el siguiente modelo 3D, mostrado en la figura 4, en este caso, ante la posible disponibilidad de las concentraciones de disolución de nanofluido descritas en la columna uno de la Tabla 10 en una determinada circunstancia, se espera que para obtener BSW *Thief* cercanos a 0,5% las concentraciones de dilución sean preparadas con los valores obtenidos en la columna 3.

Tabla 10. Ejemplo de reporte de predicción del modelo

Concentración Disolución (ppm)	BSW <i>Thief</i> %	Concentración Dilución (ppm)
600	0,5	78
1000	0,5	80
10000	0,5	126
100	0,5	76
5000	0,5	100

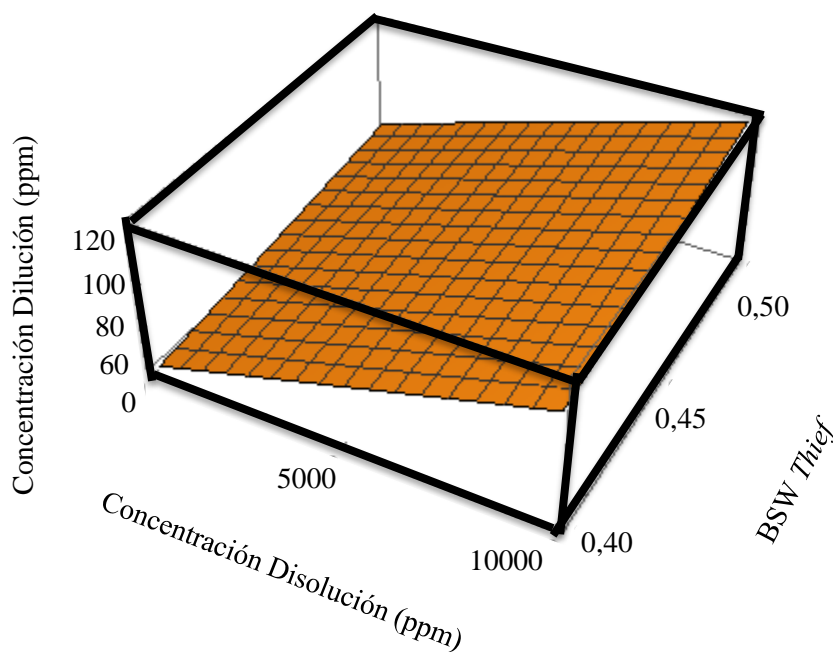


Figura 14. Graficación 3D del modelo ajustado

4.2.2. Validación de los resultados experimentales

Los resultados obtenidos de la valoración Karl Fischer obtenidos en el campo Casabe de Ecopetrol se muestran a continuación en la Tabla 11. A través de esta validación, se observó de manera pormenorizada las lecturas previamente hechas en el *Thief* donde a simple vista, las muestras seleccionadas parecían tener el mismo contenido de agua emulsionada. Se encontró, entonces, que la prueba blanco supero el 2% excediendo la tolerancia del equipo, y dentro de las botellas seleccionadas tratadas con nanofluido, se demostró tener menor contenido de agua emulsionada en la B1000C50 alcanzando un *BSW Thief* de 0,040%, siendo muy inferior al límite de comercialización del crudo colombiano el cual es 0,5%, demostrando de esta forma, que la

aplicación del nanofluido incidió significativamente en la separación de sólidos finos y posterior, desestabilización de la emulsión.

Tabla 11. Resultados prueba Karl Fischer – Campo Casabe

Nombre de la muestra	%AGUA	Observación
BOC0	>2,0	Los resultados exceden los límites de tolerancia del equipo de Karl Fischer
B1000C25	0,504	
B1000C50	0,040	
B1000C75	0,051	

Adicionalmente para una validación de los datos experimentales se realizaron análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En esta parte, se observaron los finos antes y después de ser tratados con el nanofluido, como se muestra en la Figura A 10 y Figura A 11, ambas a una escala de magnificación de 4000 aumentos. Las imágenes fueron obtenidas a través de electrones secundarios retrodispersados (BSED), lo cual explica su escala a grises. Se demostró que los finos iniciales están más disgregados o dispersos, a diferencia de los finos tratados con nanofluido que presentan flóculos o conglomerados, confirmando así que el Nano MgO actuó como agente de superficie activa que permitió la aglomeración de los finos en el crudo tratado.

De igual manera se realizó análisis cuantitativo de las muestras de finos por medio de la técnica de Dispersión de Energía de Espectroscopia de Rayos X (EDS), gracias al cual se identificaron los elementos presentes en cada una de las muestras. En el caso de la muestra de finos antes de ser tratada se obtuvieron en mayor medida los elementos Oxígeno, Hierro y Silicio, y en menor medida, los elementos, Magnesio, Aluminio y Calcio, tal como se muestra en la Figura 15, hecho que destaca la presencia de minerales arcillosos y silicatados.

