

Evaluación de Formulaciones Surfactante/Nanopartículas para el Recobro Mejorado de un Crudo
Pesado Colombiano

Michell Andrey Jiménez Caballero

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Química

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Daniel Ricardo Molina Velasco

Ph.D. en Química

Emiliano Ariza León

Ph.D. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A Dios y a mi familia

MAJC

Agradecimientos

De manera muy especial, agradezco:

A mis padres *Yolanda Caballero* y *Luis Fernando Juménez*, por su apoyo constante ante cualquier adversidad y por su amor incondicional en las buenas y en las malas, lo cual me hizo caer en cuenta del significado de la palabra “*familia*”. Así como, a todos los miembros de mi familia, con los que he aprendido la importancia de la perseverancia y el trabajo duro, y cuyas enseñanzas me han ayudado en muchas áreas de mi vida.

Al *Ph.D. Adan Yovani León Bermúdez*, por ser mi director en el proyecto de investigación, su orientación e ideas, junto con toda su confianza fueron indispensables en el desarrollo del trabajo. Asimismo, su apoyo y sus consejos fueron esenciales para mi crecimiento personal, académico y laboral. De igual manera, le agradezco a su familia por toda su hospitalidad y por cada momento compartido.

A los *Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco* y *Ph.D. Emiliano Ariza León*, por toda su colaboración, apoyo y confianza durante la realización de este proyecto.

Al *Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC)* y a su director, el *Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros*, por permitir la realización de mi proyecto de grado en su laboratorio y por su confianza en el manejo de actividades administrativas. También les agradezco a cada una de las personas que pertenecen a este grupo de investigación por su colaboración y apoyo, haciendo de este proyecto una oportunidad agradable para aprender y crecer.

Al *Grupo de Investigación Recobro Mejorado (GRM)* y a su director, el *M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro*, por darme su aval para poder realizar mi tesis de maestría, así como su

apoyo y enseñanza en todo lo relacionado con el estudio del recobro mejorado, haciéndome enamorar de esta rama de la industria petrolera. Muchas gracias a cada una de las personas que pertenecen a este grupo de investigación por su apoyo y paciencia, haciendo de este proyecto una experiencia muy enriquecedora para mi vida académica y laboral.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por el uso del equipo de infrarrojo (FTIR-ATR) y de resonancia magnética nuclear (RMN).

Al Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, por el uso de los equipos de tensión interfacial y propiedades petrofísicas a lo largo de este proyecto. Asimismo, a cada una de las personas que pertenecen a este laboratorio que, junto a los Ingenieros *Hernando Buendía* y *Nicolás Santos Santos*, me brindaron su apoyo incondicional y experiencia para el desarrollo de estas pruebas experimentales, en especial, a la técnica *Loribeth Atala Buendía*, quien, con su paciencia, respaldo y sus sabios consejos, me ayudaron a culminar este proyecto con éxito.

Al Grupo de Investigación en Físicoquímica Teórica y Experimental (GIFTEX) de la Escuela de Química por el préstamo de los equipos de Ultraturax y Turbiscan. También a sus profesionales *Manuel Fonseca* y *Anyi Parra*, por toda la colaboración brindada ante cualquier eventualidad.

Al Laboratorio de Hongos de la Universidad Industrial de Santander por permitirme la toma de los espectros UV-Vis.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por la colaboración en los análisis morfológicos de las muestras rocosas y de las nanopartículas a través del SEM. De igual manera, le agradezco al Geólogo *Carlos Alberto Villarreal* por toda su colaboración y apoyo en el desarrollo de estos análisis, así como de las tardes de tertulia y café.

A los Ingenieros *Juan Carlos Orozco, María Isabel Sandoval, Juan Diego Ceballos, Alexandra Londoño, Paola Margarita Dávila y Juan Carlos Charry*, por la paciencia que me tuvieron, el constante apoyo y por compartir sus conocimientos y experiencias a lo largo del proyecto de investigación; muchísimas gracias porque cada minuto que compartí con ustedes aportó considerablemente a mi crecimiento personal y profesional.

A los que alguna vez fueron mis estudiantes codirigidos, por ayudarme a crecer como profesional y como una mejor persona. Muchas gracias por todas las aventuras, fallas y por cada “*eureka*” al finalizar sus tesis con éxito. Espero que cada regaño, corrección, consejo y apoyo que les brindé, les sirva algún día para sus vidas personales, académicas y profesionales.

A mis amigos, por el apoyo incondicional que me brindaron en cada momento de alegría, tristeza, dolor y felicidad durante mi formación académica y profesional, en particular a *Erika Yurley Jérez, Jonathan José Ramírez, Diana Lizeth Urbina, Natalia Villabona, Isabel Prada y Laura Alejandra Paiba*, con quienes he conocido que una amistad verdadera no cambia con la distancia o con el pasar los años.

Finalmente, a todas las personas que contribuyeron de una u otra manera en mi formación personal y profesional a lo largo de toda mi vida.

Se les quiere y estima,

MAJC

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	21
1. Fundamentos teóricos y estado del arte	24
1.1. Procesos de recuperación del petróleo	24
1.2. Mecanismos de recuperación en la inyección de surfactantes	26
1.3. Importancia de la inyección de surfactantes con nanopartículas.....	36
2. Objetivos.....	46
2.1. Objetivo General.....	46
2.2. Objetivos Específicos.....	46
3. Materiales y métodos.....	47
3.1. Reactivos	47
3.2. Diagrama experimental	50
3.3. Métodos.....	51
3.3.1. Determinación de la concentración micelar crítica	51
3.3.2. Efecto de la salinidad en los surfactantes.....	51
3.3.3. Preparación de los nanofluidos.....	51
3.3.4. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos.....	52
3.3.5. Pruebas de interacción fluido/fluido.....	53
3.3.5.1. Tensión interfacial.....	53
3.3.5.2. Preparación de las emulsiones.	54
3.3.5.3. Pruebas de estabilidad de emulsiones.....	55
3.3.5.4. Viscosidad de emulsiones crudo/agua.....	55

3.3.5.5. Tamaño de gota.....	56
3.3.6. Pruebas de interacción roca/fluido	56
3.3.6.1. Preparación de las muestras de roca de arenisca.....	56
3.3.6.2. Modificación de la mojabilidad en muestras de roca de arenisca.....	57
3.3.6.3. Pruebas de detergencia.	57
3.3.6.4. Pruebas de ángulo de contacto.....	58
3.3.7. Caracterización de los reactivos líquidos.....	59
3.3.7.1. Determinación de la densidad.....	59
3.3.7.2. Medición del índice de refracción.....	60
3.3.7.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN- ¹ H).....	60
3.3.7.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	62
3.3.7.5. Análisis SARA	63
3.3.8. Caracterización de los reactivos sólidos	65
3.3.8.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).	65
3.3.8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	66
3.3.8.4. Determinación del punto de carga cero (PZC).....	67
3.3.8.5. Determinación de la permeabilidad de las muestras de roca.	68
3.3.8.6. Determinación de la porosidad de las muestras de roca.	68
4. Resultados y análisis.....	69
4.1. Elección del surfactante.....	69
4.1.1. Caracterización de los surfactantes por FTIR	69
4.1.2. Caracterización de los surfactantes por RMN.....	73

4.1.3. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes	78
4.1.4. Determinación de la salinidad adecuada de los surfactantes	82
4.1.5. Medición de la tensión interfacial de los surfactantes	88
4.2. Pruebas de estabilidad y compatibilidad entre la mezcla surfactante/NPs.....	89
4.2.1. Caracterización de las nanopartículas.....	89
4.2.2. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos.....	95
4.3. Pruebas de interacción fluido/fluido	100
4.3.1. Caracterización del crudo pesado	100
4.3.2. Pruebas de tensión interfacial.....	103
4.3.3. Pruebas de estabilidad de emulsiones	107
4.3.4. Viscosidad de emulsiones	113
4.3.5. Tamaño de gota de emulsiones	117
4.4. Pruebas de interacción roca/fluido.....	121
4.4.1. Caracterización de la roca de la Formación Mugrosa	121
4.4.2. Pruebas de detergencia.....	130
4.4.3. Pruebas de ángulo de contacto	134
4.5. Caracterización de los crudos analizados.....	141
4.5.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	141
4.5.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	143
4.6. Aportes de la investigación	147
5. Conclusiones.....	149
6. Recomendaciones.....	152
Referencias Bibliográficas.....	154

Apéndices181

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API.	25
Tabla 2. Propiedades de las nanopartículas (NPs) utilizadas.	47
Tabla 3. Caracterización del crudo pesado.	48
Tabla 4. Tipos de hidrógeno presentes en los espectros de RMN de crudos.	61
Tabla 5. Asignación de grupos funcionales presentes en los surfactantes mediante espectroscopia infrarroja.	72
Tabla 6. Asignación de protones presentes en el surfactante SDS mediante espectroscopia RMN- ¹ H.	75
Tabla 7. Asignación de protones presentes en el surfactante SDBS mediante espectroscopia RMN- ¹ H.	77
Tabla 8. Concentración micelar crítica del dodecilsulfato de sodio (SDS).	80
Tabla 9. Concentración micelar crítica del dodecilsulfonato de sodio (SDBS).	81
Tabla 10. Asignación de grupos funcionales presentes en las nanopartículas de SiO ₂ y Al ₂ O ₃ mediante espectroscopia infrarroja.	92
Tabla 11. Escala de estabilidad del TSI.	97
Tabla 12. Fraccionamiento SARA del crudo de 16 °API.	101
Tabla 13. Efecto de los nanofluidos estudiados en el porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo pesado a diferentes temperaturas.	117
Tabla 14. Caracterización mineralógica de la muestra de roca de la Formación Mugrosa mediante DRX.	122
Tabla 15. Análisis petrofísicos de los plugs de roca utilizados de la Formación Mugrosa.	127

Tabla 16. Nomenclatura de los cilindros de roca utilizados en las pruebas de detergencia.....	130
Tabla 17. Relación entre la mojabilidad y el ángulo de contacto en un sistema roca/fluido	135
Tabla 18. Valores de ángulo de contacto obtenidos en las muestras de roca después de la imbibición con los nanofluidos estudiados.	139
Tabla 19. Efecto de los nanofluidos estudiados en la estructura química del crudo pesado medido con UV-Vis.....	143

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.	28
Figura 2. Tipos de emulsiones agua/crudo.	30
Figura 3. Mecanismos de emulsificación en crudos pesados.	31
Figura 4. Tipos de emulsiones Winsor.	33
Figura 5. Desprendimiento de una gota de crudo de un sustrato de sílice.	35
Figura 6. Los nanofluidos y sus mecanismos de recuperación mejorada.	39
Figura 7. Esquema del fraccionamiento SARA.	64
Figura 8. Espectros infrarrojo de los surfactantes estudiados.	71
Figura 9. Espectro RMN- ¹ H del dodecilsulfato de sodio (SDS).	74
Figura 10. Espectro RMN- ¹ H del dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS).	76
Figura 11. Espectro RMN- ¹ H del surfactante comercial Surf-A.	78
Figura 12. Conductividad en función de la concentración de dodecilsulfato de sodio (SDS).	79
Figura 13. Conductividad en función de la concentración de dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS).	80
Figura 14. Conductividad en función de la concentración del surfactante comercial (Surf-A). ...	82
Figura 15. Diagrama esquemático del sistema surfactante iónico/electrolito.	83
Figura 16. Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del dodecilsulfato de sodio (SDS).	84
Figura 17. Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS).	86

Figura 18. Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del surfactante comercial (Surf-A).	87
Figura 19. Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los surfactantes estudiados.	89
Figura 20. Espectros infrarrojo de las nanopartículas estudiadas.	91
Figura 21. Micrografías SEM y espectro EDS de nanopartículas de óxido de silicio (SiO ₂).	93
Figura 22. Micrografías SEM y espectro EDS de nanopartículas de óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).	94
Figura 23. Pruebas de botella de los nanofluidos estudiados.	96
Figura 24. Estabilidad de los nanofluidos estudiados en función del tiempo.	98
Figura 25. Índice de estabilidad de los nanofluidos a diferentes tiempos analizados.	100
Figura 26. Espectro RMN- ¹ H del crudo pesado estudiado.	101
Figura 27. Parámetros moleculares promedio del crudo pesado estudiado y de sus fracciones SARA.	102
Figura 28. Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los nanofluidos de óxido de silicio (SiO ₂).	104
Figura 29. Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los nanofluidos de óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).	105
Figura 30. Grado de reducción de la tensión interfacial para los nanofluidos estudiados después de 1 hora de prueba.	106
Figura 31. Efecto de la proporción agua/crudo en la estabilidad de emulsiones.	108
Figura 32. Efecto de la proporción agua/crudo en la inversión de fases O/W a W/O.	109
Figura 33. Índice de estabilidad de las emulsiones realizadas a diferentes proporciones agua/crudo y tiempos de análisis.	111

Figura 34. Índice de estabilidad de las emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v) a diferentes temperaturas y tiempos de análisis.	112
Figura 35. Grado de reducción de la viscosidad para el crudo pesado en presencia de los nanofluidos estudiados a 60 °C.....	114
Figura 36. Efecto de la temperatura en la viscosidad de las emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v).....	116
Figura 37. Resultados de la colisión de dos gotas de emulsión en relación con la interacción gota/gota.	119
Figura 38. Gráfica de la distribución del diámetro de gota en emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v) generadas con los nanofluidos estudiados.....	120
Figura 39. Difractograma de polvo de la muestra de roca de la Formación Mugrosa.....	122
Figura 40. Micrografías SEM de la muestra de roca de la Formación Mugrosa.....	123
Figura 41. Poros en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.	124
Figura 42. Porcentaje de elementos químicos presentes en la muestra de roca de la Formación Mugrosa a partir de sus espectros EDS.....	125
Figura 43. Relación de las propiedades petrofísicas (porosidad y permeabilidad) para las muestras de roca de la Formación Mugrosa.....	128
Figura 44. Determinación del punto de carga cero de la muestra de roca de la Formación Mugrosa mediante el método de adición de sal.	129
Figura 45. Crudo extraído de las muestras de roca de la Formación Mugrosa con los nanofluidos estudiados.	131
Figura 46. Ángulos de contacto en las muestras de roca antes y después de la imbibición con el crudo pesado y con la salmuera.	136

Figura 47. Ángulos de contacto en las muestras de roca después de la imbibición con los nanofluidos estudiados.	138
Figura 48. Espectros UV-Vis de los crudos desemulsificados.	142
Figura 49. Parámetros moleculares promedio de los crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación.	144
Figura 50. Parámetros moleculares promedio de los crudos obtenidos después de las pruebas de detergencia.	146

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos.....	181
Apéndice B. Caracterización del crudo pesado	185
Apéndice C. Pruebas de estabilidad de las emulsiones	186
Apéndice D. Tamaño de gota de emulsiones	188
Apéndice E. Caracterización de las muestras de roca de la Formación Mugrosa	190
Apéndice F. Pruebas de detergencia y ángulo de contacto	195
Apéndice G. Caracterización de los crudos analizados.....	198

Glosario

Crudo pesado: tipo de petróleo crudo que se caracteriza por tener una densidad menor a 22,3 °API y viscosidad relativamente alta, lo que lo hace más espeso y difícil de extraer, transportar y refinar que otros tipos de petróleo crudo. A pesar de sus desventajas, el crudo pesado se encuentra en grandes cantidades en todo el mundo y se están estudiando técnicas de recobro mejorado para poder extraerlo y procesarlo como productos de mayor valor agregado.

Detergencia: capacidad de compuestos químicos, como los surfactantes, para desplazar la capa de crudo residual que queda adherido a las paredes de la formación rocosa en un yacimiento petrolero después de la producción primaria y secundaria.

Emulsión: mezcla estable de dos líquidos inmiscibles, como el agua y el petróleo, en presencia de un surfactante que reduce la tensión interfacial entre los líquidos, mejorando la eficiencia de la recuperación de petróleo al reducir la movilidad del agua y potenciar la distribución de los fluidos en la formación.

Mojabilidad: medida en que la superficie de una roca petrolífera está dispuesta a estar en contacto con el fluido empleado en el recobro, afectando la eficiencia de la recuperación del petróleo. Una roca se considera mojabable si su superficie prefiere estar en contacto con el líquido específico.

Nanopartícula: partícula con tamaño menor a 100 nm que se agrega a los fluidos de inyección para mejorar la movilidad del crudo atrapado en los poros de la formación rocosa y para reducir la tensión interfacial crudo/agua, lo que permite una mayor recuperación de petróleo.

Recobro mejorado de hidrocarburos: conjunto de técnicas y procesos utilizados para incrementar la cantidad de petróleo o gas natural recuperado de un yacimiento, después de que se hayan agotado los métodos primarios de producción. Estos métodos incluyen la inyección de

químicos como surfactantes y nanofluidos, con el objetivo de mejorar la eficiencia de la recuperación de hidrocarburos del yacimiento.

Surfactante: sustancia química capaz de reducir la tensión superficial entre dos líquidos o entre un líquido y un sólido, facilitando la formación de dispersiones o emulsiones.

Tensión interfacial: fuerza que actúa en la interfase entre dos fases inmiscibles, como el agua y el crudo, para resistir la deformación de la superficie y evitar la mezcla entre las fases, siendo importante en procesos como emulsificación, mojabilidad, adhesión y estabilidad de las burbujas.

Viscosidad: propiedad física de los fluidos que mide su resistencia a fluir o su capacidad de resistir la deformación por corte, siendo importante en los procesos de desplazamiento de crudo dentro de la formación de roca porosa hacia los pozos de producción.

Resumen

Título: Evaluación de formulaciones surfactante/nanopartículas para el recobro mejorado de un crudo pesado colombiano *

Autor: Michell Andrey Jiménez Caballero **

Palabras Clave: Surfactante, Nanopartículas, Crudo Pesado, Recobro Mejorado, Emulsiones O/W, Mojabilidad.

Descripción: El crudo pesado es una de las fuentes más estudiadas para compensar la elevada demanda energética mundial, debido a la disminución de las reservas de crudo liviano en el mundo. Sin embargo, sus elevadas viscosidades dificultan las operaciones de recuperación, por lo que es necesario utilizar sofisticadas técnicas de recobro mejorado de hidrocarburos. Una de estas técnicas es la inyección con surfactantes, la cual disminuye la tensión interfacial crudo/agua, genera emulsificación y modifica la mojabilidad del yacimiento, lo que aumenta la eficacia de la recuperación de petróleo. Sin embargo, se ha descubierto que la adición de nanopartículas (NPs) pueden mejorar aún más la eficacia de los surfactantes en la recuperación de crudos con baja gravedad API.

Esta investigación determinó formulaciones de surfactante/nanopartículas para su uso en procesos de recobro mejorado. Se utilizaron tres surfactantes (SDBS, SDS y Surf-A), dos nanopartículas (sílice y alúmina) y un crudo pesado de 16,80 °API proveniente del Valle Medio del Magdalena de Colombia. Para determinar las mejores formulaciones de surfactantes/NPs, se realizaron pruebas de tensión interfacial, viscosidad y estabilidad de la emulsión. Por último, se realizaron pruebas de detergencia y ángulo de contacto para verificar el efecto de las formulaciones sobre la mojabilidad de la roca.

El surfactante Surf-A obtuvo los mejores resultados en las pruebas de tensión interfacial con un valor de 0,5074 mN/m, siendo el tensioactivo utilizado en las formulaciones de surfactante/nanopartículas, con una concentración de 3.000 mg/L y una salinidad de 15.000 mg/L de NaCl. No obstante, al adicionar 50 mg/L de nanopartículas de SiO₂ se produjeron los resultados más eficientes en las pruebas de interacción fluido/fluido, reduciendo la tensión interfacial crudo/agua en 72,10% y la viscosidad de las emulsiones en 94,09% a 60 °C. Asimismo, en las pruebas de interacción roca/fluido, este nanofluido permitió el incremento sobre la recuperación de crudo pesado mediante pruebas de detergencia en un 11,00% en comparación con el surfactante sin nanopartículas, el cual fue de 2,65%. Estos resultados mostraron que la metodología empleada se puede considerar como una alternativa a los problemas de fluidez y movilidad que afectan a la recuperación y transporte de crudo pesado.

Finalmente, esta investigación ayudó a comprender el efecto de las formulaciones de surfactantes/nanopartículas sobre los fenómenos interfaciales entre crudo, agua y roca, siendo un indicio en la mejora de los mecanismos de recuperación utilizados por los surfactantes para la extracción de crudo pesado, generando un aporte novedoso a nivel científico para su uso en el recobro mejorado de crudos pesados.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Maestría en Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirectores: Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph.D. en Química, y Emiliano Ariza León, Ph.D. en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Evaluation of surfactant/nanoparticle formulations for enhanced recovery of a Colombian heavy crude oil*

Author(s): Michell Andrey Jiménez Caballero**

Keywords: Surfactant, Nanoparticles, Heavy Crude Oil, Enhanced Oil Recovery, O/W Emulsions, Wettability.

Description: Heavy crude oil is one of the most studied sources to compensate the high world energy demand, due to the decrease of light crude oil reserves in the world. However, its high viscosities make recovery operations difficult, so it is necessary to use sophisticated techniques for enhanced oil recovery. One such technique is surfactant flooding, which decreases crude oil/water interfacial tension, generates emulsification, and modifies reservoir wettability, leading to increased oil recovery efficiency. Nevertheless, it has been found that the addition of nanoparticles (NPs) can further enhance the effectiveness of surfactants in the recovery of low API gravity crude oils.

This research determined surfactant/nanoparticle formulations for use in enhanced recovery processes. Three surfactants (SDBS, SDS and Surf-A), two nanoparticles (silica and alumina) and a 16.80 °API heavy crude oil from the Middle Magdalena Valley of Colombia were used. To determine the best surfactant/NPs formulations, interfacial tension, viscosity, and emulsion stability tests were carried out. Finally, detergency and contact angle tests were performed to verify the effect of the formulations on rock wettability.

Surf-A surfactant achieved the best results in the interfacial tension tests with a value of 0.5074 mN/m, being the surfactant used in the surfactant/nanoparticle formulations, with a concentration of 3,000 mg/L and a salinity of 15,000 mg/L NaCl. However, adding 50 mg/L of SiO₂ nanoparticles yielded the most efficient results in the fluid/fluid interaction tests, reducing the crude oil/water interfacial tension by 72.10% and the viscosity of the emulsions by 94.09% at 60 °C. Likewise, in the rock/fluid interaction tests, this nanofluid increased the recovery of heavy crude oil through detergency tests by 11.00% compared to the surfactant without nanoparticles, which was 2.65%. These results showed that the methodology used can be considered as an alternative to the fluidity and mobility problems that affect the recovery and transport of heavy crude oil.

Finally, this research helped to understand the effect of surfactant/nanoparticle formulations on the interfacial phenomena between crude oil, water, and rock, being an indication in the improvement of the recovery mechanisms used by surfactants for the extraction of heavy crude oil, generating a novel contribution at a scientific level for its use in the enhanced recovery of heavy crude oils.

* Degree Work

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Maestría en Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering. Codirectors: Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph.D. in Chemistry, and Emiliano Ariza León, Ph.D. in Chemical Engineering.

Introducción

En la actualidad, los combustibles fósiles abastecen alrededor del 82% de la demanda energética a nivel mundial, donde el petróleo contribuye con un 31% como fuente de energía primaria. Esta demanda energética ha incrementado con el pasar de los años debido al crecimiento de la población mundial, la constante industrialización de los países desarrollados y el aumento considerable en el consumo energético, lo cual ha promovido una demanda creciente de petróleo en el mundo. Sin embargo, la disminución de las reservas de crudo liviano ha obligado a la industria petrolera a buscar nuevas alternativas de energía (BP, 2022; Speight, 2014).

Los crudos pesados se han tenido en cuenta como una alternativa que podría compensar esta demanda, por lo que su estudio ha cobrado gran importancia en años recientes, debido a que este tipo de crudo es una fuente abundante de energía, pero sus altas viscosidades han generado que se requieran nuevos estudios y técnicas adicionales para recuperarlo, aumentando así su costo de extracción y producción (Speight, 2014, 2016).

Por ello, Colombia se ha enfocado en el mejoramiento de técnicas de recuperación mejorada (*Enhanced Oil Recovery*, EOR, por sus siglas en inglés) para incrementar el rendimiento de dichos crudos en los yacimientos petroleros de una manera económicamente más accesible, ya que su factor de recobro es inferior al 19% y su dependencia por el crudo pesado está cercana al 53% con respecto al crudo total producido, estimándose que este porcentaje aumente a 69% al finalizar el año 2025 (Arboleda et al., 2018; ENI S.p.A., 2019).

Las técnicas de recobro mejorado son empleadas por la industria petrolera para recuperar el crudo remanente después de haber empleado los métodos de recobro primario y secundario, puesto que pueden proveer energía externa para extraer el crudo o modificar algunas de sus propiedades fisicoquímicas con el objetivo de incrementar su producción. Las técnicas de recobro

mejorado se pueden clasificar en recobro térmico, recobro miscible y recobro químico, de acuerdo con el mecanismo de operación utilizado para incrementar el factor de recobro.

Dentro del recobro químico, se involucra la adición de uno o más compuestos químicos a un fluido inyectado para mejorar la eficiencia de barrido. Uno de estos químicos son los surfactantes, los cuales permiten reducir la tensión interfacial entre el crudo y el agua por medio de la formación de emulsiones, en donde el tamaño de las gotas de la fase dispersa disminuye, provocando que se incremente la elasticidad y viscosidad de la superficie, y a su vez, alteran la mojabilidad de las rocas. Estos efectos dificultan la separación entre el agua y el crudo, lo que se refleja en el mejoramiento en la estabilidad de las emulsiones, favoreciendo su aplicación en el recobro mejorado (Abdul-Razzaq et al., 2020; Hou et al., 2015b; Nguyen & Sadeghi, 2011; Salager, 1992; A. Shah et al., 2010).

Aunque la inyección de los surfactantes aumenta el porcentaje de recobro, en algunas ocasiones, su alto precio lo hace económicamente inviable. Por tal razón, en la última década se han estudiado las nanopartículas de óxido de silicio (sílice, SiO_2) y de óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3) por sus características atractivas como gran área superficial, alta movilidad y facilidad de preparación y por sus mecanismos de interacción con el petróleo crudo, siendo candidatos atractivos para ser aditivos en las formulaciones de surfactantes utilizadas en procesos EOR, con el propósito de aumentar su efectividad a costos más bajos.

Asimismo, las duras condiciones del subsuelo requieren emulsiones con una excelente estabilidad fisicoquímica, la cual puede ser mejorada con las nanopartículas, ya que se incrementa su energía de adsorción en la interfase fluido/fluido, reduciendo la tensión interfacial crudo/agua y generando microemulsiones espontáneas y más estables (Abdul-Razzaq et al., 2020; Asadabadi et al., 2013; Nwidae et al., 2017; Son et al., 2014; Taborda et al., 2016). De igual manera, las

nanopartículas generan un efecto sinérgico al adicionarse en disoluciones de surfactantes, pues ellas estabilizan a los surfactantes bajo condiciones de yacimiento, en las cuales éstos tienden a degradarse, y a su vez, los surfactantes las estabilizan frente a la alta concentración de sales presentes en el yacimiento, pues las sales provocan que las nanopartículas se aglomeren entre ellas disminuyendo su efectividad (Ahualli et al., 2011; Suleimanov et al., 2011).

Teniendo en cuenta lo dicho previamente, el presente trabajo de investigación fue propuesto a partir de la pregunta: *¿Cómo se mejorará la efectividad de un surfactante adicionando nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) y/u óxido de aluminio (Al_2O_3) como método de recobro químico para la recuperación de un crudo pesado colombiano?*, lo cual conllevó a establecerse como objetivo central del trabajo la determinación de formulaciones surfactante/nanopartículas a partir de un surfactante y dos nanopartículas (sílice y alúmina) comerciales, que permita visualizar el efecto en la interacción sobre los sistemas fluido/fluido y roca/fluido, siendo un indicio en el mejoramiento de los mecanismos de recuperación empleados por los surfactantes para la extracción de crudos y de esta manera, hacer un aporte novedoso a nivel científico para su uso en el recobro mejorado de crudos pesados.

Para llevar a cabo la investigación, este trabajo se ha estructurado en 6 capítulos. En el capítulo I “Fundamentos teóricos y estado del arte” se efectúan algunas precisiones teórico-conceptuales tanto de los mecanismos utilizados por los surfactantes y las nanopartículas por separado, como de la sinergia entre ambos componentes en la modificación de propiedades interfaciales de un crudo pesado. Asimismo, se muestran algunas investigaciones realizadas a nivel internacional y nacional que permiten comprender la aplicación de mezclas surfactante/nanopartículas como técnica de recobro químico. En el capítulo II “Objetivos” se exponen los objetivos y metas propuestas para la realización del trabajo de investigación. Mientras

que, en el capítulo III “Metodología de investigación” se hace una descripción de todo el proceso metodológico que se realizará en la experimentación, como los métodos de elaboración, caracterización y evaluación de las mezclas surfactante/nanopartículas en la interacción fluido/fluido y roca/fluido, empleando un crudo pesado colombiano. En el capítulo IV “Resultados y análisis” se realiza la presentación detallada de los resultados y se estudia cada uno de ellos, teniendo en cuenta conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, en los capítulos V “Conclusiones” y VI “Recomendaciones” se presentan las conclusiones del trabajo de investigación y se proponen algunas recomendaciones y lineamientos para futuros desarrollos alrededor de este tema.

1. Fundamentos teóricos y estado del arte

1.1. Procesos de recuperación del petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos, sólidos y gaseosos, que además pueden contener cantidades variables de compuestos azufrados, nitrogenados y oxigenados, así como trazas de constituyentes metálicos, como vanadio y níquel. Asimismo, el petróleo puede ser clasificado de acuerdo con su gravedad API en crudos livianos, intermedios, pesados y extrapesados, tal como se muestra en la Tabla 1.

Los crudos livianos pueden fluir libremente en un yacimiento típico por su baja viscosidad y bajo contenido de ceras, mientras que, los crudos pesados y extrapesados contienen altos niveles de azufre y constituyentes no volátiles, los cuales provocan el incremento de sus viscosidades. La alta viscosidad en el crudo dificulta las operaciones de recobro primario y secundario, haciéndose necesario el uso de técnicas más sofisticadas como el recobro mejorado, incrementando su costo y dificultad en el proceso de extracción (Ancheyta & Speight, 2007; Speight, 2016).

Dentro de las técnicas de recobro mejorado (*Enhanced Oil Recovery*, EOR, por sus siglas en inglés), el recobro químico con surfactantes ha sido ampliamente estudiado, debido a que dichos compuestos químicos afectan diferentes propiedades fisicoquímicas como la tensión interfacial crudo/agua y las fuerzas de capilaridad que atrapan el aceite en los poros de la roca. Esto conlleva a una serie de mecanismos de recuperación que permiten mejorar la movilidad del crudo, como el incremento en la solubilización de las fases inmiscibles mediante la formación de emulsiones y una disminución en la presión capilar modificando la mojabilidad de la roca. No obstante, cada yacimiento tiene características propias acerca de los fluidos y las rocas que lo componen, por lo que se hace necesario diseñar sistemas químicos específicos para cada aplicación individual, considerando la economía del sistema (Sheng, 2015b; Stegemeier, 1977).

Tabla 1.

Clasificación de crudos según su gravedad API.

Tipo de crudo	Gravedad API (°)
Crudos livianos	> 31,1
Crudos intermedios	22,3° - 31,1°
Crudos pesados	10° - 22,3°
Crudos extrapesados	< 10°

Nota. Esta tabla fue adaptada de “Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology” (p. 3), por Paliukaitė et al. (2014), *The 9th International Conference "Environmental Engineering 2014"*.

1.2. Mecanismos de recuperación en la inyección de surfactantes

La inyección de surfactantes es un método EOR químico que ha ganado popularidad en los últimos años por su alta efectividad en el aumento del factor de recobro, a causa de los diferentes mecanismos atribuidos a esta técnica como la alteración en la tensión interfacial, modificación de la mojabilidad de la roca y formación de emulsiones (Hou et al., 2015a, 2015b).

El crudo y el agua son dos fluidos inmiscibles cuyo contacto forma una película denominada interfase (*interface*, en inglés), en la cual las moléculas de cada fluido interactúan de una manera diferente en comparación con las moléculas ubicadas en la masa interna (*bulk*, en inglés) de cada fluido, donde las fuerzas intermoleculares se equilibran entre sí obteniendo valores de mínima energía. En cambio, las moléculas localizadas en la interfase no están completamente rodeadas por su mismo fluido, conllevando así al desequilibrio de dichas fuerzas, lo que incrementa la energía superficial del sistema. Para reducir esta energía a sus valores mínimos, la superficie tiende a disminuir su área de contacto dando lugar a la tensión interfacial, definida como la energía libre de Gibbs por unidad de área de interfase a temperatura y presión constantes, es decir, es la fuerza que mantiene a las moléculas de la interfase juntas.

Sin embargo, en los yacimientos se presentan altos valores de tensión interfacial que impiden la movilidad del crudo, debido a que se disminuye el número capilar y el número de Bond, en el que el primero relaciona el efecto entre la viscosidad y la tensión interfacial, mientras que el segundo correlaciona las fuerzas gravitacionales y las fuerzas presentes por la tensión interfacial. Los valores obtenidos para el número capilar y el número de Bond permiten deducir el comportamiento del crudo con respecto a su movilización y atrapamiento, por lo que se puede determinar la fuerza dominante para la movilización del crudo dentro del yacimiento y a su vez, se da a entender que la reducción de la tensión interfacial es esencial para incrementar los valores

de ambos números adimensionales, permitiendo maximizar la recuperación del crudo (Dehghan et al., 2015; Ding & Kantzas, 2007; Negin et al., 2017).

Se ha encontrado en la literatura que la inyección de surfactantes en un crudo modifica su tensión interfacial reduciéndola hasta valores de 10^{-3} mN/m, lo que indica que el número capilar y el número de Bond pueden incrementar más de 1000 veces con la presencia de este tipo de químicos, favoreciendo la fluidez de las gotas de crudo a través de los poros, reduciendo el atrapamiento capilar y fusionándose con corrientes de crudo, formando un banco de crudo (R. Kumar et al., 2012; Sheng, 2015b).

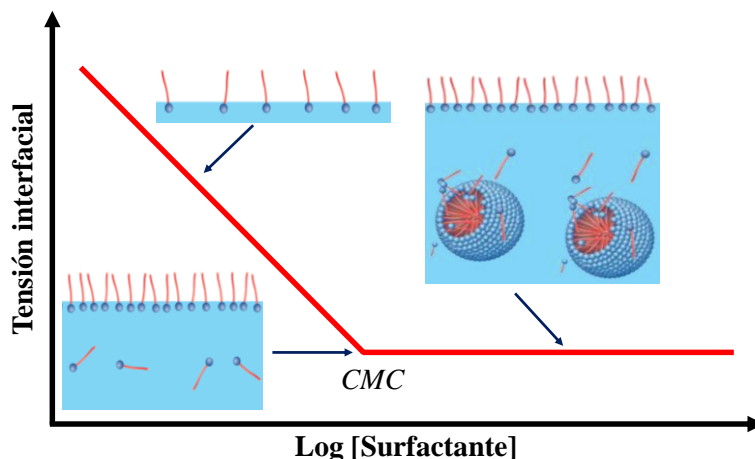
Esto se debe a que los surfactantes interactúan adsorbiéndose en la interfase agua/crudo, generando que disminuya la energía libre de Gibbs del sistema bifásico y, por ende, se ejerce un efecto estabilizador, lo cual se observa mediante la formación de una monocapa que provoca un decrecimiento lineal en la tensión interfacial. Luego, al llegar al punto de saturación de la monocapa, los surfactantes se solubilizan en la fase acuosa, incrementando la energía del sistema debido a la repulsión generada por la presencia de la parte lipofílica en el surfactante. Para evitar dicha repulsión, los surfactantes se aglomeran formando micelas, cuya parte lipofílica queda en el interior, mientras que, su parte hidrofílica queda expuesta.

La concentración mínima de surfactante que permite la formación de micelas se denomina concentración micelar crítica (CMC) y es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes que se deben determinar en estas moléculas anfifílicas. Las propiedades de los surfactantes están influidas por su estado físico y concentración, tal como se observa en el efecto solubilizante, el cual únicamente se produce a concentraciones muy superiores a la CMC, puesto a que es proporcional al número de micelas en el agua. De igual manera, la CMC de los surfactantes depende principalmente de su hidrofobicidad, es decir, de la longitud de la cola hidrofóbica, y de

la presencia de sales en la disolución. La CMC es un parámetro que se puede determinar experimentalmente mediante técnicas tensiométricas (tensiometría de fuerza u óptica), electroquímicas (conductimetría), ópticas (dispersión dinámica de luz) o espectroscópicas (fluorescencia o espectroscopia ultrasónica) (Perinelli et al., 2020). En la Figura 1 muestra el comportamiento en la tensión interfacial al incrementar la concentración de un surfactante común, encontrándose que el punto de inflexión es la CMC y a partir de ésta, la tensión interfacial permanece constante (Negin et al., 2017).

Figura 1.

Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.



Nota. El gráfico representa la reducción de la tensión interfacial al incrementar la concentración de surfactante en la disolución. Tomado de *Surfactants & critical micelle concentration (CMC)*, por DataPhysics Instruments GmbH (2020), <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/>

A pesar de que los surfactantes suelen ser usados convencionalmente en procesos de desplazamiento inmiscible, con el fin de disminuir la tensión interfacial crudo/agua y así, lograr

un mejoramiento en la eficiencia de desplazamiento y un aumento en el factor recobro, en el caso de los crudos pesados suele ser ineficiente debido a la digitación viscosa provocada por la gran diferencia de viscosidades entre el crudo y el agua, dando a entender así que el uso de estos compuestos químicos para su recobro sea limitado y poco atractivo.

Con base en lo anterior, no es suficiente una simple reducción en la tensión interfacial crudo/agua en el proceso de inyección de surfactantes en crudos pesados, sino se requieren mecanismos adicionales que actúen en conjunto, como la emulsificación y el cambio en la mojabilidad, con el fin de asegurar un buen desempeño de la técnica.

Recientemente, las investigaciones científicas se han enfocado en el mecanismo de la emulsificación o formación de emulsiones, las cuales son definidas como dispersiones formadas por dos fases líquidas inmiscibles entre sí que se mezclan a través de cizallamiento mecánico y en presencia de surfactantes, quienes son encargados de reducir la tensión interfacial presente entre ambas fases, ya que también reducen las fuerzas repelentes entre las dos fases y disminuyen la atracción entre las moléculas del mismo líquido. No obstante, el tamaño de las partículas en la emulsión crece continuamente con el tiempo, generando la separación de fases a causa de la fuerza gravitacional, por lo que se denominan como termodinámicamente inestables y cinéticamente estables (Kale & Deore, 2017).

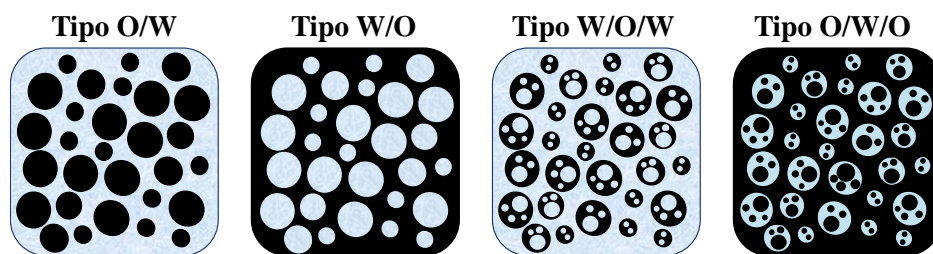
Existen cuatro tipos de emulsiones, las cuales son agua en crudo (W/O), crudo en agua (O/W) y las emulsiones complejas o múltiples como lo son agua en crudo en agua (W/O/W) o crudo en agua en crudo (O/W/O). Estos tipos de emulsiones se visualizan en la Figura 2, en donde la fase dispersa es la que denomina el tipo de emulsión. En el caso de emulsiones W/O u O/W, se han investigado que se pueden clasificar en cuatro estados: estable, mesoestable, inestable y agua atrapada. Las emulsiones estables tienen una apariencia de color marrón y contienen entre 60 a

80% de agua, mientras que las emulsiones mesoestables son de color marrón fundido o negro y tienen propiedades intermedias entre las emulsiones estables e inestables. Por su parte, las emulsiones inestables son las que se separan en las dos fases agua/crudo rápidamente y, por último, el agua atrapada tiene un aspecto negro y con un contenido de agua del 30 al 40%, pero se separa completamente al cabo de unas pocas horas (Akbari & Nour, 2018; Fingas & Fieldhouse, 2004).

Por otro lado, las emulsiones múltiples como W/O/W u O/W/O son más complejas y contienen gotas muy pequeñas suspendidas en gotas más grandes que, a su vez, también están dispersas en una fase continua. Además, estas emulsiones requieren la presencia de al menos dos emulsionantes en el sistema, uno de los cuales debe tener un valor de balance hidrofílico/lipofílico (HLB) bajo entre 3 a 8, con el fin de formar una emulsión W/O, mientras que el otro debe poseer un HLB alto entre 8 a 18, con el objetivo de obtenerse una emulsión O/W (Yaqoob Khan et al., 2006).

Figura 2.

Tipos de emulsiones agua/crudo.

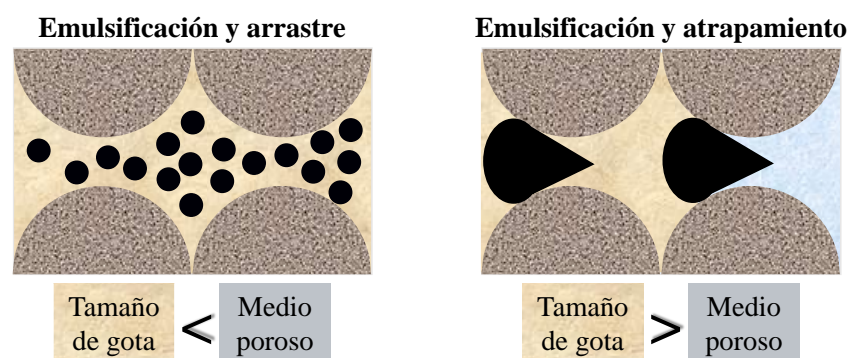


Nota. El gráfico representa los diferentes tipos de emulsiones agua/crudo, las cuales se denominan de acuerdo con la fase dispersante. Adaptado de “Emulsion Types, Stability Mechanisms and Rheology: A Review” (p. 12), por Akbari y Nour (2018), *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*, 1(1).

En el caso de emulsiones de crudo en agua (O/W) para ser empleadas en recobro mejorado de crudos pesados, se hace necesario entender dos mecanismos que, junto con la disminución de la tensión interfacial, es posible formarlas mejorando la capacidad de flujo del crudo, los cuales son mostrados en la Figura 3. Uno de ellos es la emulsificación y arrastre, que se logra cuando las gotas de crudo son más pequeñas que el medio poroso, consiguiéndose que el crudo pesado sea movilizado por la fase acuosa y llevado hasta el pozo productor como parte de una emulsión de baja viscosidad. Por otro lado, el mecanismo denominado emulsificación y atrapamiento sucede cuando las gotas de las emulsiones quedan atrapadas en el medio poroso ya que son más grandes que las gargantas de poro o porque no existe la suficiente presión para desplazarlas, provocando un taponamiento en los poros, lo que conlleva que se evite la canalización, reduciendo la movilidad del agua y un mejoramiento en la eficiencia volumétrica de barrido, siendo lo más adecuado en procesos de desplazamiento y empuje (Bryan & Kantzas, 2009; Johnson, 1976; Sheng, 2015a).

Figura 3.

Mecanismos de emulsificación en crudos pesados.



Nota. El gráfico representa los diferentes tipos de emulsificación en crudos pesados, dependiendo la relación del tamaño de gota con el tamaño del medio poroso.

En la actualidad, han aparecido dos nuevos conceptos en la emulsificación: la microemulsión y la nanoemulsión. La microemulsión es una mezcla líquida termodinámicamente estable e isotrópica, que se prepara al mezclar aceite, agua y surfactantes, las cuales forman gotas esféricas con radio inferior a 100 μm . Estas mezclas pueden formar una gran variedad de sistemas diferentes dependiendo de su composición y condiciones ambientales, donde las moléculas del surfactante se organizan haciendo que sus colas no polares se asocien entre sí formando un núcleo hidrofóbico, reduciendo el área de contacto desfavorable termodinámicamente entre los grupos no polares y el agua.