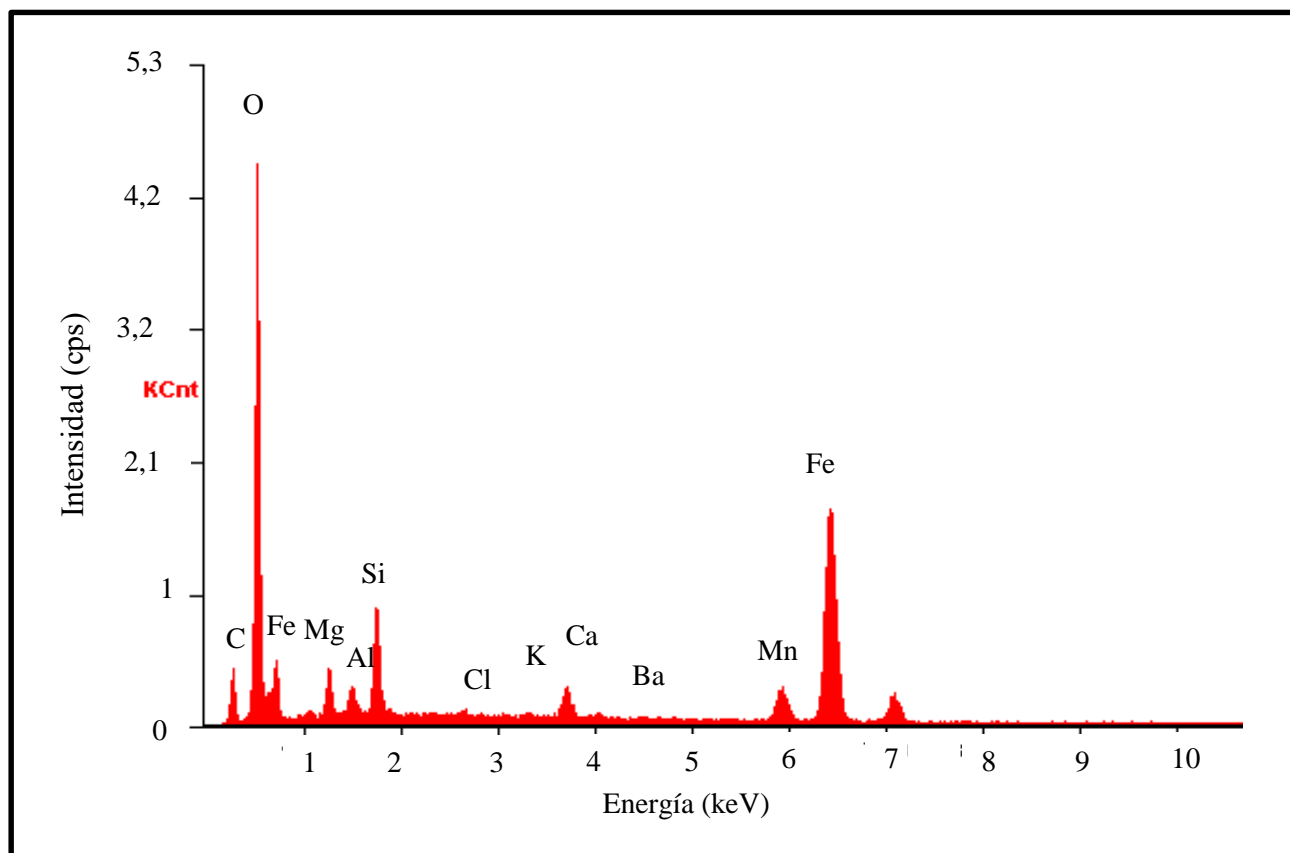


Figura 15. Espectro de Rayos X en función de su energía de los finos antes de ser tratados con nanofluido– EDS

También se obtuvo de la muestra un cálculo de porcentaje en peso (total y atómico) de cada uno de los elementos mediante las correlaciones ZAF, como se observa a continuación en la Tabla 12, destacándose el Oxígeno, el Silicio y el Bario, como los elementos mayor porcentaje en peso en la muestra. Entretanto, el Magnesio tan sólo obtuvo un 0,46% *wt* en la muestra observada.

Tabla 12. Análisis cuantitativo de los finos antes de ser tratados con nanofluido

Elemento	Wt%	At%
CK	13,84	29,24
OK	25,14	39,87
NaK	0,62	0,68
MgK	0,46	0,48
AlK	7,08	6,66
SiK	11,90	10,75
SK	3,67	2,91
ClK	0,47	0,33
KK	0,78	0,51
CaK	0,95	0,60
BaL	29,60	5,47
FeK	5,50	2,50
Matriz	Corrección	ZAF

En cuanto a los sólidos finos después de ser tratados con el nanofluido se obtuvo el histograma que se observa en la Figura 16 y el cálculo de las concentraciones de los elementos presentes se muestra en la Tabla 13.

Cabe resaltar que en cuanto a la concentración del magnesio se obtuvo un incremento significativo, donde antes de ser tratado con nanofluido se obtuvo un 0,46% en peso de Mg y después de ser tratado con nanofluido incrementó a 3,55 %wt. Hecho que confirma la presencia y adsorción de MgO-NP en la superficie de los sedimentos evaluados, destacándose así, que esta adsorción se mantiene presente a escala nanométrica, posibilitando el mantenimiento de las

nanopartículas como agentes de superficie activa entre las láminas y grietas de las superficies de los granos de arcilla y lodo.