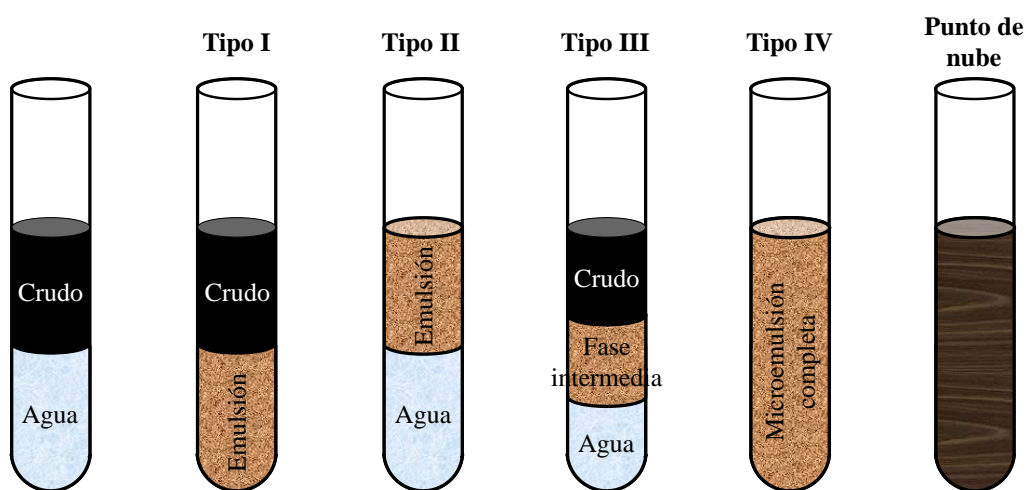
En cambio, la nanoemulsión se define como dispersiones coloidales termodinámicamente inestables, que consisten en dos líquidos inmiscibles, en donde uno de los líquidos es dispersado en gotas esféricas pequeñas con radio inferior a 100 nm. En principio, una nanoemulsión se podría formar para crear la microemulsión que moviliza el crudo atrapado por un tiempo prolongado (Danielsson & Lindman, 1981).

Las microemulsiones se pueden clasificar en cuatro tipos dependiendo de la interacción surfactante/crudo/agua y por la salinidad presente en el yacimiento. Estas microemulsiones son conocidas mundialmente como microemulsiones tipo Winsor, las cuales se muestran en la Figura 4. En el caso de bajas concentraciones de salmuera, la fase acuosa rica en surfactante coexiste con la fase oleosa, donde el surfactante está únicamente presente como monómeros a una concentración baja, siendo denominada Winsor Tipo I. En cambio, a altas concentraciones de salmuera, el sistema se separa en una fase oleosa rica en surfactante coexistente con un exceso de fase acuosa, llamándose Winsor Tipo II. Mientras que, a rangos intermedios de salinidades, el sistema presenta una fase intermedia rica en surfactante en conjunto con las fases oleosa y acuosa, ambas deficientes en surfactante, conocida como Winsor Tipo III. Finalmente, al incrementar

excesivamente la concentración de surfactante, la fase intermedia se extiende y llega a ser una disolución micelar isotrópica de una sola fase, lo que se conoce como Winsor Tipo IV, pero al seguir adicionando mayor cantidad de surfactante provoca la separación de fases, proceso conocido como punto de nube (Winsor, 1948).

Figura 4.

Tipos de emulsiones Winsor.



Nota. El gráfico representa los diferentes tipos de emulsiones Winsor, los cuales se generan dependiendo de la concentración de surfactante y de las sales presentes en el medio acuoso. Adaptado de “Micro-emulsion-based dissolver for removal of mixed scale deposition” (p. 2636), por Salleh, Misra, Ibrahim, y Panuganti (2019), *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(4).

Una de las ventajas de las microemulsiones es que éstas generan taponamiento de los canales preferentes y el redireccionamiento del agua. Adicionalmente, la microemulsión Winsor tipo III puede alcanzar valores de tensión interfacial ultrabajos, lo cual aumenta la eficiencia de

barrido incrementando el porcentaje del factor de recobro (Bera & Mandal, 2015; Hirasaki, Miller, & Puerto, 2011; Salleh et al., 2019).

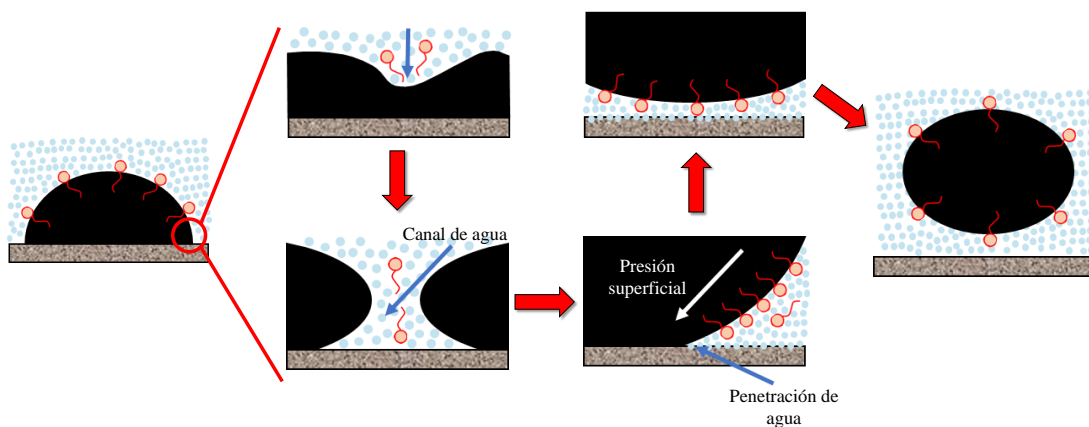
Por otra parte, la presencia de surfactantes en el yacimiento puede modificar la mojabilidad de la formación a través de una serie de reacciones químicas, intercambios iónicos y mecanismos de adsorción, permitiendo que haya cambios en los patrones de distribución de los fluidos y en las permeabilidades relativas agua/crudo, lo que mejora la movilización del crudo atrapado. La mojabilidad es definida como la tendencia que tiene un fluido en extenderse sobre una superficie bajo la presencia de otros fluidos inmiscibles.

Según las características petrofísicas de la roca y el comportamiento entre el sistema crudo/roca, Buckley, Liu, y Monsterleet (1998) afirman que la mojabilidad de la roca puede ser afectada por las interacciones polares entre los compuestos del crudo ricos en nitrógeno, oxígeno y azufre con la superficie de la roca, así como por la precipitación de los asfaltenos en su superficie, transformando la roca en hidrofóbica. Teniendo en cuenta lo anterior, el agua no puede ingresar a los poros humedecidos con crudo debido a la capilaridad negativa, pero al disminuir la tensión interfacial del crudo por la presencia de surfactantes, provoca que también se reduzca este bloqueo, favoreciendo el ingreso del agua a los poros y el desplazamiento del crudo a través de drenaje gravitacional, en donde la gravedad actúa como fuerza conductora del crudo que lo ayuda a fluir en contra de las fuerzas capilares hasta llegar al sistema de fractura de la matriz.

Asimismo, el uso de surfactantes altera la mojabilidad de la roca, transformando las fuerzas capilares de resistivas a conductoras, es decir, disminuye la adherencia del crudo sobre la superficie de la roca, tal como se muestra en la Figura 5, permitiendo el ingreso del agua y la salida del crudo por medio de los poros. Este flujo contracorriente del sistema crudo/agua incrementa considerablemente la recuperación del crudo (J. Liu, Sheng, & Tu, 2020).

Figura 5.

Desprendimiento de una gota de crudo de un sustrato de sílice.



Nota. El gráfico representa el proceso de liberación de una gota de crudo imbibida en sílice empleando una disolución de bromuro de *n*-dodeciltrimetilamonio (CTAB). Adaptado de “Mechanism of oil detachment from a silica surface in aqueous surfactant solutions: Molecular dynamics simulations” (p. 2867), por Liu, Yuan, Yan, y Zhao (2012), *Journal of Physical Chemistry B*, 116(9).

Para finalizar, la inyección de los surfactantes aumenta considerablemente el porcentaje de recobro de crudo, pero en algunas ocasiones el alto costo de operación lo hace económicamente inviable, por lo que se han estudiado alternativas para aumentar la efectividad de los surfactantes a costos más accesibles como es el sistema surfactante/nanopartículas. Esto se debe a la sinergia entre las nanopartículas y los surfactantes, pues se ha encontrado que es esencial para reducir la tensión interfacial e incrementar la energía de adsorción de las nanopartículas en la interfase, generando nanoemulsiones espontáneas y más estables que las microemulsiones (Kim et al., 2016; Pei et al., 2015; Xu et al., 2017).

1.3. Importancia de la inyección de surfactantes con nanopartículas

En las últimas décadas, se han investigado nuevos aditivos con el fin de potenciar la eficacia de los surfactantes, como lo son las nanopartículas. De acuerdo con Foroozesh & Kumar (2020), éstas poseen características que las hacen materiales potenciales para ser aplicados en el recobro mejorado con químicos. Algunas de estas características son:

- **Tamaño nanométrico:** Su tamaño permite el transporte efectivo o su propagación dentro del medio poroso del reservorio.
- **Alta energía superficial:** Las nanopartículas pueden adsorberse fuertemente en la interfase crudo/agua debido a su alta energía superficial, haciendo posible la formación de películas o redes interfaciales estables como emulsiones, mejorando la eficiencia del recobro.
- **Propiedades interfaciales y superficiales:** Las propiedades interfaciales y superficiales de las nanopartículas pueden generar numerosas interacciones entre diferentes fases dentro del yacimiento, como la reducción de la tensión interfacial crudo/agua, el cambio de la mojabilidad de la roca y la generación de la emulsión in-situ, favoreciendo la recuperación de petróleo.
- **Habilidad de dispersión:** Las nanopartículas pueden ser dispersadas en el fluido durante el proceso de inyección.
- **Resistencia y rigidez térmica y mecánica:** Las nanopartículas son estables en condiciones severas de yacimiento, en el cual otros productos químicos como los surfactantes y polímeros tienden a degradarse, disminuyendo su estabilidad.
- **Modificador de viscosidad:** Las nanopartículas ayudan a incrementar la viscosidad del fluido inyectado, mejorando la relación de movilidad durante la inyección, conllevando así a una alta eficiencia de barrido y, por lo tanto, a una recuperación más eficiente.

Para entender la importancia de las nanopartículas como aditivos novedosos en procesos de recobro químico con surfactantes, se debe tener en cuenta los mecanismos de recuperación que las nanopartículas ayudan a mejorar. Para ello, la evaluación de las nanopartículas se realiza mediante la formación de nanofluidos y nanoemulsiones, con el fin de comprobar su efectividad a la hora de ser aplicado en procesos de recobro mejorado.

Los nanofluidos se definen como bases fluidas compuestas por agua, salmuera, aceite, etc., y cuyo interior tienen la presencia de nanopartículas de tamaño promedio inferior a 100 nm dispersadas por toda la suspensión coloidal. Los nanofluidos actúan en la recuperación del crudo por medio de los siguientes mecanismos: presión disociadora, obstrucción de los canales de poros, reducción de la tensión interfacial, alteración de la mojabilidad y prevención de la precipitación de los asfaltenos, los cuales se muestran en la Figura 6.

En el caso de la presión disociadora estructural, las nanopartículas pueden formar una capa autoensamblada en forma de cuña gracias a dicha presión, la cual ayuda a separar las gotas de crudo de la superficie rocosa. Esta presión netamente osmótica se genera por el movimiento Browniano y la repulsión electrostática entre nanopartículas. A su vez, está influenciada por diferentes factores como el tamaño, concentración y densidad de carga de las nanopartículas, la temperatura y salinidad del sistema y por las características de la superficie (Agista et al., 2018; Aveyard et al., 2003; Chengara et al., 2004).

Por otro lado, cuando el nanofluido discurre de los poros a las gargantas, el estrechamiento del área de flujo y la presión diferencial puede conducir a un incremento en su velocidad, provocando que las moléculas de agua fluyan más rápido debido a su tamaño en comparación con las nanopartículas. Esto provoca que las nanopartículas se acumulen en la entrada de la garganta de poro generando su bloqueo, proceso conocido como *log-jamming*, el cual ejerce una presión en

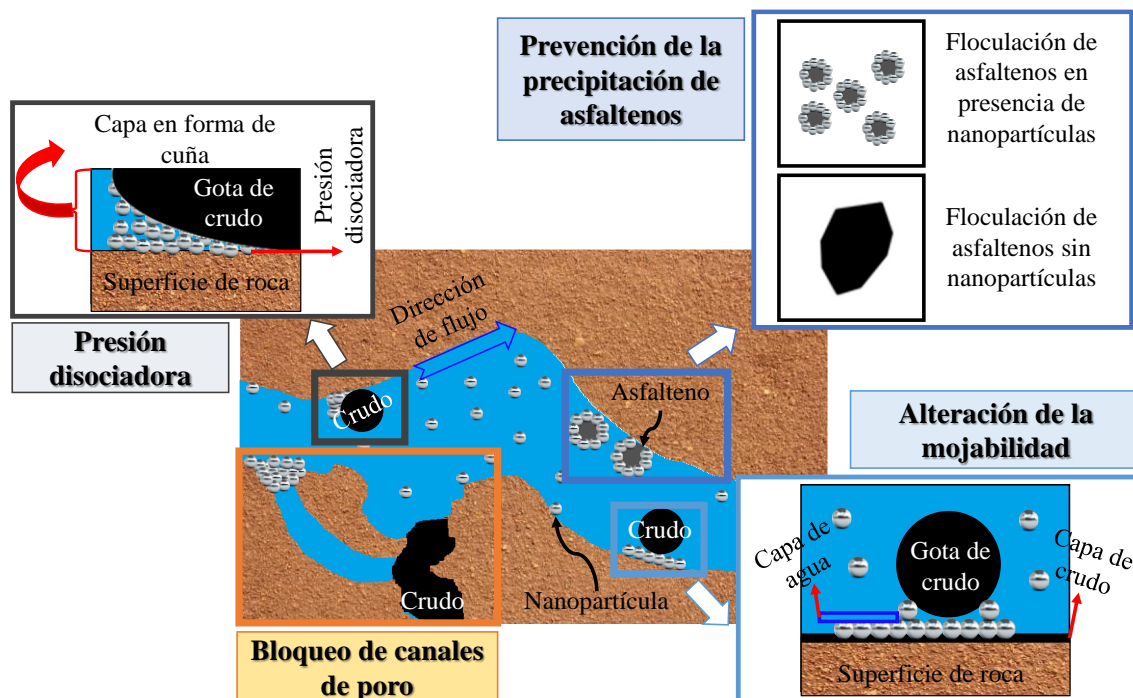
la garganta de poro adyacente, obligando la salida del crudo atrapado. Después de la liberación del crudo, el bloqueo va desapareciendo gradualmente a medida que la presión de los alrededores desciende, haciendo que las nanopartículas fluyan nuevamente con el agua. Este fenómeno depende principalmente de la concentración y tamaño de las nanopartículas, la tasa de flujo y los diámetros de las gargantas de poro (Skauge et al., 2010; X. Sun et al., 2017).

Otro mecanismo es la reducción en la tensión interfacial que conlleva a la disminución de la presión capilar, un parámetro que restringe el recobro de crudo en un yacimiento. Roustaei, Moghadasi, Bagherzadeh, & Shahrabadi (2012) utilizaron nanopartículas de óxido de silicio NWP y HLP para reducir la tensión interfacial crudo/agua, encontrando un decrecimiento de 26,3 mN/m a 2,55 mN/m y 1,75 mN/m, respectivamente. De igual manera, Hendraningrat & Torsæter (2015) analizaron el efecto en la tensión interfacial crudo/salmuera al adicionar separadamente dos tipos de nanopartículas (sílice y alúmina) en la fase acuosa, hallándose una disminución de 19,2 mN/m a 15,7 mN/m para las nanopartículas de sílice, mientras que al utilizarse las nanopartículas de alúmina se redujo a 12,8 mN/m.

También se ha encontrado que los nanofluidos pueden alterar la mojabilidad de las rocas. De acuerdo con Roustaei & Bagherzadeh (2015), las nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) afectan positivamente la mojabilidad de las rocas compuestas de carbonato, transformándola en más hidrofílica. Asimismo, existen algunos parámetros que influyen en los nanofluidos para alterar la mojabilidad de la roca como la concentración y el tamaño de las nanopartículas utilizadas, la salinidad del agua y la mojabilidad inicial del medio poroso (Hendraningrat et al., 2013; S. Li et al., 2013).

Figura 6.

Los nanofluidos y sus mecanismos de recuperación mejorada.



Nota. El gráfico representa los diferentes mecanismos de recuperación de crudo al emplearse nanofluidos. Adaptado de “Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress” (p. 345(4)), por Sun et al. (2017), *Energies*, 10(3).

Por otra parte, algunos nanofluidos evitan la precipitación de asfaltenos, ya que éstos humedecen la roca con crudo (*oil-wet*), alterando su mojabilidad y provocando la reducción de su permeabilidad. El impedimento en la precipitación de asfaltenos ocurre debido a que las nanopartículas adsorben a los asfaltenos, reduciendo su floculación y aglomeración en el medio poroso. Pero, esta adsorción depende de la concentración de asfaltenos en el crudo, tiempo de contacto nanopartícula/asfálteno, incremento de la temperatura y cantidad de agua en el sistema (Franco et al., 2013; Kazemzadeh et al., 2015; Nassar et al., 2012).

Las nanopartículas pueden formar y estabilizar nanoemulsiones compuestas por gotas con tamaños inferiores a 100 nm, siendo sistemas cinéticamente controlados que permiten retener su morfología con el cambio en la fracción de volumen de crudo. Por tanto, las nanoemulsiones pueden soportar condiciones severas de yacimiento como altas temperaturas, presiones y salinidad, siendo altamente estables y con gran rango de aplicación en comparación con las microemulsiones (Binks & Lumsdon, 2000; Mandal et al., 2012). Además, la alta viscosidad de las nanoemulsiones puede controlar efectivamente la proporción de movilidad durante el proceso de inundación mejor que los polímeros, lo que conlleva a ser una de las opciones más destacadas para el recobro de crudos pesados. Finalmente, el tamaño de las nanoemulsiones permiten ingresar y atravesar las gargantas de poro sin ninguna restricción, lo que contribuye a mejorar la recuperación de crudo a escala de campo (Zhang et al., 2010).

Se ha encontrado en la literatura que las nanopartículas más utilizadas son el óxido de silicio o sílice (SiO_2) y el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), ya que las primeras tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial de los crudos y alterar la mojabilidad de la roca, haciendo que se generen otros mecanismos de recuperación como presión disociadora estructural y obstrucción de los canales de poro (*log-jamming*), que ayudan a extraer el crudo atrapado en las gargantas de poro (Almahfood & Bai, 2018; K. Li et al., 2018). Mientras que las segundas, además de reducir la tensión interfacial, disminuyen la viscosidad del crudo y evitan la precipitación de asfaltenos (Almahfood & Bai, 2018; Foroozesh & Kumar, 2020).

Teniendo en cuenta las ventajas de las nanopartículas y los surfactantes por separado en el recobro mejorado, se ha descubierto que su uso en conjunto puede maximizar los efectos de cada uno. Esto se debe a que las nanopartículas generan un efecto sinérgico al ser adicionadas en soluciones de surfactantes, en donde ellas estabilizan a los surfactantes bajo condiciones de

yacimiento (altas temperaturas y presiones) en las cuales éstos tienden a degradarse, y a su vez, los surfactantes las estabilizan frente a la alta concentración de sales presentes en el yacimiento, pues las sales provocan que las nanopartículas se aglomeren entre ellas disminuyendo su efectividad (Ahualli et al., 2011; Suleimanov et al., 2011).

Las mezclas de surfactantes/nanopartículas son altamente estables debido a la adsorción del tensoactivo en las nanopartículas para formar monocapas que evitan su aglomeración en la disolución, siendo un nuevo mecanismo potencial en el que la cantidad de surfactante adsorbido aumenta de forma paralela con la concentración de surfactante hasta llegar a la concentración micelar crítica (CMC) (Bernard P. Binks, Rodrigues, & Frith, 2007; Ma & Xia, 1992).

Sin embargo, la cantidad de tensoactivo depende de la diferencia hidrófila/lipófila (HLD), el grado de hidrofobicidad de las nanopartículas y la concentración de salmuera presente en disolución. Del mismo modo, la monocapa de surfactante formada en la superficie de las nanopartículas modifica la tensión interfacial del sistema, pero su adsorción depende del tipo y naturaleza iónica del surfactante (aniónico, catiónico y no iónico) y de las cargas superficiales efectivas de las nanopartículas en disolución (positivas o negativas) (Harikrishnan et al., 2017; Olayiwola & Dejam, 2019).

En la revisión bibliográfica, se encontraron una gran diversidad de investigaciones en las que se estudian nanopartículas de sílice (SiO_2) o de alúmina (Al_2O_3) mezcladas con surfactantes para su uso en el recobro mejorado de crudos pesados, en donde alteran algunas propiedades fisicoquímicas e interfaciales como viscosidad, tensión interfacial y mojabilidad de los sistemas roca/fluido, las cuales facilitan la movilidad de dichos crudos durante el proceso de recuperación.

Qiu (2010) evaluó la aplicación potencial de microemulsiones a base de disolvente (xileno) y estabilizadas con surfactante (Triton X-100 o etoxilato de octilfenol) y nanopartículas de óxido

de silicio fumante (CAB-O-SIL® TS-530) para investigar los mecanismos de recuperación de inundación química en un reservorio de crudo pesado estadounidense (16,35°API a 25°C), encontrando que es posible formar microemulsiones con bajas concentraciones de surfactante y a su vez, la adición de nanopartículas incrementa la viscosidad del nanofluido, lo que resulta en una relación de movilidad favorable en el proceso de recuperación del crudo.

Pei et al. (2015) emplearon mezclas conformadas por nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂, 14 nm) y un surfactante catiónico (CTAB) en un crudo pesado chino (350 mPa·s at 50°C), con el fin de evaluar el impacto sinérgico de la mezcla en la estabilización de microemulsiones de crudo en agua, a través de estudios reológicos, comportamiento de fase, pruebas de micromodelo y experimentos de inundación del núcleo. Con base en sus resultados, corroboraron que al adicionar nanopartículas aumenta la estabilidad y viscosidad de la mezcla surfactante/NPs, llegando a obtener una relación de movilidad significativamente alta entre el crudo y el agua, conduciendo así a una mejora notable en la eficiencia del barrido y posterior recuperación.

Maurya & Mandal (2018) caracterizaron emulsiones de crudo en agua (O/W) estabilizadas con el efecto sinérgico de surfactante y nanopartículas para su aplicación en la recuperación de crudo pesado. Las emulsiones fueron formuladas usando *n*-decano y aceite de parafina, nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂, 20-30 nm) y dos surfactantes (CTAB y SDS). Este estudio demostró que las nanopartículas en conjunto con los surfactantes previenen la coalescencia de las gotas de aceite dispersado y baja la tensión en la interfase aceite/agua. Asimismo, los autores determinaron que la interacción electrostática entre surfactante/nanopartícula es importante en su estabilización, pues encontraron que el surfactante catiónico (CTAB) genera emulsiones altamente estables con las nanopartículas por su atracción eléctrica, mientras que la estabilidad de las

emulsiones con el surfactante aniónico (SDS) depende de la concentración de la nanopartícula, debido a la repulsión electrostática entre el surfactante SDS y las partículas de sílice.

Chen et al. (2018) investigaron el efecto sinérgico de surfactantes y nanofluidos en el recobro mejorado, utilizando nanopartículas de alúmina hidrofílicas ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 nm) e hidrofóbicas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 40 nm) y un surfactante no iónico (OP-10) en un crudo pesado chino (0,982 kg/L a 30°C). De acuerdo con sus resultados, los nanofluidos cooperados con surfactantes pueden reducir la tensión interfacial crudo/agua en el rango de concentración apropiado. Las nanopartículas disminuyeron el tamaño promedio de las gotas de emulsión, minimizando su coalescencia y cremosidad, lo que genera la estabilización de las emulsiones. Asimismo, los nanofluidos conformados por 0,3% p/p de OP-10 y 0,2% p/p de nanopartículas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ redujeron la viscosidad del crudo pesado en un 42,8% menos que el crudo con solamente surfactante, lo cual probablemente se puede atribuir a que las nanopartículas adsorben los asfaltenos.

Por último, Lee & Babadagli (2019) estudiaron la capacidad de una disolución coloidal compleja para la recuperación de petróleo crudo mediante la estabilización de una emulsión Pickering de salmuera/crudo pesado. Para ello, usaron diferentes mezclas de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2 , 22 nm), un surfactante catiónico [bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)] y un surfactante aniónico [sulfato de propoxi alcohol (Alfoterra S23-7S-90)] como agentes estabilizantes y un crudo pesado canadiense (11,74°API). Los autores realizaron varios experimentos de inundación de núcleo para demostrar la capacidad práctica del sistema de emulsión creado, confirmándose la alta eficiencia de dicha emulsión in-situ a escala de poro bajo presión y temperatura atmosféricas, así como la aplicabilidad práctica de la dispersión a nanoescala en el campo petrolero.

Del mismo modo, Colombia no se ha quedado atrás en el estudio de las mezclas surfactante/nanopartículas para su uso en el recobro mejorado de crudos. Giraldo et al. (2013) utilizaron nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3 , 35 ± 4 nm) dispersadas en un surfactante aniónico comercial PRNS®, con el fin de determinar la eficacia de los nanofluidos a base de alúmina para la alteración de la mojabilidad de los núcleos de arenisca modificados con crudo pesado colombiano ($19,2^\circ\text{API}$ a 25°C), encontrando que la efectividad del surfactante aumenta al agregar nanopartículas en concentraciones inferiores o iguales a 500 ppm, siendo la concentración de 100 ppm la que alcanzó el mejor rendimiento.

Franco et al. (2013) inhibieron la aglomeración y precipitación de asfaltenos en superficies rocosas por medio de la inyección de nanofluidos en medios porosos. Para ello, utilizaron 12 tipos de nanopartículas, entre las que se destacan SiO_2 , SNi_5 , SNi_{15} , Al_2O_3 , AlNi_5 , AlNi_{15} , PdNi/Al y zeolitas, las cuales fueron mezcladas con un surfactante comercial y la extracción de asfaltenos fue realizada a partir de un crudo pesado colombiano ($19,2^\circ\text{API}$ a 25°C). Con los resultados obtenidos mostraron que las nanopartículas conducen a mejoras en la recuperación de crudo por su alta capacidad de adsorber y estabilizar el contenido de asfaltenos del sistema. Esto es importante debido a que los asfaltenos se depositan en las superficies rocosas afectando negativamente las propiedades de la roca, como la porosidad, permeabilidad y mojabilidad.

Taborda et al. (2016) evaluaron el efecto de los nanofluidos compuestos por nanopartículas, surfactante y agua como agentes reductores de viscosidad para crudo pesado colombiano (13°API a 25°C). Para ello, estudiaron nanopartículas de alúmina (Al_2O_3 , 35 nm), sílice (SiO_2 , 11 nm) y sílice ácida (SiO_2A , 11 nm) en presencia de un surfactante no iónico (Tween 80), determinándose así que las nanopartículas de SiO_2A tuvieron la mejor capacidad para adsorber asfaltenos $n\text{-C}_7$ y el aumento de su concentración en la mezcla hasta 10.000 ppm, provocaba que la viscosidad del

crudo disminuyera aproximadamente 90% en comparación con el crudo libre de nanopartículas, pero con una mayor concentración de nanopartículas, la efectividad en la reducción de la viscosidad del crudo decrecía.

En la misma línea de investigación, Betancur et al. (2019) estimaron el efecto en la preparación de los nanofluidos basados en la interacción entre el surfactante, nanopartículas y salmuera para procesos de recobro mejorado. Para esto, estudiaron tres tipos de nanopartículas: sílice (SiO_2 , 7 nm), alúmina (Al_2O_3 , 35 nm) y magnetita cubierta de carbono ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, 60 nm), dos tipos de surfactantes comerciales y un crudo liviano colombiano (33°API a 25°C). A pesar de no utilizarse un crudo pesado, esta investigación permitió evaluar tres metodologías para la adición de los componentes de la formulación: sal/nanopartículas/surfactante (método I), sal/surfactante/nanopartículas (método II) y surfactante/nanopartículas/sal (método III), encontrándose que las nanopartículas de Al_2O_3 eran las que mayormente adsorbían las micelas formadas por el surfactante y a su vez, el método II fue el que obtuvo mejores resultados, ya que la sal favorece la formación de micelas del surfactante, que posteriormente son adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, favoreciendo la disminución de la tensión interfacial roca/salmuera.

Finalmente, el uso de mezclas de surfactantes/nanopartículas en diferentes tipos de crudos ha sido estudiado a nivel global en la reducción de las propiedades interfaciales como tensión interfacial, viscosidad y mojabilidad de los sistemas roca-fluido por separado. Sin embargo, hay pocos reportes que integren el uso de estas mezclas en las interacciones fluido/fluido y roca/fluido al mismo tiempo, lo cual permitiría entender cómo atacar los diferentes problemas presentes en los yacimientos de crudos pesados colombianos y que, en conjunto, permitiría incrementar la efectividad del surfactante para la extracción de este tipo de crudos. Por tanto, esta investigación

buscó determinar inicialmente el surfactante que mejor interactuaba con un crudo pesado y sus condiciones de uso, luego de ello se procedió a establecer formulaciones con nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 y se analizó su efecto en las pruebas de interacción fluido/fluido y roca/fluido, para así contemplar su uso en el recobro mejorado de un crudo pesado colombiano.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar las formulaciones surfactante/nanopartículas para el recobro mejorado de un crudo pesado colombiano, a partir de la disminución en la tensión interfacial y cambio en la mojabilidad del sistema roca/fluido.

2.2. Objetivos Específicos

Establecer formulaciones de surfactante con nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) y/u óxido de aluminio (Al_2O_3) mediante pruebas de estabilidad y compatibilidad a escala de laboratorio.

Determinar las concentraciones de nanopartículas que mejoren la eficiencia del surfactante sobre los cambios de tensión interfacial y viscosidad en emulsiones crudo en agua (O/W) bajo condiciones estáticas.

Analizar el efecto de las formulaciones surfactante/nanopartículas adecuadas sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo empleando técnicas espectroscópicas.

Evaluar la interacción roca/fluido en presencia de las formulaciones surfactante/nanopartículas adecuadas, usando pruebas experimentales de detergencia y ángulo de contacto a escala de laboratorio.

3. Materiales y métodos

3.1. Reactivos

Para el proceso de preparación y evaluación de formulaciones surfactante/nanopartículas se utilizaron tres surfactantes, dodecibencensulfonato de sodio (SDBS, Sigma-Aldrich, EE.UU.), dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma-Aldrich, EE.UU.) y un surfactante comercial no especificado (Surf-A, Colombia). Las formulaciones se prepararon utilizando agua desionizada con una conductividad promedio de 2,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 15.000 ppm de cloruro de sodio (NaCl, 99,9 %, Merck KGaA, Alemania). Dos tipos de nanopartículas comerciales se evaluaron: (1) óxido de silicio o sílice (SiO_2 , Sigma-Aldrich, EE.UU.) y (2) óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3 , Sigma-Aldrich, EE.UU.). En la Tabla 2 se muestran las propiedades de las nanopartículas utilizadas en esta investigación.

Tabla 2.

Propiedades de las nanopartículas (NPs) utilizadas.

Tipo de NPs	SiO_2	Al_2O_3
Tamaño aproximado (nm)	5-20	< 50
Área superficial específica (m^2/g)	590-690	> 40
Pureza (%)	99,5	99,9
Mojabilidad superficial	Hidrofílica	Hidrofílica
Forma de NP	Amorfa	Amorfa

Para el proceso de interacción fluido/fluido se emplearon varsol (99 %, Suquin S.A., Colombia), acetona (99,9 %, Merck KGaA, Alemania) y agua destilada con una conductividad promedio de 7,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De igual manera, se utilizó un crudo pesado colombiano con 16,8 °API (TPL Colombia Ltda, Colombia) procedente del Valle Medio de Magdalena, cuya caracterización se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3.

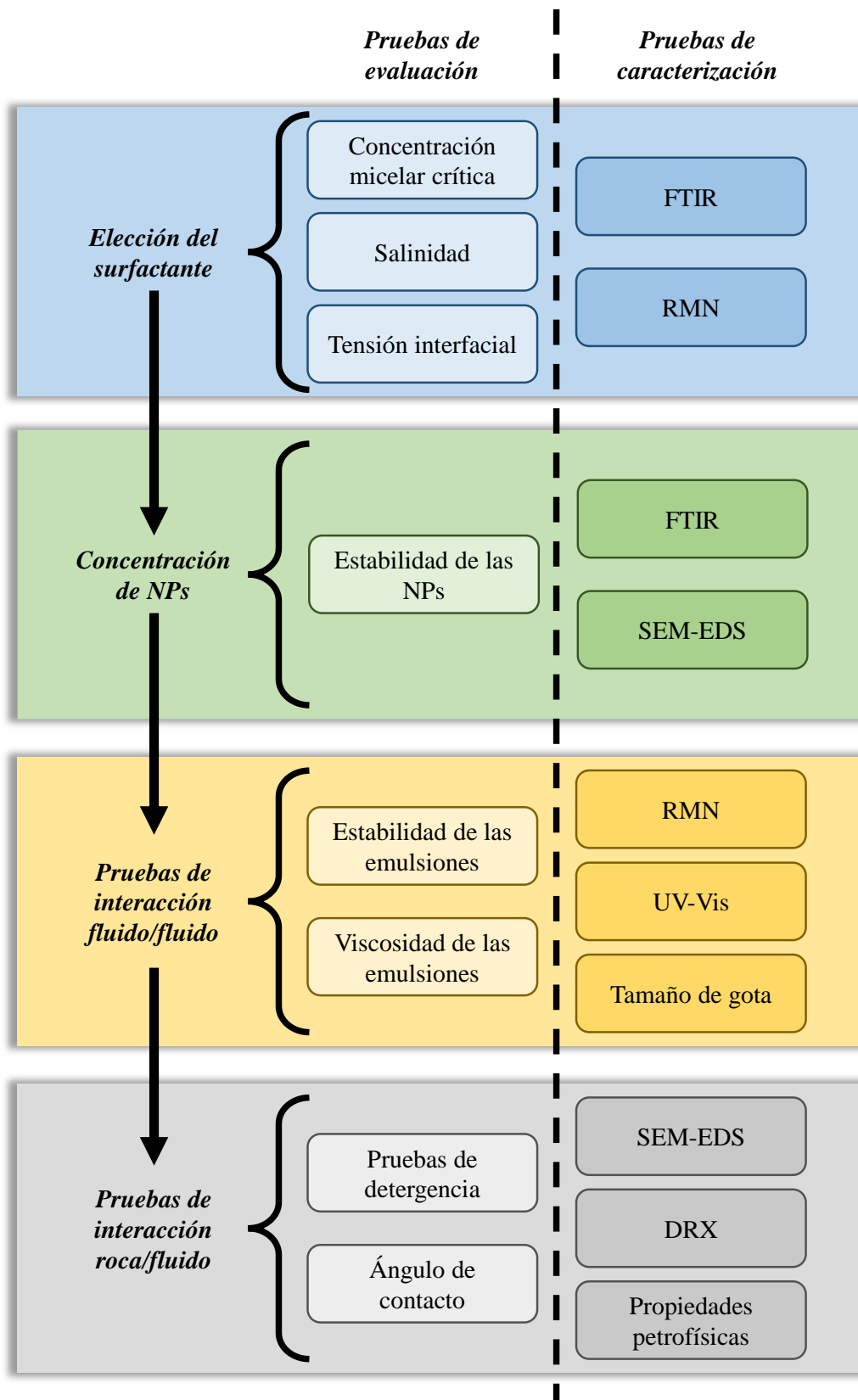
Caracterización del crudo pesado.

Pruebas	Caracterización	Valor
Gravedad API	API (°)	16,80
	Saturados	39,08
Fraccionamiento SARA (%)	Aromáticos	28,56
	Resinas	27,96
	Asfaltenos	4,40
	@ 25 °C	1422
Viscosidad (cP)	@ 40 °C	340
	@ 60 °C	79
	@ 25 °C	0,9474
Densidad (g/mL)	@ 40 °C	0,9410
	@ 60 °C	0,9375
	Níquel	41,42
Contenido de metales (ppm)	Vanadio	53,56
	Hierro	12,23
	Magnesio	17,35
	Sodio	98,35
	Calcio	63,64

Contenido de sal (PTB)	49,05
Contenido de azufre (ppm)	1574
BSW (%)	0,1
Residuos de carbón (%)	5,366
Número de neutralización (mg KOH/g)	2,909
Punto de fluidez (°C)	-3
Punto de nube (°C)	-1
Contenido de gases disueltos (ppm)	No se detectó presencia de gases por encima del límite de detección (10 ppm).

Para el proceso de interacción roca/fluido se usaron rocas provenientes de la Formación Mugrosa ubicada en la transecta La Rocheta-Campo 23-Peroles perteneciente al departamento de Santander con coordenadas 6°53'06.5"N; 73°45'07.6"W (6.885147, -73.752103), las cuales se limpiaron con tolueno (99,9 %, Merck KGaA, Alemania). Asimismo, se empleó el crudo pesado colombiano usado en las pruebas de interacción fluido/fluido y agua desionizada con una conductividad promedio de 2,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para las pruebas de detergencia y ángulo de contacto. Por último, para la cuantificación del crudo liberado en las pruebas de interacción roca/fluido se empleó diclorometano (99,9 %, Merck KGaA, Alemania) como disolvente en el proceso de extracción líquido-líquido y aceite mineral (99 %, Suquin S.A., Colombia) como baño de calentamiento en el proceso de rotovaporación.

3.2. Diagrama experimental



3.3. Métodos

3.3.1. Determinación de la concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes SDS, SDBS y Surf-A fue determinada haciendo uso de la conductimetría. Para ello, se hicieron disoluciones con diferentes concentraciones de surfactantes entre 0 a 10.000 ppm y sus conductividades fueron medidas con un conductímetro Hach SensIon 5® (Hach®, EE.UU.). Los valores de la conductividad se graficaron en función de la concentración de surfactante, cuyo punto de inflexión se define como la CMC (Chidi & Adebayo, 2018; Reyes et al., 2005). Los resultados acerca de la determinación de la CMC se reportan en la Sección 4.1.3.

3.3.2. Efecto de la salinidad en los surfactantes

El efecto de la salinidad en los surfactantes estudiados fue determinado manteniendo constante la concentración de los surfactantes, siendo éstas las CMC obtenidas en la sección 3.3.1, y se procedió a realizar disoluciones con diferentes concentraciones de NaCl entre 0 a 100.000 ppm. Estas disoluciones se agitaron y se dejaron en equilibrio hasta aparición de precipitado, momento en el cual se tomaron fotografías a cada una de ellas. Los resultados del efecto de la salinidad en los surfactantes se reportan en la Sección 4.1.4.

3.3.3. Preparación de los nanofluidos

Los fluidos fueron formulados agitando la concentración deseada de surfactante y cloruro de sodio (NaCl) en la base fluida utilizando un agitador magnético IKA Magnetic Stirrer RCT basic® (IKA Works GmbH & Co. KG®, Alemania) a 1.500 rpm por 10 minutos. Cabe destacar

que la concentración del surfactante se mantuvo por encima de su concentración micelar crítica, con el objetivo de asegurar el equilibrio dinámico interfacial con los valores más bajos de tensión interfacial y a su vez, asumiendo la posible pérdida de surfactante debido a los fenómenos de adsorción en la superficie de la roca (Franco et al., 2020).

En el caso de los nanofluidos empleados en la investigación, se utilizaron nanopartículas de óxido de silicio o sílice (SiO_2) y de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) a diferentes concentraciones: 50, 100 y 150 ppm. Para la preparación de los nanofluidos, se empleó la mezcla salmuera/surfactante que tuvo mejor comportamiento al disminuir la tensión interfacial, a la cual se le adicionó las nanopartículas a analizar y se procedió a agitarse usando un agitador magnético IKA Magnetic Stirrer RCT basic® (IKA Works GmbH & Co. KG©, Alemania) a 650 rpm durante 24 horas, seguido por una sonicación de 2 horas para mejorar la dispersión de las nanopartículas (Q. Sun et al., 2014; Yekeen et al., 2017).

3.3.4. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos

La estabilidad de los nanofluidos se determinó con el analizador de estabilidad coloidal TurbiscanLab® (Formulaction©, Francia), donde se dispuso la dispersión problema en una celda de vidrio cilíndrico de 17,5 mm de diámetro interno, 27,5 mm de diámetro externo y 72,5 mm de longitud, y su medición se realizó a temperatura del yacimiento (60 °C) para garantizar el rendimiento de los nanofluidos en el proceso EOR. Asimismo, se realizaron los escaneos de medición con una fuente de diodos emisores de luz (LED) infrarroja cercana de 880 nm, cuyas señales de transmisión y retrodispersión se registraron mediante detectores. Por último, los escaneos se realizaron continuamente cada 10 minutos por 12 horas, luego se sacó la celda de vidrio con la dispersión problema del equipo y se colocó en un baño termostático Memmert WNE

45® (Mettler GmbH + Co. KG. ©, Alemania) a 60 °C para mantener la temperatura del proceso de medición. Finalmente, se volvió a colocar la muestra para un único escaneado a las 24, 48, 72, 96 y 120 horas, dando un total de 7.200 minutos de seguimiento, equivalente a 5 días de prueba.

Para cuantificar la estabilidad de la dispersión de nanopartículas se utilizó el índice adimensional de barrido de turbidez (TSI), el cual fue definido por el software TurbiSoft Lab, 2.1.0.52® (Formulation©, Francia) y cuyo cálculo se basa en la Ecuación (1), en donde se compara cada escaneo con el anterior para la altura seleccionada y se divide por la altura total seleccionada (H) para obtener un resultado independiente de la cantidad de producto presente en la celda de medición, comprendiéndose que entre menor sea el valor del TSI, mayor será la estabilidad de la muestra (S. Li et al., 2020). Los resultados de estabilidad de los nanofluidos se reportan en la Sección 4.2.2.

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H} \quad (1)$$

3.3.5. Pruebas de interacción fluido/fluido

3.3.5.1. Tensión interfacial. Las mediciones de la tensión interfacial se realizaron bajo la norma API RP-42:1990, sección 3, numeral 52 (American Petroleum Institute, 1990). Se realizaron a temperatura del yacimiento (60°C) para garantizar un mejor rendimiento en el proceso EOR, y se empleó un tensiómetro de gota giratoria Grace Instrument Modelo M6500® (Grace Instrument©, EE.UU.), cuyo procedimiento consistió en introducir la fase acuosa a evaluar en un tubo capilar de aproximadamente 95 mm de longitud, 6.00 mm de diámetro externo y 2.00 mm de diámetro interno. Para el desarrollo de las pruebas, se adicionó una gota de petróleo crudo

utilizando una jeringa dentro del tubo capilar. Luego de ello, se puso el tubo capilar en el rotor del tensiómetro y se incrementó su velocidad en rangos de 500 rpm cada 2 minutos, hasta que la longitud de la gota de crudo fuese cuatro (4) veces el valor del diámetro de la gota inicial.

Finalmente, se tomaron fotografías de la gota de crudo al minuto 1, 5, 15, 30, 45 y 60, anotando la velocidad del rotor en rpm justo al momento de tomar la fotografía y se midió el diámetro de la gota por triplicado en cada fotografía utilizando el software Motic Images Plus 2.0®. Con dicha información, se procedió a realizar la medición de la tensión interfacial siguiendo la Ecuación (2) propia de los equipos Grace Instrument®, donde γ es la tensión interfacial (mN/m), $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad (g/cm^3), D es el diámetro de la gota (mm) y v es la velocidad del rotor (rpm) (Chandran & Sinnathambi, 2016). Los resultados de tensión interfacial se reportan en las Secciones 4.1.5 y 4.3.2.

$$\gamma = 1,44 \times 10^{-7} \Delta\rho D^3 v^2 \quad (2)$$

3.3.5.2. Preparación de las emulsiones. Las pruebas de emulsificación se realizaron bajo la norma API RP-42:1990, sección 1, numeral 1 al 16 (American Petroleum Institute, 1990). Las emulsiones crudo/agua fueron preparadas en las proporciones de 75:25, 50:50 y 25:75 (% v/v) de la formulación acuosa de nanofluidos y el crudo pesado. El crudo se vertió suavemente sobre la formulación acuosa de nanofluidos con agitación continua durante 5 minutos utilizando un agitador de hélice IKA® (IKA-Works, Inc.®, EE.UU.) para formar una mezcla homogénea y, a continuación, la mezcla se colocó en un equipo ultraturrax IKA 25® (IKA-Works, Inc.®, EE.UU.) durante 30 segundos a 16.000 rpm para formar la emulsión. Las emulsiones preparadas se

caracterizaron mediante pruebas de estabilidad y de viscosidad con respecto al tiempo y a la proporción crudo/agua.