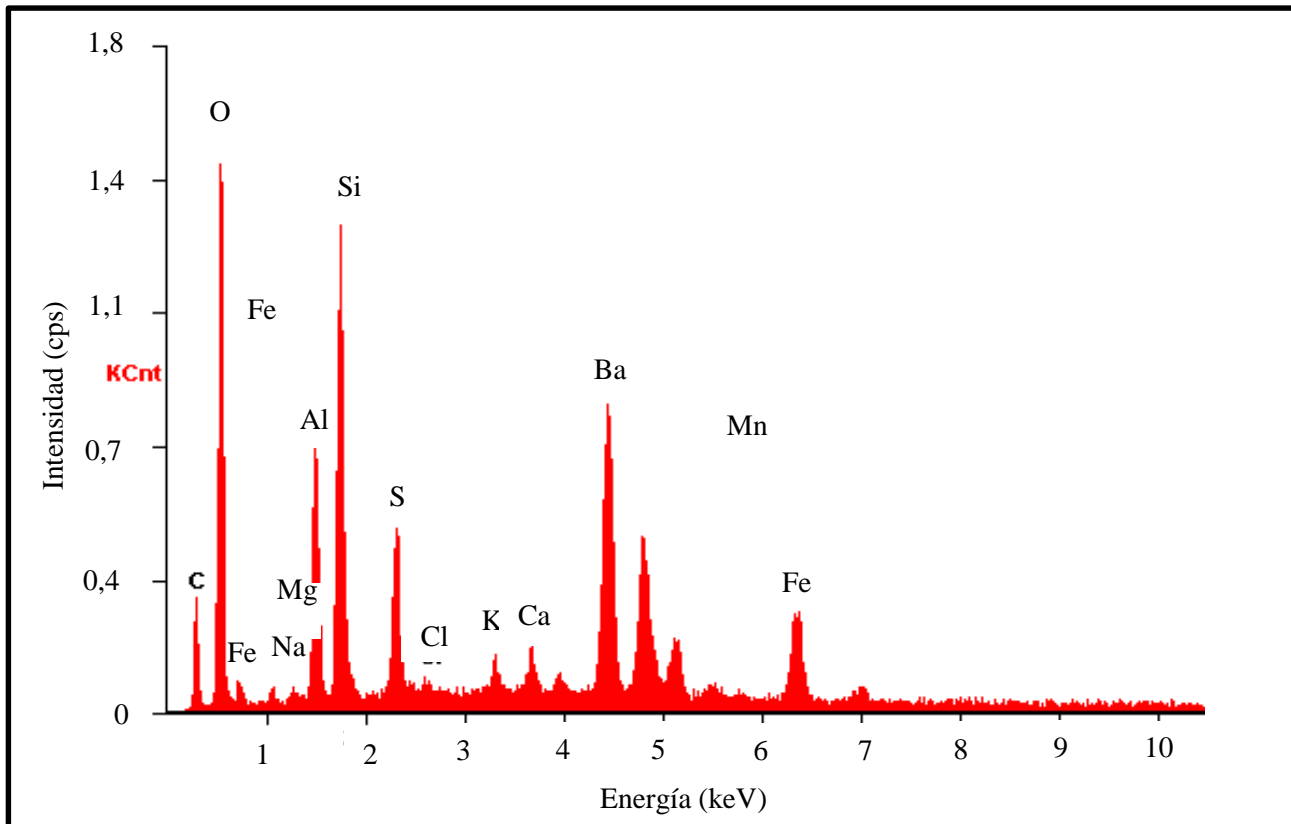


Figura 16. Espectro de Rayos X en función de su energía de los finos después de ser tratados con nanofluido- EDS

Tabla 13 . Análisis cuantitativo de los finos después de ser tratados con nanofluido

Elemento	Wt%	At%
CK	11,46	20,04
OK	44,60	58,56
MgK	3,55	3,06
AlK	2,08	1,62
SiK	5,50	4,12
ClK	0,26	0,15
KK	0,17	0,09
CaK	1,50	0,79
BaL	0,30	0,05
MnK	3,70	1,41
FeK	26,88	10,11
Matriz	Corrección	ZAF

5. CONCLUSIONES

La determinación de las propiedades físicas iniciales de una muestra de crudo del campo Casabe demostró la presencia de un crudo pesado con alto contenido de sal, agua y sedimentos, esta situación permite inferir que la muestra de crudo presenta un contenido significativo de sedimentos muy finos que corresponden mayoritariamente a arcillas y lodo, sedimentos que actúan como un medio de estabilización de emulsiones y que son quienes dificultan la separación convencional (usando rompedores químicos y decantación) del agua y los sedimentos.

La preparación de tres disoluciones diferentes de nanofluido de MgO-NP permite gran variedad de diluciones distintas en el crudo, en este caso, la concentración de cada una de estas disoluciones es un factor experimental que debe tenerse muy en cuenta, puesto que su variación representa grandes cambios en la obtención de volúmenes de agua libre en las pruebas de botella y *Thief*, de este modo, a pesar que se preparen la mismas diluciones para diferentes muestras de crudo, los resultados que estas provean dependen igualmente de la disolución principal de donde fueron extraídas.

De acuerdo a los resultados, la concentración de disolución que logró desestabilizar mucho más la emulsión fue 1000 ppm, en este caso, todas las diluciones preparadas a partir de este valor obtuvieron contenidos de agua libre en Prueba de Botella mayores a la prueba blanco y BSW *Thief* por debajo de 0,2% validados por la valoración Karl Fisher.

La observación de la adsorción de las nanopartículas en los sólidos finos separados a través de microscopía electrónica de barrido-SEM, permitió observar la adsorción y posterior estructuración de conglomerados que pueden desestabilizar la emulsión, ayudando a separar en mayor medida los sedimentos finos de la emulsión, posibilitando la desestabilización de la misma y la consecuente decantación de agua.

El análisis de la prueba de botellas usando sólo rompedor universal demostró resultados poco convenientes, en la medida en que a pesar que se liberó un volumen de agua de 18 ml y la

prueba *Thief* mostró un contenido BSW de 0,2% (aparentemente valido), los resultados de la prueba de valoración Karl Fisher validaron que aún existía más del 2% en contenido de agua emulsionada. Por lo tanto, el uso rompedor universal, en primer lugar, no libera una cantidad significativa de agua emulsionada y, finalmente, estabiliza aún más la emulsión durante su aplicación en los diferentes ciclos de la prueba *Thief*, posibilitando reportes de porcentajes de agua bajos pero inconsistentes.

La configuración de un modelo matemático con base en el análisis multivariable permite encontrar las concentraciones de dilución que posiblemente permitirían obtener BSW *Thief* cercanos al 0,5%. Este hecho es importante, dado que la disolución sólo depende de la disponibilidad del nanocompuesto MgO-NP, mientras que la dilución a preparar persiste como una incógnita en el tratamiento experimental.

La validación a través de EDS muestra que las partículas de MgO-NP se adhieren a las superficies y grietas de los granos laminares de arcillas, actuando como un agente de superficie activa, en este caso, la mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar. Esta carga superficial influye en la distribución de los iones vecinos en el medio polar, de forma que los iones de carga opuesta son atraídos hacia la superficie y los iones de igual carga son repelidos por ella, en este sentido, las nanopartículas de MgO-NP pueden estabilizar eléctricamente el medio, permitiendo, igualmente, la conglomeración de estos sólidos finos, el aumento en la densidad aparente de los sedimentos conglomerados y posibilitando su decantación por efectos gravitacionales.

Sin duda, las nanopartículas de MgO-NP funcionan como coadyuvadores en el proceso de separación usando rompedores químicos, mejorando significativamente la desestabilización de la emulsión y permitiendo obtener valores de contenido de agua inferiores a los reglamentados por el Ministerio de Minas y Energía, el cual es de 0,5%. De esta forma, el uso de nanopartículas de MgO-NP, no sólo provee una mejor manera de separar los sólidos más finos que están en el crudo

y que pueden tener un efecto abrasivo en las líneas de producción, sino que a su vez, logra llegar aún más rápido a valores de agua emulsionada valorados comercialmente en el país y en la región.

6. TRABAJOS FUTUROS

- Es importante que se realicen investigaciones futuras abarcando otras gravedades API y contenidos BSW, con el fin de contemplar el comportamiento del Nanocompuesto MgO NP en otros tipos de crudo.
- Se recomienda abarcar estudios con rangos más grandes de disoluciones y diluciones, hecho que permita ajustar modelos matemáticos con R cuadrada mucho más cercanos al 100%.
- Es necesario que se estudie de forma cuantitativa de qué manera varia el potencial Z de los sedimentos finos al ser adsorbidos por agentes de superficie activa como es el MgO-NP en diferentes tipos de crudo.
- Se recomienda la conformación de procesos investigativos que analicen de qué manera el uso de nano compuestos puede escalarse a condiciones de campo, especialmente, teniendo en cuenta aspectos como forma de preparación en grandes volúmenes y factibilidad económica.

7. REFERENCIAS

- Acock, A., Orourke, T., Shirmboh, D., & Alexander, J. (2004). Métodos prácticos de manejo de la producción de arena. *Oilfield Review*, 10-29.
- Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., & West, C. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 38-59.
- Ahualli, S. A. (2008). *PROPIEDADES ELECTROKINÉTICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES CONCENTRADAS*. Granada: Editorial de la Universidad de Granada.
- Assef, Y., Pourafshary, P., & Hejazi, H. (2016). Controlling Interactions of Colloidal Particles and Porous Media During Low Salinity Water flooding and Alkaline Flooding By MgO Nanoparticles. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia held in Muscat*, (pág. 7). Oman.
- Assef, Y., Arab, D., & Pourafshary, P. (2014). Application of nanofluid to control fines migration to improve the performance of low salinity water flooding and alkaline flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124, 331-340.
- Camacho, Á., Duarte, A., Dubay, D., Forero, E., González, E., Jaramillo, F., . . . Urquijo, W. (2016). Definición de nanomateriales para Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 45(1), 15-20.
- Carpenter, C. (2014). Application of a Nanofluid for Asphaltene Inhibition in Colombia. *Journal of Petroleum Technology*, 117-119.
- Cornejo, L. (18 de Agosto de 2015). *Propiedades de las nano partículas*. Obtenido de Nuevas Tecnologías y Materiales: <http://nuevastecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>

- Cruz, S. J. (2013). *Nanotecnología aplicada a la industria petrolera*. Mexico D.F. Obtenido de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7652/TESIS.pdf?sequence=1>
- Drexler, E. (1993). *La nanotecnología. El surgimiento de las máquinas de creación*. Barcelona: Gedisa.
- ESTIIC. (2008). *Aplicaciones Industriales de la Nanotecnología*. Cantabria: Tresalia Comunicación. Obtenido de http://www.idepa.es/sites/web/idepaweb/Repositorios/galeria_descargas_idepa/AplicacionesIndustriales.pdf
- Feynman, R. (1959). There's Plenty of Room at the Bottom. *Electromechanical Systems*, 1(1), 60 (1992)., 1(1), 60-62.
- García, J. (2014). ANÁLISIS FÍSICO MATEMÁTICO DE LA LEY DE STOKES Y SU INCIDENCIA EN EL DESARROLLO DE LAS TEORÍAS FÍSICAS. *Universidad Pedagógica Nacional*, 50-71.
- Hon Chung, L., Meng, Y., & Quoc, N. (2016). Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference held in Abu Dhabi* (pág. 17). Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers.
- Habibi, A., Heidar, M. A., & Al-Hadrami, H. (2014). Effect of Nanofluid Treatment on Water Sensitive Formation to Investigate Water Shock Phenomenon, An Experimental Stud. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35.
- Hernández, S. R., Fernández, C., & Baptista, M. d. (2010). *Metodología de la Investigación*. México D.F.: The McGraw-Hill Companies.