3.3.5.3. Pruebas de estabilidad de emulsiones. La estabilidad de las emulsiones se evaluó midiendo la cantidad de agua separada de la emulsión a los 15, 30, 45, 60, 120, 360, 720 y 1.440 minutos después de ser preparada. La emulsión fue transferida en probetas graduadas de 100 mL después de su preparación y se dejó en reposo durante 24 horas para favorecer la separación de fases (Al-Wahaibi et al., 2015). Finalmente, la estabilidad de la emulsión en los diferentes tiempos fue determinada teniendo en cuenta la Ecuación (3) y los resultados se reportan en la Figura 31.

$$\text{Estabilidad de la emulsión (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{Cantidad de agua separada}}{\text{Contenido inicial de agua}} \right) \quad (3)$$

De igual manera, la estabilidad de las emulsiones a diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C y 60 °C) se determinó con el equipo TurbiscanLab® (Formulacion©, Francia), donde se colocó la emulsión problema en una celda de vidrio cilíndrico de 17,5 mm de diámetro interno, 27,5 mm de diámetro externo y 72,5 mm de longitud. Luego, para cada prueba se midió cada 10 minutos por 12 horas, dando un total de 720 minutos de seguimiento. Los resultados de estabilidad de las emulsiones se reportan en la Sección 4.3.3.

3.3.5.4. Viscosidad de emulsiones crudo/agua. Las mediciones de viscosidad fueron realizadas en un viscosímetro Lamy First Pro-Plus® (Lamy Rheology©, Francia) con el set de husillos R-02 a R-07 y adaptado a un baño de circulación refrigerado con una solución de propilenglicol y con controlador de temperatura VWR AD07R-20-V12E® (VWR International,

EE.UU.). Cada medición de la viscosidad se utilizaron 50 mL de emulsión para determinar el efecto de la temperatura y de la presencia de nanopartículas en la formulación. Los resultados de la viscosidad de las emulsiones se reportan en la Sección 4.3.4.

3.3.5.5. Tamaño de gota. El tamaño de gota de las emulsiones fue medido usando el microscopio óptico Olympus BX4® (Olympus Corporation®, EE.UU.) con objetivo de 4x, 10x y 40x. La toma de fotografías se realizó agregando una pequeña gota de la emulsión en un portaobjetos de vidrio y se aplanó colocando otro portaobjetos sobre la gota.

Luego, se puso el portaobjetos en el microscopio, el cual fue ajustado para que la imagen fuese visible y así, poder fotografiar la emulsión con la cámara digital Olympus E-330® (Olympus Corporation®, EE.UU.) adjunta al microscopio. Finalmente, se utilizó el programa ImageJ® con el fin de determinar la distribución del tamaño de gota de cada emulsión crudo/agua (Ferreira & Rasband, 2012; Opedal et al., 2009). Los resultados del tamaño de gota de las emulsiones se reportan en la Sección 4.3.5.

3.3.6. Pruebas de interacción roca/fluido

3.3.6.1. Preparación de las muestras de roca de arenisca. Los plugs de roca fueron extraídos de muestras provenientes de la Formación Mugrosa ubicada en la transecta La Rocheta-Campo 23-Peroles perteneciente al departamento de Santander con coordenadas 6°53'06.5"N; 73°45'07.6"W (6.885147, -73.752103).

Los plugs de roca se extrajeron con una prensa taladro de broca hueca diamantada con 3,81 cm (1,5”) de diámetro interno Core Pet® (Core Pet®, EE.UU.), empleando salmuera como agente

de corte y se pasaron por una pulidora de superficies de muestras cilíndricas F.A.G.® (F.A.G.©, Colombia). Luego de ello, se limpiaron a través de una extracción Soxhlet por 15 días empleando tolueno como disolvente. Finalmente, los plugs se secaron a 110 °C durante un día en una estufa Memmert UN110® (Mettler GmbH + Co. KG. ©, Alemania) para eliminar las trazas de tolueno impregnados en la roca.

3.3.6.2. Modificación de la mojabilidad en muestras de roca de arenisca. Los plugs de roca fueron imbibidos en una disolución acuosa de 15.000 ppm de cloruro de sodio a 60 °C durante 8 días en un baño termostático Memmert WNE 45® (Mettler GmbH + Co. KG. ©, Alemania) con el objetivo de asemejar las condiciones de yacimiento.

Después de ello, los plugs fueron imbibidos con una disolución al 5 %v/v de *n*-heptano en crudo pesado a 60 °C durante 15 días nuevamente en el baño termostático para inducir la adsorción de petróleo crudo en los poros de la roca. Finalmente, los plugs se lavaron con *n*-heptano y se secaron a temperatura ambiente durante un día para eliminar los restos de crudo que quedaban en la superficie de la roca. Cabe destacar que cada roca fue pesada antes y después de cada uno de los procedimientos.

3.3.6.3. Pruebas de detergencia. Para alterar la mojabilidad de las rocas en condiciones estáticas, cada plug mojado por aceite (*oil-wet*) se sumergió inicialmente en una disolución acuosa de 15.000 ppm de cloruro de sodio a 60 °C para asemejar al proceso de inyección de agua (*waterflooding*) durante 48 horas en un baño termostático Memmert WNE 45® (Mettler GmbH + Co. KG. ©, Alemania).

Posteriormente, se sumergió en el nanofluido estudiado a 60 °C durante 48 horas nuevamente en el baño termostático para comparar el efecto del nanofluido en la extracción del crudo. Por último, cada plug fue extraído del nanofluido correspondiente y se secó a temperatura ambiente durante 24 horas, destacándose que cada roca fue pesada antes y después de cada uno de los procedimientos.

Para cuantificar el crudo liberado, se procedió a realizar una extracción líquido-líquido, utilizando diclorometano como disolvente orgánico. Inicialmente, se agregó el contenido líquido resultado de las pruebas de mojabilidad dentro de un embudo de decantación y se le adicionó el disolvente orgánico, más denso e inmiscible con el agua. A continuación, se agitó la mezcla de las dos fases para incrementar la superficie de contacto entre ellas y se dejó en reposo por 15 minutos, permitiendo el equilibrio entre las dos fases, lo que favorece a la transferencia del crudo remanente en el agua hacia la fase orgánica.

Posteriormente, se realizó la separación de la fase orgánica mediante decantación y se procedió a rotovaporar la muestra a 70 °C, haciendo uso de un evaporador rotativo IKA RV 10 digital V® (IKA-Works, Inc.©, EE.UU.), con el fin de extraer completamente el diclorometano sin afectar el crudo. Finalmente, se pesó el balón de destilación antes y después del procedimiento, para así obtener la cantidad de crudo extraído. Los resultados de las pruebas de detergencia se reportan en la Sección 4.4.2.

3.3.6.4. Pruebas de ángulo de contacto. Para evaluar la mojabilidad de las rocas, antes y después del tratamiento con nanofluidos en condiciones estáticas, se empleó la técnica de ángulo de contacto haciendo uso de una cámara Optikam HDMI Easy 4083.12E® y el software de obtención de las imágenes Optika Vision Lite 2.13® (OPTIKA S.r.l.©, Italia). Esto se llevó a cabo

depositando el líquido de análisis (agua desionizada) en la jeringa que dispensaba la gota, el volumen de la gota fue de 10 μL y se colocaba sobre la superficie de los plugs de roca secos y luego se estimó el valor del ángulo de contacto para los sistemas líquido/aire/roca a temperatura ambiente haciendo uso de un software de análisis de procesamiento de imágenes “*DropPy – Python contact angle image processing analysis*” manejado en la interfaz Scientific Python Development Environment – Spyder (Orella et al., 2021). Los resultados de las pruebas de ángulo de contacto se reportan en la Sección 4.4.3.

3.3.7. Caracterización de los reactivos líquidos

3.3.7.1. Determinación de la densidad. La densidad absoluta de los fluidos (líquidos) fue medida con el método del picnómetro, en donde se tuvo un picnómetro con volumen exacto, el cual se pesó inicialmente vacío y posteriormente lleno del fluido estudiado. La densidad absoluta se determinó como el cociente entre la diferencia de la masa del fluido y el volumen del picnómetro. Los resultados de la densidad de los nanofluidos se reportan en el Apéndice A.

Por otro lado, también se pudo determinar la gravedad específica del crudo a partir de la Ecuación (4), pero se debe tener en cuenta que la densidad del crudo debe medirse a 60 °F (15 5/9 °C), puesto que la densidad estándar de referencia, la cual es la densidad del agua con un valor de 1 g/cm^3 , se encuentra a dicha temperatura.

$$\text{Gravedad específica}_{\text{fluido @ 60 }^\circ\text{F}} = \frac{\rho_{\text{fluido}}}{\rho_{\text{referencia}}} \quad (4)$$

Finalmente, en el caso del petróleo crudo es posible relacionar su gravedad específica con la gravedad API de éste a través de la Ecuación (5). Sin embargo, la gravedad específica debe estar a una temperatura de 60 °F (15 5/9 °C) y cuyo resultado se reporta en la Tabla 3.

$$\text{Gravedad API}_{\text{fluido}} = \frac{141,5}{\text{Gravedad específica}_{\text{fluido @ 60 °F}}} - 131,5 \quad (5)$$

3.3.7.2. Medición del índice de refracción. El índice de refracción de los líquidos estudiados fue medido con el refractómetro digital RFM 960® (Bellingham + Stanley Ltd.®, Reino Unido), en el cual se le adicionó una gota del líquido analizado sobre el cristal del equipo y se esperó hasta que se obtuviera el valor del índice de refracción. Este equipo se calibró midiendo el índice de refracción al agua destilada, cuyo valor estaba entre 1,3329 a 1,3330. Los resultados del índice de refracción de los nanofluidos se reportan en el Apéndice A.

3.3.7.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-¹H). Los espectros ¹H fueron tomados con el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III™ HD 400 MHz (9.4 T) (Bruker Corporation®, EE.UU.). La muestra se disolvió en cloroformo deuterado (CDCl₃) en una relación de volumen entre muestra/disolvente de 1:20, utilizando el tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia interno para la calibración de los desplazamientos químicos. Los espectros obtenidos fueron procesados y analizados utilizando el software MestReNova V. 14.3.1. ® (Mestrelab Reseach®, España), teniendo en cuenta las señales integradas reportadas en la Tabla 4.

Tabla 4.

Tipos de hidrógeno presentes en los espectros de RMN de crudos.

No.	δH (ppm)	Tipo de Hidrógeno
H1	8,9 – 9,3	Hidrógeno aromático en algunos anillos tetra- y poliaromáticos
H2	8,3 – 8,9	Hidrógeno aromático en algunos anillos tri- y tetra-aromáticos
H3	7,2 – 8,3	Hidrógeno aromático en anillos di-, tri- y tetra-aromáticos
H4	6,0 – 7,2	Hidrógeno aromático en anillos monoaromáticos
H5	4,5 – 6,0	Hidrógeno oleofínico
H6	3,5 – 4,5	Hidrógeno de CH ₂ enlazantes
H7	2,4 – 3,5	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido a sistemas aromáticos en posición α
H8	2,1 – 2,4	Hidrógeno parafínico y nafténico CH ₃ unido a sistemas aromáticos en posición α
H9	1,9 – 2,1	Hidrógeno de tipo CH ₃ unido a olefinas en posición α
H10	1,7 – 1,9	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido en la posición β a sistemas aromáticos
H11	1,0 – 1,7	Hidrógeno parafínico y nafténico CH ₂ y algunos CH unido en la posición β a sistemas aromáticos
H12	0,5 – 1,0	Hidrógeno parafínico de tipo CH ₃ y algunos CH y CH ₂ nafténicos unido en la posición γ y más lejos a sistemas aromáticos

Nota. Esta tabla fue adaptada de “Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils” (p. 186), por Molina V et al. (2010), *Fuel*, 89.

El análisis de dichos espectros a partir de las áreas de integración permitió determinar el número promedio de hidrógenos alifáticos en cadenas alquílicas (n) utilizando la Ecuación (6), el número de anillos sustituidos (r) mediante la Ecuación (7) y el factor de aromaticidad (f_a) haciendo uso de la Ecuación (8) en el rango de 0 a 12 ppm (León Naranjo, 2019).

$$n = \frac{(H_\alpha + H_\beta + H_\gamma)}{H_\alpha} \quad (6)$$

$$r = \left[0,25 \left(4,12 + \frac{H_\gamma}{H_\beta} \right) - 1 \right] \left[\frac{n-1}{2} \right] \quad (7)$$

$$F_a = \frac{H_{Ar}}{H_{Ar} + H_{Al}} \quad (8)$$

Esta técnica de caracterización se utilizó con el objetivo de verificar el efecto posterior de la emulsificación y de las pruebas de detergencia en el crudo pesado estudiado, cuyos resultados se reportan en la Sección 4.5.2. Asimismo, para determinar la posible estructura del surfactante comercial no identificado (Surf-A), tal como se reporta en la Sección 4.1.2.

3.3.7.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Los espectros UV-Vis fueron tomados con el equipo Multiskan™ GO Microplate® (Thermo Fischer Scientific©, España). La obtención de los espectros UV-Vis se realizó diluyendo cada muestra de crudo en cloroformo (CHCl₃) a una concentración de 60 mg/L, debido a que estudios previos reportaron que, a concentraciones menores de 10 mg/L se generaban bandas imperceptibles, mientras que, a concentraciones mayores a 100 mg/L se obtenía ruido a lo largo del espectro UV-Vis, provocando que las bandas no se pudiesen reconocer; asimismo, determinaron que a una concentración de 60 mg/L de crudo disuelto en cloroformo, se observaba un espectro UV-Vis con bandas fácilmente

visibles y separadas, favoreciendo su posterior análisis (E. Banda-Cruz et al., 2017; Salas Chía & Núñez Méndez, 2020).

Las muestras diluidas fueron puestas en celdas de cuarzo, las cuales fueron medidas en la región de 200 a 400 nm, rango en donde se detecta la presencia de componentes bencénicos asociados a las estructuras aromáticas del crudo, compuestos nafténicos asociados a los compuestos alquílicos y, compuestos porfirínicos asociados a la presencia de estructuras complejas u organometálicas de vanadio o níquel (E. Banda-Cruz et al., 2017; Koseoglu et al., 2016). Los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis se reportan en la Sección 4.5.1.

3.3.7.5. Análisis SARA. El fraccionamiento SARA fue realizado para el crudo pesado estudiado, con el fin de conocer la cantidad de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. La separación de los asfaltenos se realizó de acuerdo con la norma ASTM D6560, mientras que la separación de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas (SAR) se ejecutó bajo la norma ASTM D2007.

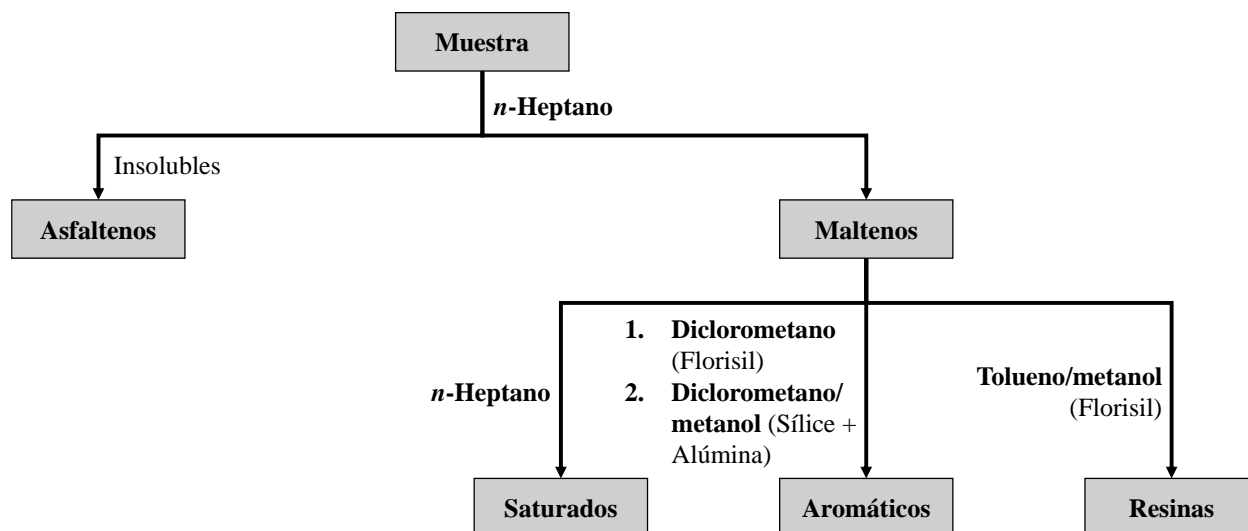
Los asfaltenos se separaron añadiéndose *n*-heptano al crudo pesado en una relación de volumen entre muestra/disolvente de 1:40 y se puso en reflujo durante 1 hora. Luego de ello, los asfaltenos se filtraron a través de papel de filtro Whatman No. 42. El *n*-heptano del filtrado se recuperó por rotovaporación, y la fracción de maltenos obtenida se separó en sus componentes SAR por elución con disolventes de diferente polaridad mediante cromatografía en columna, tal como se visualiza en la Figura 7.

Para la separación de los maltenos, se emplearon dos columnas cromatográficas apiladas una sobre otra, las cuales tenían dimensiones de 46 cm de largo y 1,25 cm de diámetro interior por columna, y se colocaron pequeñas cantidades de lana de vidrio en su parte inferior con el fin de

retener los absorbentes. La columna inferior contenía dos adsorbentes: sílice (~20 cm de altura, parte inferior de la columna) y alúmina (~20 cm de altura, parte superior de la columna), mientras que la columna superior estaba presente el Florisil (~20 cm de altura).

Figura 7.

Esquema del fraccionamiento SARA.



Nota. Adaptado de “Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene” (p. 3870), por León et al. (2017), *Energy & Fuels*, 31(4).

La fracción de saturados se eluyó con 150 mL de n-heptano pasados por ambas columnas. Posteriormente, las columnas se separaron, haciendo que la fracción de aromáticos se recuperaran por elución en cada columna empaquetada por separado. En primer lugar, se utilizaron 10 mL de diclorometano y 10 mL de la mezcla diclorometano/metanol (70:30 v/v) con el fin de recuperar la primera fracción aromática, la cual fue absorbida por la columna empaquetada con Florisil. A

continuación, se recuperó la segunda fracción aromática adsorbida por la columna de alúmina y sílice con 100 mL de la mezcla diclorometano/metanol (70:30 v/v).

Finalmente, la fracción de resinas se eluyó con 100 mL de mezcla tolueno/metanol (70:30 v/v) la cual fue adsorbida por la columna empaquetada con Florisil. Finalmente, las fracciones individuales de SAR (saturados, aromáticos y resinas) se obtuvieron sin disolventes por medio de rotovaporación a 40 °C en el caso de la mezcla diclorometano/metanol y a 110 °C en el caso del n-heptano y la mezcla tolueno/metanol (León et al., 2017). Los resultados obtenidos del análisis SARA se reportan en la Tabla 12.

3.3.8. Caracterización de los reactivos sólidos

3.3.8.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). El proceso de caracterización por espectroscopía infrarroja se llevó a cabo ubicando la muestra en el equipo Nicolet™ iS50 FTIR Thermo Scientific® (Thermo Fisher Scientific©, EE.UU.) con el accesorio de muestra para ATR y utilizando el software Thermo Scientific™ OMNIC™ Series® (Thermo Fisher Scientific©, EE.UU.).

Las muestras de nanopartículas y surfactantes en estado sólido se encontraban a temperatura ambiente (25 °C) y se aplicó una radiación infrarroja en el rango espectral comprendido entre los 400 y 4.000 cm^{-1} y 16 scans, con el fin de identificar y hacer seguimiento de la presencia de los grupos funcionales característicos en cada uno de los compuestos analizados. Los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR-ATR para los surfactantes analizados se reportan en la Sección 4.1.1 y para las nanopartículas estudiadas se reportan en la Sección 4.2.1.

3.3.8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Las muestras de roca provenientes de la Formación Mugrosa junto con las nanopartículas utilizadas en la investigación se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), colocando la muestra sólida a temperatura ambiente (25°C) en el equipo FEI Quanta 650 FEG® y utilizando el software EDX Genesis® (ThermoFisher Scientific®, EE.UU.) en el rango de 1 a 500 μm . Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y se recubrieron con carbono en un equipo Quorum 150ES® (Quorum Technologies®, Reino Unido) para obtener mejores condiciones de imagen.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó con el objetivo de verificar el tamaño promedio de las nanopartículas estudiadas y para caracterizar las muestras de roca utilizadas en la interacción roca/fluido, cuyos resultados se reportan en las Secciones 4.2.1 y 4.4.1, respectivamente. Por su parte, la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se utilizó para determinar la composición elemental de las muestras.

3.3.8.3. Difracción de Rayos X (DRX). La muestra de roca de la Formación Mugrosa se analizó por medio de la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRX). Para ello, la muestra fue macerada homogéneamente utilizando mortero y pistilo hasta obtener un tamaño de grano que pudiese pasar por un tamiz de malla No. 400.

Esta muestra fue puesta en un portamuestra y se dispuso en el difractómetro Bruker D8 Advance® (Bruker Corporation®, EE.UU.), donde se analizó en los rangos de medición 2θ entre $3,5^\circ$ a 70° , con tiempo de muestreo de 0,6 s y radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$. El difractograma fue procesado y analizado utilizando el software DIFFRAC.EVA (Bruker Corporation®, EE.UU.) con la base de

datos del año 2022, para así determinar cualitativamente las fases cristalinas presentes en la muestra, cuyo resultado se reporta en la Sección 4.4.1.

3.3.8.4. Determinación del punto de carga cero (PZC). El PZC de la roca proveniente de la Formación Mugrosa utilizada en la investigación fue determinada mediante el método de adición de sal, en donde se utilizó una disolución acuosa de 0,01 M de cloruro de sodio (NaCl) como electrolito base. Esta disolución fue repartida en 14 frascos en serie incrementando los valores de pH entre 1 a 14, utilizando disoluciones 0,1 M de ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) como agentes de modificación de pH. El pH de cada una de estas disoluciones fue medido empleando un pHmetro Hach sensION 3 Benchtop® (Hach©, EE.UU.). Luego de ello, se adicionaron 10 mL de cada una de estas disoluciones en tubos de centrifuga debidamente marcados con el valor de pH obtenido.

Posteriormente, se pesó un valor constante de muestra sólida (0,05 g) y fue agregado a cada uno de los tubos de centrifuga, los cuales fueron dispuestos en un agitador lineal MLW Thys 2® (MLW©, Alemania) durante 24 horas. Después de esto, los tubos se centrifugaron a 6.000 rpm por 30 minutos utilizando una centrifuga EBA 21® (Andreas Hettich GmbH y Co.KG©, Alemania), con el fin de precipitar la muestra sólida y obtenerse el sobrenadante, al cual le fue medido el pH con el mismo pHmetro utilizado inicialmente.

Finalmente, se graficó el cambio del pH en función a los valores de pH inicial y se identificó el PZC en el pH en el cual el cambio del pH fuese cero (Azam et al., 2013), cuyo resultado se reporta en la Sección 4.4.1.

3.3.8.5. Determinación de la permeabilidad de las muestras de roca. La permeabilidad de cada plug de roca proveniente de la Formación Mugrosa se determinó haciendo uso de un permeámetro Core Pet® (Core Pet©, EE.UU.), teniendo en cuenta la norma API RP-40:1998, sección 6, numeral 6.3.1.1 (American Petroleum Institute, 1998).

Inicialmente, las muestras se mantuvieron a 80°C por 8 horas en una estufa Memmert UN110® (Mettler GmbH + Co. KG. ©, Alemania) para eliminar la humedad presente en las rocas. Luego de ello, las muestras fueron pesadas y se les midió el diámetro y la longitud de cada una de ellas, para posteriormente ser introducidas en el portamuestras del permeámetro, donde se sometieron a una presión de confinamiento a condiciones de laboratorio (800 psi).

El equipo inyectó el gas nitrógeno (N₂) presurizado al plug por el orificio de entrada, mientras que se medía la diferencia de presión y el flujo del gas en el orificio de salida. Finalmente, la permeabilidad se determinó utilizando el software *Permeámetro* perteneciente al Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Universidad Industrial de Santander. Los resultados obtenidos de las pruebas de permeabilidad de las muestras de roca se reportan en la Tabla 15.

3.3.8.6. Determinación de la porosidad de las muestras de roca. La porosidad de cada plug de roca proveniente de la Formación Mugrosa se determinó haciendo uso de un porosímetro de Boyle Core Pet® (Core Pet©, EE.UU.), teniendo en cuenta la norma API RP-40:1998, sección 5, numeral 5.3.2.1.1 (American Petroleum Institute, 1998).

Para ello, la muestra a analizar se montó en la celda *Matrix cup* conectada a otra celda con helio a presión constante de 80 psi, y se adicionaron discos de volumen conocido para compensar el espacio vacío generado por la muestra. Luego, se abrió la válvula para dejar ingresar el gas a la

celda y así poder ocupar los espacios vacíos del plug, generando una caída gradual de la presión del sistema hasta que se alcanzó el equilibrio entre las dos celdas, punto en el cual se halló el volumen de los granos haciendo uso de las presiones iniciales y finales mostradas en el porosímetro y, por último, se determinó la porosidad calculando la diferencia entre este volumen y el volumen teórico del plug. Los resultados obtenidos de las pruebas de porosidad de las muestras de roca se reportan en la Tabla 15.

4. Resultados y análisis

4.1. Elección del surfactante

Inicialmente, los surfactantes SDS, SDBS y Surf-A se caracterizaron con el fin de conocer su composición y propiedades químicas. A continuación, se muestran algunas de las pruebas realizadas como la caracterización por FTIR y RMN, determinación de la concentración micelar crítica y salinidad adecuada. Por último, se realizaron las mediciones de la tensión interfacial con el fin de elegir el surfactante más adecuado para las pruebas experimentales con las nanopartículas.

4.1.1. Caracterización de los surfactantes por FTIR

La espectroscopia infrarroja es una técnica que representa la cantidad de energía absorbida por los grupos funcionales de las moléculas de las muestras analizadas, con el fin de convertirse en vibraciones moleculares, las cuales se clasifican como estiramientos (*stretching*) o flexiones (*bending*). Los estiramientos resultan de modificar las distancias de enlace entre dos átomos, ya sea de manera simétrica (v_s) o asimétrica (v_{as}), mientras que las flexiones modifican el ángulo entre dos enlaces, subclasificándose en tijereteo (*scissoring*, δ), balanceo (*rocking*, ρ), aleteo (*wagging*, ω) y torsión (*twisting*, τ). Los distintos tipos de vibraciones se absorben en diferentes frecuencias

a lo largo de la región infrarroja ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), dando lugar a espectros únicos para las diferentes especies moleculares (Tyner & Francis, 2017).

Los surfactantes son compuestos orgánicos que absorben en el rango del infrarrojo y, por ende, pueden ser caracterizados a través de esta técnica. En la Figura 8 se muestran los espectros FTIR-ATR de los surfactantes analizados, en donde se tienen dos importantes regiones espectrales equivalentes a la cola hidrofóbica ($3.000 - 2.800 \text{ cm}^{-1}$) y la cabeza hidrofílica ($1.250 - 950 \text{ cm}^{-1}$). Asimismo, en la Tabla 5 se visualizan las bandas pertenecientes a los estiramientos y flexiones de los diferentes grupos funcionales presentes en los surfactantes estudiados.

Inicialmente, en la región de $4.000 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$ se observa la presencia de una banda ancha en el espectro infrarrojo del Surf-A, lo cual puede asociarse a la presencia de grupos hidroxilo dentro de su estructura química. Asimismo, en los surfactantes SDS y SDBS también se contempla una banda suave en el mismo rango, pero se relaciona con la presencia de humedad en ellos. Continuando en la región de $3.000 - 2.800 \text{ cm}^{-1}$, todos los espectros muestran las bandas pertenecientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ de la cola hidrocarbonada en las estructuras de los surfactantes. Por otro lado, los espectros también poseen una banda alrededor de los 1.460 cm^{-1} debido a una flexión de $-\text{CH}_2-$, mientras que posee otra banda a los 1.378 cm^{-1} que coincide a una deformación de $-\text{CH}_3$.

En el caso del surfactante SDS, se muestra la presencia de diferentes bandas entre 1.250 a 950 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo sulfato ($-\text{OSO}_3$). En cambio, en los espectros de los surfactantes SDBS y Surf-A, se observa una banda hacia valores de 1.600 cm^{-1} característicos de compuestos aromáticos, ya que en dicha región se presenta el estiramiento del anillo fenilo, así como la presencia de diferentes bandas hacia 900 y 700 cm^{-1} , correspondientes a flexiones aromáticas fuera del plano.

Figura 8.

Espectros infrarrojo de los surfactantes estudiados.

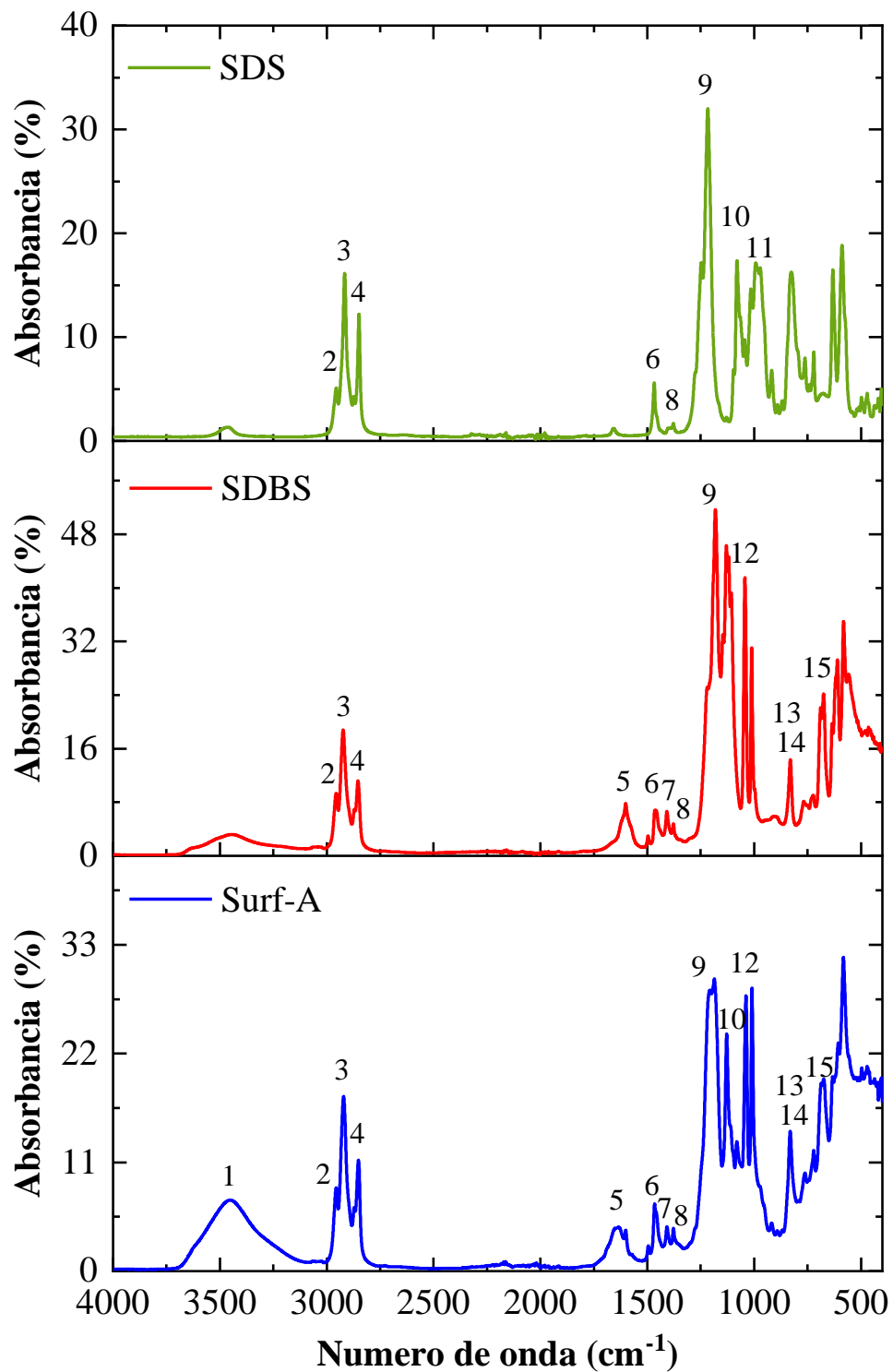


Tabla 5.

Asignación de grupos funcionales presentes en los surfactantes mediante espectroscopia infrarroja.

Intensidad	Número de onda (cm⁻¹)	Símbolo	Descripción
1	3.550 a 3.200	v (OH)	Estiramiento del grupo OH
2	~ 2.960	v _{as} (CH ₃)	Estiramiento asimétrico del CH ₃
3	~ 2.930	v _{as} (CH ₂)	Estiramiento asimétrico del CH ₂
4	~ 2.850	v _s (CH ₂) & v _s (CH ₃)	Estiramiento simétrico del CH ₂ y CH ₃
5	1.600	v (-Ph)	Estiramiento del anillo fenilo
6	1.460	δ (CH ₂)	Flexión del CH ₂
7	1.435	v _{as} (SO ₃)	Estiramiento asimétrico del SO ₃
8	1.378	δ (CH ₃)	Flexión del CH ₃
9	1.360 a 1.176	v _s (S=O)	Estiramiento simétrico del S=O
10	1.260 a 1.000	v (C-O)	Estiramiento del C-O
11	1.250 a 950	v (SO ₄)	Estiramiento del SO ₄
12	1.040 a 1.010	v _s (SO ₃)	Estiramiento simétrico del SO ₃
13	870	δ _{oop} (=C-H) (1H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (1H)
14	812	δ _{oop} (=C-H) (2H ó 3H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (2H or 3H)
15	747	δ _{oop} (=C-H) (4H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (4H)

Adicionalmente, se muestran las bandas de estiramiento para sulfonatos ($-\text{SO}_3$) alrededor de 1.360 a 1.176 y 1.040 a 1.010 cm^{-1} correspondientes a $\text{S}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{O}$, respectivamente, dando a entender así que el surfactante Surf-A también posee grupos sulfonatos en su estructura química, siendo un surfactante de tipo aniónico (Gao & Chorover, 2010; Ni et al., 2018, 2021).

4.1.2. Caracterización de los surfactantes por RMN

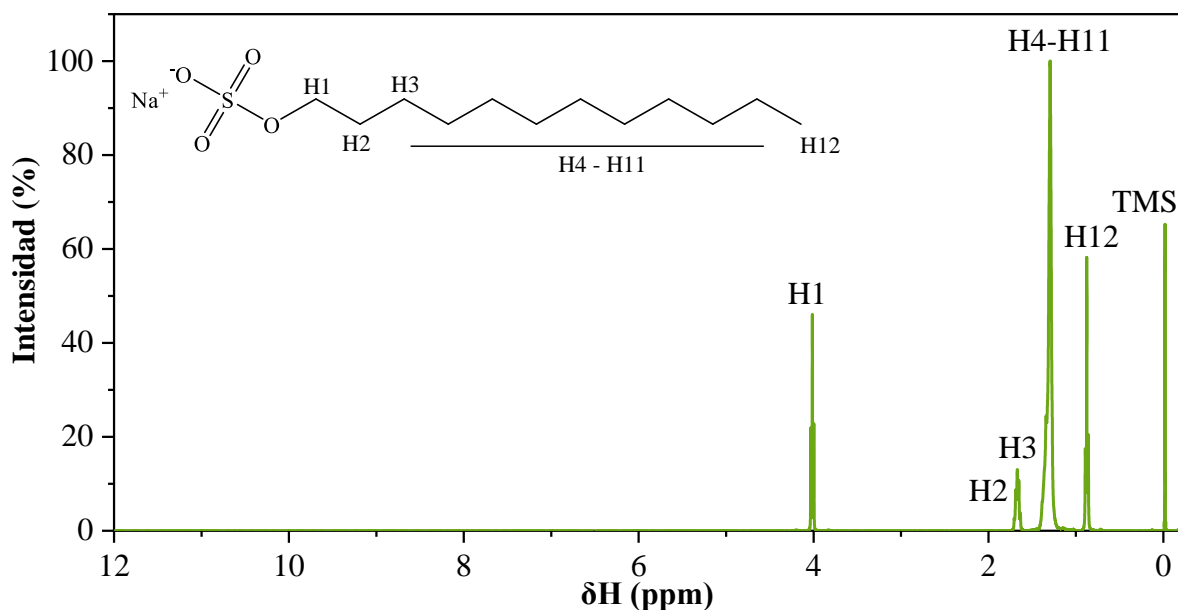
La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear es una técnica utilizada para investigar las interacciones, agregación y micelización de los surfactantes, a partir del análisis de sus características espectrales como las posiciones de las señales de resonancia en la escala de frecuencias de RMN o desplazamientos químicos, los cuales a su vez dependen de la estructura y el ambiente de los grupos químicos como la polaridad del disolvente y la asociación de moléculas (Idiyatullin et al., 2013).

El tetrametilsilano (TMS) se empleó como compuesto de referencia interna para $\text{RMN-}^1\text{H}$ debido a que posee una línea de resonancia fuerte y nítida de sus 12 protones, con un desplazamiento químico a baja frecuencia de resonancia con respecto a casi todas las demás resonancias de ^1H , por lo que el TMS no suele interferir con otras resonancias (Becker, 2000).

En la Figura 9 se muestra el espectro RMN del surfactante SDS, en donde se tiene la presencia de cinco picos en el espectro RMN equivalentes a los desplazamientos químicos de los protones presentes en su estructura química. Estos desplazamientos son afectados por la proximidad hacia los átomos electronegativos (O, N, halógeno) incrementando su valor δH en ppm, es decir, entre más cercano esté el protón al átomo electronegativo, su corrimiento será más hacia la izquierda (Soderberg, 2019).

Figura 9.

Espectro RMN-¹H del dodecilsulfato de sodio (SDS).

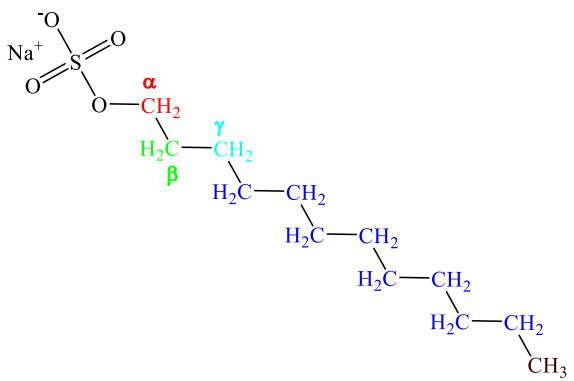


Lo anterior se observa en la Tabla 6, en donde se asignaron las bandas a los diferentes protones provenientes del SDS, confirmándose que los protones más cercanos al oxígeno del grupo sulfato ($-\text{SO}_4^-$) estaban a valores δH más altos, y a medida que se iban alejando a dicho grupo, sus valores δH se acercaban a cero.

Por otro lado, en la Figura 10 se muestra el espectro RMN del surfactante SDBS, en el cual se tiene nuevamente la presencia de cinco picos en el espectro RMN equivalentes a los desplazamientos químicos de los protones presentes en su estructura química. En este caso, los desplazamientos se deben a la proximidad hacia grupos insaturados ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, aromáticos), quienes desplazan el núcleo afectado hacia valores δH más altos si éste se encuentra en el plano de la insaturación, pero se produce un desplazamiento inverso si el núcleo afectado se encuentra en las regiones situadas por encima y por debajo de este plano (Soderberg, 2019).

Tabla 6.

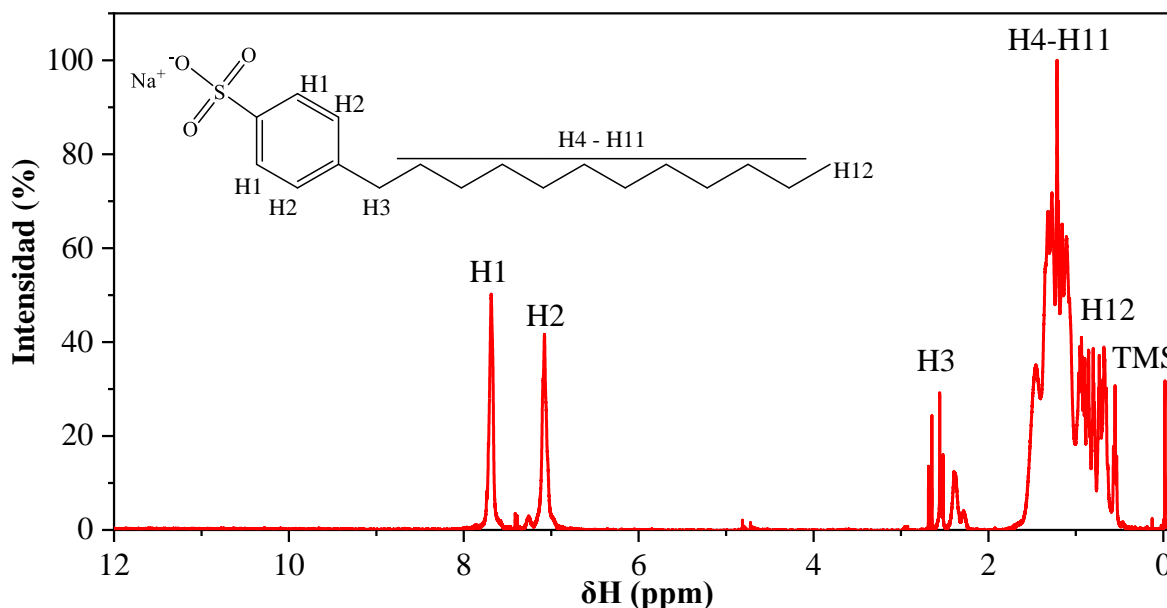
Asignación de protones presentes en el surfactante SDS mediante espectroscopia RMN-¹H.

Ítem	δH (ppm)	Símbolo	Cantidad de protones
			
TMS	-0,019	δH (TMS)	-
H1	4,020	δH (α -CH ₂)	2H
H2	1,665	δH (β -CH ₂)	2H
H3	1,339	δH (γ -CH ₂)	2H
H4-H11	1,298	δH (CH ₂)	16H
H12	0,875	δH (CH ₃)	3H

Lo anterior se observa en la Tabla 7, en donde se asignaron las bandas a los diferentes protones provenientes del SDBS, confirmándose que los protones que hacen parte del grupo fenilo estaban a valores δH más altos, incluso los protones del grupo fenilo que estaban más cerca al azufre del grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) estaban a valores δH aún más altos, y a medida que se iban alejando al anillo bencénico, sus valores δH se acercaban a cero.

Figura 10.

Espectro RMN-¹H del dodecilsulfonato de sodio (SDBS).



En la Figura 11 se muestra el espectro RMN del surfactante Surf-A, en donde se encontró que éste posee una estructura con mínimo un anillo aromático, ya que tiene dos picos en δH aproximado de 7,69 y 6,95 ppm asociados a los hidrógenos aromáticos, tal como aparece en el espectro RMN del SDBS. Este desdoblamiento se debe a la unión entre el anillo bencénico con la posible cabeza hidrofílica del surfactante que, probablemente también sea un grupo sulfonato (SO_3^-), pero se hace necesario un análisis elemental para corroborar la presencia de dicho grupo.

De igual manera, dicho anillo aromático se encuentra unido a una cadena alifática, gracias a la aparición del pico en aproximadamente 2,4 ppm, asociado a los hidrógenos del CH₂ unido al sistema aromático en posición α. Así como la presencia de una serie de picos entre 0,5 a 2,0 ppm, equivalentes a los hidrógenos del CH o CH₂ unido en la posición β, γ y más lejos al sistema aromático y del hidrogeno de tipo CH₃ (Molina V et al., 2010; Soderberg, 2019).

Tabla 7.