- Mendoza, G., & Rodriguez, J. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos*, 161-186.
- Ministerio de Minas y Energía. (2015). *Proyecto de Resolución de Medición*. Bogotá.
- Molina, M. (2012). *NANOTECNOLOGIA, CIENCIA DE LO DIMINUTO*. Santiago: Editorial Universidad de Chile.
- Mora, C., Franco, C. A., & Cortés, F. (2013). Uso de nanopartículas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. *Informador Técnico*, 27-34. Obtenido de http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/download/42/47
- Moscoso, A. O. (2016). *ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA EL USO DE NANOCOMPUESTOS EN EL PROCESO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS DURANTE EL TRATAMIENTO DE CRUDO EN SUPERFICIE*. Tesis. Bucaramanga.
- Ogolo, N. A., Iloke, E., Godstime, T., & Onyekonwu, M. (2017). Mobilization of Clayey Fines by Different Water Salinity Values in the Presence of Aluminium Oxide Nanoparticles. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition Iheld in Lagos*, (pág. 9). Nigeria.
- Pitarke, J. M. (2007). La era de la nanotecnología. *Revista semestral de los Centros de Investigación Cooperativa de Euskadi*, 41-51. Obtenido de <http://54.154.165.46/wp-content/uploads/2015/02/CN1.pdf>
- Riaza, S., Cortés, B. F., & Otalvaro, J. (2014). *Emulsiones con crudo pesado en presencia de nanopartículas*. Medellín. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/bcdt/n36/n36a07.pdf>
- Shatkin, J. A. (2008). *Nanotechnology, health and environmental risks*. New York: CRC Press.
- Universidad de Florida. (s.f.). *Tensión superficial*. Obtenido de Universidad de Florida. Campus virtual: <http://fsz.ifas.ufl.edu/surfacetensionandcapillarity/html/tension.htm>

Velasquez, I., & Pereira, J. (2014). Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Revista Ingeniería UC*, 21(3), 45-54.

StatPoint. (2006). *Diseño de Experimentos – Diseño de Componentes de la Varianza* .

8. ANEXOS Y APÉNDICE

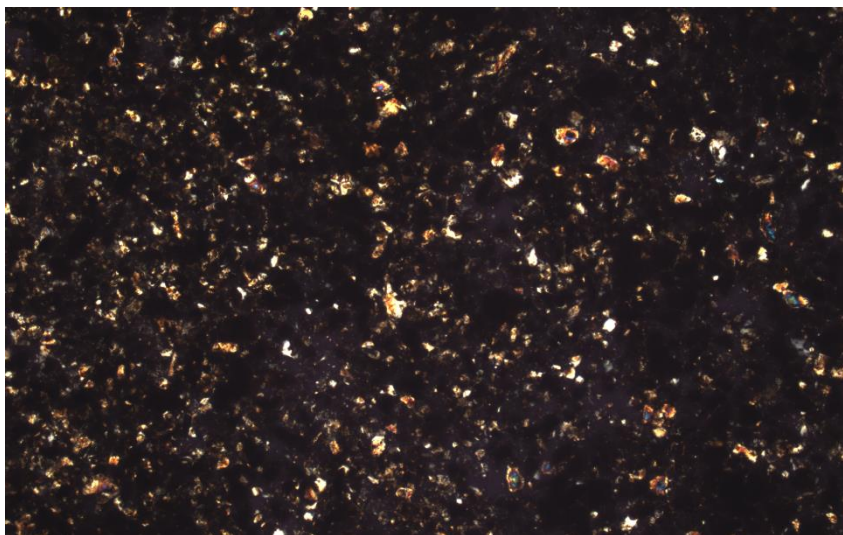


Figura A 1. Fotografía de la muestra de sedimentos finos (Cruzados)

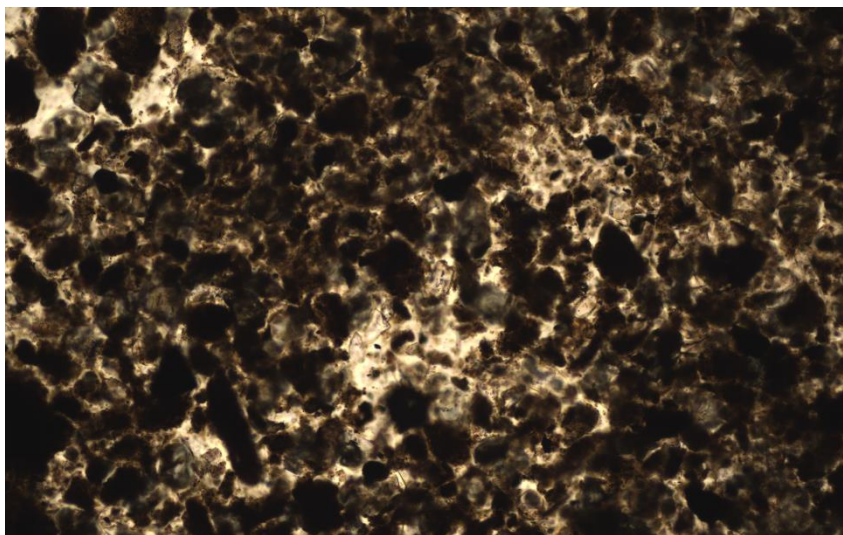


Figura A 2. Fotografía de la muestra de sedimentos finos (Paralelos)