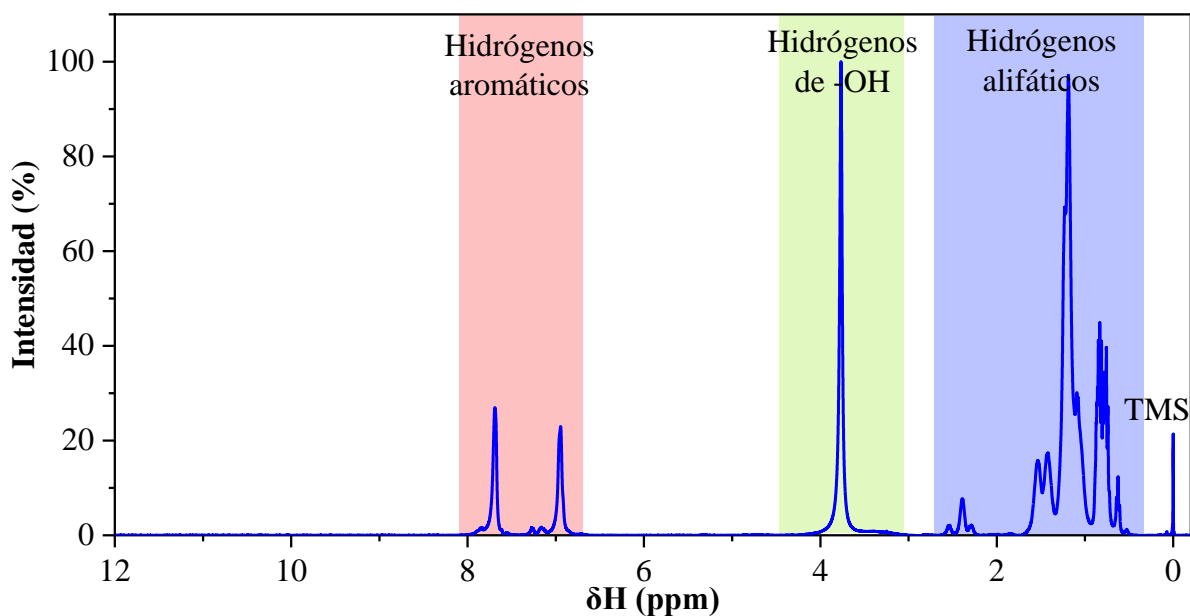
Asignación de protones presentes en el surfactante SDBS mediante espectroscopia RMN-¹H.

Ítem	δ H (ppm)	Símbolo	Cantidad de protones
TMS	-0,019	δ H (TMS)	-
H1	7,685	δ H (<i>o</i> -CH); anillo del fenilo, <i>ortho</i> al sulfonato	2H
H2	7,055	δ H (<i>m</i> -CH); anillo del fenilo, <i>meta</i> al sulfonato	2H
H3	2,373	δ H (α -CH ₂)	2H
H4-H11	1,298	δ H (CH ₂)	20H
H12	0,875	δ H (CH ₃)	3H

Finalmente, el pico en 3,85 ppm indica la presencia de hidrógenos provenientes de grupos hidroxilo (-OH) y de carbonos de tipo CH y CH₂ unidos a estos grupos, indicando así que este surfactante, además de ser un compuesto aromático y posiblemente iónico, es un compuesto alcohólico (R-OH) que puede solubilizarse mejor en agua, debido a los enlaces de hidrógeno que podrían realizarse entre ellos (Asahi Research Center Co. & Shin-ichi Sasaki, 1987; Becker, 2000).

Figura 11.

Espectro RMN-¹H del surfactante comercial Surf-A.



4.1.3. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes

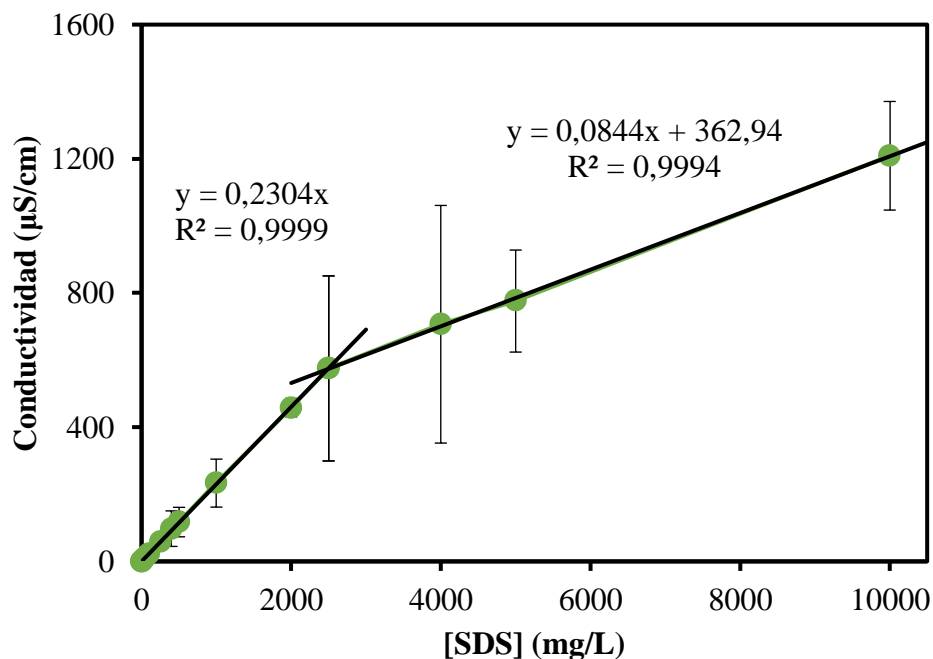
La concentración micelar crítica (CMC) es un intervalo de concentración en donde se permite analizar la autoagregación de moléculas anfifílicas en disolución, mostrando un cambio brusco en diferentes propiedades físicas como conductividad eléctrica, tensión superficial, presión osmótica, densidad, dispersión de la luz o índice de refracción. En el caso de los tensioactivos iónicos, una de las propiedades físicas más utilizadas es la conductividad eléctrica, puesto que el surfactante al momento de disociarse posee carga eléctrica que permite conducir la electricidad y a su vez, al incrementar la concentración de surfactante, también se aumenta la conductividad de la disolución (García-Mateos et al., 1990; Nesměrák & Němcová, 2006).

En la Figura 12 se visualiza la determinación de la CMC del surfactante SDS a 25 °C, en donde se encontró un cambio en la pendiente al graficar la concentración del surfactante en función

de la conductividad hacia los 2.486 mg/L, siendo éste el valor promedio experimental de la CMC de dicho surfactante.

Figura 12.

Conductividad en función de la concentración de dodecilsulfato de sodio (SDS).



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x20 para una mejor visualización.

En la Tabla 8 se observa el cambio de unidades de la CMC del surfactante SDS teniendo en cuenta la ficha de datos de seguridad de dicho compuesto químico, dando un valor promedio aproximado de 8,62 mM. De acuerdo con la literatura, la CMC de este surfactante está en el rango de 7,3 a 9,5 mM dependiendo en el método de determinación y en la pureza del reactivo utilizado, lo cual concuerda con lo obtenido experimentalmente (Elarbi et al., 2020; Idiyatullin et al., 2013; S. S. Shah & Khan, 2008).

Tabla 8.

Concentración micelar crítica del dodecilsulfato de sodio (SDS).

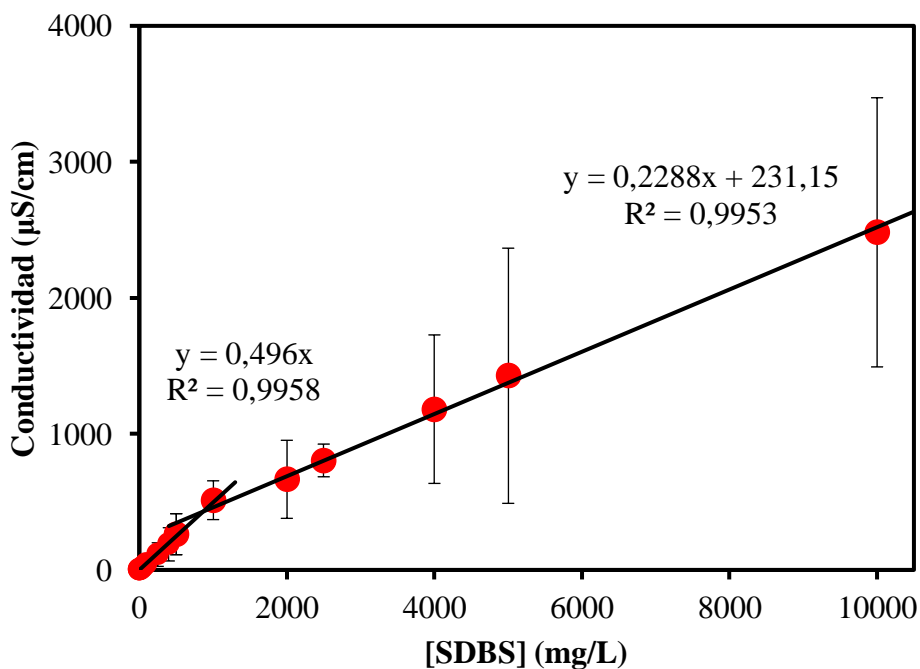
CMC (mg/L)	Peso molecular (g/mol)	CMC (mmol/L)
2.486	288,38*	8,62

Nota. El valor de peso molecular del SDS fue tomado de “Ficha de datos de seguridad – Dodecilsulfato de sodio” (p. 3), por Sigma-Aldrich (2022).

Por otro lado, se halló la CMC del surfactante SDBS a 25 °C, cuya gráfica mostrada en la Figura 13 se notó un leve cambio en la pendiente hacia los 830 mg/L, siendo éste el valor promedio experimental de la CMC de dicho surfactante.

Figura 13.

Conductividad en función de la concentración de dodecibencensulfonato de sodio (SDBS).



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x20 para una mejor visualización.

De igual manera, en la Tabla 9 se observa el cambio de unidades de la CMC del SDBS con base en la ficha de datos de seguridad de este reactivo, dando un valor promedio aproximado de 2,38 mM. De acuerdo con diferentes autores, la CMC de este surfactante se encuentra en el rango de 2,1 a 3,3 mM, lo cual varía según el método y la temperatura de determinación, así como del tipo y pureza del reactivo utilizado, concordando a lo obtenido experimentalmente (Bi et al., 1999; Hait et al., 2003; K. Yang et al., 2006).

Tabla 9.

Concentración micelar crítica del dodecibencensulfonato de sodio (SDBS).

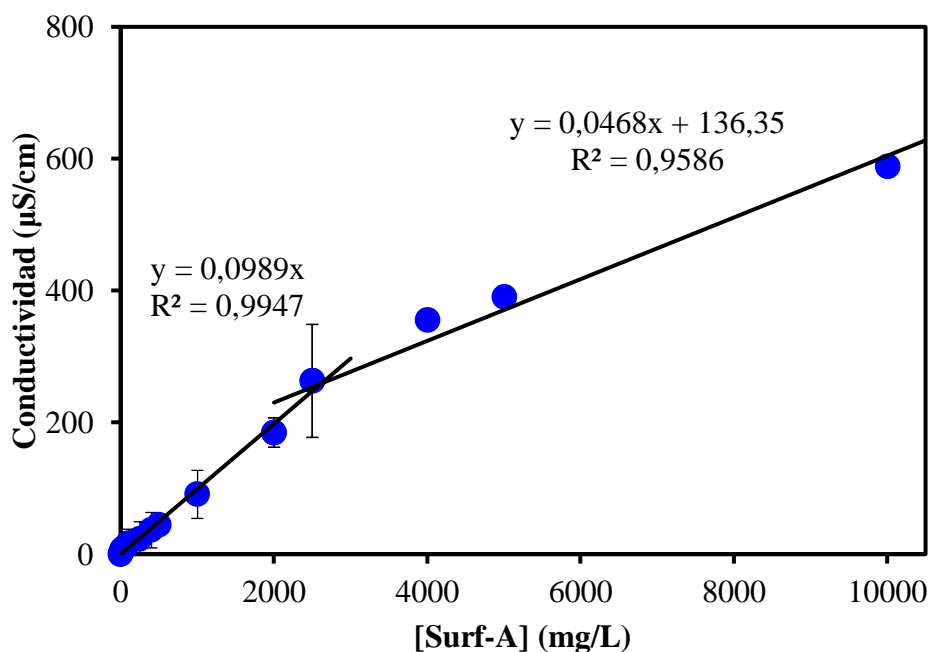
CMC (mg/L)	Peso molecular (g/mol)	CMC (mmol/L)
830	348,48*	2,38

Nota. El valor de peso molecular del SDBS fue tomado de “Ficha de datos de seguridad – Dodecibencensulfonato de sodio” (p. 2), por Sigma-Aldrich (2021).

Finalmente, se determinó la CMC del surfactante Surf-A a 25 °C cuyo valor fue de 2.617 mg/L, tal como se muestra en la Figura 14, siendo éste el valor promedio experimental de la CMC de este surfactante comercial. Asimismo, con dicha prueba se comprobó que este surfactante es de tipo iónico, ya que al disociarse se separan en iones positivos y negativos, los cuales son capaces de moverse en la disolución, permitiendo transportar cargas eléctricas y así, ser buenos conductores de la electricidad.

Figura 14.

Conductividad en función de la concentración del surfactante comercial (Surf-A).



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x20 para una mejor visualización.

4.1.4. Determinación de la salinidad adecuada de los surfactantes

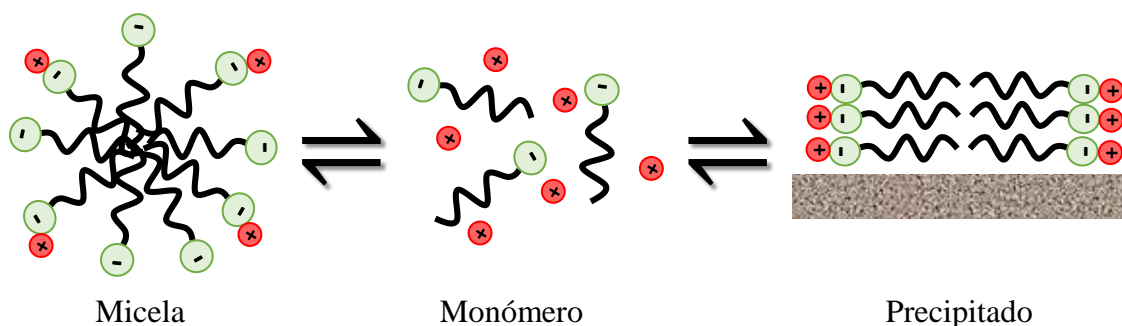
La salinidad es uno de los factores que tiene mayor influencia en la adsorción de los surfactantes en las superficies de las rocas, en especial, los surfactantes iónicos, puesto que reduce las fuerzas de repulsión existentes entre ellos. De igual manera, la gran mayoría de estos tensioactivos son afectados por la presencia de agua con alta salinidad, ya que se puede precipitar como consecuencia de la interacción entre iones monovalentes y divalentes provenientes de las sales con el surfactante aplicado (Belhaj et al., 2020). Por estos motivos, se hace necesario diseñar formulaciones de surfactantes resistentes a la salinidad y la dureza, por lo que se analizó el efecto que tenía el cloruro de sodio (NaCl), una de las sales con mayor concentración en los diferentes campos petroleros colombianos, en los diferentes surfactantes estudiados.

Para ello, se determinó el cambio en la conductividad de las diferentes disoluciones de NaCl antes y después de adicionarle el surfactante a una concentración de 3.000 mg/L, la cual es superior a la CMC de todos los surfactantes estudiados en la Sección 4.1.3, tal como suele ocurrir en las pruebas de detergencia y en los procesos de recuperación mejorada de petróleo, encontrándose que al haber presencia de precipitado, también decrecía la conductividad en la disolución tensoactiva en comparación con la disolución de NaCl pura.

En la Figura 15 se muestra un diagrama esquemático de este sistema, donde el tensioactivo iónico está presente en tres entornos, ya sea como monómero, es decir, moléculas no asociadas entre sí; incorporado en micelas y, finalmente, como precipitado. Del mismo modo, el contraión aparece como especie no asociada; unido a la superficie de la micela, y como precipitado añadido (Stellner & Scamehorn, 1986).

Figura 15.

Diagrama esquemático del sistema surfactante iónico/electrolito.



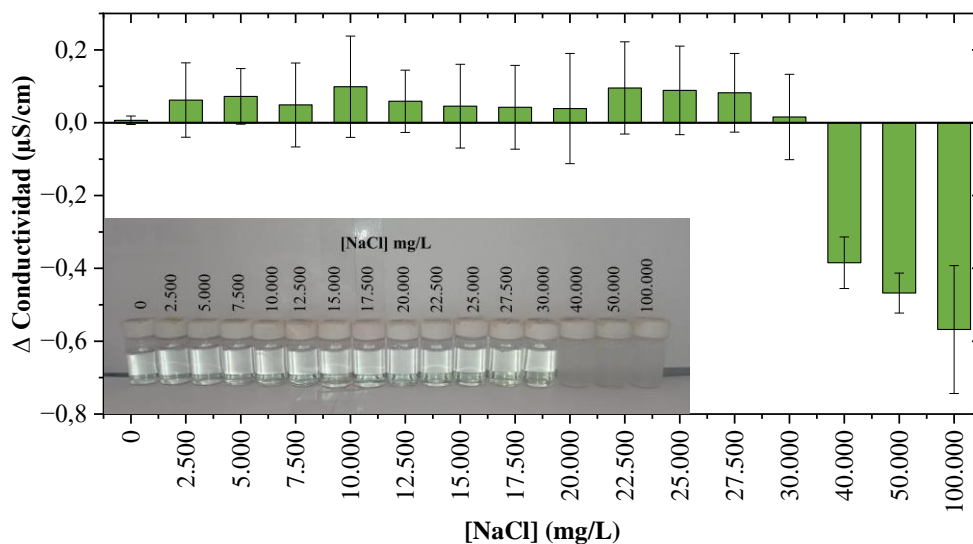
Nota. El gráfico muestra el equilibrio al adicionar una sal monovalente en una disolución de surfactante iónico. Adaptado de “Surfactant Precipitation in Aqueous Solutions Containing Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants” (p. 567), por Stellner & Scamehorn (1986), *JAOCS*, 63(4).

No obstante, al incrementar la concentración de NaCl genera un desplazamiento en el equilibrio de solubilidad, es decir, hay una mayor presencia de surfactante en forma de precipitado, el cual es una sal formada por la neutralización de la carga del tensioactivo iónico con el contraión aportado por el electrolito.

En el caso del surfactante SDS, la salinidad a la que se comenzó a observar la presencia de precipitado fue a los 40.000 mg/L, tal como se visualiza en la Figura 16, lo cual también conllevó a una reducción en la conductividad de la disolución, evidenciándose en los valores negativos de la gráfica de cambio en la conductividad, cuya tendencia continuó hasta la máxima concentración de NaCl estudiada.

Figura 16.

Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del dodecilsulfato de sodio (SDS).



Nota. El gráfico muestra el cambio en la conductividad de una disolución de SDS a 3.000 mg/L con diferentes concentraciones de NaCl, así como la presencia de precipitado al adicionarse concentraciones superiores a 40.000 mg/L de NaCl.

Cabe destacar que esta gráfica fue obtenida mediante la diferencia entre los valores de conductividad de las diferentes disoluciones de NaCl antes y después de adicionarle el surfactante, y cuyas mediciones fueron realizadas por triplicado, con el fin de poder obtener un valor promedio con su desviación estándar.

Este precipitado formado tiene su explicación en el principio de Le Chatelier, en el cual al incrementarse la cantidad de iones sodio, producto de la adición de la sal NaCl, se favorece el sentido inverso de la reacción mostrada en la Ecuación (9), generando que nuevamente aparezca el surfactante en forma sólida.



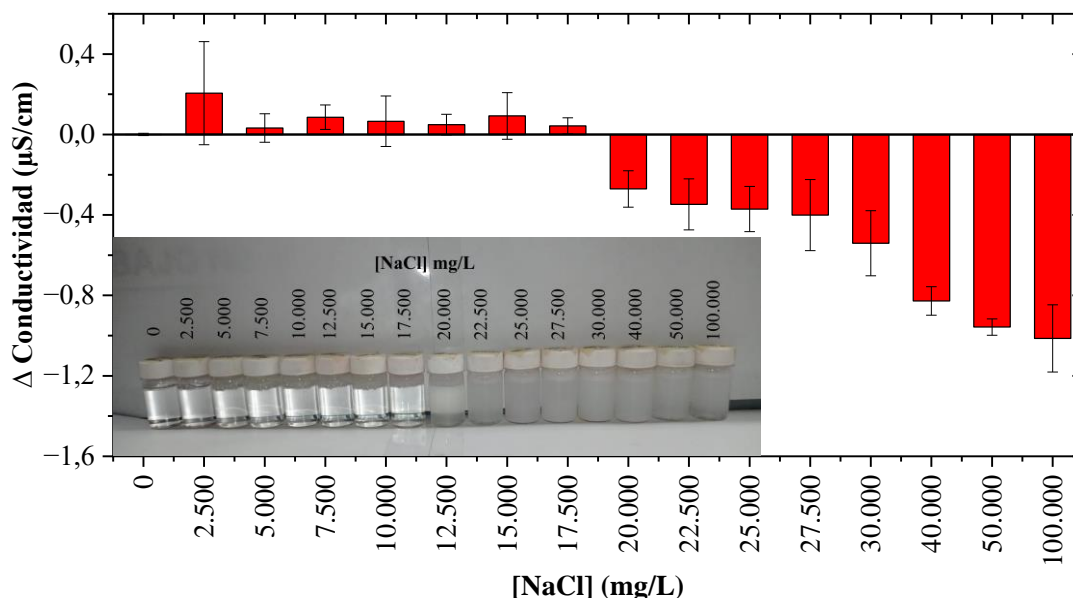
Por otro lado, el surfactante SDBS comenzó a precipitarse cuando la salinidad fue de 20.000 mg/L como se visualiza en la Figura 17, donde también se redujo la conductividad de la disolución hasta la máxima concentración de NaCl estudiada, tal como se muestra en los valores negativos de la gráfica de cambio en la conductividad. Estas mediciones fueron realizadas por triplicado, con el fin de poder obtener un valor promedio con su debida desviación estándar.

Este precipitado también tiene su explicación en el principio de Le Chatelier, donde se favorece el sentido inverso de la reacción mostrada en la Ecuación (10), generando que el surfactante SDBS se obtenga nuevamente en forma sólida.



Figura 17.

Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del dodecibencensulfonato de sodio (SDBS).

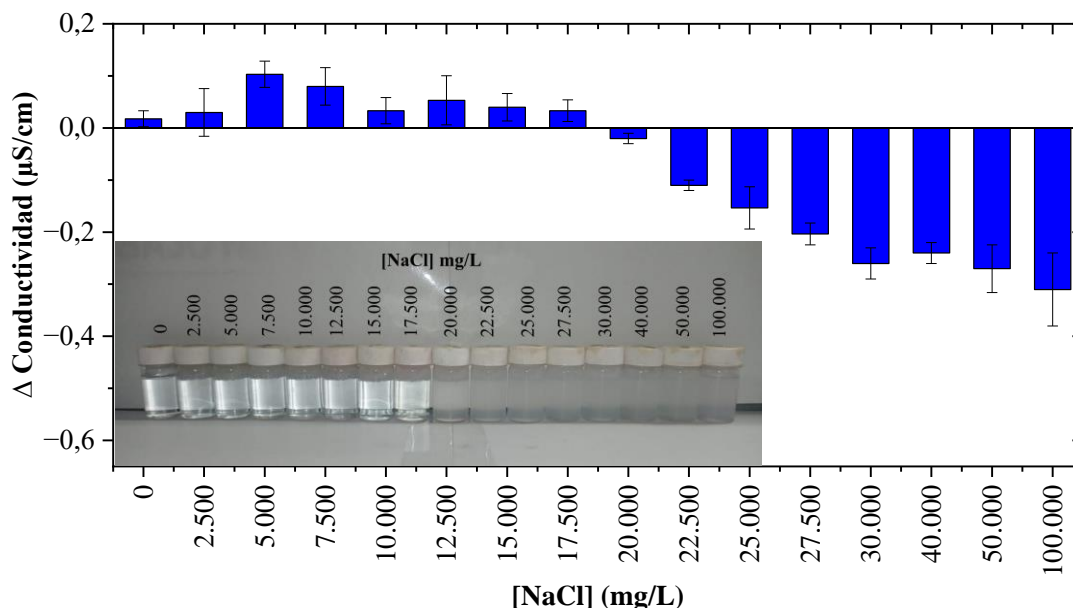


Nota. El gráfico muestra el cambio en la conductividad de una disolución de SDBS a 3.000 mg/L con diferentes concentraciones de NaCl, así como la presencia de precipitado al adicionarse concentraciones superiores a 20.000 mg/L de NaCl.

Por último, el surfactante comercial Surf-A también se empezó a precipitar al tenerse una salinidad de 20.000 mg/L como se visualiza en la Figura 18, donde también se redujo la conductividad de la disolución hasta la máxima concentración de NaCl estudiada. Esto se ilustra nuevamente en los valores negativos de la gráfica de cambio en la conductividad, cuyas mediciones fueron realizadas por triplicado, con el fin de poder obtener un valor promedio con su respectiva desviación estándar.

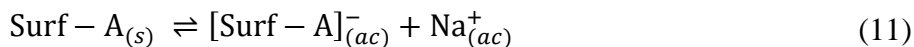
Figura 18.

Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad del surfactante comercial (Surf-A).



Nota. El gráfico representa el cambio en la conductividad de una disolución de Surf-A a 3.000 mg/L con diferentes concentraciones de NaCl, así como la presencia de precipitado al adicionarse concentraciones superiores a 20.000 mg/L de NaCl.

Al igual de los dos anteriores, el precipitado se explica por el principio de Le Chatelier, el cual se favorece el sentido inverso de la reacción mostrada en la Ecuación (11) al haber presencia de altas concentraciones de sal, generando que el surfactante Surf-A se precipite.



Finalmente, se escogió la concentración de NaCl de 15.000 mg/L como la salinidad adecuada, debido a que ninguno de los tres surfactantes se precipitó en dicho rango de salinidad.

4.1.5. Medición de la tensión interfacial de los surfactantes

Los surfactantes son conocidos por ser aditivos reductores de la tensión interfacial (IFT) entre el crudo y el agua durante el proceso de recuperación mejorada de petróleo (EOR). Por ello, es necesario estudiar este fenómeno para los diferentes surfactantes estudiados y así, poder elegir el más adecuado para continuar con la interacción surfactante/NPs.

En la Figura 19 se visualiza el estudio de los surfactantes en la reducción de la tensión interfacial crudo/agua, cuyas mediciones se realizaron por triplicado, con el fin de obtener un valor promedio con su debida desviación estándar. Las disoluciones de tensoactivos fueron formuladas con 15.000 mg/L de NaCl, con el fin de tener el efecto de la salinidad del yacimiento y a su vez, todas las mediciones fueron realizadas a temperatura del yacimiento (60°C) para garantizar un mejor rendimiento en el proceso EOR.

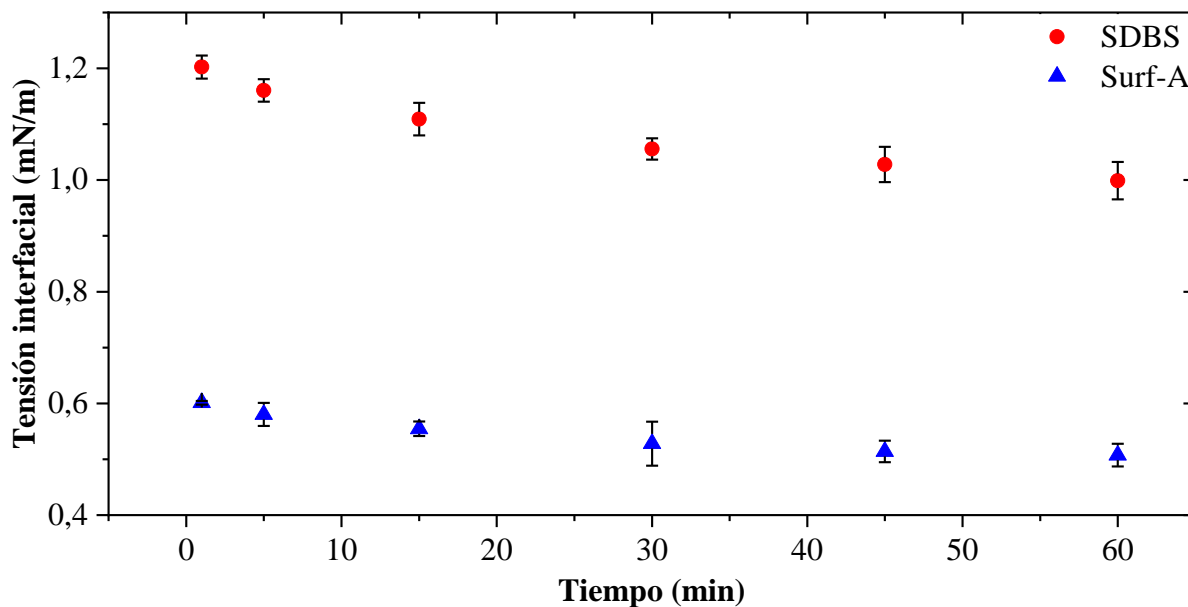
Asimismo, la concentración de cada uno de los surfactantes se mantuvo a 3.000 mg/L, es decir, mayor a su concentración micelar crítica, con el objetivo de asegurar el equilibrio dinámico interfacial con los valores más bajos de tensión interfacial y a su vez, asumiendo la posible pérdida de surfactante debido a los fenómenos de adsorción en la superficie de la roca (Franco et al., 2020).

En el caso del surfactante SDS no pudo ser realizada dicha prueba en el tensiómetro de gota giratoria, ya que no se elongó la gota de crudo a pesar de llegar a los parámetros extremos de rotación del motor (10.000 rpm), dando a entender que este surfactante tiene una tensión interfacial mayor a 1 mN/m, siendo descartado como surfactante de estudio. Por otro lado, los surfactantes SDBS y Surf-A mostraron una reducción en la tensión interfacial, siendo este último el que tuvo un mayor efecto en dicha reducción, llegando a un valor de 0,5074 mN/m después de una hora de prueba en comparación con el surfactante SDBS, cuyo valor fue de 0,9988 mN/m a la hora de

prueba, comprendiéndose así que el surfactante Surf-A fue el escogido para las pruebas de interacción surfactante/NPs.

Figura 19.

Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los surfactantes estudiados.



Nota. Para las mediciones de tensión interfacial crudo/agua se utilizó el crudo pesado de 16 °API y los diferentes surfactantes estudiados a 3.000 mg/L y con salinidad de 15.000 mg/L de NaCl a una temperatura de 60 °C.

4.2. Pruebas de estabilidad y compatibilidad entre la mezcla surfactante/NPs

4.2.1. Caracterización de las nanopartículas

En la actualidad, las nanopartículas de óxidos inorgánicos están siendo estudiadas por sus propiedades físicas y químicas, que permiten generar numerosas interacciones entre diferentes fases dentro del yacimiento, como la reducción de la tensión interfacial crudo/agua, el cambio de

la mojabilidad de la roca y la generación de emulsiones in-situ, favoreciendo la recuperación de petróleo (Foroozesh & Kumar, 2020).

Por tal motivo, se escogieron las nanopartículas de óxido de silicio o sílice (SiO_2) y de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) como las nanopartículas de estudio en la presente investigación y para ello, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopia electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS).

La espectroscopia infrarroja es una herramienta de gran interés, la cual permite estudiar las propiedades estructurales y ópticas de los materiales, sin importar su carácter cristalino o amorfo (Ocaña et al., 1989). En este caso se analizaron las nanopartículas de SiO_2 y de Al_2O_3 , las cuales son amorfas, pero absorben en el rango del infrarrojo permitiendo ser caracterizados a través de esta técnica. En la Figura 20 se muestran los espectros FTIR-ATR de las nanopartículas estudiadas y en la Tabla 10 se visualizan las bandas pertenecientes a los estiramientos y flexiones de los diferentes grupos funcionales presentes en los espectros.

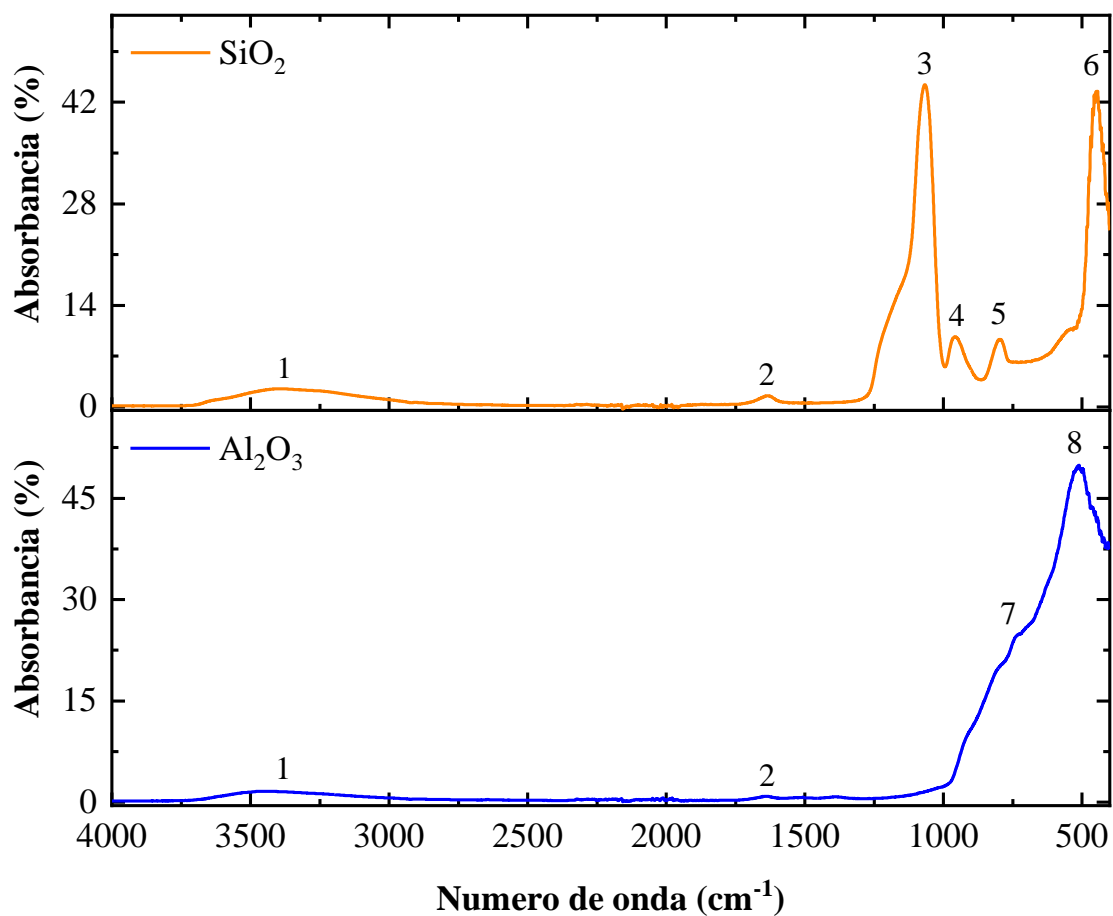
Inicialmente, en la región de $3.550 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$ se observa la presencia de una banda ancha en el espectro infrarrojo de ambas nanopartículas asociada a grupos hidroxilo provenientes del agua superficial y adsorbida, ya que estas nanopartículas son muy higroscópicas por naturaleza, lo cual también se confirma con una pequeña banda hacia los 1.635 cm^{-1} atribuida a la flexión de los grupos hidroxilo (Dubey et al., 2015; Nila & Radha, 2018).

En el caso de las nanopartículas de SiO_2 , se observan cuatro bandas características a 1.069 y 950 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos del enlace Si-O, y a 796 y 458 cm^{-1} , asociadas a las flexiones de los enlaces Si-O. Las posiciones y el tamaño de las bandas vibracionales ubicadas a 1.065 y 458 cm^{-1} muestran una estructura estequiométrica de dióxido de silicio, la cual se le

atribuye a una gran contribución de los iones oxígeno, mientras que las bandas presentes a 950 y 796 cm^{-1} son asociadas a la contribución de los iones silicio en el enlace, por lo que se mantienen casi constantes entre muestras (Dubey et al., 2015; Ocaña et al., 1989).

Figura 20.

Espectros infrarrojo de las nanopartículas estudiadas.



Por otra parte, en el espectro infrarrojo de las nanopartículas de Al_2O_3 se observa la aparición de una banda de absorción ancha y suave sin ninguna estructura fina en el rango de 500-900 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O. Asimismo, también se

relaciona a la distribución desordenada de las vacancias y a la distribución continua de la longitud de enlace en un material amorfo (Shek et al., 1997; Z. Wang et al., 2016).

Tabla 10.

Asignación de grupos funcionales presentes en las nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ mediante espectroscopia infrarroja.

Intensidad	Número de onda (cm⁻¹)	Símbolo	Descripción
1	3.550 a 3.200	ν (O-H)	Estiramiento del grupo OH
2	1.635	δ (O-H)	Flexión del grupo OH
3	1.069	ν (Si-O-Si)	Estiramiento del Si-O-Si
4	950	ν (Si-O-H)	Estiramiento del Si-OH
5	796	δ (Si-O)	Flexión del Si-O
6	458	δ_{oop} (Si-O)	Flexión fuera del plano del Si-O
7	752	ν (Al-O-Al)	Estiramiento del Al-O-Al
8	512	ν (Al-O)	Estiramiento del Al-O

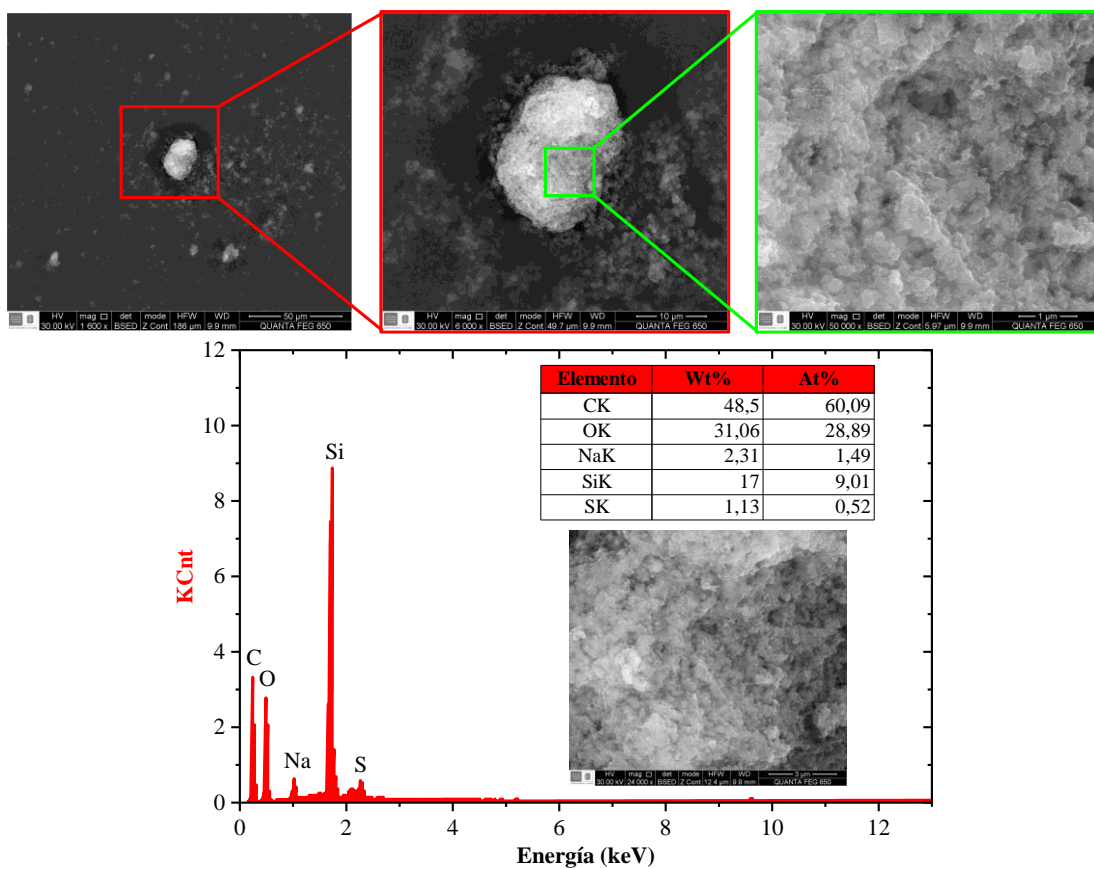
Adicionalmente, las nanopartículas también se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS). Esta técnica es excelente para la caracterización del tamaño y la forma de las nanopartículas, debido a que la preparación de la muestra y la obtención de las imágenes son rápidas y sencillas. La señal responsable de la generación de una imagen SEM proviene de los electrones secundarios (SE) y/o electrones retrodispersados (BSE) producidos cuando la muestra se bombardea por el haz de electrones primarios (PE), donde los primeros producen micrografías con alta resolución

empleadas para determinar la morfología de la superficie, mientras que los segundos revelan un contraste composicional superior, el cual es utilizado por la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) (Vladár & Hodoroaba, 2020).

En la Figura 21 se muestran las imágenes SEM de las nanopartículas de SiO₂ a diferentes magnificaciones (1.600x, 6.000x y 50.000x), encontrándose la aparición de aglomerados en forma de hojuela con tamaños promedio de 10 μm, debido a que la humedad del ambiente genera que las nanopartículas se unan entre sí formando estas estructuras acumuladas.

Figura 21.

Micrografías SEM y espectro EDS de nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂).

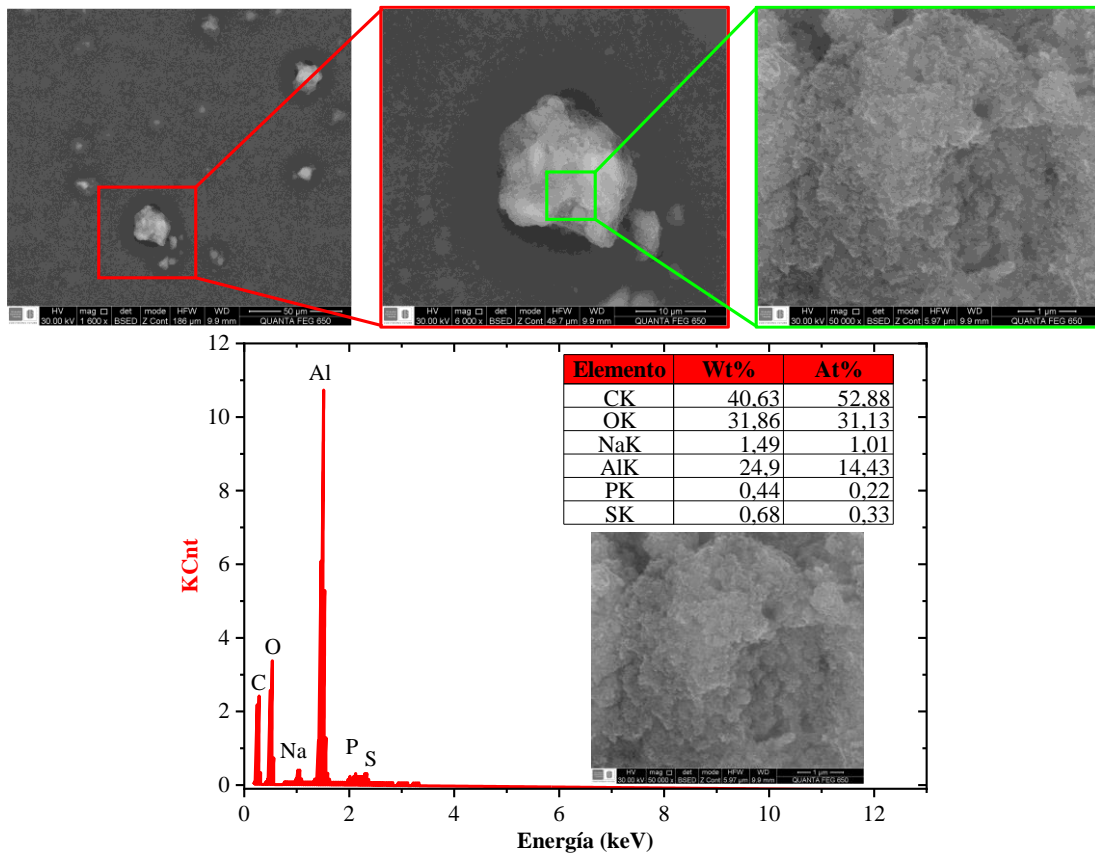


Por otro lado, el análisis EDS confirma la presencia de silicio (Si) y oxígeno (O) en la muestra, siendo indicativo de óxido de silicio (SiO₂). De igual manera, también aparece carbono (C), el cual se debe a la cinta adhesiva de carbón y su posterior recubrimiento con carbono para mejorar la calidad de la imagen y, por último, se observan trazas de sodio (Na) y azufre (S) provenientes del proceso de síntesis de las nanopartículas (Huseynov et al., 2016).