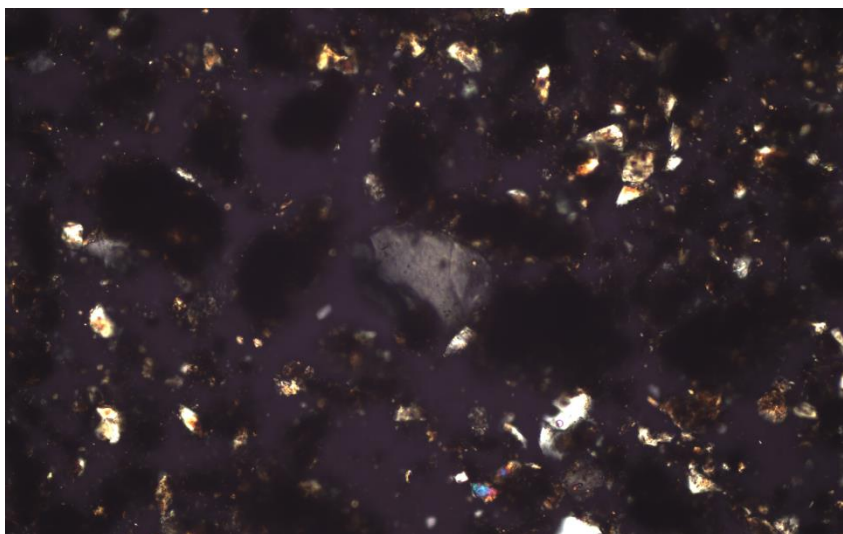


Figura A 3. Fotografía de cuarzos (cruzados)

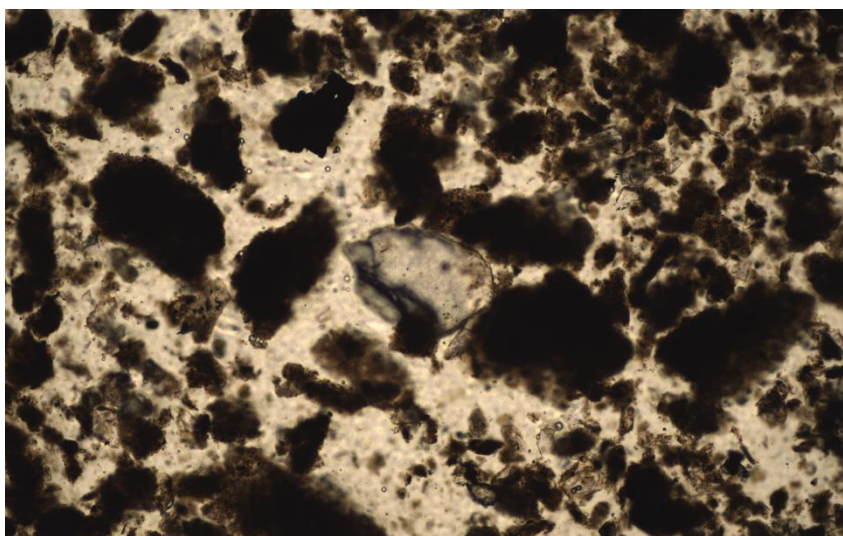


Figura A 4. Fotografía de cuarzos (paralelos)

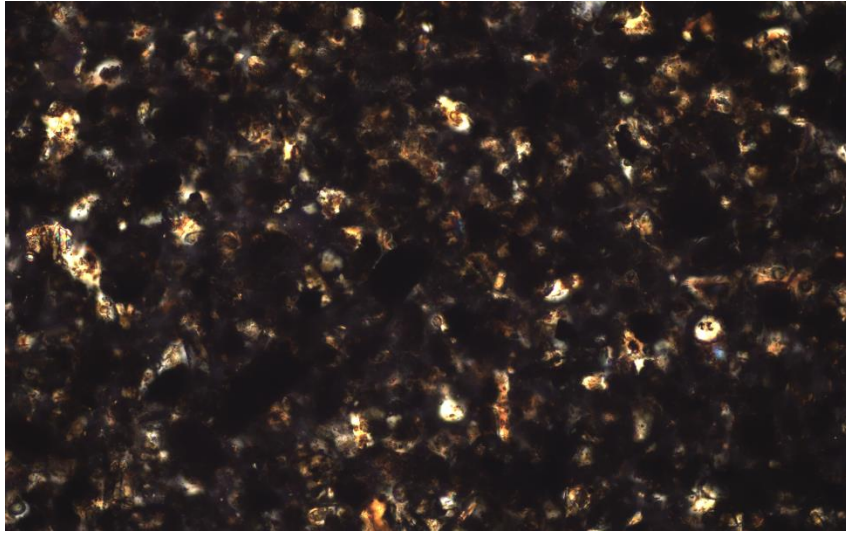


Figura A 5. Minerales de cruzados (cruzados)
¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

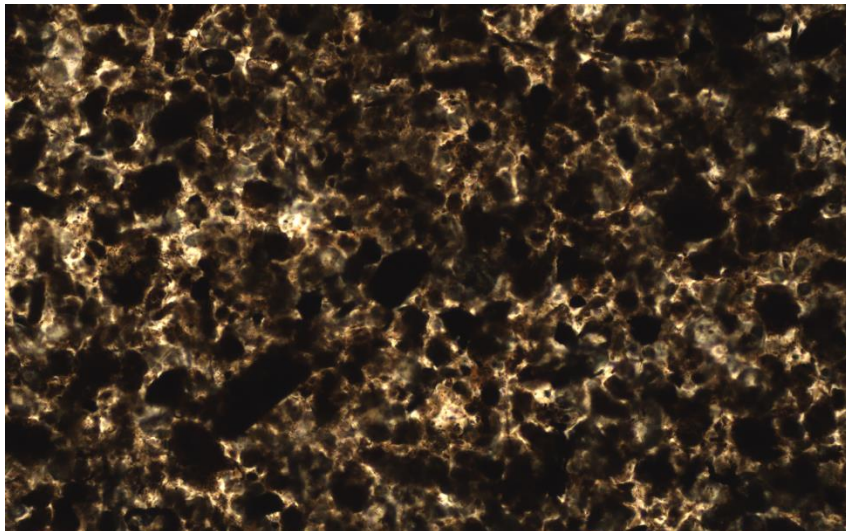


Figura A 6. Minerales de cruzados (paralelos)