Finalmente, en la Figura 22 se visualizan las imágenes SEM de las nanopartículas de Al₂O₃ a diferentes magnificaciones (1.600x, 6.000x y 50.000x), donde se observa también aglomerados en forma de hojuela, pero con tamaños promedio de 20 μm.

Figura 22.

Micrografías SEM y espectro EDS de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃).



En el análisis EDS se determinó la presencia de aluminio (Al) y oxígeno (O) en la muestra, así como de carbono (C), el cual es utilizado como recubrimiento, y de trazas de sodio (Na), fósforo (P) y azufre (S) provenientes del proceso de síntesis de las nanopartículas (Z. Wang et al., 2016).

4.2.2. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos

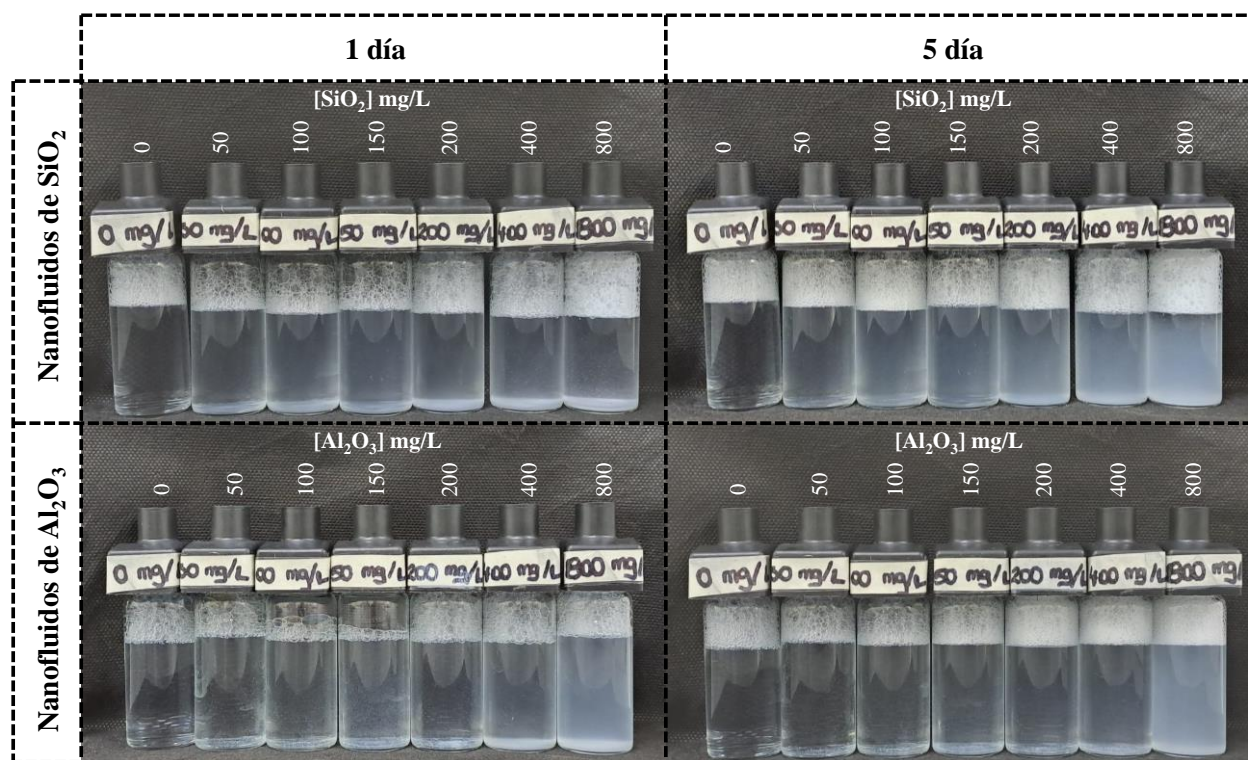
La estabilidad de los nanofluidos se estudió mediante el ensayo de pruebas de botella, tal como se visualiza en la Figura 23. Estas pruebas se realizaron con nanofluidos a diferentes concentraciones de SiO_2 y Al_2O_3 (50, 100, 150, 200, 400 y 800 mg/L) en presencia de 15.000 mg/L de NaCl y 3.000 mg/L de Surf-A, las cuales se dispusieron en frascos transparentes para analizar su estabilidad de dispersión a 60 °C durante cinco días.

La Figura 23 presenta la observación visual de los nanofluidos a diferentes concentraciones de nanopartículas durante el día 0 y el día 5, en donde se muestra que hubo presencia de mínima cantidad de sedimento hasta 150 mg/L en el caso de las nanopartículas de SiO_2 y hasta 100 mg/L en las nanopartículas de Al_2O_3 . Sin embargo, después de estas concentraciones de nanopartículas se observó una sedimentación considerable, lo que permitió reducir la cantidad de nanofluidos para ser estudiados con técnicas más avanzadas.

Para comprender mejor la estabilidad de los nanofluidos escogidos previamente, se analizó la dispersión de las nanopartículas mediante la técnica de Turbiscan, la cual permite estudiar cualitativamente el comportamiento de agregación y sedimentación de las nanopartículas en un nanofluido mediante la observación de los fenómenos de desestabilización reversibles (cremado y sedimentación debido a la fluctuación en el tamaño de partícula y volumen) e irreversibles (coalescencia y floculación ante la variación del tamaño de partícula) sin la necesidad de diluciones (Campos et al., 2019; Joshi et al., 2022).

Figura 23.

Pruebas de botella de los nanofluidos estudiados.



Nota. La imagen muestra los nanofluidos a distintas concentraciones de nanopartículas de SiO₂ y de Al₂O₃ a 60 °C durante el día 1 y el día 5.

Esta estabilidad se mide mediante el índice adimensional de barrido de turbidez (TSI), cuyo valor está asociado a diferentes estados de estabilidad, los cuales se muestran en la Tabla 11, donde entre más pequeño sea el valor de TSI, mayor es la estabilidad de la muestra (Hutin & Carvalho, 2022).

En la Figura 24 se expone la estabilidad de los nanofluidos estudiados durante las 12 primeras horas, en donde los valores de TSI se dividieron en dos zonas, identificadas como la zona verde clara para indicar que el nanofluido se considera como estable (TSI < 10) y la zona naranja clara para las muestras inestables (TSI > 10).

Tabla 11.*Escala de estabilidad del TSI.*

TSI	Estabilidad
< 1	Alta
1 – 3	Intermedia
3 – 10	Baja
> 10	Separación

Nota. Esta tabla fue adaptada de “Effect of contamination from direct sonication on characterization of nanofluid stability” (p. 3), por Hutin & Carvalho (2022), *Powder Technology*, 399, (117157).

Los valores de TSI de las muestras se calcularon a partir de los resultados del barrido por transmisión, cuyas gráficas incrementales se muestran en el Apéndice A, donde el eje longitudinal izquierdo de cada gráfica es el diferencial de la intensidad de luz transmitida, el eje longitudinal derecho es el tiempo de prueba (12 horas) y el eje horizontal es la altura de la muestra.

Como se muestran en las gráficas del barrido por incremento de transmisión (ΔT) de los nanofluidos de SiO_2 y de Al_2O_3 (Véase Apéndice A), para ambos casos la intensidad de la luz transmitida en la parte inferior de las muestras empezó a decrecer a medida que aumentaba el tiempo de medición, mientras que la intensidad de la luz transmitida en las partes media y superior de las muestras incrementaba con el tiempo.

Figura 24.

Estabilidad de los nanofluidos estudiados en función del tiempo.



Esto puede ser explicado mediante la Ecuación (12), donde T es la intensidad de luz transmitida, T_0 es la intensidad de luz transmitida de la fase continua, r_i es el radio de la muestra, ϕ es la concentración volumétrica de las partículas, d es el diámetro medio de las partículas y Q_s es el factor de eficiencia, demostrándose que la intensidad de la luz transmitida es inversamente proporcional a la concentración volumétrica de partículas y a su vez, es proporcional al tamaño promedio de las partículas dispersas (H. Yang et al., 2017).

$$T(\phi, d, r_i) = T_0 e^{-\frac{3\phi Q_s r_i}{d}} \quad (12)$$

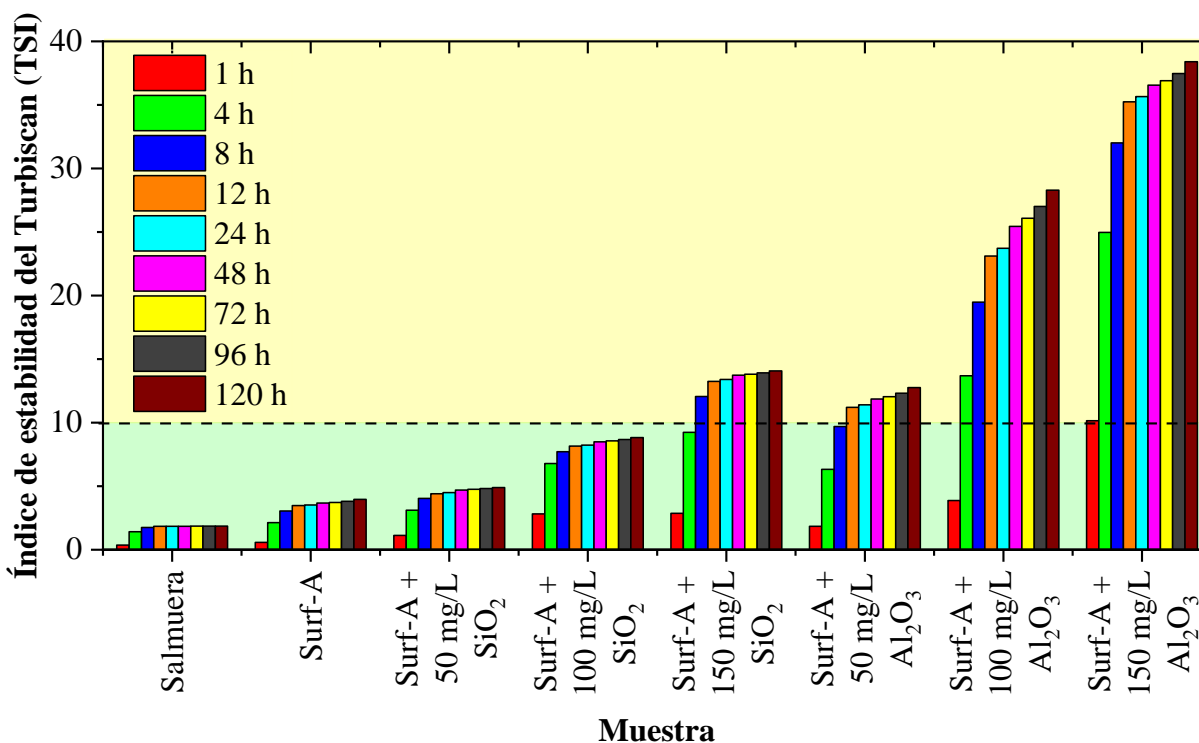
Lo anterior indica que al incrementar el tamaño de las nanopartículas gradualmente a causa de los fenómenos de floculación y coagulación que ocurren dentro de la muestra, la intensidad de la luz transmitida y su diferencial también aumentan. Asimismo, se observa que, en el fondo de las muestras, la intensidad de la luz transmitida y su diferencial decrecían, debido a que la concentración volumétrica de las nanopartículas incrementó, lo cual se observa en la sedimentación de las nanopartículas en la parte inferior de la muestra (Choi et al., 2019; S. Li et al., 2020).

Por otro lado, continuando con la Figura 24, se observa que las nanopartículas de SiO_2 tuvieron valores de TSI inferiores a 15 después de 12 horas de prueba, mientras que las nanopartículas de Al_2O_3 mostraron valores de TSI inferiores a 36 a la misma hora de medición. Esto da a entender que las nanopartículas de SiO_2 tienen una mayor estabilidad que las nanopartículas de Al_2O_3 , lo cual se observa en los valores de TSI de estas nanopartículas que incrementaron rápidamente hasta alcanzar un valor casi constante que se mantuvo hasta el día 5, como se muestra en la Figura 25.

Del mismo modo, se determinó que, al aumentar la concentración de las nanopartículas, también incrementaba los valores de TSI, ya que al haber mayor cantidad de éstas pueden agregarse fácilmente para dar aglomerados de tamaño creciente y al ser más densas que el fluido base se depositan en el fondo del fluido, perdiendo así su estabilidad, lo que concuerda con las observaciones realizadas en las pruebas de botella expuestas en la Figura 23 (Phan & Haes, 2019).

Figura 25.

Índice de estabilidad de los nanofluidos a diferentes tiempos analizados.



4.3. Pruebas de interacción fluido/fluido

4.3.1. Caracterización del crudo pesado

El crudo pesado utilizado para las pruebas de interacción fluido/fluido se caracterizó mediante el fraccionamiento SARA, donde el crudo se separó en cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, y cuyos porcentajes se muestran en la Tabla 12.

Estas fracciones fueron analizadas a través de espectroscopia RMN-¹H, cuyos espectros se reportan en el Apéndice B, los cuales fueron divididos en las 12 zonas descritas en la Tabla 4. A modo de ejemplo, en la Figura 26 se muestra el espectro RMN del crudo pesado utilizado dividido

en las 12 zonas, que permitieron determinar los parámetros moleculares promedio a partir de las Ecuaciones (6), (7) y (8) dichas en la Sección 3.3.7.3 y fueron graficados en la Figura 27.

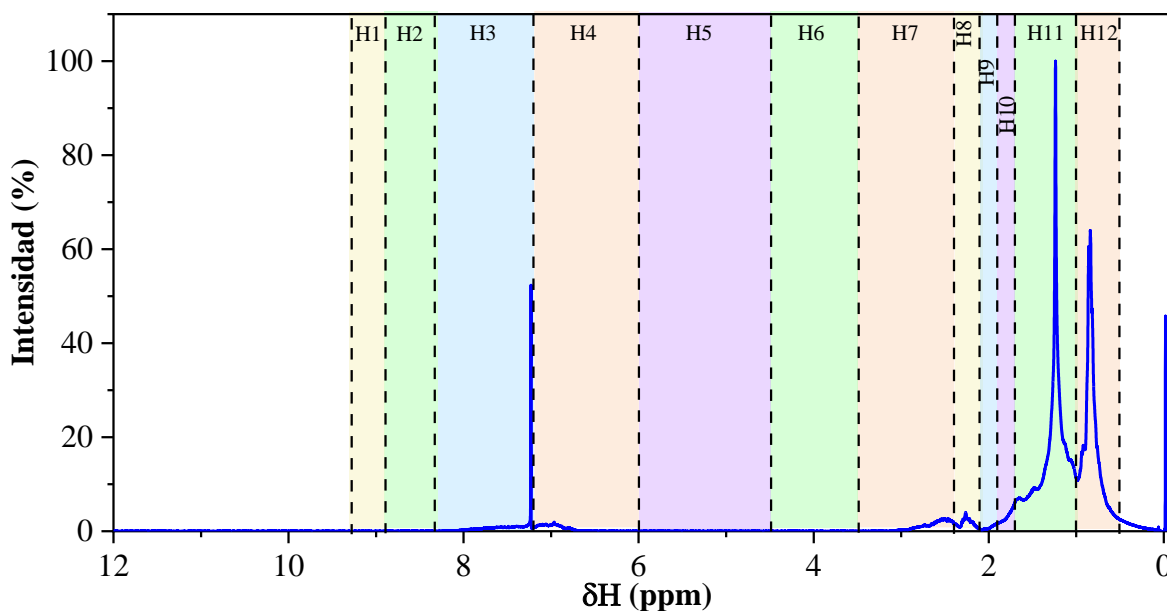
Tabla 12.

Fraccionamiento SARA del crudo de 16 °API.

Fracción	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
Valor (%)	39,08	28,56	27,96	4,40

Figura 26.

Espectro RMN-¹H del crudo pesado estudiado.

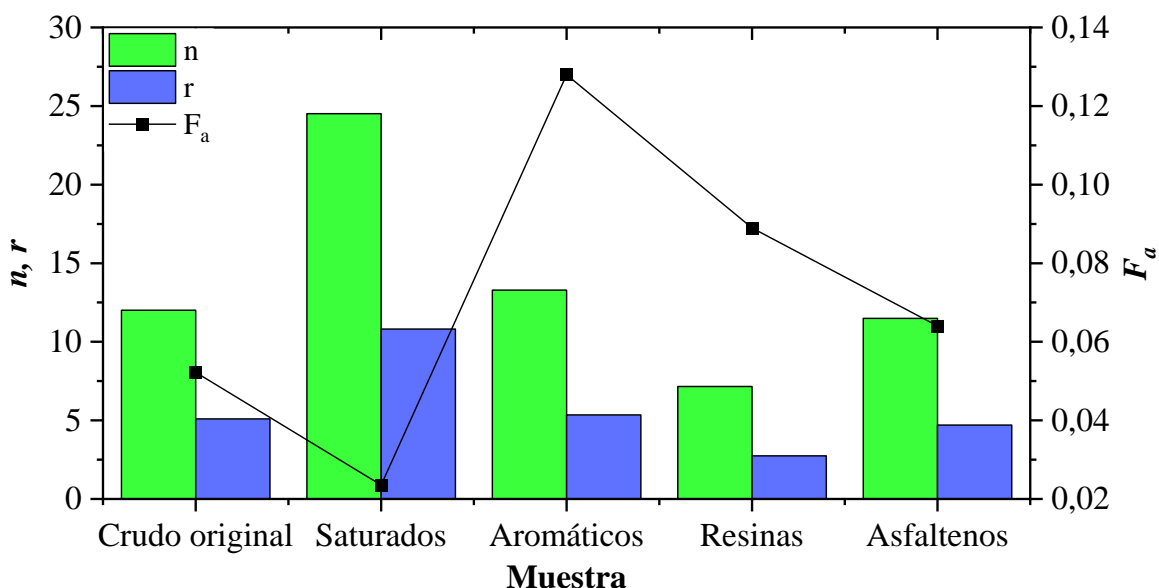


En el caso de la fracción saturada, se observa que los parámetros n y r son los que tienen un mayor valor en comparación con las otras fracciones, indicando una gran cantidad de hidrógenos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) y metílicos ($-\text{CH}_3$) formadores de cadenas alquílicas y parafínicas en su estructura molecular. Asimismo, hay una baja proporción de hidrógenos aromáticos, lo que

da a entender que hay una menor proporción de anillos aromáticos en esta fracción, ya que su factor de aromaticidad F_a es el que tiene el menor valor con respecto a las demás, concordando con los análisis reportados por Akmaz et al. (2011).

Figura 27.

Parámetros moleculares promedio del crudo pesado estudiado y de sus fracciones SARA.



Por su parte, la fracción aromática fue la que obtuvo el mayor valor del factor de aromaticidad F_a , es decir, hay una mayor presencia de hidrógenos aromáticos en su estructura y a su vez, hay una reducción en el contenido de cadenas alifáticas, lo cual indica algunos de estos compuestos aromáticos están sustituidos con cadenas alifáticas de corta longitud.

De igual manera, las resinas y los asfaltenos poseen un factor de aromaticidad mayor a los saturados, pero con menor cantidad de los parámetros n y r , que indica que estos compuestos tienen un comportamiento similar a la fracción aromática.

Sin embargo, para estas dos fracciones los resultados indican que los anillos se encuentran condensados entre sí, disminuyendo la cantidad de hidrógenos aromáticos presentes en sus espectros RMN-¹H, lo cual concuerda con la investigación realizada por Verşan Kk et al. (2019), quienes determinaron que el factor de aromaticidad F_a obtenido con espectros RMN-¹H disminuía en el orden de aromáticos > resinas > asfaltenos, ya que había menos cantidad de hidrógenos aromáticos en moléculas más complejas y policondensadas.

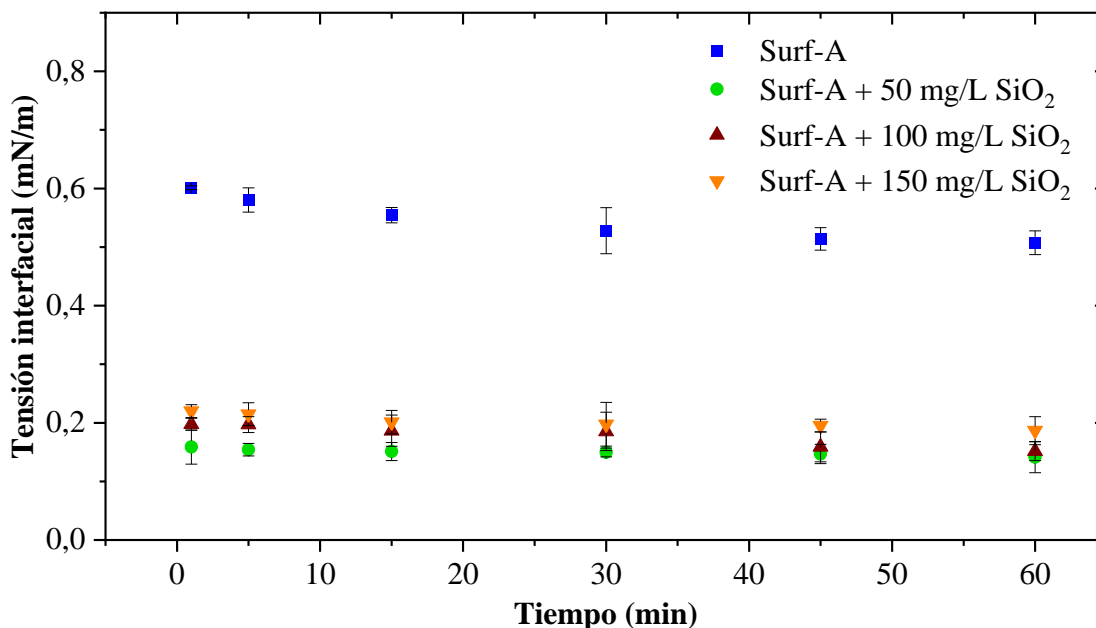
4.3.2. Pruebas de tensión interfacial

El efecto de la concentración de nanopartículas como aditivo en la disolución de surfactante se determinó mediante pruebas de tensión interfacial crudo/agua. Estas pruebas se realizaron con nanofluidos a diferentes concentraciones de SiO₂ y Al₂O₃ (50, 100 y 150 mg/L) en presencia de 15.000 mg/L de NaCl y 3.000 mg/L de Surf-A, las cuales se visualizan en la Figura 28 y en la Figura 29.

En las Figura 28 y Figura 29 se observa que la tensión interfacial crudo/agua decrece con el tiempo hasta alcanzar un estado de equilibrio. Asimismo, al adicionarse las nanopartículas, la tasa de reducción de las tensiones interfaciales es mayor que en ausencia de éstas, sugiriendo que estos aditivos mejoran el comportamiento de adsorción dinámica en la interfase crudo/agua en comparación con el surfactante puro. Esto se debe a que las nanopartículas adsorben el surfactante por su gran área superficial específica y a su vez, interaccionan con el componente más polar del crudo como los asfaltenos, reduciendo su floculación, aglomeración y finalmente, precipitación en el medio poroso (Franco et al., 2013; Kazemzadeh et al., 2015; Nassar et al., 2012).

Figura 28.

Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los nanofluidos de óxido de silicio (SiO_2).



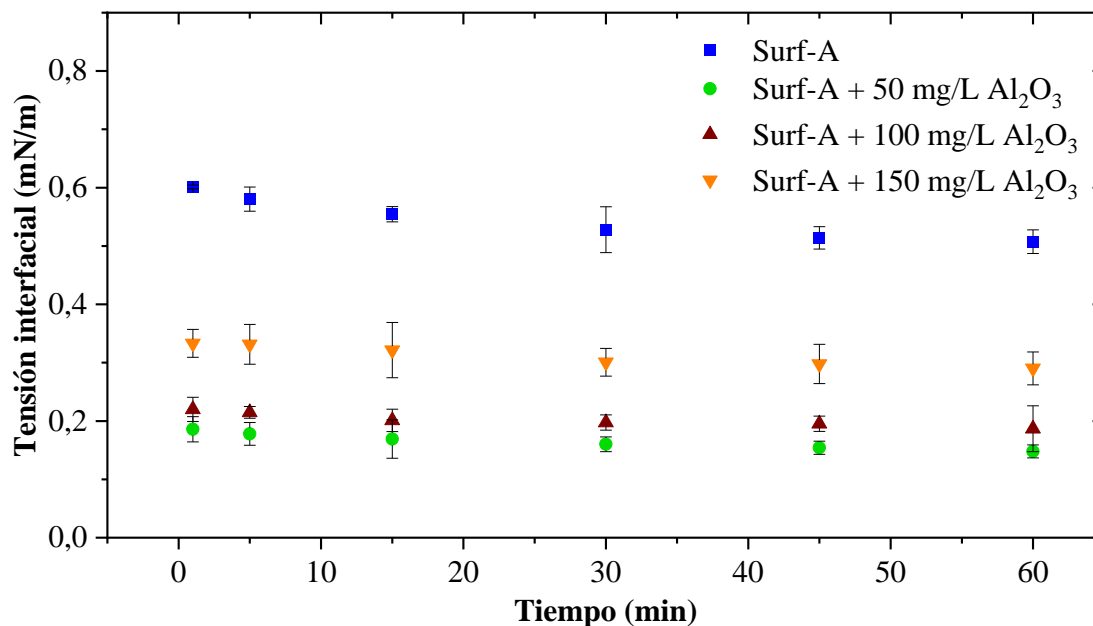
Nota. El gráfico representa la reducción en la tensión interfacial crudo/agua al utilizarse los diferentes nanofluidos estudiados y el crudo pesado de 16 °API durante 60 minutos.

Para entender mejor el efecto de los nanofluidos estudiados, se determinó el grado de reducción de la tensión interfacial (GRTI) después de 60 minutos de prueba, el cual se calculó a través de la Ecuación (13), donde γ_{ref} y γ_{trat} son los valores de la tensión interfacial al utilizarse la disolución del surfactante Surf-A sin nanopartículas (valor de referencia) y con los diferentes tratamientos de nanopartículas, respectivamente.

$$GRTI = \frac{\gamma_{ref} - \gamma_{trat}}{\gamma_{ref}} \times 100 \quad (13)$$

Figura 29.

Disminución de la tensión interfacial en función del tiempo para los nanofluidos de óxido de aluminio (Al_2O_3).



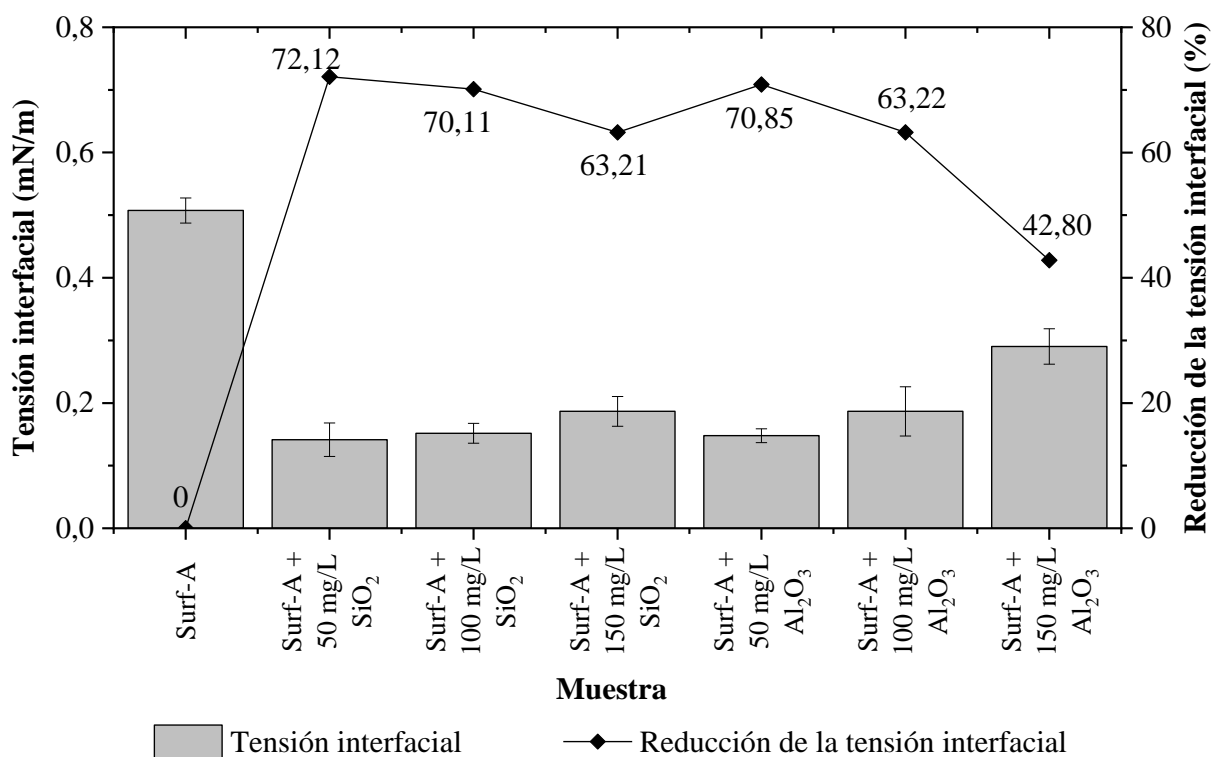
Nota. El gráfico representa la reducción en la tensión interfacial crudo/agua al utilizarse los diferentes nanofluidos estudiados y el crudo pesado de 16 °API durante 60 minutos.

La Figura 30 muestra que el incremento en la concentración de nanopartículas, ya sea de SiO_2 o de Al_2O_3 , disminuye la efectividad de los nanofluidos estudiados, lo cual se asocia a la sedimentación de las nanopartículas causada por la formación de aglomerados de tamaño creciente y al ser más densas que el fluido base se depositan en el fondo del fluido, concluyéndose así que la influencia de las nanopartículas en la tensión interfacial crudo/agua es insignificante a concentraciones elevadas de éstas en presencia del tensioactivo estudiado para ser utilizado en un crudo pesado (Jiang et al., 2021).

A pesar de que los surfactantes y sus mezclas tienen a la reducción de la tensión interfacial crudo/agua como criterio de selección, diversos autores afirman que el fenómeno de emulsificación también debería considerarse y estudiarse como un mecanismo importante para la inyección de éstos en crudos pesados, ya que el rendimiento de las tecnologías actuales sigue estando por debajo de lo esperado, incluso si se alcanza valores de tensión interfacial muy bajos en el rango de 10^{-1} a 10^{-2} mN/m o ultrabajos inferiores a 10^{-3} mN/m (Ding et al., 2019; X. Li et al., 2021; McAuliffe, 1973). Por tal motivo, se procedió a estudiarse el efecto de los nanofluidos en la estabilidad y viscosidad de las emulsiones generadas con el crudo pesado.

Figura 30.

Grado de reducción de la tensión interfacial para los nanofluidos estudiados después de 1 hora de prueba.



4.3.3. *Pruebas de estabilidad de emulsiones*

La emulsificación es el proceso donde el surfactante inyectado entra en contacto con el crudo, formando una emulsión que puede taponar los macroporos y gargantas de poros inundados de agua, mejorando el barrido volumétrico del yacimiento (Ding et al., 2019; Goswami et al., 2018; Wu et al., 2018). De igual manera, estas emulsiones hacen que el crudo residual se disperse en gotas de petróleo más pequeñas, las cuales se reúnen formando hilos o cinturones de petróleo, que pueden producirse fácilmente (X. Li et al., 2021).

Las emulsiones de crudo en agua (O/W) y agua en crudo (W/O) son muy estudiadas en la industria petrolera, puesto que las emulsiones O/W suelen estar en los procesos de recuperación de petróleo, mientras que las emulsiones W/O se forman a menudo cuando se añade agua al crudo para desalinizarlo antes del refinado posterior (J. Ma et al., 2022; Y. Tian et al., 2022).

Por ello, el análisis de su estabilidad es importante ya que se desea mantener sus propiedades durante tiempos prolongados, pero las emulsiones suelen sufrir procesos de coalescencia, maduración de Ostwald y separación de fases, por lo que se adicionan moléculas activas como surfactantes, las cuales reducen la energía necesaria para la formación de gotas y aumentan la estabilidad de las emulsiones al proporcionar una barrera estérica/electrostática contra la coalescencia de las gotas (Akartuna et al., 2008). Asimismo, la adición de partículas sólidas como nanopartículas pueden mejorar la estabilidad de la emulsión al adsorberse en la interfase crudo/agua, dificultando la separación de las emulsiones (Y. Tian et al., 2022).

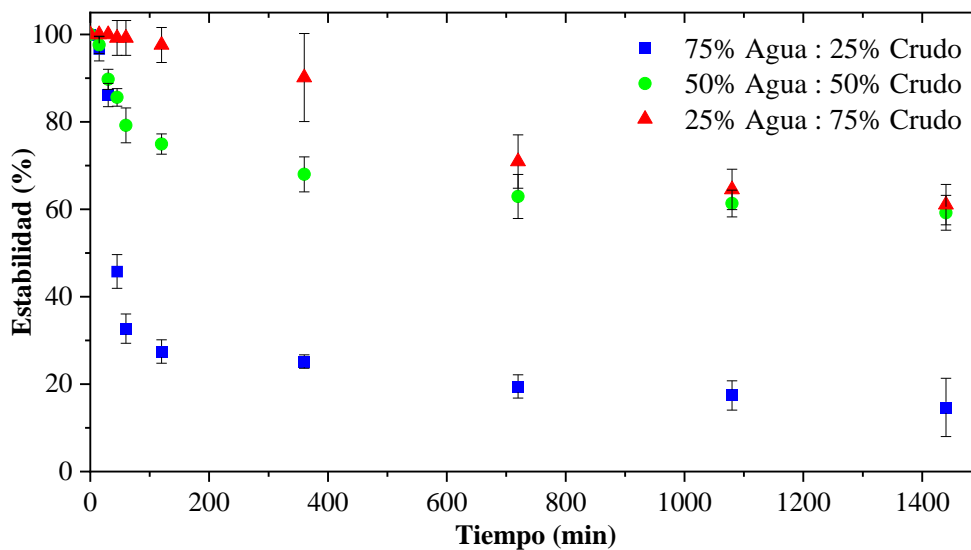
Finalmente, se ha encontrado que las emulsiones también pueden reducir la viscosidad del crudo pesado de manera significativa, mejorando la eficacia de desplazamiento y de barrido y a su vez, incrementando el flujo del crudo (Ding et al., 2019; Feng et al., 2018). Teniendo en cuenta lo

anterior, se hace necesario analizar el tipo, estabilidad y viscosidad de las emulsiones generadas por el surfactante y los nanofluidos estudiados en la Sección 4.3.2.

En la Figura 31 se determina la influencia de la proporción crudo/agua en la estabilidad de la emulsión generada haciendo uso de una disolución de surfactante Surf-A a 3.000 mg/L, hallándose que la estabilidad de la emulsión incrementa con respecto al contenido de crudo presente en la misma. Esto se debe a que la emulsión comenzó a mostrar una inversión de fase cuando el contenido de crudo superó el 50 %, tal como se observa en la Figura 32, dificultando la separación del agua de la fase oleosa, lo que dio lugar así a una baja tasa de separación del agua y a una elevada estabilidad de la emulsión (Dong et al., 2022).

Figura 31.

Efecto de la proporción agua/crudo en la estabilidad de emulsiones.

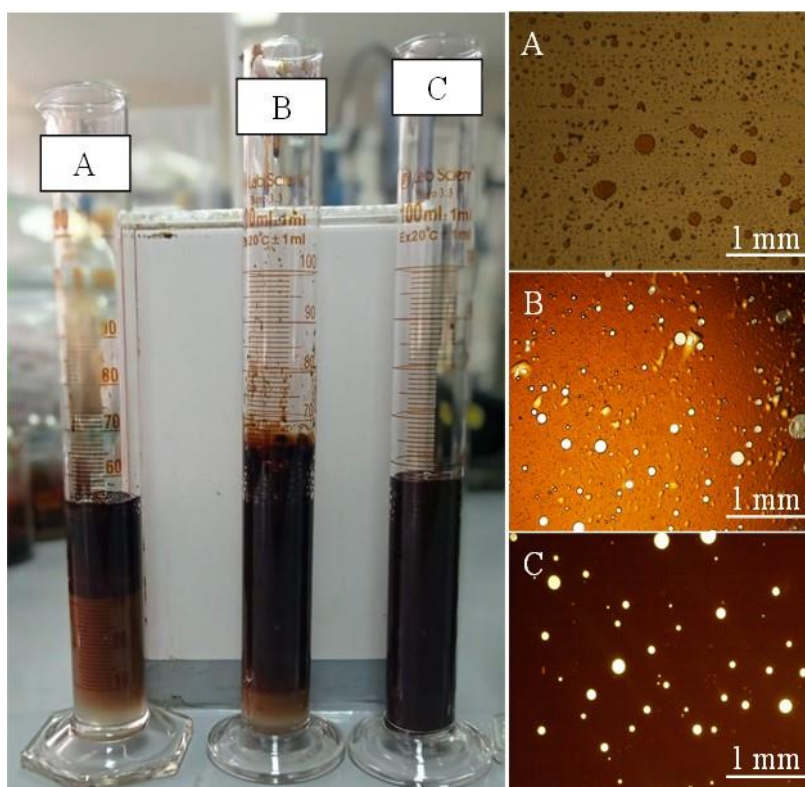


Nota. Las emulsiones se realizaron con una disolución de surfactante Surf-A a 3.000 mg/L y sus estabilidades fueron medidas a temperatura ambiente (25°C).

Esto fue comprobado mediante el uso del Turbiscan, cuya gráfica se muestra en la Figura 33, en donde se determinó el valor de TSI a las emulsiones generadas por el surfactante y los nanofluidos de SiO_2 y Al_2O_3 a diferentes tiempos de medición. En ella se observa que, al aumentar la concentración de crudo, el valor del TSI es menor, es decir, las emulsiones con mayor contenido de crudo tienen una mejor estabilidad en comparación con las emulsiones con mayor contenido de agua.

Figura 32.

Efecto de la proporción agua/crudo en la inversión de fases O/W a W/O.



Nota. Las emulsiones se realizaron con una disolución de surfactante Surf-A a 3.000 mg/L y a temperatura ambiente (25°C), variando la proporción agua/crudo: (A) 75%/25%, (B) 50%/50% y (C) 25%/75%.

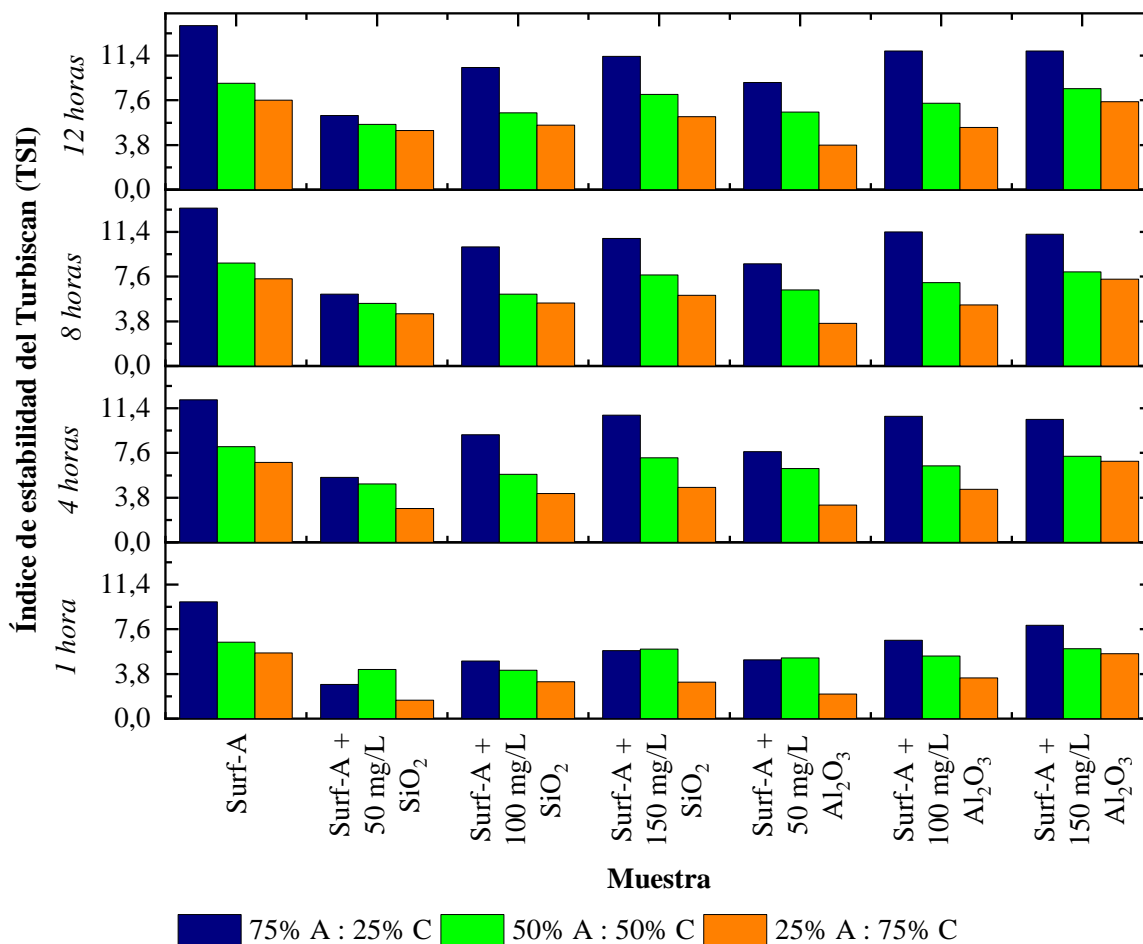
Asimismo, se observa que la presencia de nanopartículas decrece el valor del TSI ya que dificulta la separación de las emulsiones al adsorberse en la interfase crudo/agua, siendo los nanofluidos de SiO_2 los que tienen una mayor capacidad para estabilizar la emulsión que las nanopartículas de Al_2O_3 (Y. Tian et al., 2022). No obstante, al incrementar la concentración de nanopartículas, su efectividad en la estabilización de las emulsiones decrece, lo cual se visualiza en el incremento de los valores de TSI, ya que al haber mayor cantidad de nanopartículas pueden agregarse fácilmente para dar aglomerados de tamaño creciente, precipitándose en el fluido base (Phan & Haes, 2019).

Por otro lado, para analizar los fenómenos que facilitan la separación de fases, tales como la migración de gotas (sedimentación y cremado) y formación de agregados (floculación y coalescencia), se estudió el cambio en la retrodispersión de las emulsiones ($\%\Delta\text{BS}$), la cual es directamente proporcional al diámetro de partícula y su fracción volumétrica. En el Apéndice C se muestran las gráficas del barrido por retrodispersión del surfactante puro y del nanofluido que tuvo los menores valores de TSI (Surf-A + 50 mg/L SiO_2), donde el eje longitudinal izquierdo de cada gráfica es el diferencial de la intensidad de luz retrodispersada, el eje longitudinal derecho es el tiempo de prueba (12 horas) y el eje horizontal es la altura de la muestra.

Como se muestra en el Apéndice C, los perfiles incrementales de retrodispersión ($\%\Delta\text{BS}$) presentan una disminución en el porcentaje con el tiempo causada por el incremento del tamaño de las gotas de crudo emulsionado, lo cual es característico de una coalescencia que da lugar a la separación de fases. Asimismo, las anchuras de los picos en la parte inferior y superior de las muestras aumentaron con el tiempo, lo que se atribuye a la migración de grandes gotas de crudo desde la parte inferior a la parte superior de la muestra, debido a la diferencia de densidad entre el crudo y el fluido de estudio.

Figura 33.

Índice de estabilidad de las emulsiones realizadas a diferentes proporciones agua/crudo y tiempos de análisis.