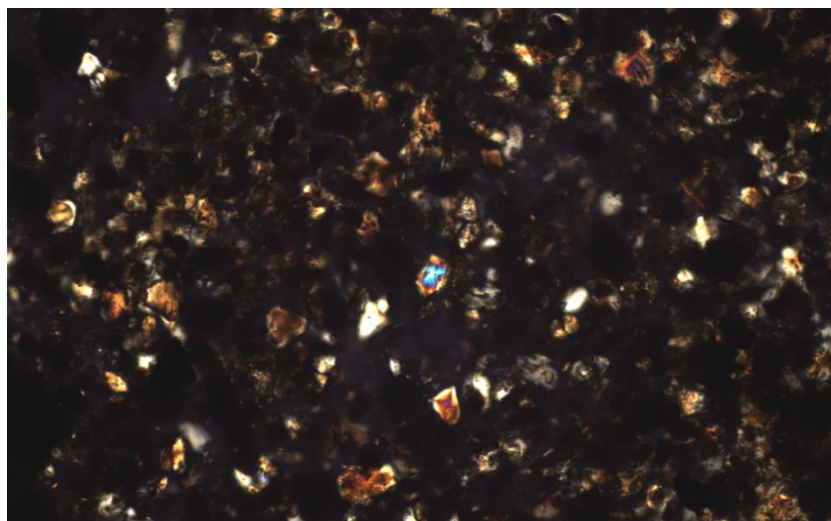


Figura A 7. Fotografía de Circones (cruzados)

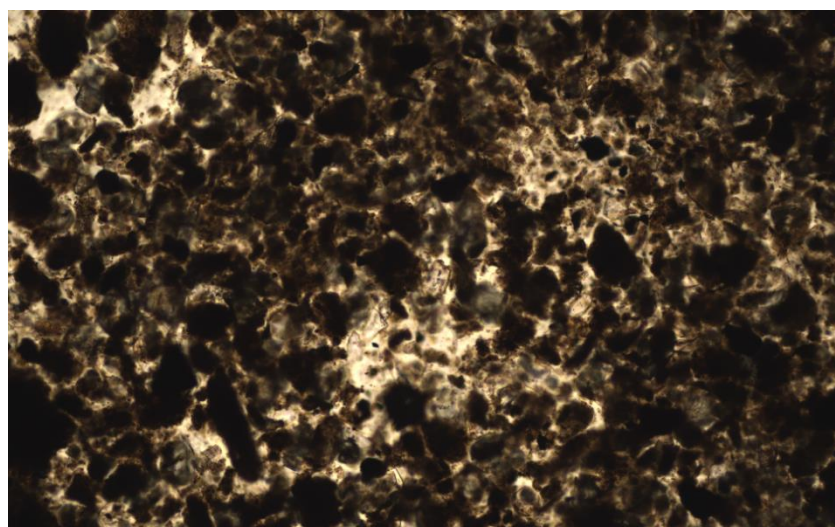


Figura A 8. Fotografía de Circones (paralelos)

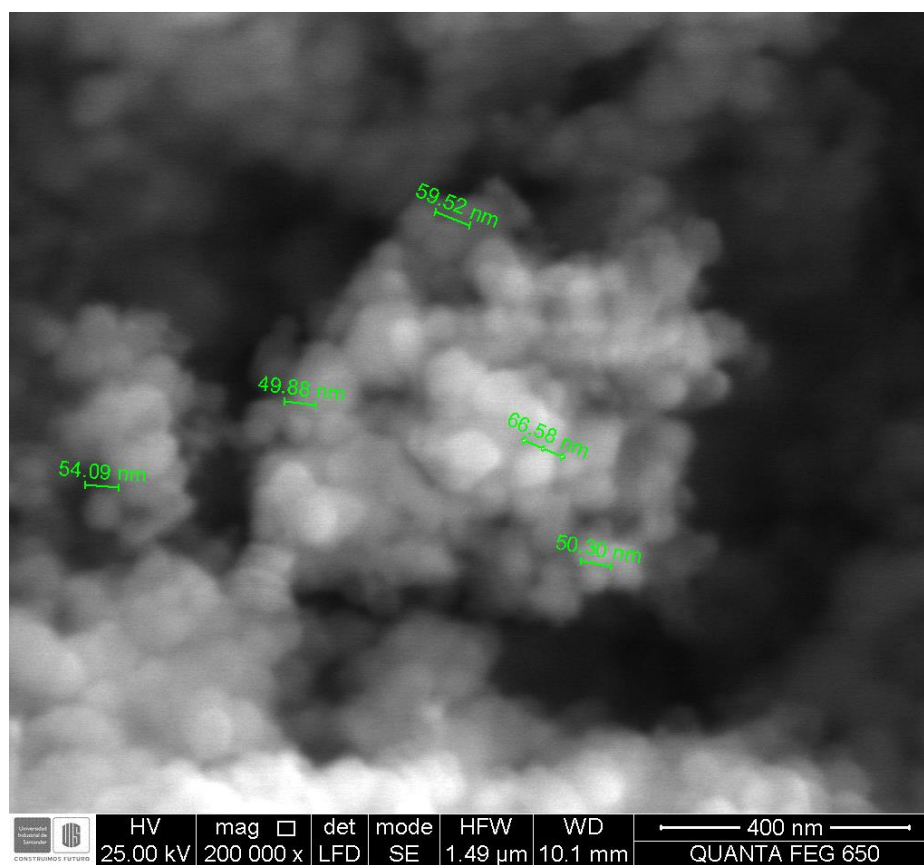


Figura A 9. Análisis de morfología de nanocompuesto MgO por medio de SEM- BSED.