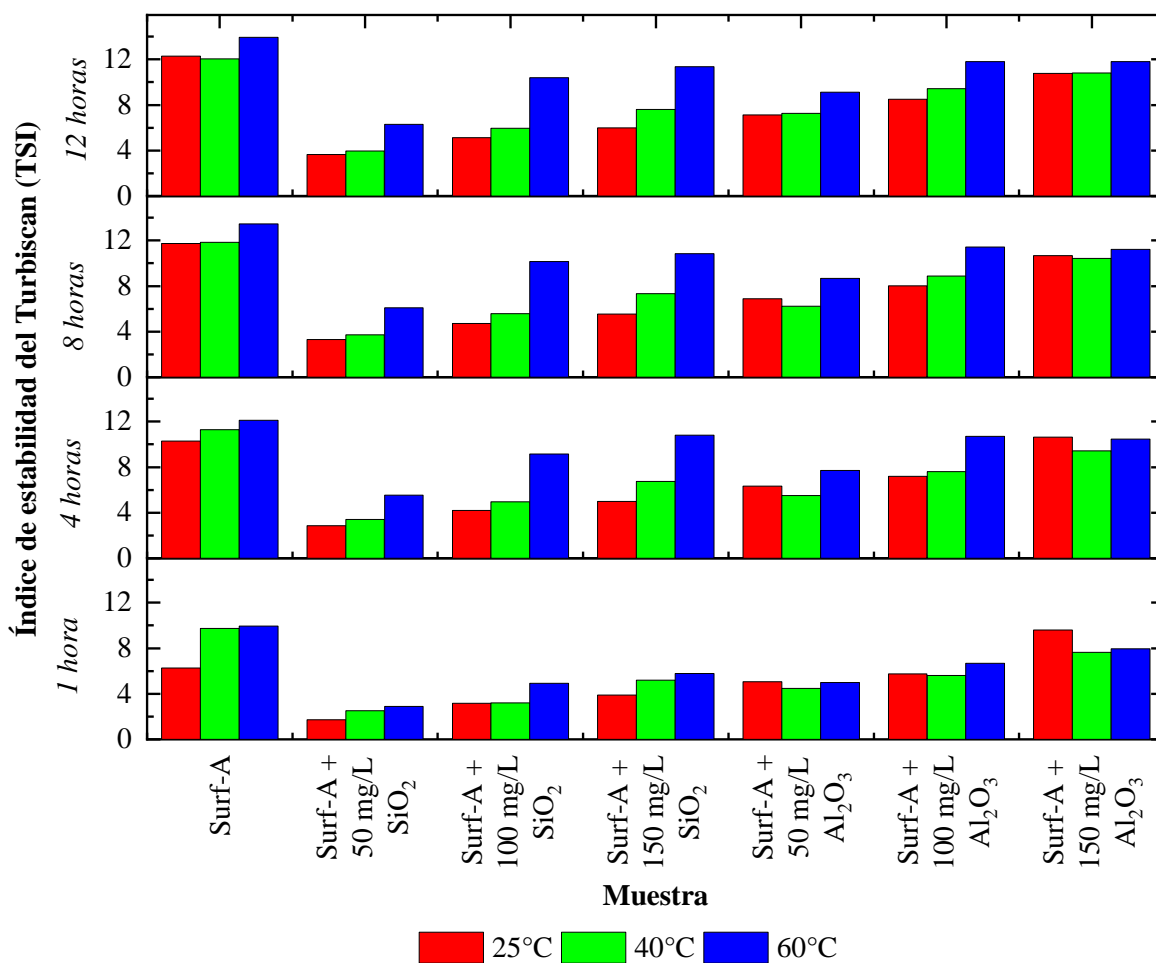
Nota. Las mediciones del índice de estabilidad de las emulsiones fueron realizadas a 60°C.

En la parte inferior de las muestras, hubo un decrecimiento en el porcentaje diferencial de retrodispersión asociado al proceso de clarificación, donde se reduce la fracción volumétrica del crudo. Por último, se observó un aumento en el porcentaje de intensidad retrodispersada hacia la parte superior de las muestras, lo que evidencia la presencia de cremado causado por un aumento

de la concentración de la fase dispersa, es decir, hay una mayor fracción volumétrica de crudo (Bendjaballah et al., 2010; Lu et al., 2017; S. Tian et al., 2019).

Figura 34.

Índice de estabilidad de las emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v) a diferentes temperaturas y tiempos de análisis.



Finalmente, se analizó el efecto de la temperatura en la estabilidad de las emulsiones O/W, tal como se visualiza en la Figura 34, en donde los valores de TSI incrementan a medida que aumenta la temperatura. Esto se debe a que la temperatura acrecienta el movimiento browniano

entre las moléculas, acelerando la frecuencia de las colisiones entre las gotas de crudo y reduciendo la viscosidad interfacial agua/crudo (Kokal, 2005; Saad et al., 2019; Y. Tian et al., 2022; Yonguep et al., 2022). Lo anterior facilita que las gotas de crudo se fusionen al chocar, promoviendo el proceso de desemulsificación, ya que genera una mayor coalescencia de dichas gotas al incrementar la temperatura, justo como se muestra en el Apéndice C. Asimismo, se observa que los nanofluidos de SiO₂ tienden a tener valores de TSI menores que los nanofluidos de Al₂O₃ a pesar de aumentar la temperatura, debido a que este tipo de nanopartículas poseen una mayor capacidad para estabilizar la emulsión, dificultando la separación de fases crudo/agua (Y. Tian et al., 2022).

4.3.4. Viscosidad de emulsiones

La emulsificación es uno de los principales mecanismos en el proceso de recuperación del crudo pesado mediante la formación de emulsiones O/W, reduciendo la viscosidad y mejorando la fluidez del crudo (Ding et al., 2019). Para entender mejor el efecto de los nanofluidos estudiados se determinó el grado de reducción de la viscosidad (GRV), el cual se calculó a través de la Ecuación (14), donde μ_{ref} y μ_{trat} son los valores de la viscosidad del crudo antes (crudo de referencia) y después del tratamiento con los nanofluidos estudiados, respectivamente (Montes et al., 2019; Taborda, Franco, et al., 2017).

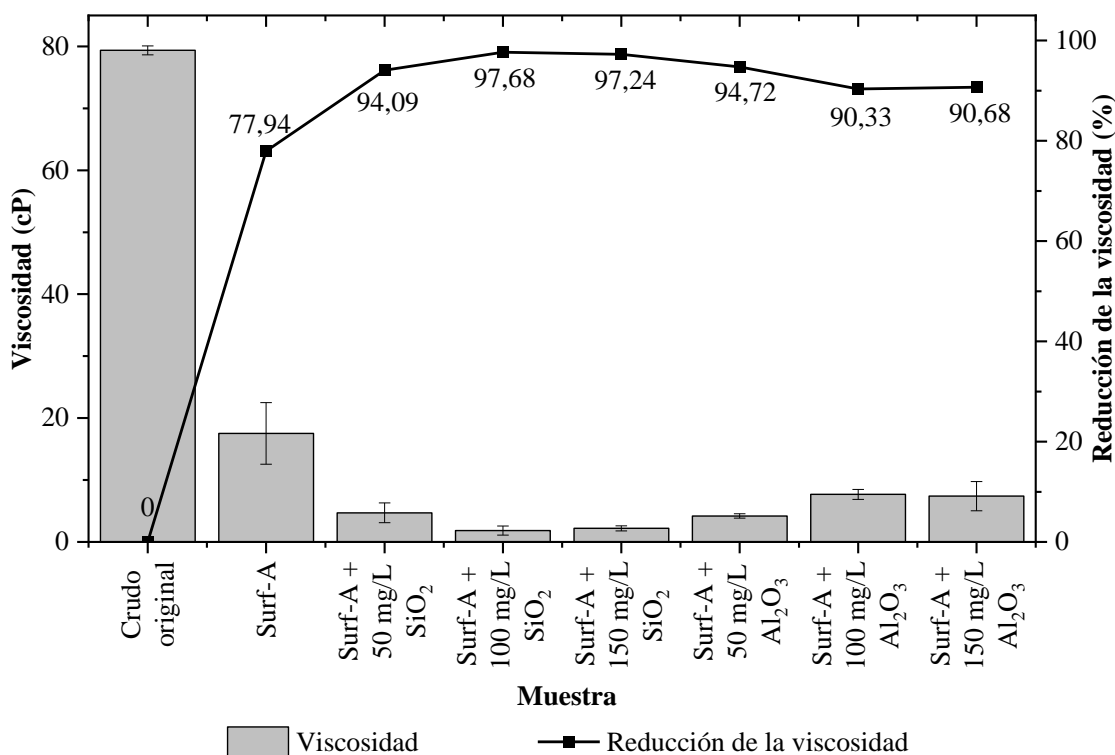
$$GRV = \frac{\mu_{ref} - \mu_{trat}}{\mu_{ref}} \times 100 \quad (14)$$

La Figura 35 muestra que las emulsiones O/W preparadas con crudo pesado y los nanofluidos estudiados tienden a reducir la viscosidad. Inicialmente, se observó que la disolución

de surfactante sin nanopartículas disminuyó la viscosidad del crudo en un 77,94% a 60 °C, lo cual se asocia a que el tensoactivo forma micelas cargadas que generan fuerzas de repulsión entre sí, dificultando el acercamiento y la coalescencia de las gotas de crudo. Asimismo, permite una mayor movilidad de las resinas y asfaltenos del crudo, favoreciendo una mayor interacción crudo/agua y, por ende, una mejor estabilización de la emulsión O/W (N. Sun et al., 2018; Vegad & Jana, 2021).

Figura 35.

Grado de reducción de la viscosidad para el crudo pesado en presencia de los nanofluidos estudiados a 60 °C.



De igual manera, las emulsiones O/W formadas al adicionar nanopartículas en la disolución de surfactante disminuyen aún más la viscosidad del crudo, llegando a una reducción de 94 al 97% utilizando nanopartículas de SiO₂ y de 90 al 94% haciendo uso de nanopartículas de Al₂O₃. Esto

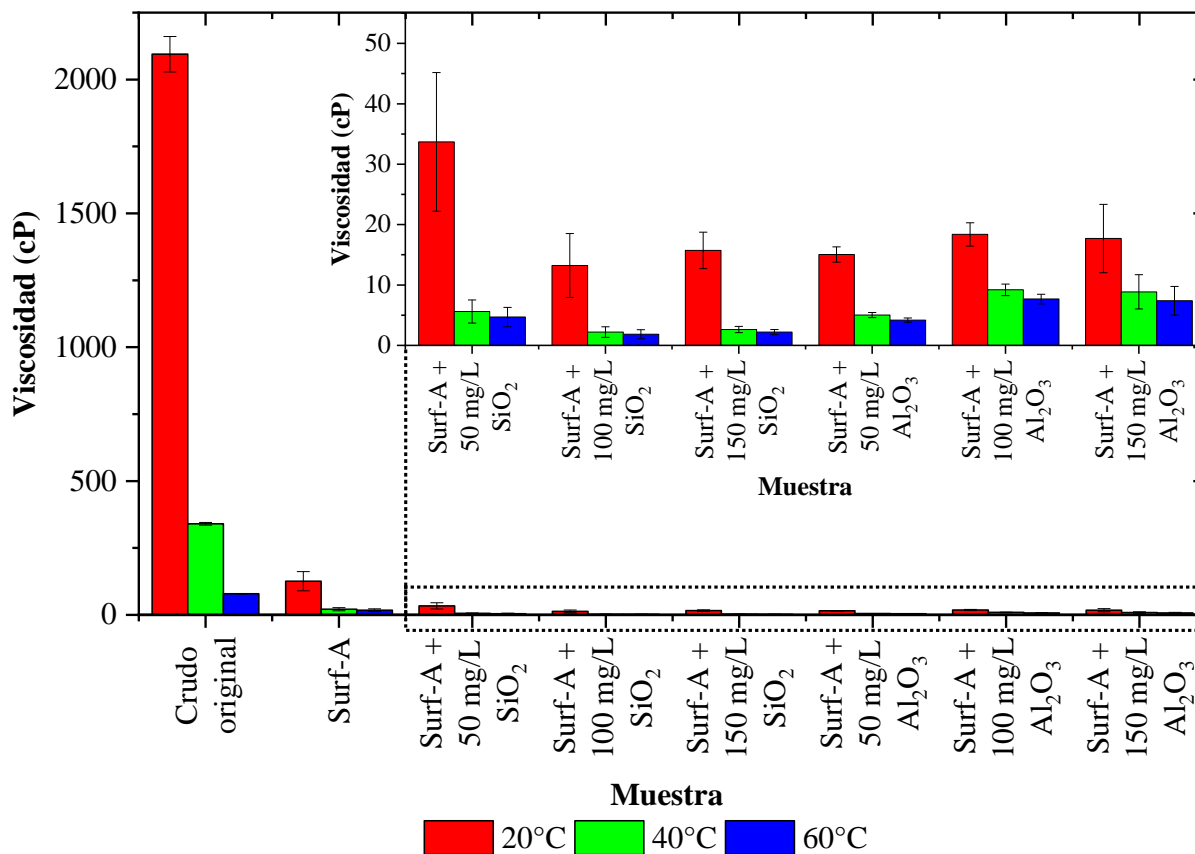
es causado porque las nanopartículas adsorben los componentes pesados del crudo para producir una reducción del tamaño de los agregados de asfaltenos (Ke et al., 2022; Taborda, Franco, et al., 2017).

No obstante, se observa que la efectividad de las nanopartículas en la reducción de la viscosidad depende de su estabilidad en el fluido base, la cual fue explicada en la Sección 4.2.2., en donde las nanopartículas de SiO_2 con una concentración de 150 mg/L y las nanopartículas de Al_2O_3 con concentraciones superiores a 100 mg/L tuvieron valores de TSI mayores a 10, es decir, presentaron una mayor inestabilidad con el tiempo. A pesar de que hubo una reducción significativa en la viscosidad, estas concentraciones perdieron su efectividad en comparación con aquellas que tuvieron valores de TSI inferiores a 10, lo cual se debe a que la agregación de nanopartículas disminuye su área superficial efectiva, adsorbiendo menos componentes pesados del crudo que conlleva a un incremento en el tamaño de los agregados de asfaltenos presentes en el fluido (Ke et al., 2022; Taborda et al., 2016).

Por otro lado, la Figura 36 expone que el aumento en la temperatura genera que la viscosidad de las emulsiones O/W disminuya. Esto se atribuye a que hay una disminución de las fuerzas de repulsión electrostática entre las gotas de crudo a causa de una mayor solubilidad de las resinas y asfaltenos en el crudo pesado al incrementar la temperatura. Además, se origina un efecto hidrófobo más pronunciado en el surfactante, mejorando su solubilidad en la fase acuosa a causa de una mayor disposición de las moléculas de tensioactivo adyacentes en la interfase. Por último, se incrementa el fenómeno de coalescencia debido a que se acelera el movimiento browniano de las gotas de crudo, generando una disminución en la viscosidad de la emulsión (N. Sun et al., 2017, 2018).

Figura 36.

Efecto de la temperatura en la viscosidad de las emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v).



Nota. La gráfica interna muestra un acercamiento en la viscosidad entre 0 a 55 cP para una mejor visualización de la viscosidad a las temperaturas de estudio.

Finalmente, la Tabla 13 expone el grado de reducción de la viscosidad (GRV) para las diferentes temperaturas analizadas, demostrándose que hay un mejor rendimiento de los nanofluidos a baja temperatura. Esto puede deberse a los cambios en la viscosidad del crudo pesado al aumentar la temperatura, ya que este valor fue tomado como referencia para calcular el GRV, lo que genera que el cambio de viscosidad sea mayor a bajas temperaturas en comparación con los

obtenidos a temperaturas más altas (Taborda, Alvarado, et al., 2017). Asimismo, se puede indicar que una reducción satisfactoria de la viscosidad a baja temperatura puede ahorrar energía en la recuperación no térmica de crudo pesado (Ke et al., 2022).

Tabla 13.

Efecto de los nanofluidos estudiados en el porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo pesado a diferentes temperaturas.

Fluido o nanofluido	Grado de reducción de la viscosidad (%)		
	25 °C	40 °C	60 °C
Surf-A 3.000 mg/L	94,00	93,83	77,94
Surf-A + 50 mg/L SiO ₂	98,39	98,35	94,09
Surf-A + 100 mg/L SiO ₂	99,37	99,35	97,68
Surf-A + 150 mg/L SiO ₂	99,25	99,23	97,24
Surf-A + 50 mg/L Al ₂ O ₃	99,28	98,52	94,72
Surf-A + 100 mg/L Al ₂ O ₃	99,12	97,30	90,33
Surf-A + 150 mg/L Al ₂ O ₃	99,15	97,39	90,68

4.3.5. *Tamaño de gota de emulsiones*

Las emulsiones crudo/agua son dispersiones finas con tamaños de gota a escala micrométrica y son estabilizadas por otras especies químicas como surfactantes y nanopartículas, los cuales se adsorben en la interfase crudo/agua, generando que las superficies se vuelvan viscoelásticas, lo que evita el crecimiento y la posterior separación de fases, es decir, proporciona una mayor estabilidad a la emulsión. Asimismo, se ha encontrado que entre más estrecha es la

distribución del tamaño de gota, hay una mayor estabilidad de la emulsión y, a su vez, depende de diferentes parámetros tales como el tipo y concentración de surfactante, pH de la fase acuosa, tensión interfacial, salinidad, temperatura y presión (Arab et al., 2018; Langevin et al., 2004).

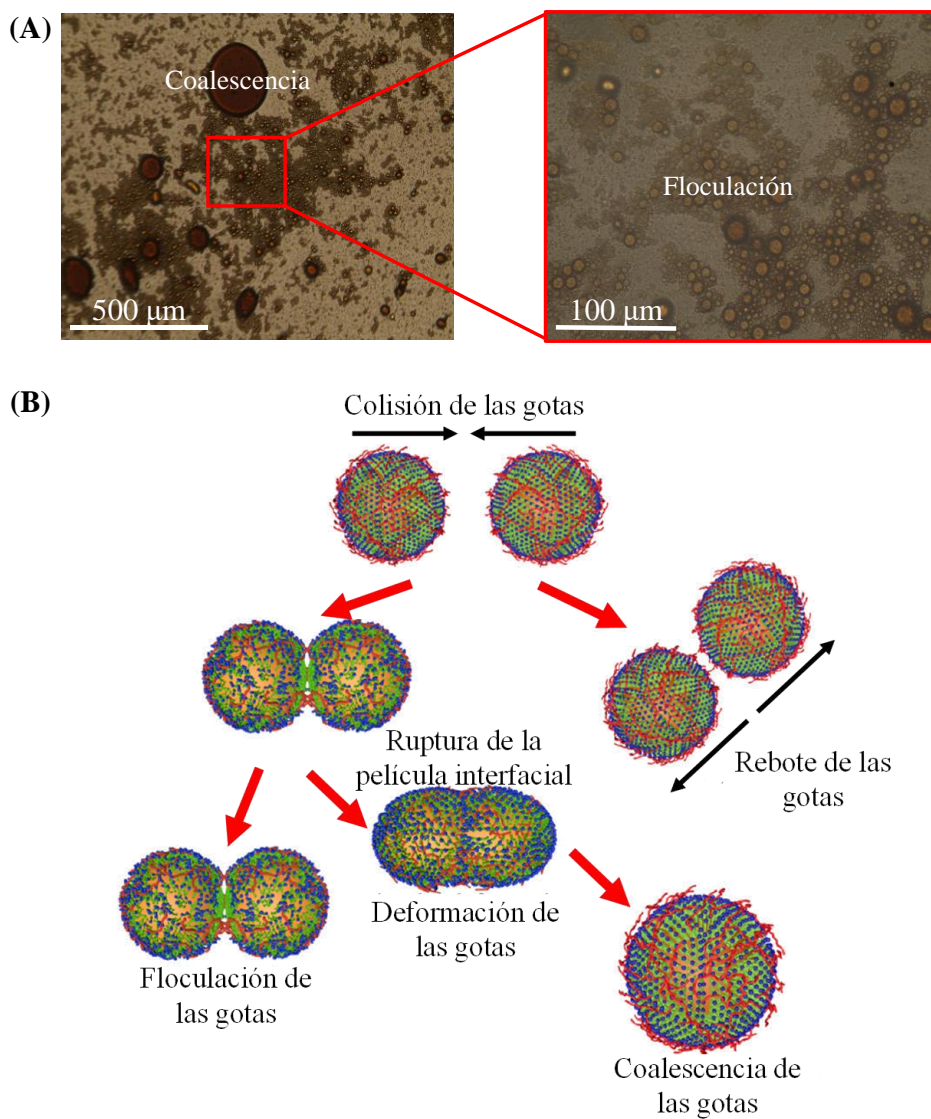
Para determinar los tamaños de gota de las emulsiones O/W formadas por el crudo pesado y los nanofluidos estudiados, se analizaron las fotografías tomadas con el microscopio óptico, tal como se muestra en el Apéndice D, en donde se pudo determinar que el aumento del tamaño de las gotas incrementa la velocidad de coalescencia y provoca que las emulsiones se vuelvan polidispersas, lo cual es un indicio de inestabilidad.

Lo anterior se visualiza en la Figura 37 (a), en donde las gotas de crudo se mueven aleatoriamente y se acercan unas a otras mediante fuerzas de flotación y fuerzas intermoleculares, tales como interacciones de van der Waals, repulsión electrostática, impedimento estérico, entre otras. Estas fuerzas provocan la colisión de las gotas generando como resultado el rebote de éstas, la floculación y la ruptura de la película interfacial, que conlleva a la coalescencia de las gotas, tal como se expone en la Figura 37 (b). Sin embargo, el fenómeno de coalescencia depende de la resistencia de la película interfacial de las gotas de crudo medida mediante la vida útil de dicha película, cuya duración es afectada por la interacción entre las dos fases (Nie et al., 2021).

Finalmente, la Figura 38 muestra que la adición de nanopartículas incrementa la estabilidad de las emulsiones generadas con el surfactante, ya que se modifica la distribución del tamaño de gota a valores inferiores a $10\ \mu\text{m}$, lo cual se debe a que las nanopartículas adsorben a los asfaltenos presentes en el crudo, evitando que éstos se aglomeren entre sí y provoquen que las gotas de crudo se unan y coalescan.

Figura 37.

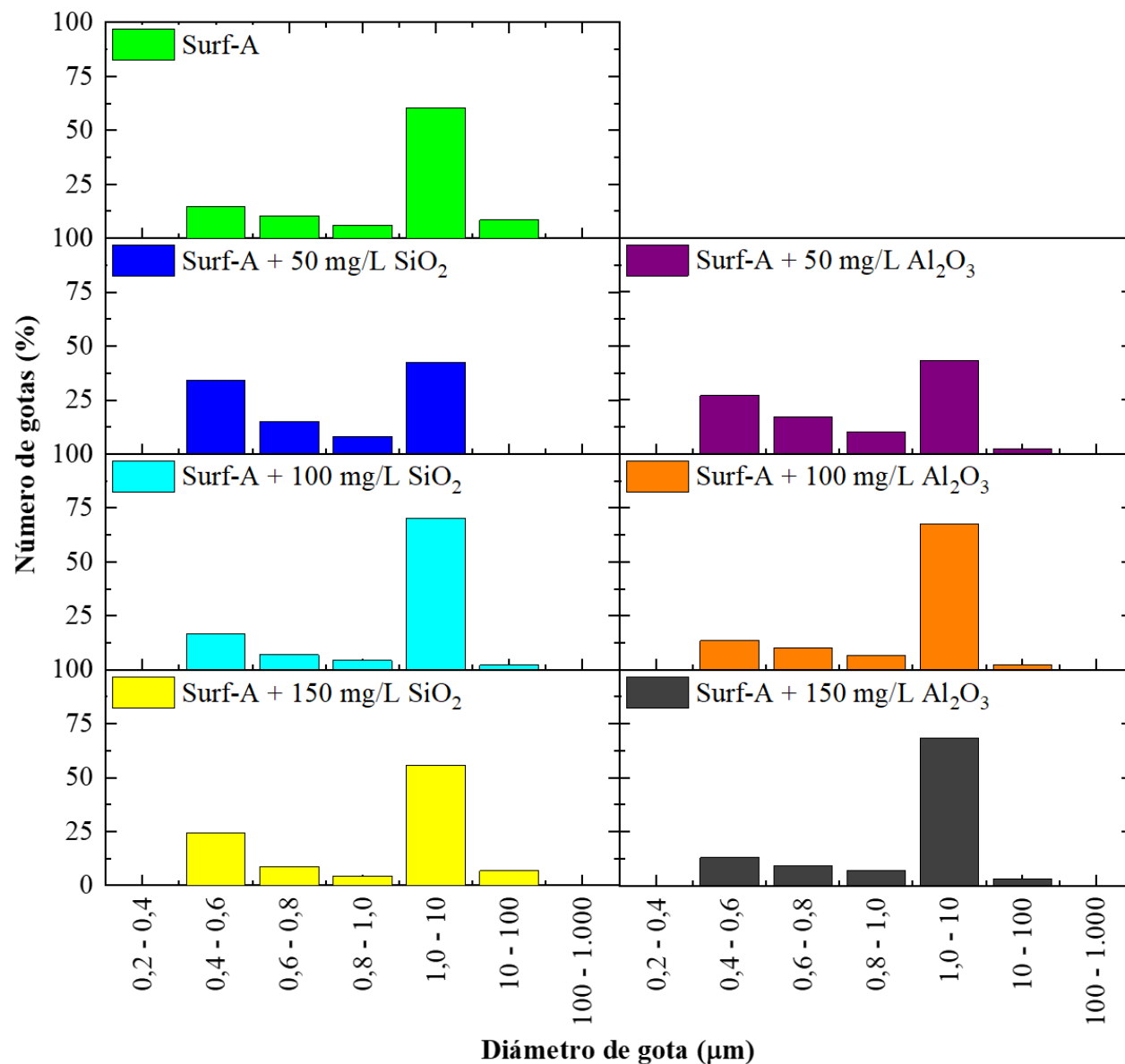
Resultados de la colisión de dos gotas de emulsión en relación con la interacción gota/gota.



Nota. La Figura (A) visualiza los fenómenos de floculación y coalescencia en una muestra de emulsión generada con el crudo pesado y el surfactante Surf-A, mientras que la Figura (B) muestra los posibles resultados de la interacción gota/gota. Adaptado de "Stability Dynamic Characteristic of Oil-in-Water Emulsion from Alkali-Surfactant-Polymer Flooding" (p. 19060), por Nie et al. (2021), ACS Omega, 6.

Figura 38.

Gráfica de la distribución del diámetro de gota en emulsiones con proporción agua/crudo de 75/25 (%v/v) generadas con los nanofluidos estudiados.



Nota. La distribución del diámetro de la gota de las emulsiones fue realizada con el programa ImageJ®.

No obstante, al aumentar la concentración de nanopartículas, ya sea de SiO_2 o de Al_2O_3 , se comienza a observar la presencia de gotas con tamaños entre 10 a 100 μm , lo cual se asocia a la agregación de nanopartículas que reduce su área superficial efectiva, indicando una menor adsorción de los componentes pesados del crudo que conlleva a un aumento en el tamaño de los agregados de asfaltenos presentes en el fluido, inclinando la población de gotas hacia valores de mayor tamaño (Binks & Whitby, 2005; Langevin et al., 2004; Taborda et al., 2016).

4.4. Pruebas de interacción roca/fluido

4.4.1. Caracterización de la roca de la Formación Mugrosa

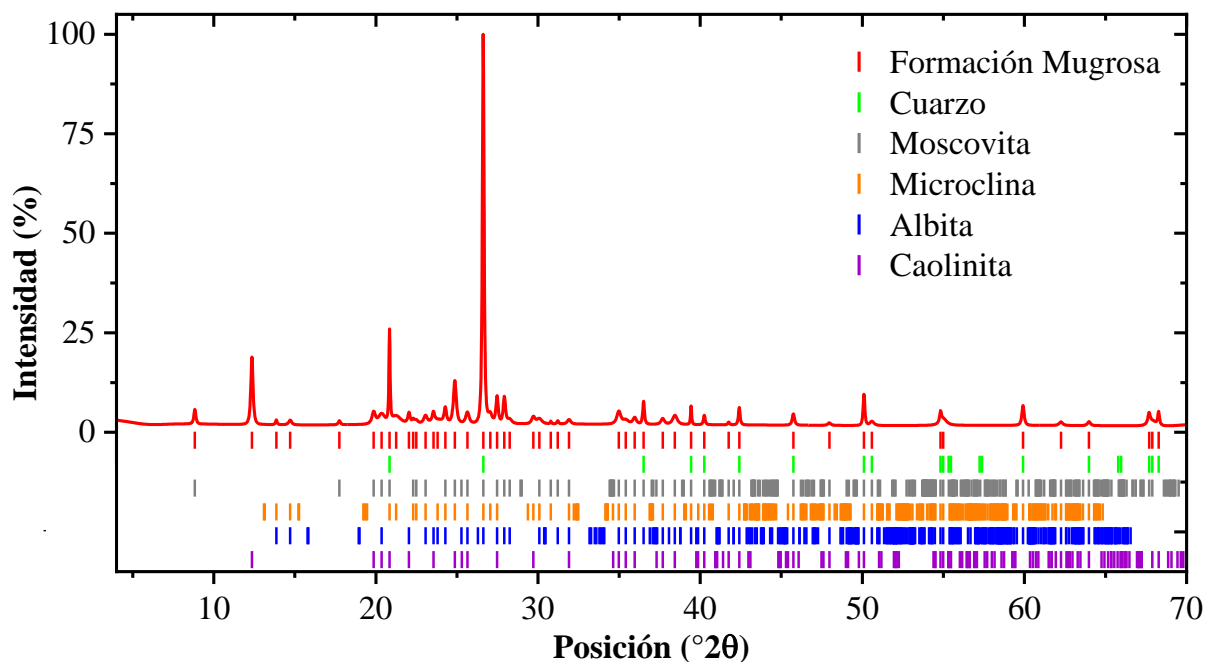
Las muestras de roca de la Formación Mugrosa se analizaron composicionalmente mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Con respecto al DRX, en la Figura 39 se visualiza el difractograma de una muestra de roca de dicha formación, en donde se pudo identificar la presencia de diferentes minerales, cuya cantidad porcentual y sus sistemas cristalinos se exponen en la Tabla 14.

Entre los compuestos mineralógicos se destaca el cuarzo, siendo el mineral con mayor porcentaje en la muestra. Asimismo, se encuentran feldespatos potásicos como la microclina, plagioclasas como la albita, micas como la moscovita y, por último, arcillas como la caolinita, las cuales tienen el problema de desprenderse por presencia de agua, provocando el bloqueo de los poros de las rocas y, por ende, evita que el crudo que está por dentro de las gargantas de poro sea extraído (Ardila Díaz & Rangel Ballesteros, 2017; Puntervold et al., 2018; Zhou et al., 2022).

Figura 39.

Difractograma de polvo de la muestra de roca de la Formación Mugrosa.

**Tabla 14.**

Caracterización mineralógica de la muestra de roca de la Formación Mugrosa mediante DRX.

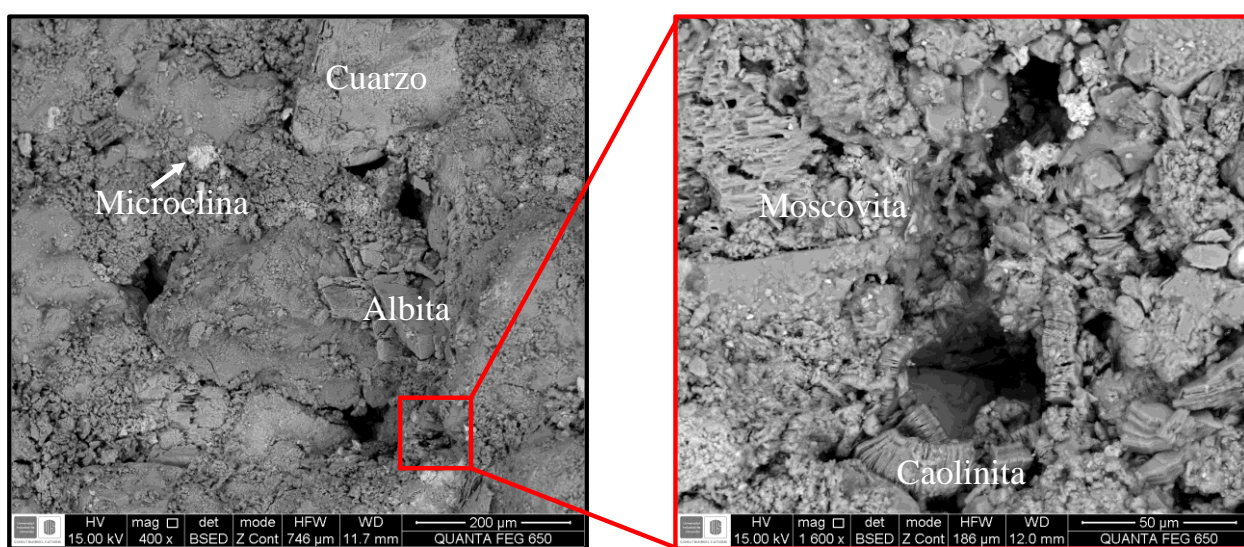
Mineral	Composición química	Sistema cristalino	Cantidad (%)
Cuarzo	SiO ₂	Hexagonal	60,6
Caolinita	Al ₂ H ₄ Si ₂ O ₉	Monoclínico	19,3
Moscovita	Al _{2.73} Ba _{0.01} H _{2.86} K _{0.465} N _{0.36} Na _{0.03} Si _{3.128} O _{11.236}	Monoclínico	8,6
Microclina	Al _{0.99} KNa _{0.04} Si ₃ O ₈	Triclínico	7,2
Albita	Al _{0.99} Fe _{0.01} K _{0.01} Na _{1.02} Si _{2.99} O ₈	Triclínico	4,2

Por otro lado, las micrografías tomadas por SEM y mostradas en el Apéndice E y en la Figura 40 se evidencia la presencia de granos subangulares de cuarzo con aglomerados de material

principalmente arcilloso (caolinita) y de micas (moscovita) dispuestos sobre su superficie y a su vez, dichos granos están en contacto longitudinal con granos tabulares de diferente naturaleza como feldespatos (microclina) y plagioclasas (albita), y cuya intersección se encontraron estructuras de moscovita en forma detrítica a lo largo de la muestra.

Figura 40.

Micrografías SEM de la muestra de roca de la Formación Mugrosa.



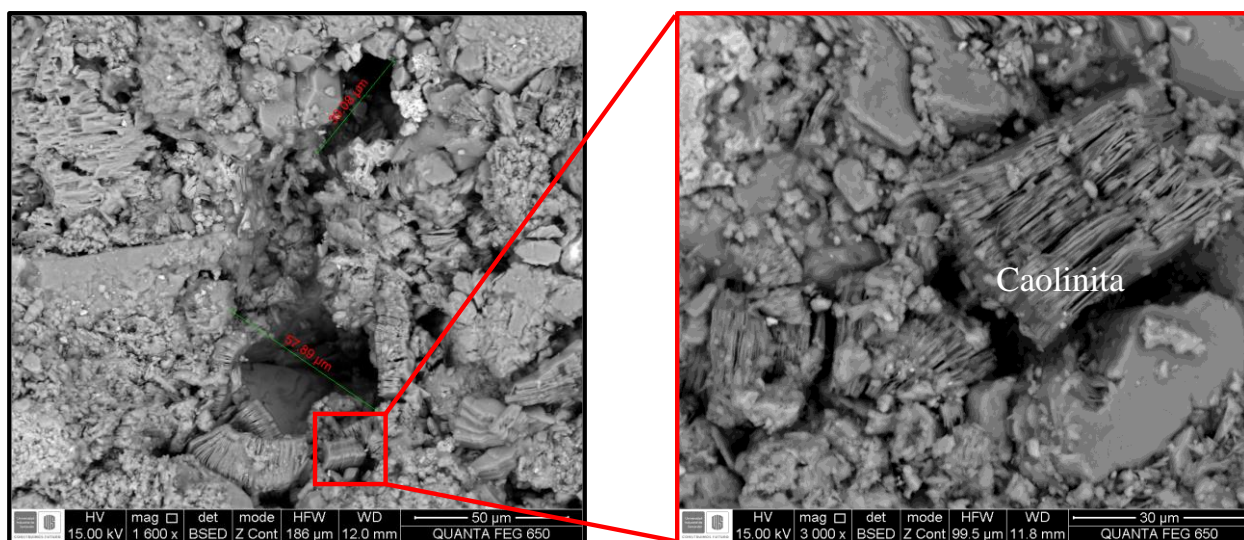
Asimismo, los granos que están constituidos principalmente de cuarzo presentan microfacturas que aumenta la porosidad de la muestra. Estos poros alcanzan diámetros que varían entre los 30 a 100 μm y se encuentran rellenos parcialmente de materia orgánica, arenas y arcillas como caolinita de tipo autigénica y detrítica, tal como se visualiza en la Figura 41. La caolinita suele agregarse en estructuras en forma de libro con tamaños entre 1,0 y 6,0 μm y cuya principal problemática se debe a que parte de la caolinita se desprende de las partículas clásticas y se rompe en trozos tras una inyección prolongada de agua, la cual ayuda que éstos fluyan a través de las

gargantas de poro, provocando su obstrucción y posterior daño a la formación por migración de finos (Ardila Díaz & Rangel Ballesteros, 2017; Zhou et al., 2022).

Otro hecho importante de conocer un valor estimado del tamaño de los poros presentes en las muestras de roca y el tamaño de gota de de las emulsiones O/W formadas por el crudo pesado y los nanofluidos estudiados es que permite determinar el tipo de mecanismo de emulsificación que podría darse en yacimiento. De acuerdo con la información obtenida en la Sección 4.3.5, se encontró que la gran mayoría de gotas generadas en el proceso de emulsificación estaba en el rango de 1 a 10 μm , dando a entender que el mecanismo empleado es la emulsificación y arrastre, el cual se logra cuando las gotas de crudo son más pequeñas que el medio poroso, consiguiéndose que el crudo pesado sea movilizado por la fase acuosa y llevado hasta el pozo productor como parte de una emulsión de baja viscosidad, que también fue estudiada y analizada en la Sección 4.3.4 (Bryan & Kantzas, 2009; Johnson, 1976; Sheng, 2015a).

Figura 41.

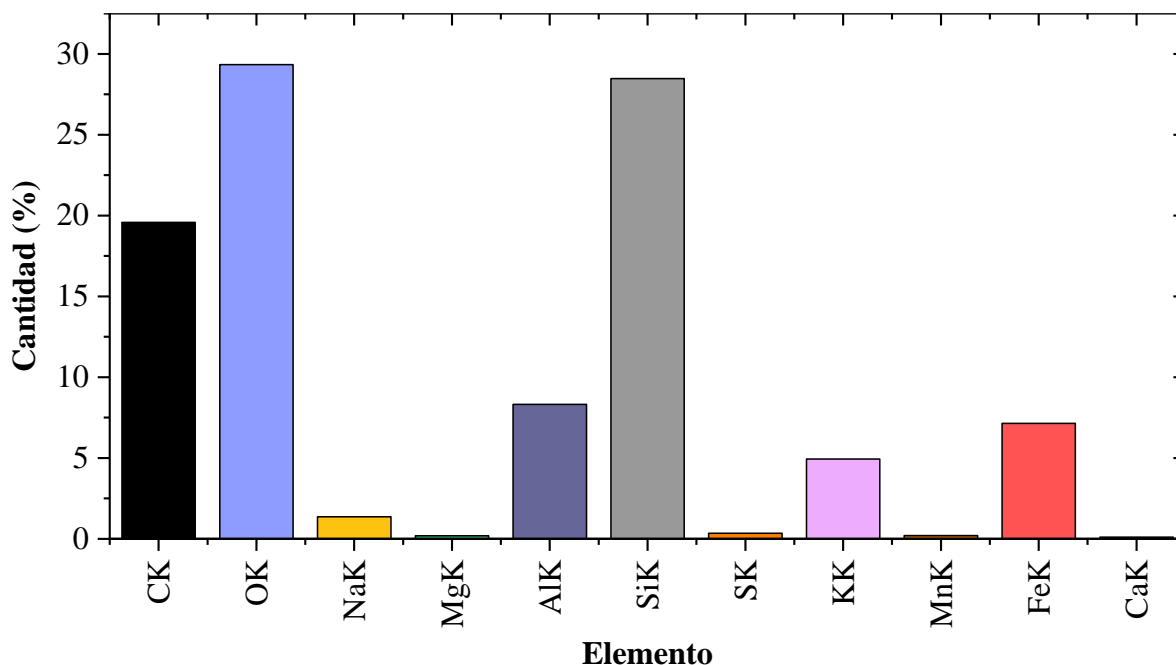
Poros en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.



Por último, los análisis EDS de las muestras de roca se contemplan en el Apéndice E, los cuales se unificaron en la Figura 42, con el fin de visualizar la predominancia de los elementos químicos presentes en la muestra. El silicio (Si) y oxígeno (O) aparecen de forma predominante, ya que constituyen las fases minerales de cuarzo y en conjunto con otros elementos como el aluminio (Al) forman arcillas como la caolinita. Asimismo, los feldespatos como la microclina, las micas como la moscovita y las plagioclasas como la albita, se forman a partir de la asociación de los elementos anteriormente mencionados junto con otros elementos alcalinos como el potasio (K) y sodio (Na) a diferentes proporciones.

Figura 42.

Porcentaje de elementos químicos presentes en la muestra de roca de la Formación Mugrosa a partir de sus espectros EDS.



Otros elementos como el hierro (Fe) se puede encontrar en la albita, pero también se puede asociar con el azufre (S) y oxígeno (O) para formar óxidos y sulfuros de hierro asociados a la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y pirita (FeS_2). En cambio, las trazas de elementos como magnesio (Mg), manganeso (Mn) y calcio (Ca) interactúan con el oxígeno formando óxidos de manera natural, pero en menores proporciones. Finalmente, el alto porcentaje de carbono (C) se relaciona al contenido de materia orgánica presente en la muestra de roca (Ardila Díaz & Rangel Ballesteros, 2017).

Por otro lado, las muestras de roca de la Formación Mugrosa se cortaron en forma de plug y se analizaron petrofísicamente a través de las técnicas de porosidad (ϕ) y permeabilidad (k), cuyos resultados se muestran en la Tabla 15. Las pruebas de laboratorio revelaron que la totalidad de las muestras presentaron porosidades con muy buenas permeabilidades, tal como se muestra en la Figura 43, donde los plugs se categorizaron con propiedades petrofísicas muy buenas ($\phi=20 - 30\%$, $K=100 - 1000 \text{ mD}$), lo cual a nivel de campo favorece el uso de tecnologías como polímeros, surfactantes y nanofluidos en procesos de recobro mejorado (Z. Li et al., 2019).

Finalmente, uno de los factores que afectan la eficiencia de la inyección de surfactantes y sus formulaciones es el pH, debido a que el fenómeno de adsorción de estos compuestos químicos depende de las cargas superficiales de la roca, las cuales varían con los cambios de pH. Por ello, se hace necesario estudiar el punto de carga cero (PZC) que se define como el valor de pH en el que la carga neta en la superficie de la roca es cero, siendo una propiedad esencial para determinar el pH adecuado para usar el surfactante sin el problema de sufrir pérdidas por adsorción en la roca.

En la Figura 44 se determinó que el PZC de la muestra de roca de la Formación Mugrosa es de $5,03 \pm 0,02$, el cual se encuentra en el rango establecido por diferentes estudios sobre areniscas, cuyos valores están entre 2,2 a 8 (Azam et al., 2013; Mushtaq et al., 2014). Este amplio

rango se debe a la variación en la proporción de minerales, feldespatos, óxidos, micas, arcillas, entre otros. Asimismo, este valor de PZC de la roca permite determinar la aplicabilidad de los surfactantes aniónicos como el Surf-A en rocas de tipo arenisca, teniendo en cuenta que las areniscas desarrollan una carga negativa en su superficie a valores de pH superiores a su PZC, generando así una repelencia entre el surfactante y la roca, lo que conlleva a que no haya pérdida del surfactante por adsorción en la roca (Bashir et al., 2022; Grigg et al., 2004).

Tabla 15.

Análisis petrofísicos de los plugs de roca utilizados de la Formación Mugrosa.