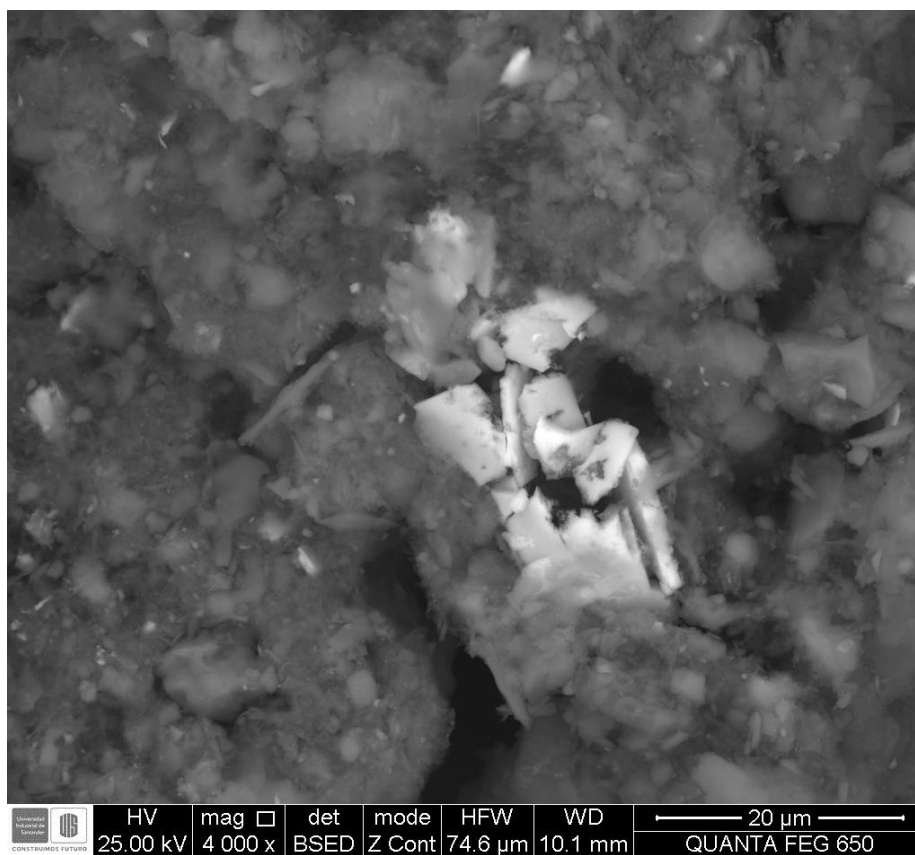


Figura A 10. Análisis de morfología de los finos antes de ser tratados con nanofluido por medio de SEM – BSED.

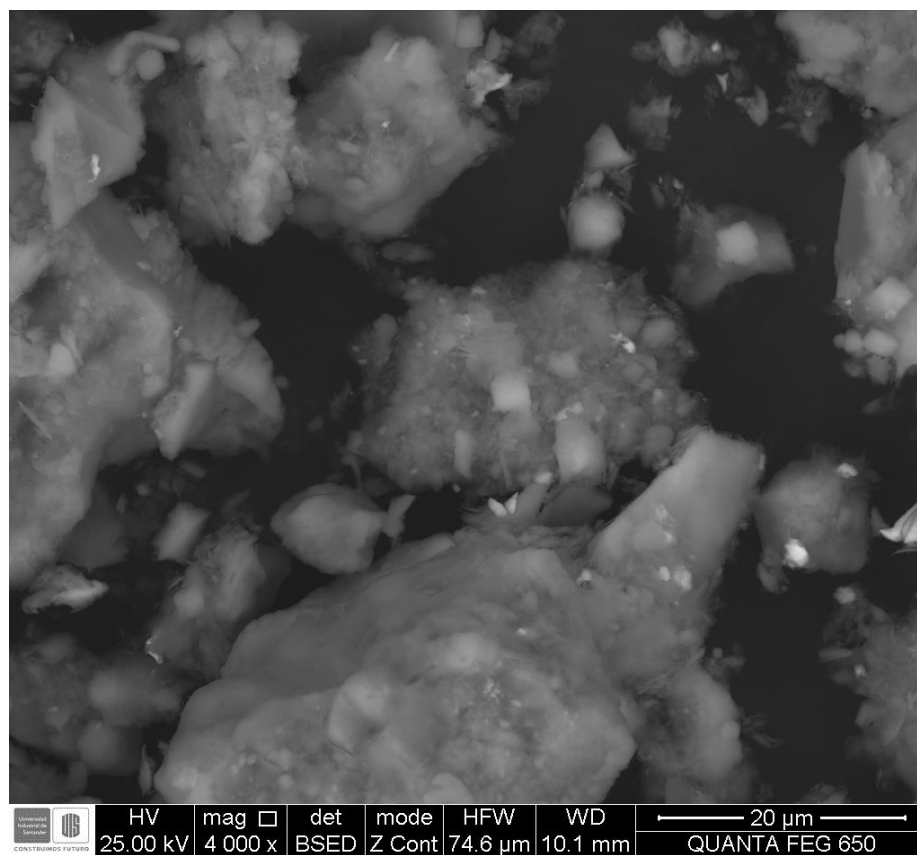


Figura A 11. Análisis de morfología de los finos después de ser tratados con el nanofluido por medio de SEM – BSED.