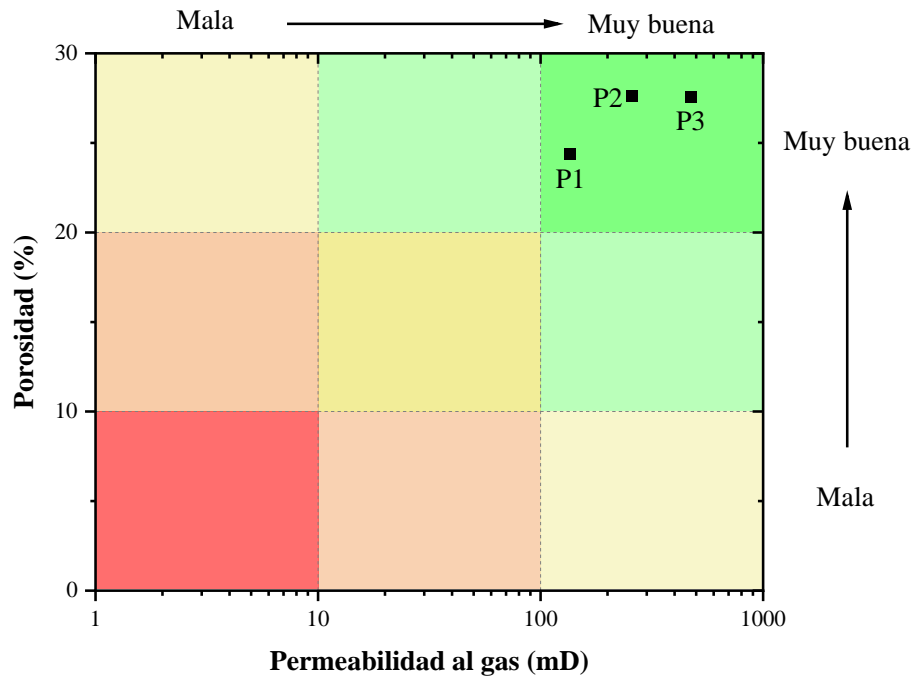
Nombre de la muestra	P1	P2	P3
Fotografía			
Diámetro (cm)	$3,667 \pm 0,004$	$3,652 \pm 0,006$	$3,654 \pm 0,008$
Longitud (cm)	$5,554 \pm 0,002$	$3,742 \pm 0,008$	$3,753 \pm 0,008$
Volumen (cm ³)	$58,64 \pm 0,13$	$39,20 \pm 0,04$	$34,10 \pm 0,22$
Volumen poroso (cm ³)	$14,30 \pm 0,03$	$10,83 \pm 0,01$	$9,40 \pm 0,06$
Porosidad (%)	24,39	27,62	27,58
Permeabilidad al gas (mD)	$136,2 \pm 1,55$	$256,2 \pm 0,91$	$475,5 \pm 0,26$

Figura 43.

Relación de las propiedades petrofísicas (porosidad y permeabilidad) para las muestras de roca de la Formación Mugrosa.



Para comprender lo dicho anteriormente, se conoce que las rocas de tipo arenisca, las cuales están formadas en su gran mayoría por granos de cuarzo (SiO_2) con diferentes proporciones de otros minerales como feldespato, mica y arcillas, se cargan ya sea positiva o negativamente de acuerdo con el pH del entorno. A valores de pH inferiores al PZC de la arenisca, los minerales que contengan grupos hidroxilos en su estructura química se cargan positivamente, tal como se muestra en la Ecuación (15), generando un aumento de la adsorción de tensioactivos aniónicos, ya que las cargas negativas del tensioactivo son atraídas por la superficie de la roca (Azam et al., 2013; Bashir et al., 2022; Ingham, 2013).



Mientras que, a valores de pH superiores al PZC de la arenisca, los grupos hidroxilo en la superficie de la roca se reducen debido a la reacción entre los minerales de la roca y los grupos hidroxilo (OH^-) de la disolución acuosa, generando óxidos minerales hidratados cargados negativamente en la superficie rocosa como se observa en la Ecuación (16), los cuales pueden adsorber surfactantes catiónicos (Azam et al., 2013; Bashir et al., 2022; Belhaj et al., 2020).

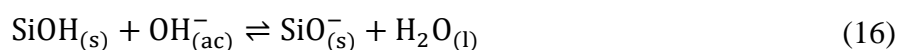
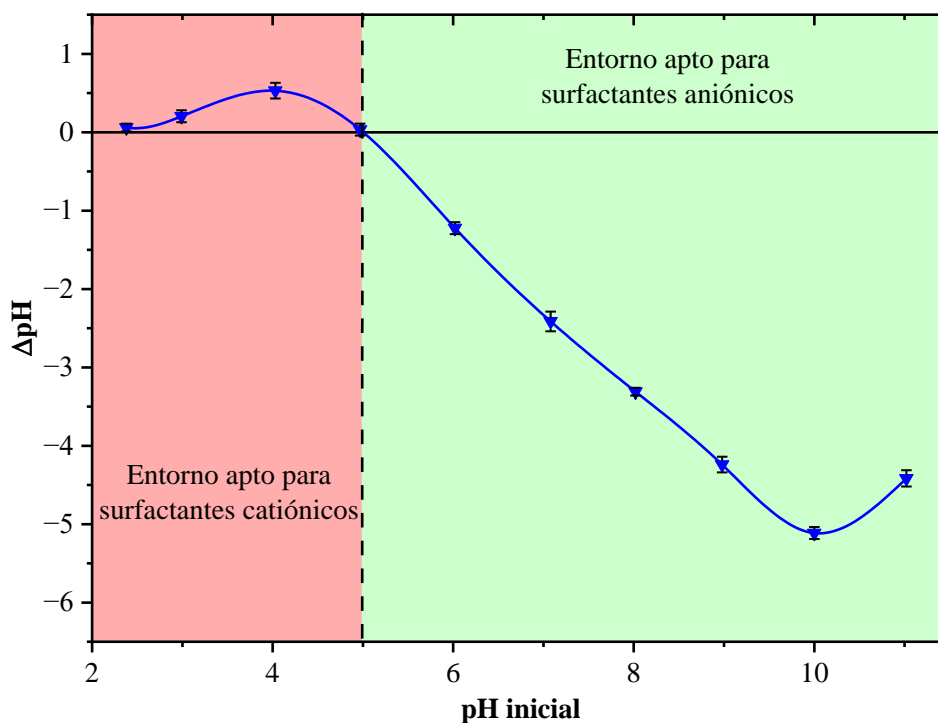


Figura 44.

Determinación del punto de carga cero de la muestra de roca de la Formación Mugrosa mediante el método de adición de sal.



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x5 para una mejor visualización.

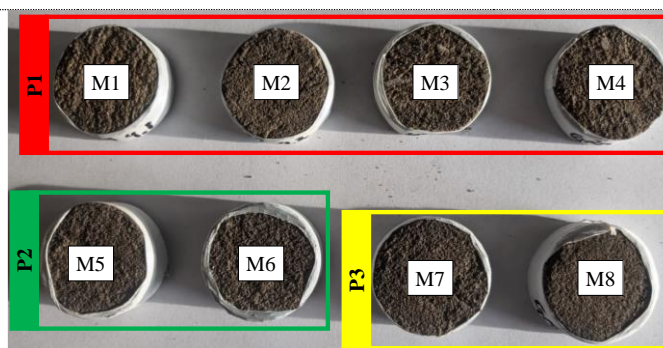
4.4.2. Pruebas de detergencia

Para la realización de las pruebas de detergencia, se procedió a cortar los plugs de roca en pequeños cilindros de 3,81 cm de diámetro y 1 cm de altura, con el objetivo de poder analizar los diferentes nanofluidos preparados. En la Tabla 16 se expone la nomenclatura puesta a los cilindros obtenidos a partir de los plugs de roca de la Formación Mugrosa y el nanofluido que fue estudiado con cada cilindro. De igual manera, en el Apéndice F se muestran las fotografías de los cilindros de roca después de cada proceso de imbibición.

Tabla 16.

Nomenclatura de los cilindros de roca utilizados en las pruebas de detergencia.

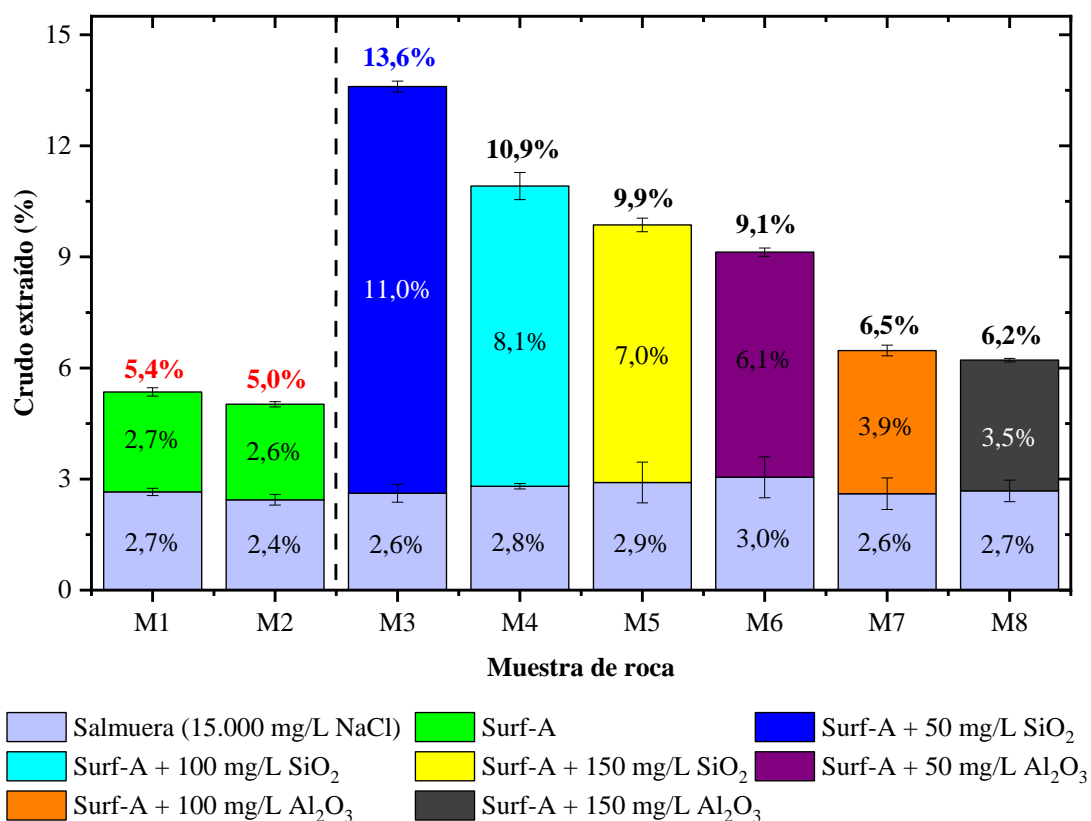
Plug de roca	Muestra de roca	Nanofluido estudiado
P1	M1	Surf-A (3.000 mg/L)
	M2	Surf-A (3.000 mg/L) duplicado
	M3	Surf-A + 50 mg/L SiO ₂
	M4	Surf-A + 100 mg/L SiO ₂
P2	M5	Surf-A + 150 mg/L SiO ₂
	M6	Surf-A + 50 mg/L Al ₂ O ₃
P3	M7	Surf-A + 100 mg/L Al ₂ O ₃
	M8	Surf-A + 150 mg/L Al ₂ O ₃



En la Figura 45 se muestra el porcentaje total de crudo extraído en las muestras de roca después del proceso de imbibición en salmuera y del nanofluido estudiado en cada caso. Inicialmente, se realizó la imbibición en salmuera para asemejar el proceso de inyección de agua en yacimiento, encontrándose que en todas las muestras tuvieron similitud en la cantidad de crudo extraído con un promedio aproximado de 2,7%.

Figura 45.

Crudo extraído de las muestras de roca de la Formación Mugrosa con los nanofluidos estudiados.



Nota. El gráfico muestra los porcentajes incrementales de crudo extraído después de cada uno de los procesos de detergencia, en donde los valores en **negrilla** indica la sumatoria de crudo obtenido en los procesos de detergencia en cada roca.

Luego de ello, se analizaron los nanofluidos estudiados en las muestras de roca descritas en la Tabla 16. Primero, se determinó que el surfactante Surf-A extrajo 2,7% y 2,6% del crudo embebido en las muestras M1 y M2, respectivamente, indicando que la prueba de detergencia fue repetible con una diferencia de solamente 0,4% del crudo total extraído.

Asimismo, se encontró que la adición de nanopartículas incrementó la extracción del crudo, debido a que las nanopartículas se adsorben en la superficie de la roca y estabilizan una capa de agua, la cual permite que el crudo adherido en la roca se movilice de manera natural o en forma de emulsión previamente estudiada en la Sección 4.3.3, mejorando así la recuperación de crudo (Olayiwola & Dejam, 2019). Sin embargo, el porcentaje de crudo extraído disminuye al incrementar la concentración de nanopartículas, lo cual se presenta a causa de la precipitación de las nanopartículas y con ellas del surfactante, debido a que éste se adsorbe, ya sea de manera física o química, sobre la superficie de la nanopartícula, reduciendo el efecto de ambos componentes.

De igual manera, la aglomeración y precipitación de las nanopartículas puede producir la obstrucción de los poros de la roca, reduciendo la permeabilidad del yacimiento, lo que se traduce en una disminución en la producción de crudo (Maghzi et al., 2012; Ravera et al., 2006; Rodríguez López, 2012).

También se observó que hay una mayor recuperación de crudo pesado haciendo uso de nanopartículas de SiO_2 en comparación con las nanopartículas de Al_2O_3 . Esto puede ser explicado de acuerdo con el estudio realizado por Esfandyari Bayat et al. (2015), quienes determinaron que la interacción entre la carga superficial de las nanopartículas y de la roca es un factor importante en su transporte y retención a través del medio poroso, para lo cual emplearon la teoría DLVO (*Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek*) con el fin de explicar cualitativamente dichas

interacciones, las cuales pueden ser de atracción, debido a las fuerzas de Van der Waals que impulsan a las partículas a acercarse entre sí, o de repulsión a causa de la doble capa electrostática que obliga a la separación de las partículas.

No obstante, estas dos fuerzas existen en toda interacción entre partículas, pero su sumatoria aclara el efecto atractivo o repulsivo de dicha interacción, en donde a valores más positivos de la energía de interacción total implica que la fuerza generada por la doble capa electrostática es mayor en magnitud, mientras que, a valores más negativos, la fuerza dominante es la generada por las fuerzas de Van der Waals (Adair et al., 2001).

En el caso de las nanopartículas de Al_2O_3 , Esfandyari Bayat et al. (2015) determinaron que la amplia diferencia entre los valores de carga eléctrica superficial de las nanopartículas ($+19,1 \pm 0,3$ mV) y de los granos ($-36,2 \pm 0,5$ mV) sugiere una mayor presencia de fuerzas de atracción de Van der Waals entre ambos compuestos, resultando en una alta afinidad de las nanopartículas de Al_2O_3 para adherirse a la superficie de la roca, lo que favorece aún más al taponamiento de los espacios porales que, junto con la precipitación de las nanopartículas analizada en la Sección 4.2.2, genera una baja extracción de crudo en comparación con los nanofluidos de SiO_2 , acentuándose aún más con el incremento en la concentración de dichas nanopartículas (Giraldo et al., 2013).

Finalmente, las nanopartículas de SiO_2 poseen una carga eléctrica superficial de $-28,1 \pm 0,3$ mV, cuyo valor está más cercano al de la carga de los granos de roca de tipo arenisca ($-36,2 \pm 0,5$ mV), indicando un mayor efecto de las fuerzas de repulsión causadas por la doble capa electrostática presente entre ellas, lo que conlleva a una baja afinidad de las nanopartículas de SiO_2 para adherirse a la superficie de la roca. Sin embargo, la baja disminución en el porcentaje de crudo extraído con el incremento en la concentración de nanopartículas puede asociarse en gran parte a

la precipitación de las nanopartículas, provocando el taponamiento de los poros y posterior daño a la formación por migración de finos (Esfandyari Bayat et al., 2015).

4.4.3. Pruebas de ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto permite determinar la mojabilidad de una superficie con respecto a un líquido, pero éste depende de diferentes características como la rugosidad de la superficie, las energías superficiales, la química de la superficie y del líquido y los recubrimientos superficiales del material.

En la interacción roca/fluido se hace necesario estudiar el ángulo de contacto en el sistema roca/crudo/agua con el fin de analizar el cambio en la mojabilidad de roca, el cual favorece al proceso de recuperación de crudo (Anderson, 1986; Guy & Walker, 2016). Para ello, cuando se coloca una gota de agua sobre una superficie inmersa o embebida previamente en crudo, se obtiene un ángulo de contacto con valores entre 0 a 180° que indica su tipo de mojabilidad, tal como se muestra en la Tabla 17.

Asimismo, se ha encontrado que la mojabilidad de los núcleos de roca debe ser la misma que la de la roca del yacimiento inalterada, con el fin de poder predecir el comportamiento del yacimiento frente a los diferentes fluidos que se desean estudiar, ya que cualquier cambio en su mojabilidad puede modificar diferentes propiedades como la presión capilar, el comportamiento durante la inyección de agua, la permeabilidad relativa y la simulación de procesos EOR (Anderson, 1986).

Tabla 17.

Relación entre la mojabilidad y el ángulo de contacto en un sistema roca/fluido

Sistema	Ángulo de contacto (°)	
	Mínimo	Máximo
Mojado por agua	0	60 – 75
Mojado neutro o intermedio	60 - 75	105 – 120
Mojado por crudo	105 - 120	180

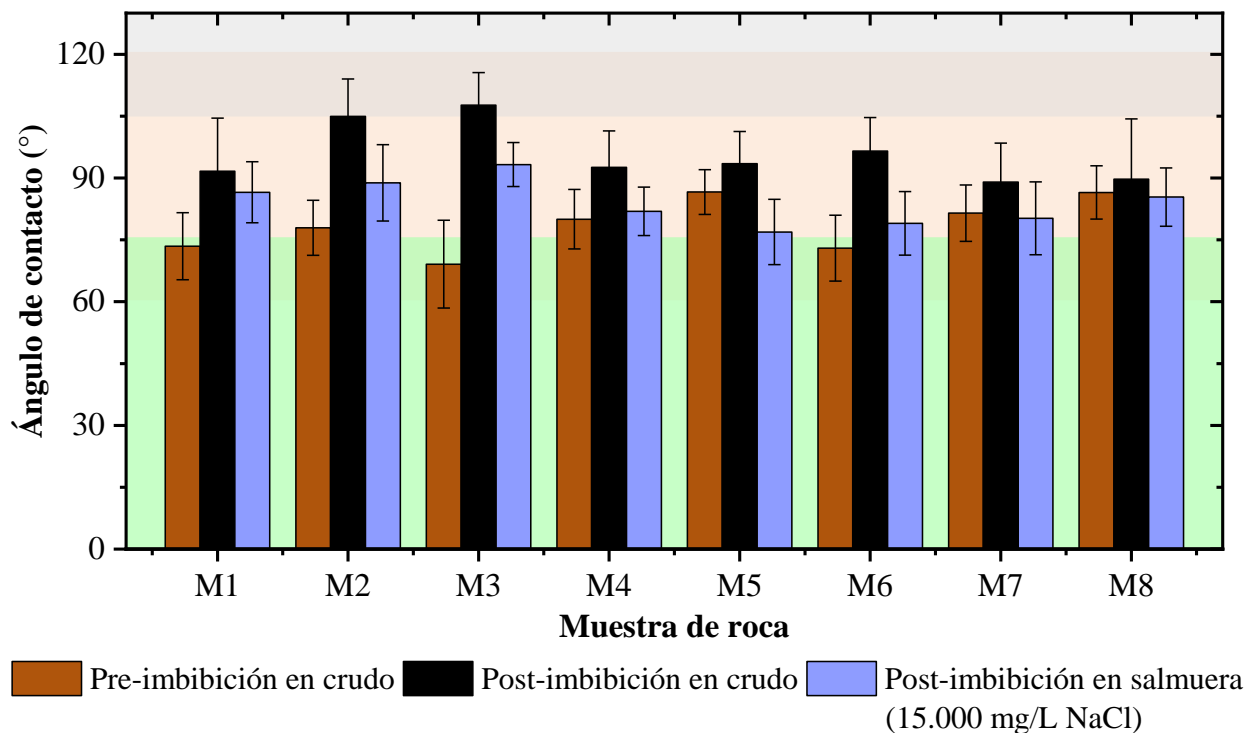
Nota. Este sistema depende del líquido de análisis depositado sobre la roca, siendo en este caso, agua desionizada. Esta tabla fue adaptada de “Wettability Literature Survey- Part 2: Wettability Measurement” (p. 1247), por Anderson (1986), *Journal of Petroleum Technology*, 38 (11).

Por tal razón, la mojabilidad de las muestras de roca de la Formación Mugrosa fue analizada antes y después de la imbibición de dichas muestras en el crudo pesado mediante el método de gota sécil empleando el agua como líquido de estudio, con el fin de conocer el comportamiento del ángulo de contacto en condiciones similares a las de yacimiento.

De acuerdo con la Figura 46, se demuestra que inicialmente las muestras de la Formación Mugrosa, las cuales se muestran en el Apéndice F, tienen un ángulo de contacto promedio de $71 \pm 12^\circ$, indicando una mojabilidad neutra más cercana a ser mojable por agua. No obstante, al ser embebidas en crudo, estas muestras incrementan su ángulo de contacto a valores promedio de $96 \pm 12^\circ$, dando a entender que su mojabilidad tiende a ser oleofílica, es decir, es más mojable por crudo a pesar de ser neutra.

Figura 46.

Ángulos de contacto en las muestras de roca antes y después de la imbibición con el crudo pesado y con la salmuera.



Nota. El gráfico muestra los valores del ángulo de contacto con su respectiva desviación estándar. Asimismo, se muestra los rangos de mojabilidad: mojado por agua (verde claro), mojabilidad neutra (rosado) y mojado por crudo (gris claro).

Esto se debe a que el crudo pesado utilizado en esta investigación contiene una gran cantidad de resinas (27,96 %p/p) y asfaltenos (4,40 %p/p), en cuyas estructuras químicas poseen grupos ácidos ($-\text{COO}^-$) y básicos ($-\text{NH}^+$), generando la presencia de cargas negativas o positivas en la interfase crudo/roca, por lo que se catalogan como componentes activadores de superficie. Estos componentes interactúan directamente con las especies cargadas de la arenisca, haciendo

posible la adsorción del crudo pesado en su superficie, dando lugar a superficies fuertemente mojadas por crudo (X. Sun et al., 2018).

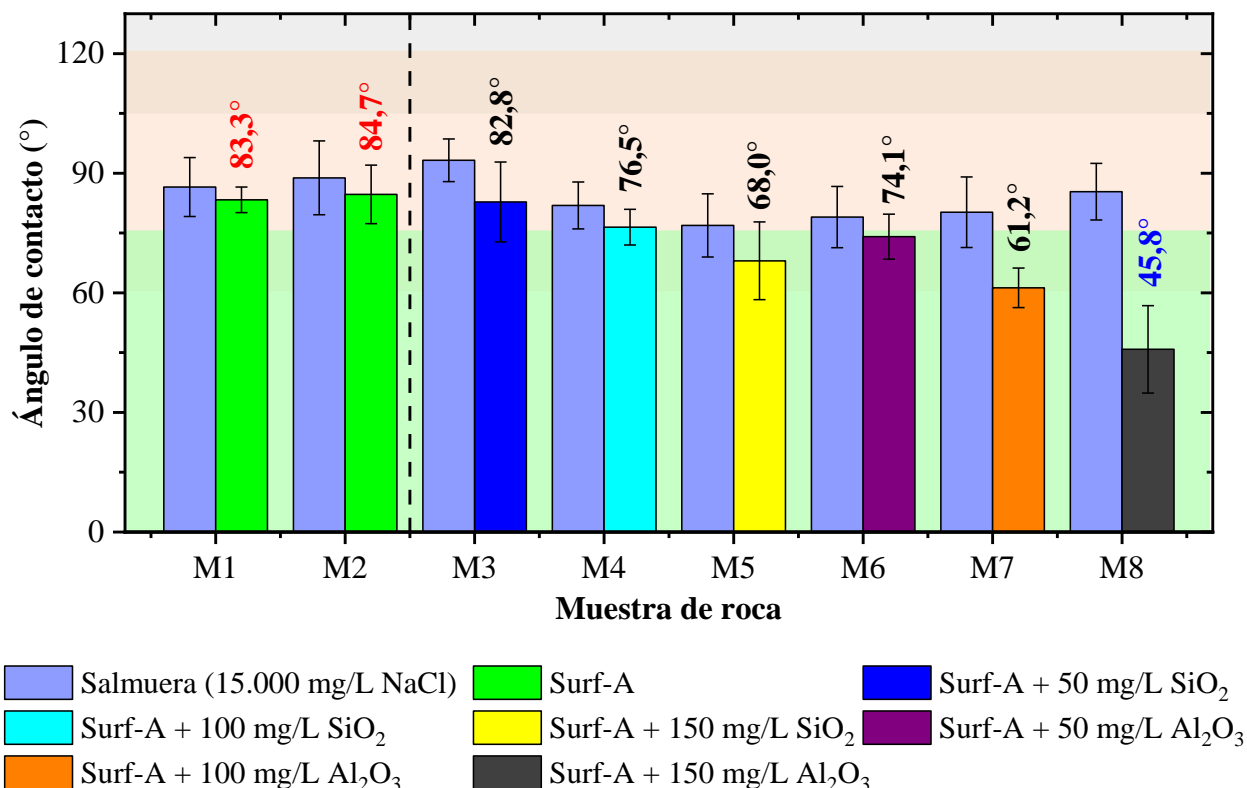
De igual manera, se analizó la mojabilidad de las rocas después de realizarse la imbibición en salmuera para asemejar el proceso de inyección de agua en yacimiento, encontrándose que en todas las muestras tuvieron similitud en el ángulo de contacto con un promedio aproximado de $84 \pm 9^\circ$, siendo establecida nuevamente una mojabilidad intermedia, la cual se debe a la extracción superficial de crudo por parte de la salmuera a temperatura de yacimiento (60°C), ya que el agua se embebe dentro de la roca y desplaza el crudo desde los poros de la roca hasta la superficie.

Sin embargo, de acuerdo con Chen et al. (2020), el crudo extraído con agua caliente suele contener menor cantidad de asfaltenos, sólidos finos y ningún mineral pesado, por lo que es menos viscoso. Por ende, los asfaltenos presentes hacen que la superficie sea aún oleofílica, por lo que evitan que la roca vuelva a tener un comportamiento más mojable por agua como inicialmente se encontraba.

Finalmente, en la Figura 47 se visualizan los valores de ángulo de contacto en las muestras de roca después de los procesos de imbibición con los nanofluidos descritos en la Tabla 16. Primero, se determinó que el surfactante Surf-A redujo el ángulo de contacto a valores promedio de $83 \pm 3^\circ$ y $85 \pm 7^\circ$ en las muestras M1 y M2, respectivamente, indicando que el surfactante por sí solo no modifica fuertemente la mojabilidad de la roca. Esto se debe a que la arenisca, al ser una superficie cargada negativamente, genera repulsión y baja afinidad por el surfactante de tipo aniónico, dificultando la acción del surfactante en la superficie (Y. Wang et al., 2011).

Figura 47.

Ángulos de contacto en las muestras de roca después de la imbibición con los nanofluidos estudiados.



Nota. El gráfico muestra los valores del ángulo de contacto con su respectiva desviación estándar. Asimismo, se muestra los rangos de mojabilidad: mojado por agua (azul claro), mojabilidad neutra (rosado) y mojado por crudo (gris claro).

No obstante, al utilizarse nanopartículas como aditivos del surfactante, se observa un efecto significativo en la disminución del ángulo de contacto hacia valores con mayor mojabilidad por el agua y se acentúa aún más al incrementarse la concentración de nanopartículas, ya sea de SiO₂ o de Al₂O₃, tal como se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18.

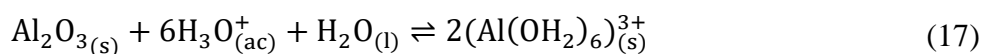
Valores de ángulo de contacto obtenidos en las muestras de roca después de la imbibición con los nanofluidos estudiados.

Muestra de roca	Nanofluido estudiado	Ángulo de contacto promedio (°)
M1	Surf-A (3.000 mg/L)	83 ± 3
M2	Surf-A (3.000 mg/L) duplicado	85 ± 7
M3	Surf-A + 50 mg/L SiO ₂	83 ± 9
M4	Surf-A + 100 mg/L SiO ₂	76 ± 4
M5	Surf-A + 150 mg/L SiO ₂	68 ± 8
M6	Surf-A + 50 mg/L Al ₂ O ₃	74 ± 6
M7	Surf-A + 100 mg/L Al ₂ O ₃	61 ± 5
M8	Surf-A + 150 mg/L Al ₂ O ₃	46 ± 9

Nota. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron por triplicado sobre la superficie de cada una de las muestras de roca.

La tendencia mostró que el incremento en la concentración de nanofluidos de Al₂O₃ redujo aún más el ángulo de contacto en la roca de arenisca con respecto a los nanofluidos de SiO₂. Esto se debe a la gran afinidad electrostática de las nanopartículas de Al₂O₃ con los granos de arenisca, la cual fue explicada en la Sección 4.4.2, así como la interacción entre dichas nanopartículas con los grupos carboxilos (-COO⁻) presentes en el crudo pesado adherido a la roca, favoreciendo así a la adsorción de este tipo de nanopartículas sobre su superficie, transformándola a ser más mojable por agua (Giraldo et al., 2013; Rezvani et al., 2019; X. Sun et al., 2018).

Lo anterior ocurre porque las nanopartículas de Al_2O_3 tienden a estar cargadas positivamente a valores de pH inferiores a su punto isoeléctrico, tal como se observa en la Ecuación (17). Según lo reportado en la literatura, el punto isoeléctrico de dichas nanopartículas se encuentra en el rango de 9 a 9,6 (X. Sun et al., 2018; Vidrich et al., 2005), lo cual es superior a los valores de pH encontrados en las formulaciones surfactante/nanopartículas estudiadas, cuyo rango de pH fue de 6,5 a 7,2.



Finalmente, los nanofluidos de SiO_2 también modifican la mojabilidad de la roca embebida previamente con crudo, a pesar de que tengan carga negativa similar a la de la arenisca. Este fenómeno se exhibe por la presencia de especies químicas con bases nitrogenadas ($-\text{NH}^+$) en el crudo, tales como aminas y compuestos heterocíclicos, quienes atraen a las nanopartículas mediante interacciones atractivas, dando lugar a su adsorción en la superficie de la roca.

No obstante, la adhesión de este tipo de nanopartículas en superficies con predominancia en interacciones repulsivas suele ser desfavorable, ya que hay un proceso de adsorción competitivo entre las nanopartículas de SiO_2 y los grupos ácidos ($-\text{COO}^-$) del crudo, pero gracias a la presencia de especies positivas como el sodio (Na^+) proveniente de la salmuera y el cual forma complejos con los grupos ácidos del crudo, ayuda a la neutralización de dichos grupos y favorece la adsorción de este tipo de nanopartículas sobre la superficie de la roca, transformándola a ser mojable por agua, pero en menor medida en comparación con las nanopartículas de Al_2O_3 (G. Kumar et al., 2022; X. Sun et al., 2018).

4.5. Caracterización de los crudos analizados

Los crudos obtenidos después del proceso de emulsificación se analizaron mediante espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) y de resonancia magnética nuclear (RMN), mientras que los crudos recuperados en las pruebas de interacción roca/fluido solamente fueron analizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

4.5.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los espectros UV-Vis de los crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación con los nanofluidos estudiados se muestran en la Figura 48, en donde se observa la presencia de tres bandas de absorbancia, una a 242 nm correspondiente a los compuestos bencénicos, otra a 262 nm debido a la presencia de compuestos nafténicos y, por último, la banda de Soret a 412 nm, la cual muestra información de compuestos porfirínicos metálicos (E. E. Banda-Cruz et al., 2016, 2020; Yokota et al., 1986).

Con la información suministrada con dichas bandas, se realizó la Tabla 19, hallándose que la adición de nanopartículas en el surfactante incrementa la absorbancia de estos tres tipos de compuestos, los cuales están presentes en las estructuras moleculares de asfaltenos. Esto indica que las nanopartículas, ya sea de SiO_2 o de Al_2O_3 , adsorben asfaltenos en sus superficies, reduciendo el apilamiento intramolecular π - π entre estas moléculas, lo cual evita su floculación, aglomeración y posterior precipitación, lo que conlleva así a un incremento en la concentración de estos compuestos en los crudos obtenidos después del proceso de desemulsificación (Franco et al., 2013; Kazemzadeh et al., 2015; Nassar et al., 2012; Sadegh Mazloom et al., 2020)-

polares entre las nanopartículas y el asfálteno y a la elevada superficie específica. Asimismo, al ser nanopartículas hidrofílicas, transportan los asfaltenos a la disolución acuosa, por lo que hay baja absorbancia de dichas bandas en los crudos emulsificados previamente con los nanofluidos de SiO₂.

Tabla 19.

Efecto de los nanofluidos estudiados en la estructura química del crudo pesado medido con UV-Vis.

Fluido o nanofluido	Absorbancia		
	Bencénicos	Nafténicos	Porfirínicos
	242 nm	262 nm	412 nm
Surf-A 3.000 mg/L	0,2701	0,2036	0,0112
Surf-A + 50 mg/L SiO ₂	0,3894	0,3162	0,0382
Surf-A + 100 mg/L SiO ₂	0,3316	0,2618	0,0290
Surf-A + 150 mg/L SiO ₂	0,2946	0,2500	0,0271
Surf-A + 50 mg/L Al ₂ O ₃	0,4013	0,3250	0,0244
Surf-A + 100 mg/L Al ₂ O ₃	0,4024	0,3495	0,0355
Surf-A + 150 mg/L Al ₂ O ₃	0,5731	0,4673	0,0383

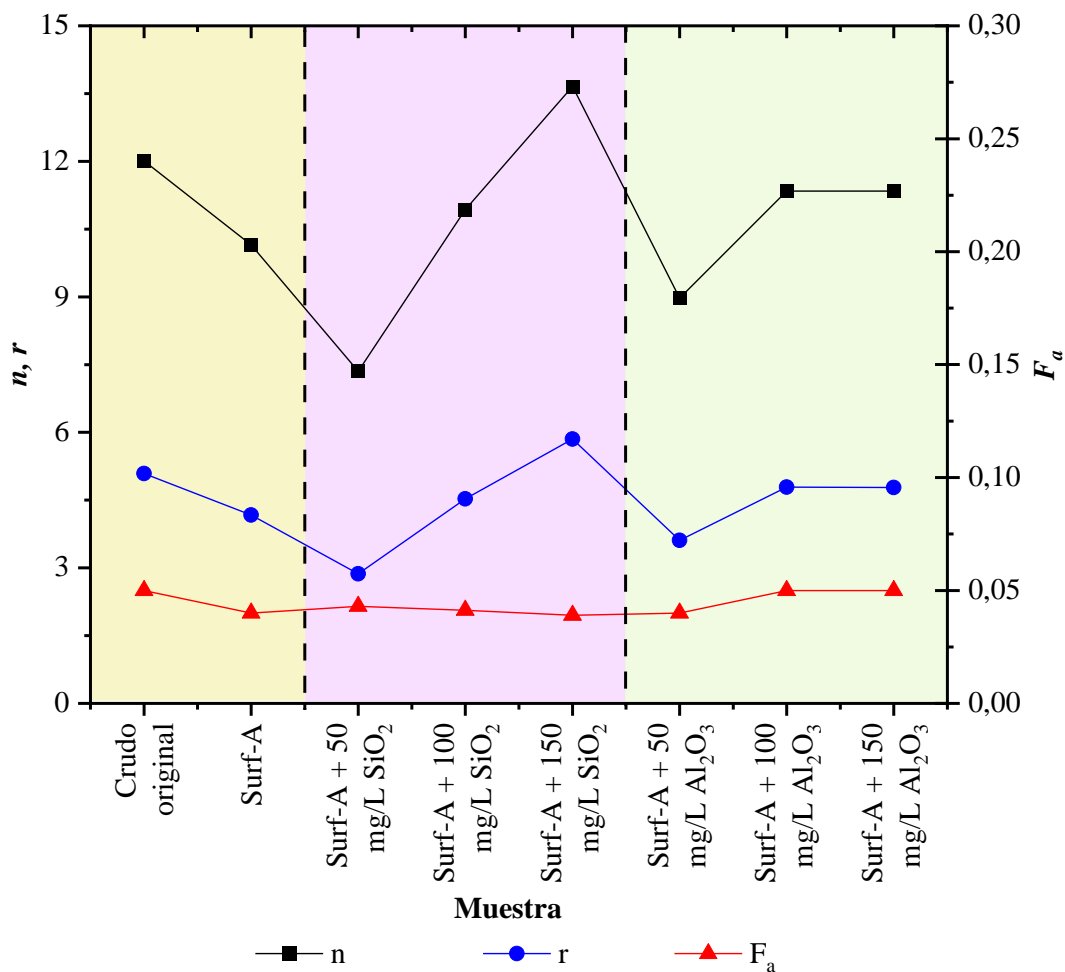
4.5.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de los crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación con los nanofluidos estudiados se muestran en el Apéndice G, con los cuales se determinaron los parámetros moleculares promedio dichos en la Sección 3.3.7.3.

En la Figura 49, se muestra que todos los parámetros moleculares incrementan a medida que la concentración de nanopartículas aumenta, indicando una mayor presencia de cadenas alifáticas y anillos aromáticos. Esto se debe a que las nanopartículas, ya sean de SiO_2 o de Al_2O_3 , adsorben los grupos aromáticos mediante una débil unión del sistema π con los hidrógenos del silanol o aluminol presentes en la superficie de la nanopartícula de SiO_2 o Al_2O_3 , respectivamente (Amin & Solaimany Nazar, 2016; Ringwald & Pemberton, 2000).

Figura 49.

Parámetros moleculares promedio de los crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación.



Lo anterior indica que las fracciones con grupos aromáticos presentes como las resinas y asfaltenos permanezcan en la emulsificación, evitando los fenómenos de floculación, aglomeración y posterior precipitación, lo que conlleva así a un incremento en la concentración de estos compuestos en los crudos obtenidos después del proceso de desemulsificación. No obstante, hay una disminución leve en el factor de aromaticidad en los crudos obtenidos con los nanofluidos de SiO_2 , lo cual puede ser explicado por lo dicho en la Sección 4.5.1. Por último, al adicionar la formación rocosa dentro del proceso mediante las pruebas de detergencia, se observa cambios en los espectros RMN de los crudos obtenidos y a su vez, de los parámetros moleculares promedio, los cuales se muestran en la Figura 50. Cabe recordar que los espectros RMN de cada uno de los crudos obtenidos después de las pruebas de detergencia con los nanofluidos estudiados se visualizan en el Apéndice G.

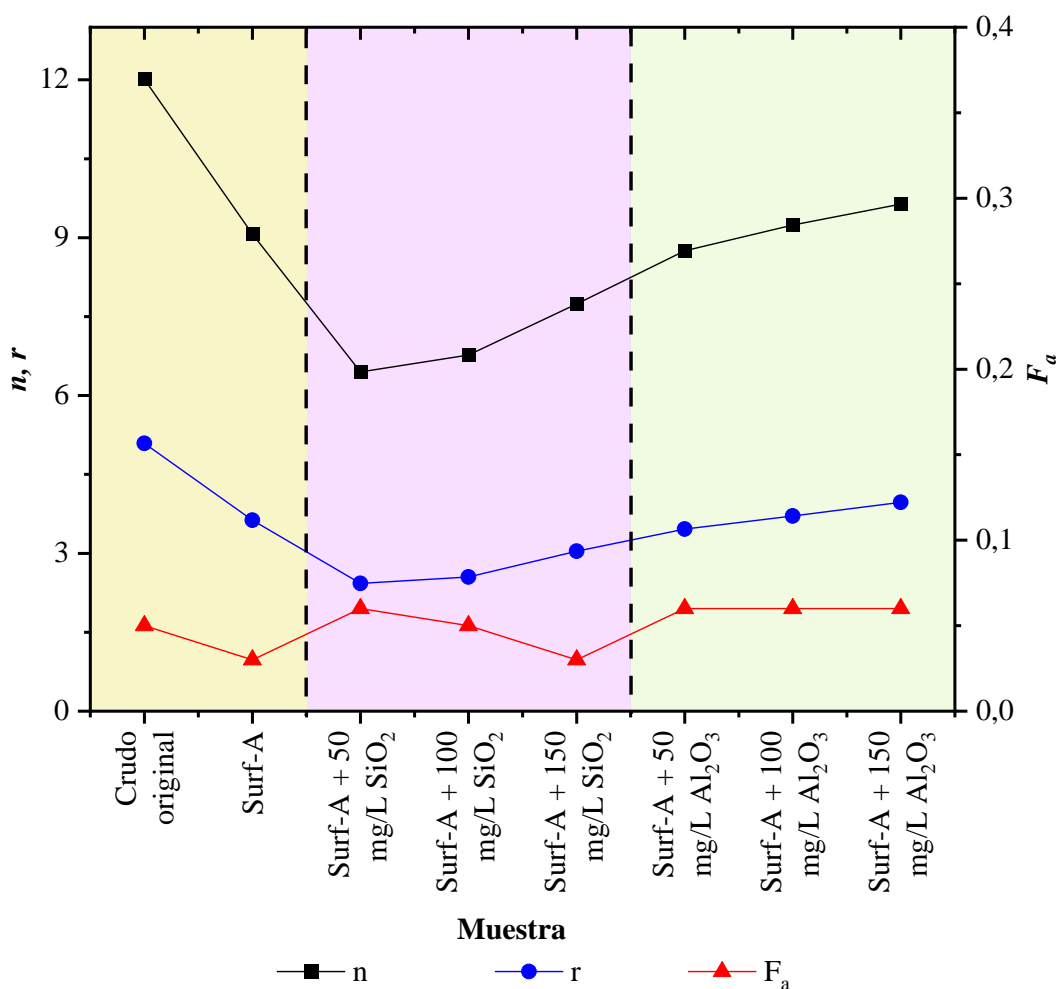
De acuerdo con el modelo establecido por He et al. (2013), al interaccionar el crudo con la formación rocosa de tipo arenisca, los asfaltenos se floculan y forman complejos con las resinas, los cuales interactúan directamente con la superficie de la roca. Mientras que, los saturados y aromáticos son más dispersivos y se localizan predominantemente en la capa externa del crudo embebido. Teniendo en cuenta lo anterior, el crudo extraído de la roca únicamente con el surfactante posee menos compuestos aromáticos, ya que el tensoactivo no interacciona fuertemente con las resinas y asfaltenos, lo que se visualiza en su bajo valor de factor de aromaticidad, haciendo que se recupere un crudo con mayor contenido de compuestos alifáticos.

Por otra parte, al incrementar la presencia de nanopartículas de Al_2O_3 , el factor de aromaticidad y los parámetros n y r también se aumenta, ya que la gran afinidad electrostática entre las nanopartículas de Al_2O_3 con los grupos carboxilos ($-\text{COO}^-$) presentes en el crudo pesado

adherido a la roca, permite la adsorción de dicho crudo en la nanopartícula, reduciendo su contenido en la superficie de la roca, transformándola a ser más mojable por agua (Giraldo et al., 2013; Rezvani et al., 2019; X. Sun et al., 2018).

Figura 50.

Parámetros moleculares promedio de los crudos obtenidos después de las pruebas de detergencia.



Para culminar, en el caso de las nanopartículas de SiO₂, se disminuye el factor de aromaticidad y se aumentan los parámetros *n* y *r* al incrementar su presencia, lo que se asocia a

que este tipo de nanopartículas interactúan completamente con los asfaltenos, pero las resinas evitan que éstos sean extraídos y transportados a la disolución acuosa. A pesar de ello, las nanopartículas de SiO_2 transforma la mojabilidad de la roca a ser mojable por agua, pero en menor medida con respecto a las nanopartículas de Al_2O_3 (G. Kumar et al., 2022; X. Sun et al., 2018).

Por último, la recuperación de crudo descrita en la Sección 4.4.2 fue mayor al utilizarse los nanofluidos de SiO_2 , pero con los resultados obtenidos mediante espectroscopia RMN se puede afirmar que estos crudos obtenidos tienen una naturaleza más liviana, ya que hay menor contenido de hidrógenos aromáticos en su estructura molecular. Mientras que, los crudos recuperados con los nanofluidos de Al_2O_3 , a pesar de extraerse menor cantidad, poseen un comportamiento similar al crudo original, dando a entender así que las nanopartículas de Al_2O_3 son más selectivas en la extracción de crudos pesados que las nanopartículas de SiO_2 .

4.6. Aportes de la investigación

La investigación realizada ha sido fundamental para comprender el desarrollo de formulaciones surfactante/nanopartículas para su uso en el recobro mejorado de un crudo pesado colombiano. Para ello, se determinó que la selección del surfactante debe basarse en el análisis de sus propiedades fisicoquímicas, la concentración micelar crítica, la salinidad del fluido base y la tensión interfacial crudo/agua, con el fin de garantizar que se utilice un surfactante eficaz para la aplicación en el proceso de recobro mejorado. También se consideraron otros factores importantes, como la compatibilidad con las nanopartículas y la estabilidad de estas formulaciones en el yacimiento.

De igual manera, la inclusión de las nanopartículas en las formulaciones fue analizada mediante pruebas de interacción fluido/fluido y roca/fluido, con el objetivo de determinar el

incremento en la efectividad del surfactante al reducir aún más la tensión interfacial crudo/agua, lo que puede aumentar la eficiencia de la emulsificación y el cambio en la mojabilidad de la roca.

Finalmente, las técnicas de caracterización ayudan a confirmar que la presencia de nanopartículas en el surfactante mejora la efectividad de la formulación con respecto a las pruebas de emulsificación y detergencia, ya que la espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) identifica la presencia de compuestos poliaromáticos en el crudo y la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN- ^1H) permite establecer parámetros moleculares promedio del crudo, para así poder ser analizados antes y después de cualquier tratamiento o proceso de recuperación.

5. Conclusiones

La selección del surfactante se realizó con base en los mejores resultados de concentración micelar crítica, salinidad adecuada de uso y tensión interfacial crudo/agua. También se consideraron otros factores importantes como la compatibilidad con los diferentes productos químicos utilizados y la estabilidad del surfactante en el entorno de yacimiento, por lo que el surfactante Surf-A fue el tensoactivo seleccionado a una concentración de 3.000 mg/L y a una salinidad de 15.000 mg/L de NaCl, para su uso a una temperatura aproximada de 60 °C.

La naturaleza química del surfactante Surf-A tiene un efecto positivo en la interacción agua/crudo, debido a la presencia de grupos hidroxilo y de un anillo bencénico en su estructura molecular, previamente determinados por técnicas analíticas como espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-¹H) y espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los grupos hidroxilo pueden contribuir a la solubilidad del surfactante en agua y a la formación de micelas, mientras que el anillo bencénico puede actuar como un grupo lipofílico que puede interaccionar con el crudo pesado, permitiendo reducir la tensión interfacial crudo/agua a un valor de 0,5074 mN/m.

Los resultados obtenidos mediante las pruebas de botella y el análisis de estabilidad con la técnica del Turbiscan revelaron que las nanopartículas de SiO₂ pueden ser efectivamente incorporadas en las formulaciones de surfactante con una mayor interacción en comparación con las nanopartículas de Al₂O₃. Además, se encontró que, en el rango de concentraciones de nanopartículas estudiadas (0 a 800 mg/L), hay un efecto significativo en la estabilidad de los nanofluidos. Esto se debe ya que, al incrementar la concentración de éstas, se sedimentan a causa de la formación de aglomerados de tamaño creciente y a su vez, al ser más densas que el fluido base, se depositan en el fondo del fluido. En el caso de las nanopartículas de SiO₂, se mostró la

presencia de sedimento después de una concentración de 150 mg/L, mientras que las nanopartículas de Al_2O_3 fue después de 100 mg/L.

Por otro lado, el uso de surfactantes y sus mezclas no reducen la tensión interfacial crudo/agua a valores ultrabajos, por lo que se confirma que una simple reducción en la tensión interfacial no es suficiente para la efectividad de estos compuestos químicos en crudos pesados. Por tanto, existen otros mecanismos diferentes a la reducción en la tensión interfacial crudo/agua que podrían garantizar el éxito de su implementación en dichos crudos, encontrándose que la emulsificación es un mecanismo importante que ayuda a mejorar la movilidad y a reducir la viscosidad del crudo, lo que facilita su extracción y procesamiento.

Las emulsiones más utilizadas en el recobro mejorado son las emulsiones O/W puesto que son menos viscosas gracias a que el agua es la fase externa, la cual permite al crudo deslizarse fácilmente sobre cualquier superficie. Asimismo, se encontró que las nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 generan emulsiones menos viscosas que empleando únicamente el surfactante de estudio, siendo una solución alternativa a los problemas de fluidez y movilidad que afectan la extracción y transporte del crudo pesado. No obstante, las nanopartículas de SiO_2 tuvieron un mayor efecto en la viscosidad de las emulsiones formadas, obteniéndose reducciones del 94 al 97% en comparación con el surfactante puro, mientras que las nanopartículas de Al_2O_3 redujeron la viscosidad del crudo en un 90 al 94%. Esto es causado porque las nanopartículas adsorben los componentes pesados del crudo para producir una reducción del tamaño de los agregados de asfaltenos.

De igual manera, las pruebas experimentales de detergencia y ángulo de contacto a escala de laboratorio fueron herramientas útiles para evaluar la interacción roca/fluido y determinar la efectividad de las formulaciones surfactante/nanopartículas en la recuperación de petróleo, observándose que los nanofluidos de Al_2O_3 tienen una mayor capacidad para modificar la

mojabilidad de la roca de arenisca embebida con crudo pesado en comparación con los nanofluidos de SiO_2 , llegando a un ángulo de contacto promedio de $46 \pm 9^\circ$ al utilizarse una concentración de 150 mg/L de Al_2O_3 . Esto se debe a la gran afinidad electrostática de las nanopartículas de Al_2O_3 con los granos de arenisca y la interacción entre dichas nanopartículas con los grupos carboxilos presentes en el crudo pesado adherido a la roca. Sin embargo, esta afinidad favorece aún más al taponamiento de los espacios porales que, junto con la precipitación de las nanopartículas, genera una baja extracción de crudo, que se acentúa aún más con el incremento en la concentración de dichas nanopartículas, llegando a un valor de aproximadamente 3,5 % a 150 mg/L de Al_2O_3 .

El uso de técnicas espectroscópicas permitió determinar que la adición de nanopartículas en el surfactante mejora la efectividad de la formulación con respecto a las pruebas de emulsificación y detergencia, ya que se analizó la presencia de asfaltenos utilizando espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y parámetros moleculares promedio empleando espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN- ^1H). Con respecto a la presencia de asfaltenos, se encontró que hay una mayor disminución de la cantidad de éstos en el crudo al aumentar la concentración de las nanopartículas de SiO_2 , las cuales adsorben dichas moléculas y las transporta a la disolución acuosa por la naturaleza hidrofílica de la nanopartícula. Finalmente, con los parámetros moleculares, se encontró que las nanopartículas de Al_2O_3 son más selectivas en la extracción de crudos pesados que las nanopartículas de SiO_2 .

6. Recomendaciones

Determinar el efecto de diferentes tipos de sales o de aguas sintéticas sobre los surfactantes utilizados, ya que la presencia de diversos iones mono o divalentes pueden afectar la capacidad de los surfactantes para reducir la tensión interfacial y movilizar el crudo atrapado en la roca.

Realizar pruebas de caracterización como espectroscopia de absorción atómica y análisis elemental al surfactante comercial Surf-A, con el fin de determinar cuantitativamente el contenido de C, N, O y S y trazas de metales presentes, lo cual es importante para evaluar la pureza y calidad del surfactante.

Llevar a cabo pruebas de potencial zeta y análisis BET a las nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 y a la muestra de roca proveniente de la Formación Mugrosa utilizadas en la presente investigación, ya que permitiría estudiar con mayor exactitud la estabilidad e interacción de las nanopartículas con la formación rocosa.

Analizar las formulaciones surfactante/nanopartículas a nivel estático y dinámico en diferentes tipos de formaciones rocosas en donde se hallen yacimientos de crudo pesado, con el objetivo de determinar su efecto y eficacia en el proceso de extracción de crudo.

Efectuar pruebas dinámicas o de desplazamiento utilizando las formulaciones surfactante/nanopartículas que tuvieron los mejores rendimientos en las diferentes pruebas estáticas descritas en el presente libro, con el propósito de analizar estas mezclas en presencia de diferentes tipos de rocas y a diferentes temperaturas y presiones. Asimismo, a partir de condiciones de campo y propiedades petrofísicas es importante simular las condiciones reales empleando softwares como CMG, Petrel, Nexus, Eclipse, etc.

Hacer ensayos de corrosión a las tuberías empleadas para la inyección de surfactantes o nanofluidos en campos petroleros, con miras a identificar los materiales más adecuados para

resistir la corrosión generada por dichos compuestos químicos en condiciones específicas y determinar el tiempo de vida útil de los materiales en ambientes corrosivos.

Referencias Bibliográficas

- Abdul-Razzaq, R., Jaafar, M. Z., & Bandyopadhyay, S. (2020). Investigating synergistic effects of surfactants and nanoparticles on emulsion stability. *Journal of Physics: Conference Series*, 1529, 052059. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1529/5/052059>
- Adair, J. H., Suvaci, E., & Sindel, J. (2001). Surface and colloid chemistry. En *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1–10). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>
- Agista, M., Guo, K., & Yu, Z. (2018). A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Applied Sciences*, 8(6), 871. <https://doi.org/10.3390/app8060871>
- Ahualli, S., Iglesias, G. R., Wachter, W., Dulle, M., Minami, D., & Glatter, O. (2011). Adsorption of anionic and cationic surfactants on anionic colloids: supercharging and destabilization. *Langmuir*, 27(15), 9182–9192. <https://doi.org/10.1021/la201242d>
- Akartuna, I., Studart, A. R., Tervoort, E., Gonzenbach, U. T., & Gauckler, L. J. (2008). Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles. *Langmuir*, 24(14), 7161–7168. <https://doi.org/10.1021/la800478g>
- Akbari, S., & Nour, A. H. (2018). Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*, 1(1), 11–17. <https://doi.org/10.53894/ijirss.v1i1.4>
- Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A., & Yasar, M. (2011). The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Batiraman crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 29(2), 160–171. <https://doi.org/10.1080/10916460903330361>

- Almahfood, M., & Bai, B. (2018). The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 196–210. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.030>
- Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y., Al-Hashmi, A.-A. R., Mjalli, F. S., & Al-Hatmi, S. (2015). Experimental investigation of the effects of various parameters on viscosity reduction of heavy crude by oil–water emulsion. *Petroleum Science*, 12(1), 170–176. <https://doi.org/10.1007/s12182-014-0009-2>
- American Petroleum Institute. (1990). *Norma API RP 42: “Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation”* (American Petroleum Institute, Ed.; 2a ed.).
- American Petroleum Institute. (1998). *Norma API RP-40: “Recommended Practices for Core Analysis”* (2a ed.). American Petroleum Institute.
- Amin, F., & Solaimany Nazar, A. R. (2016). Assessing the asphaltene adsorption on metal oxide nanoparticles. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 5(3), 62–72. https://ijogst.put.ac.ir/article_38531_a20d3a062cd2df30da33b86dec832f81.pdf
- Ancheyta, J., & Speight, J. G. (2007). Hydroprocessing of heavy oils and residua. En J. Ancheyta & J. G. Speight (Eds.), *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua* (1a ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420007435>
- Anderson, W. (1986). Wettability literature survey- Part 2: Wettability measurement. *Journal of Petroleum Technology*, 38(11), 1246–1262. <https://doi.org/10.2118/13933-PA>
- Arab, D., Kantzas, A., & Bryant, S. L. (2018). Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: A critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 163, 217–242. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.091>

- Arboleda, J., Castillo, Á., & Muñoz, S. (2018). Estudio de la acuatermólisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos. *Revista Fuentes el Reventón Energético*, 16(1), 57–69. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n1-2018005>
- Ardila Díaz, D. E., & Rangel Ballesteros, K. V. (2017). *Identificación y caracterización de muestras de afloramientos de la Formación Mugrosa (Vía La Roncheta-Campo 23-Peroles) y la Formación Mirador (Vía San José De Miranda-Capitanejo) para evaluar su uso como medio poroso en pruebas y experimentos petrofísicos* [Tesis de Pregrado]. Universidad Industrial de Santander.
- Asadabadi, M. R., Abolghasemi, H., Maragheh, M. G., & Nasab, P. D. (2013). Effect of silica nanoparticles on the phase inversion of liquid-liquid dispersions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(3), 733–738. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0195-9>
- Asahi Research Center Co., Ltd., & Shin-ichi Sasaki (Eds.). (1987). *Handbook of proton-NMR spectra and data*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-10311-X>
- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 503–546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195–201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>
- Banda-Cruz, E. E., Gallardo-Rivas, N. V., Martínez-Orozco, R. D., Páramo-García, U., & Mendoza-Martínez, A. M. (2020). Derivative UV-Vis spectroscopy of asphaltene solutions

- for the determination of the composition. *Petroleum Science and Technology*, 38(8), 666–671. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1776730>
- Banda-Cruz, E. E., Padrón-Ortega, S. I., Gallardo-Rivas, N. V., Rivera-Armenta, J. L., Páramo-García, U., Zavala, N. P. D., & Mendoza-Martínez, A. M. (2016). Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization. *Petroleum Science and Technology*, 34(8), 732–738. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1161646>
- Banda-Cruz, E., Padrón-Ortega, S., Gallardo-Rivas, N., Páramo-García, U., Díaz-Zavala, N., & Melo-Banda, A. (2017). Physicochemical characterization of heavy oil and the precipitated asphaltenes fraction using UV spectroscopy and dynamic light scattering. *Journal of Engineering Technology*, 6(1), 49–58.
- Bashir, A., Sharifi Haddad, A., & Rafati, R. (2022). A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes: Analyses of key influencing factors. *Petroleum Science*, 19(3), 1211–1235. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.021>
- Becker, E. D. (2000). Chemical Shifts. En *High Resolution NMR* (pp. 83–117). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012084662-7/50048-X>
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(1), 125–137. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>
- Bendjaballah, M., Canselier, J. P., & Oumeddour, R. (2010). Optimization of oil-in-water emulsion stability: Experimental design, multiple light scattering, and acoustic attenuation spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31(9), 1260–1272. <https://doi.org/10.1080/01932690903224888>

- Bera, A., & Mandal, A. (2015). Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: A review. En *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*.
<https://doi.org/10.1007/s13202-014-0139-5>
- Betancur, S., Giraldo, L. J., Carrasco-Marín, F., Riazi, M., Manrique, E. J., Quintero, H., García, H. A., Franco-Ariza, C. A., & Cortés, F. B. (2019). Importance of the nanofluid preparation for ultra-low interfacial tension in enhanced oil recovery based on surfactant–nanoparticle–brine system interaction. *ACS Omega*, 4(14), 16171–16180.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02372>
- Bi, Z., Zhang, Z., Xu, F., Qian, Y., & Yu, J. (1999). Wettability, oil recovery, and interfacial tension with an SDBS–dodecane–kaolin system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214(2), 368–372. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6208>
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000). Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16(23), 8622–8631.
<https://doi.org/10.1021/la000189s>
- Binks, B. P., Rodrigues, J. A., & Frith, W. J. (2007). Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant. *Langmuir*, 23(7), 3626–3636.
<https://doi.org/10.1021/la0634600>
- Binks, B. P., & Whitby, C. P. (2005). Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253(1–3), 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.116>
- BP. (2022). BP statistical review of world energy, 71st Edition. En *Statistical Review of World Energy 2020* (Vol. 69). <https://www.bp.com/content/dam/bp/business->

sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf

- Bryan, J., & Kantzas, A. (2009). Potential for alkali-surfactant flooding in heavy oil reservoirs through oil-in-water emulsification. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(02), 37–46. <https://doi.org/10.2118/09-02-37>
- Buckley, J. S., Liu, Y., & Monsterleet, S. (1998). Mechanisms of wetting alteration by crude oils. *SPE Journal*, 3(01), 54–61. <https://doi.org/10.2118/37230-PA>
- Campos, J. R., Fernandes, A. R., Sousa, R., Fangueiro, J. F., Boonme, P., Garcia, M. L., Silva, A. M., Naveros, B. C., & Souto, E. B. (2019). Optimization of nimesulide-loaded solid lipid nanoparticles (SLN) by factorial design, release profile and cytotoxicity in human Colon adenocarcinoma cell line. *Pharmaceutical Development and Technology*, 24(5), 616–622. <https://doi.org/10.1080/10837450.2018.1549075>
- Chandran, K., & Sinnathambi, C. M. (2016). *Rheological behavior on treated Malaysian crude oil*. 060002. <https://doi.org/10.1063/1.4968129>
- Chen, H.-S., Li, X., Zhang, Q.-M., & Liu, Y.-S. (2020). Effects of hot water-based extraction process on the removal of petroleum hydrocarbons from the oil-contaminated soil. *Energy & Fuels*, 34(3), 3621–3627. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04352>
- Chen, X., Xie, X., Li, Y., & Chen, S. (2018). Investigation of the synergistic effect of alumina nanofluids and surfactant on oil recovery – Interfacial tension, emulsion stability and viscosity reduction of heavy oil. *Petroleum Science and Technology*, 36(15), 1131–1136. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1465957>

- Chengara, A., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Trokhymchuk, A., & Henderson, D. (2004). Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.005>
- Chidi, O., & Adebayo, I. V. (2018). Determination of critical micelle concentration and thermodynamic evaluations of micellization of GMS. *Modern Chemistry & Applications*, 06(02). <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000251>
- Choi, T. J., Jang, S. P., Jung, D. S., Lim, H. M., Byeon, Y. M., & Choi, I. J. (2019). Effect of the freeze-thaw on the suspension stability and thermal conductivity of EG/water-based Al₂O₃ nanofluids. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2019/2076341>
- Danielsson, I., & Lindman, B. (1981). The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80064-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80064-9)
- DataPhysics Instruments GmbH. (2020). *Surfactants & critical micelle concentration (CMC)*. Surfactants & critical micelle concentration (CMC). <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/>
- Dehghan, A. A., Masihi, M., & Ayatollahi, S. (2015). Phase behavior and interfacial tension evaluation of a newly designed surfactant on heavy oil displacement efficiency; effects of salinity, wettability, and capillary pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 396, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.028>
- Ding, M., & Kantzas, A. (2007). Capillary number correlations for gas-liquid systems. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 46(02). <https://doi.org/10.2118/07-02-03>
- Ding, M., Wang, Y., Li, Z., Zhong, D., Yuan, F., & Zhu, Y. (2019). The role of IFT and emulsification in recovering heavy oil during S/SP flooding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.036>

- Dong, B., Qin, Z., Wang, Y., Zhang, J., Xu, Z., Liu, A., & Guo, X. (2022). Investigating the rheology and stability of heavy crude oil-in-water emulsions using APG08 emulsifiers. *ACS Omega*, 7(42), 37736–37747. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04684>
- Dubey, R. S., Rajesh, Y. B. R. D., & More, M. A. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings*, 2(4–5), 3575–3579. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>
- Elarbi, F. M., Janger, A. A., Abu-sen, L. M., & Ettarhouni, Z. O. (2020). Determination of CMC and interfacial properties of anionic (SDS) and cationic (CPB) surfactants in aqueous solutions. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 9(8), 118–126. <https://www.ajer.org/papers/Vol-9-issue-8/M0908118126.pdf>
- ENI S.p.A. (2019). Vol 1. World oil review 2019. En *World Oil, Gas and Renewables Review* (Vol. 18). <https://www.eni.com/assets/documents/documents-en/WORLD-OIL-REVIEW-2019-Volume-1.pdf>
- Esfandyari Bayat, A., Junin, R., Shamsirband, S., & Tong Chong, W. (2015). Transport and retention of engineered Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles through various sedimentary rocks. *Scientific Reports*, 5(1), 14264. <https://doi.org/10.1038/srep14264>
- Feng, H., Kang, W., Zhang, L., Chen, J., Li, Z., Zhou, Q., & Wu, H. (2018). Experimental study on a fine emulsion flooding system to enhance oil recovery for low permeability reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 974–981. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.08.011>
- Ferreira, T., & Rasband, W. (2012). *ImageJ User Guide* (ImageJ/Fiji 1.46; pp. 1–198). National Institutes of Health. <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/>

- Fingas, M., & Fieldhouse, B. (2004). Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. *Journal of Hazardous Materials*, *107*(1–2), 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.008>
- Foroozesh, J., & Kumar, S. (2020). Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, *316*, 113876. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113876>
- Franco, C. A., Giraldo, L. J., Candela, C. H., Bernal, K. M., Villamil, F., Montes, D., Lopera, S. H., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2020). Design and tuning of nanofluids applied to chemical enhanced oil recovery based on the surfactant–nanoparticle–brine interaction: from laboratory experiments to oil field application. *Nanomaterials*, *10*(8), 1579. <https://doi.org/10.3390/nano10081579>
- Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy & Fuels*, *27*(6), 2899–2907. <https://doi.org/10.1021/ef4000825>
- Gao, X., & Chorover, J. (2010). Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and α -Fe₂O₃ surfaces: Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, *348*(1), 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.011>
- Garcia-Mateos, I., Mercedes Velazquez, M., & Rodriguez, L. J. (1990). Critical micelle concentration determination in binary mixtures of ionic surfactants by deconvolution of conductivity/concentration curves. *Langmuir*, *6*(6), 1078–1083. <https://doi.org/10.1021/la00096a009>

- Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F. B., & Ruiz, M. A. (2013). Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. *Energy & Fuels*, 27(7), 3659–3665. <https://doi.org/10.1021/ef4002956>
- Goswami, R., Chaturvedi, K. R., Kumar, R. S., Chon, B. H., & Sharma, T. (2018). Effect of ionic strength on crude emulsification and EOR potential of micellar flood for oil recovery applications in high saline environment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170, 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.040>
- Grigg, R. B., Baojun, B., & Yi, L. (2004, septiembre 26). Competitive adsorption of a hybrid surfactant system onto five minerals, Berea sandstone, and limestone. *All Days*. <https://doi.org/10.2118/90612-MS>
- Guy, O. J., & Walker, K.-A. D. (2016). Graphene functionalization for biosensor applications. En *Silicon Carbide Biotechnology* (pp. 85–141). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6>
- Hait, S. K., Majhi, P. R., Blume, A., & Moulik, S. P. (2003). A critical assessment of micellization of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and its interaction with poly(vinyl pyrrolidone) and hydrophobically modified polymers, JR 400 and LM 200. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15), 3650–3658. <https://doi.org/10.1021/jp027379r>
- Harikrishnan, A. R., Dhar, P., Agnihotri, P. K., Gedupudi, S., & Das, S. K. (2017). Effects of interplay of nanoparticles, surfactants and base fluid on the surface tension of nanocolloids. *The European Physical Journal E*, 40(5), 53. <https://doi.org/10.1140/epje/i2017-11541-5>
- He, L., Li, X., Wu, G., Lin, F., & Sui, H. (2013). Distribution of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes fractions in the bituminous layer of Athabasca oil sands. *Energy & Fuels*, 27(8), 4677–4683. <https://doi.org/10.1021/ef400965m>

- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsater, O. (2013). Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: An experimental investigation. *SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition*, 1–10. <https://doi.org/10.2118/165955-MS>
- Hendraningrat, L., & Torsater, O. (2015). Metal oxide-based nanoparticles: Revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems. *Applied Nanoscience*, 5(2), 181–199. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0305-6>
- Hirasaki, G., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent advances in surfactant EOR. *SPE Journal*, 16(04), 889–907. <https://doi.org/10.2118/115386-PA>
- Hou, B., Wang, Y., Cao, X., Zhang, J., Song, X., Ding, M., & Chen, W. (2015a). Surfactant-induced wettability alteration of oil-wet sandstone surface: Mechanisms and its effect on oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(2), 315–324. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1770-y>
- Hou, B., Wang, Y., Cao, X., Zhang, J., Song, X., Ding, M., & Chen, W. (2015b). Mechanisms of enhanced oil recovery by surfactant-induced wettability alteration. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(9), 1259–1267. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1089778>
- Huseynov, E., Garibov, A., & Mehdiyeva, R. (2016). TEM and SEM study of nano SiO₂ particles exposed to influence of neutron flux. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(3), 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.11.001>
- Hutin, A., & Carvalho, M. S. (2022). Effect of contamination from direct sonication on characterization of nanofluid stability. *Powder Technology*, 399, 117157. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117157>

- Idiyatullin, B. Z., Potarikina, K. S., Zuev, Yu. F., Zueva, O. S., & Us'yarov, O. G. (2013). Association of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions according to chemical shifts in ^1H NMR spectra. *Colloid Journal*, 75(5), 532–537. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13050037>
- Ingham, J. P. (2013). Building stone. En *Geomaterials Under the Microscope* (pp. 21–50). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407230-5.50010-8>
- Jiang, X., Liu, M., Li, X., Wang, L., Liang, S., & Guo, X. (2021). Effects of surfactant and hydrophobic nanoparticles on the crude oil-water interfacial tension. *Energies*, 14(19), 6234. <https://doi.org/10.3390/en14196234>
- Johnson, C. E. (1976). Status of caustic and emulsion methods. *Journal of Petroleum Technology*, 28(01), 85–92. <https://doi.org/10.2118/5561-PA>
- Joshi, D., Maurya, N. K., Kumar, N., & Mandal, A. (2022). Experimental investigation of silica nanoparticle assisted surfactant and polymer systems for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 216, 110791. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110791>
- Kale, S. N., & Deore, S. L. (2017). Emulsion micro emulsion and nano emulsion: A review. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 8(1), 39–47. <https://doi.org/10.5530/srp.2017.1.8>
- Kazemzadeh, Y., Eshraghi, S. E., Kazemi, K., Sourani, S., Mehrabi, M., & Ahmadi, Y. (2015). Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticle surface and its effect on heavy oil recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(1), 233–239. <https://doi.org/10.1021/ie503797g>

- Ke, H., Yuan, M., & Xia, S. (2022). A review of nanomaterials as viscosity reducer for heavy oil. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(9), 1271–1282. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1851246>
- Kim, I., Worthen, A. J., Lotfollahi, M., Johnston, K. P., DiCarlo, D. A., & Huh, C. (2016). Nanoparticle-stabilized emulsions for improved mobility control for adverse-mobility waterflooding. *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 1–10. <https://doi.org/10.2118/179644-MS>
- Kokal, S. (2005). Crude-Oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & Facilities*, 20(01), 5–13. <https://doi.org/10.2118/77497-PA>
- Koseoglu, O. R., Al-Hajji, A., & Jamieson, G. (2016). *Characterization of crude oil by ultraviolet visible spectroscopy* (Patent Núm. US 2016/0011102 A1).
- Kumar, G., Behera, U. S., Mani, E., & Sangwai, J. S. (2022). Engineering the wettability alteration of sandstone using surfactant-assisted functional silica nanofluids in low-salinity seawater for enhanced oil recovery. *ACS Engineering Au*, 2(5), 421–435. <https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00007>
- Kumar, R., Dao, E., & Mohanty, K. K. (2012). Heavy-oil recovery by in-situ emulsion formation. *SPE Journal*, 17(2), 326–334. <https://doi.org/10.2118/129914-PA>
- Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004036>
- Lee, J., & Babadagli, T. (2019). Optimal design of pickering emulsions for heavy-oil recovery improvement. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1650754>

- León, A. Y., Guzman, A., Laverde, D., Chaudhari, R. V., Subramaniam, B., & Bravo-Suárez, J. J. (2017). Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene. *Energy & Fuels*, *31*(4), 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>
- León Naranjo, P. A. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor* [Tesis de Maestría]. Universidad Industrial de Santander.
- Li, K., Wang, D., & Jiang, S. (2018). Review on enhanced oil recovery by nanofluids. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, *73*, 37 (1-26). <https://doi.org/10.2516/ogst/2018025>
- Li, S., Hendraningrat, L., & Torsaeter, O. (2013). Improved oil recovery by hydrophilic silica nanoparticles suspension: 2-phase flow experimental studies. *International Petroleum Technology Conference*, 1–15. <https://doi.org/10.2523/16707-MS>
- Li, S., Ng, Y. H., Lau, H. C., Torsæter, O., & Stubbs, L. P. (2020). Experimental investigation of stability of silica nanoparticles at reservoir conditions for enhanced oil-recovery applications. *Nanomaterials*, *10*(8), 1522. <https://doi.org/10.3390/nano10081522>
- Li, X., Yue, X., Wang, Z., Yan, R., & Guo, Y. (2021). Role of emulsification and interfacial tension of a surfactant for oil film displacement. *Energy & Fuels*, *35*(4), 3032–3041. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03383>
- Li, Z., Kang, W., Bai, B., Wu, H., Gou, C., Yuan, Y., Xu, D., Lu, Y., & Hou, J. (2019). Fabrication and mechanism study of the fast spontaneous emulsification of crude oil with anionic/cationic surfactants as an enhanced oil recovery (EOR) method for low-permeability reservoirs. *Energy & Fuels*, *33*(9), 8279–8288. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01796>

- Liu, J., Sheng, J. J., & Tu, J. (2020). Effect of spontaneous emulsification on oil recovery in tight oil-wet reservoirs. *Fuel*, 279(May). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118456>
- Liu, Q., Yuan, S., Yan, H., & Zhao, X. (2012). Mechanism of oil detachment from a silica surface in aqueous surfactant solutions: Molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(9), 2867–2875. <https://doi.org/10.1021/jp2118482>
- Lu, Y., Kang, W., Jiang, J., Chen, J., Xu, D., Zhang, P., Zhang, L., Feng, H., & Wu, H. (2017). Study on the stabilization mechanism of crude oil emulsion with an amphiphilic polymer using the β -cyclodextrin inclusion method. *RSC Advances*, 7(14), 8156–8166. <https://doi.org/10.1039/C6RA28528G>
- Ma, C., & Xia, Y. (1992). Mixed adsorption of sodium dodecyl sulfate and ethoxylated nonylphenols on carbon black and the stability of carbon black dispersions in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and ethoxylated nonylphenols. *Colloids and Surfaces*, 66(3), 215–221. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80195-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80195-8)
- Ma, J., Yao, M., Yang, Y., & Zhang, X. (2022). Comprehensive review on stability and demulsification of unconventional heavy oil-water emulsions. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118510. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118510>
- Madhi, M., Bemani, A., Daryasafar, A., & Khosravi Nikou, M. R. (2017). Experimental and modeling studies of the effects of different nanoparticles on asphaltene adsorption. *Petroleum Science and Technology*, 35(3), 242–248. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255641>
- Maghzi, A., Mohammadi, S., Ghazanfari, M. H., Kharrat, R., & Masihi, M. (2012). Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.03.004>

- Mandal, A., Bera, A., Ojha, K., & Kumar, T. (2012). Characterization of surfactant stabilized nanoemulsion and its use in enhanced oil recovery. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, 1–13. <https://doi.org/10.2118/155406-MS>
- Maurya, N. K., & Mandal, A. (2018). Investigation of synergistic effect of nanoparticle and surfactant in macro emulsion based EOR application in oil reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 370–384. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.049>
- McAuliffe, C. D. (1973). Oil-in-water emulsions and their flow properties in porous media. *Journal of Petroleum Technology*, 25(06), 727–733. <https://doi.org/10.2118/4369-PA>
- Molina V, D., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2010). Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ^1H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*, 89(1), 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.021>
- Montes, D., Orozco, W., Taborda, E., Franco, C., & Cortés, F. (2019). Development of nanofluids for perdurability in viscosity reduction of extra-heavy oils. *Energies*, 12(6), 1068. <https://doi.org/10.3390/en12061068>
- Mushtaq, M., Tan, I. M., Ismail, L., Nadeem, M., Sagir, M., Azam, R., & Hashmet, R. (2014). Influence of PZC (point of zero charge) on the static adsorption of anionic surfactants on a Malaysian sandstone. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(3), 343–349. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.785362>
- Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2012). Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1327–1332. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2045-0>

- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>
- Nesměrák, K., & Němcová, I. (2006). Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Analytical Letters*, 39(6), 1023–1040. <https://doi.org/10.1080/00032710600620302>
- Nguyen, D. T., & Sadeghi, N. (2011). Selection of the right demulsifier for chemical enhanced oil recovery. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1–12. <https://doi.org/10.2118/140860-MS>
- Ni, X., Li, Z., & Wang, Y. (2018). Adsorption characteristics of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate on the surface of montmorillonite minerals. *Frontiers in Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>
- Ni, X., Zhao, Z., Li, Z., & Li, Q. (2021). The adsorptive behaviour of kaolinite to sodium dodecyl benzene sulphonate and the structural variation of kaolinite. *Scientific Reports*, 11(1), 1796. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81283-8>
- Nie, C., Han, G., Ni, J., Guan, S., Du, H., Zhang, Y., & Wang, H. (2021). Stability dynamic characteristic of oil-in-water emulsion from alkali–surfactant–polymer flooding. *ACS Omega*, 6(29), 19058–19066. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02367>
- Nila, A. S. S., & Radha, K. P. (2018). Synthesis and XRD, FTIR studies of alumina nanoparticle using co-precipitation method. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 6(3), 2493–2496. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2018.3402>
- Nwidee, L. N., Lebedev, M., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., & Iglauer, S. (2017). Wettability alteration of oil-wet limestone using surfactant-nanoparticle formulation. *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.078>

- Ocaña, M., Fornés, V., & Serna, C. J. (1989). The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 107(2–3), 187–192. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90461-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90461-4)
- Olayiwola, S. O., & Dejam, M. (2019). A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. *Fuel*, 241, 1045–1057. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.122>
- Opedal, N. van der T., Sørland, G., & Sjöblom, J. (2009). Methods for droplet size distribution determination of water-in-oil emulsions using low-field NMR. *Diffusion Fundamentals*, 9(7), 1–29. <https://ul.qucosa.de/api/qucosa%3A14145/attachment/ATT-0/>
- Orella, M. J., Leonard, M. E., Román-Leshkov, Y., & Brushett, F. R. (2021). High-throughput analysis of contact angle goniometry data using DropPy. *SoftwareX*, 14, 100665. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2021.100665>
- Paliukaitė, M., Vaitkus, A., & Zofka, A. (2014). Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology. *The 9th International Conference “Environmental Engineering 2014”*. <https://doi.org/10.3846/enviro.2014.162>
- Pei, H., Zhang, G., Ge, J., Zhang, J., & Zhang, Q. (2015). Investigation of synergy between nanoparticle and surfactant in stabilizing oil-in-water emulsions for improved heavy oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.08.025>
- Perinelli, D. R., Cespi, M., Lorusso, N., Palmieri, G. F., Bonacucina, G., & Blasi, P. (2020). Surfactant self-assembling and critical micelle concentration: One approach fits all? *Langmuir*, 36(21), 5745–5753. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00420>

- Phan, H. T., & Haes, A. J. (2019). What does nanoparticle stability mean? *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(27), 16495–16507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00913>
- Punternold, T., Mamonov, A., Aghaeifar, Z., Frafjord, G. O., Moldestad, G. M., Strand, S., & Austad, T. (2018). Role of kaolinite clay minerals in enhanced oil recovery by low salinity water injection. *Energy & Fuels*, *32*(7), 7374–7382. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00790>
- Qiu, F. (2010). The potential applications in heavy oil EOR with the nanoparticle and surfactant stabilized solvent-based emulsion. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*, 1–12. <https://doi.org/10.2118/134613-MS>
- Ravera, F., Santini, E., Loglio, G., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2006). Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(39), 19543–19551. <https://doi.org/10.1021/jp0636468>
- Reyes, Y., Rodríguez, F. J., del Río, J. M., Corea, M., & Vázquez, F. (2005). Characterisation of an anticorrosive phosphated surfactant and its use in water-borne coatings. *Progress in Organic Coatings*, *52*(4), 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.09.008>
- Rezvani, H., Tabaei, M., & Riazi, M. (2019). Pore-scale investigation of Al₂O₃ nanoparticles for improving smart water injection: effect of ion type, ion and nanoparticle concentration, and temperature. *Materials Research Express*, *6*(8), 085505. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1957>
- Ringwald, S. C., & Pemberton, J. E. (2000). Adsorption interactions of aromatics and heteroaromatics with hydrated and dehydrated silica surfaces by Raman and FTIR spectroscopies. *Environmental Science & Technology*, *34*(2), 259–265. <https://doi.org/10.1021/es980970a>

- Rodríguez López, A. (2012). *Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos* [Tesis de Doctorado]. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
- Roustaei, A., & Bagherzadeh, H. (2015). Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(1), 27–33. <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0120-3>
- Roustaei, A., Moghadasi, J., Bagherzadeh, H., & Shahrabadi, A. (2012). An experimental investigation of polysilicon nanoparticles' recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, 1–7. <https://doi.org/10.2118/156976-MS>
- Saad, M. A., Kamil, M., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., & Awad, O. I. (2019). An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions. *Processes*, 7(7), 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>
- Sadegh Mazloom, M., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., Shokrollahzadeh Behbahani, H., & Zendejboudi, S. (2020). Application of nanoparticles for asphaltenes adsorption and oxidation: A critical review of challenges and recent progress. *Fuel*, 279, 117763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117763>
- Salager, J. (1992). El mundo de los surfactantes. *Cuaderno FIRP- S311-A. Universidad de Los Andes, Mérida – Venezuela, 01*, 3–7. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S311A.pdf>
- Salas Chía, L. M., & Núñez Méndez, K. S. (2020). *Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermolisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor* [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.

- Salleh, I. K., Misra, S., Ibrahim, J. M. B. M., & Panuganti, S. R. (2019). Micro-emulsion-based dissolver for removal of mixed scale deposition. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(4), 2635–2641. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0643-8>
- Shah, A., Fishwick, R., Wood, J., Leeke, G., Rigby, S., & Greaves, M. (2010). A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 700. <https://doi.org/10.1039/b918960b>
- Shah, S. S., & Khan, A. M. (2008). Determination of critical micelle concentration (CMC) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its Cmc using ORIGIN software. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 30(2), 186–191. <https://jcsp.org.pk/ArticleUpload/645-2732-1-CE.pdf>
- Shek, C. H., Lai, J. K. L., Gu, T. S., & Lin, G. M. (1997). Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al₂O₃ powders. *Nanostructured Materials*, 8(5), 605–610. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00201-8)
- Sheng, J. J. (2015a). Investigation of alkaline–crude oil reaction. *Petroleum*, 1(1), 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.04.004>
- Sheng, J. J. (2015b). Status of surfactant EOR technology. *Petroleum*, 1(2), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.003>
- Sigma-Aldrich. (2021). *Ficha de datos de seguridad - Sodium dodecylbenzene sulfonate*. <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/aldrich/289957>
- Sigma-Aldrich. (2022). *Ficha de datos de seguridad - Sodium dodecyl sulfate*. <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sial/436143>
- Skauge, T., Spildo, K., & Skauge, A. (2010). Nano-sized particles for EOR. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 1–10. <https://doi.org/10.2118/129933-MS>

Soderberg, T. (2019). Structure determination, part II: Nuclear magnetic resonance spectroscopy.

En T. Soderberg (Ed.), *Organic Chemistry with a Biological Emphasis: Vol. I* (1a ed., pp. 233–302). Chemistry Publications.

https://digitalcommons.morris.umn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1000&context=chem_facpubs

Son, H., Kim, H., Lee, G., Kim, J., & Sung, W. (2014). Enhanced oil recovery using nanoparticle-stabilized oil/water emulsions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(2), 338–342.

<https://doi.org/10.1007/s11814-013-0214-5>

Speight, J. G. (2014). The chemistry and technology of petroleum. En J. G. Speight (Ed.), *The Chemistry and Technology of Petroleum* (5th ed.). CRC Press.

<https://doi.org/10.1201/b16559>

Speight, J. G. (2016). Introduction to enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. En *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands* (2a ed.). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/C2014-0-01296-8>

Stegemeier, G. L. (1977). Mechanisms of entrapment and mobilization of oil in porous media. En D. O. Shah & R. S. Schechter (Eds.), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding* (1a ed., pp. 55–91). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-641750-0.50007-4>

Stellner, K. L., & Scamehorn, J. F. (1986). Surfactant precipitation in aqueous solutions containing mixtures of anionic and nonionic surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*,

63(4), 566–574. <https://doi.org/10.1007/BF02645757>

- Suleimanov, B. A., Ismailov, F. S., & Veliyev, E. F. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.014>
- Sun, N., Jiang, H., Wang, X., & Jin, K. (2018). Research on factors affecting heavy oil-in-water emulsion rheology and pressure drop. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(3), 411–422. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1324795>
- Sun, N., Jing, J., Jiang, H., An, Y., Wu, C., Zheng, S., & Qi, H. (2017). Effects of surfactants and alkalis on the stability of heavy-oil-in-water emulsions. *SPE Journal*, 22(01), 120–129. <https://doi.org/10.2118/181742-PA>
- Sun, Q., Li, Z., Li, S., Jiang, L., Wang, J., & Wang, P. (2014). Utilization of surfactant-stabilized foam for enhanced oil recovery by adding nanoparticles. *Energy & Fuels*, 28(4), 2384–2394. <https://doi.org/10.1021/ef402453b>
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress. *Energies*, 10(3), 345. <https://doi.org/10.3390/en10030345>
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., Liu, T., Ren, D., Ma, J., Sheng, Y., & Karwani, S. (2018). Wettability of hybrid nanofluid-treated sandstone/heavy oil/brine systems: Implications for enhanced heavy oil recovery potential. *Energy & Fuels*, 32(11), 11118–11135. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01730>
- Taborda, E. A., Alvarado, V., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2017). Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. *Fuel*, 189, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.110>

- Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2016). Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. *Fuel*, *184*, 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.013>
- Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. *Energy & Fuels*, *31*(2), 1329–1338. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02686>
- Tian, S., Gao, W., Liu, Y., & Kang, W. (2019). Study on the stability of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by two different hydrophobic amphiphilic polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *572*, 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.017>
- Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., & Sui, H. (2022). The formation, stabilization and separation of oil–water emulsions: A review. *Processes*, *10*(4), 738. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>
- Tyner, T., & Francis, J. (2017). Infrared spectroscopy. En T. Tyner & J. Francis (Eds.), *ACS Reagent Chemicals* (1a ed., Vol. 2). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsreagents.2008>
- Vegad, G. D., & Jana, A. K. (2021). Viscosity reduction of Indian heavy crude oil by emulsification to O/W emulsion using Polysorbate-81. *Journal of Surfactants and Detergents*, *24*(2), 301–311. <https://doi.org/10.1002/jsde.12470>
- Verşan Kk, M., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2019). Determination of SARA fractions of crude oils by NMR technique. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *179*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.026>

- Vidrich, G., Castagnet, J.-F., & Ferkel, H. (2005). Dispersion behavior of Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles in nickel sulfamate plating baths of different compositions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5), C294. <https://doi.org/10.1149/1.1885286>
- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V.-D. (2020). Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. En *Characterization of Nanoparticles* (pp. 7–27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>
- Wang, Y., Xu, H., Yu, W., Bai, B., Song, X., & Zhang, J. (2011). Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Petroleum Science*, 8(4), 463–476. <https://doi.org/10.1007/s12182-011-0164-7>
- Wang, Z., Wu, W., Bian, X., & Wu, Y. (2016). Synthesis and characterization of amorphous Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ by spray pyrolysis. *Green Processing and Synthesis*, 5(3). <https://doi.org/10.1515/gps-2015-0128>
- Winsor, P. A. (1948). Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Transactions of the Faraday Society*, 44, 376–398. <https://doi.org/10.1039/tf9484400376>
- Wu, Z., Huiqing, L., Wang, X., & Zhang, Z. (2018). Emulsification and improved oil recovery with viscosity reducer during steam injection process for heavy oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.033>
- Xu, K., Zhu, P., Colon, T., Huh, C., & Balhoff, M. (2017). A microfluidic investigation of the synergistic effect of nanoparticles and surfactants in macro-emulsion-based enhanced oil recovery. *SPE Journal*, 22(02), 459–469. <https://doi.org/10.2118/179691-PA>
- Yang, H., Kang, W., Yu, Y., Yin, X., Wang, P., & Zhang, X. (2017). A new approach to evaluate the particle growth and sedimentation of dispersed polymer microsphere profile control

- system based on multiple light scattering. *Powder Technology*, 315, 477–485.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.001>
- Yang, K., Zhu, L., & Xing, B. (2006). Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4274–4280.
<https://doi.org/10.1021/es060122c>
- Yaqoob Khan, A., Talegaonkar, S., Iqbal, Z., Jalees Ahmed, F., & Krishan Khar, R. (2006). Multiple emulsions: An overview. *Current Drug Delivery*, 3(4), 429–443.
<https://doi.org/10.2174/156720106778559056>
- Yekeen, N., Manan, M. A., Idris, A. K., Samin, A. M., & Risal, A. R. (2017). Experimental investigation of minimization in surfactant adsorption and improvement in surfactant-foam stability in presence of silicon dioxide and aluminum oxide nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159, 115–134.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.021>
- Yokota, T., Scriven, F., Montgomery, D. S., & Strausz, O. P. (1986). Absorption and emission spectra of Athabasca asphaltene in the visible and near ultraviolet regions. *Fuel*, 65(8), 1142–1149. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90183-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90183-3)
- Yonguep, E., Kapiamba, K. F., Kabamba, K. J., & Chowdhury, M. (2022). Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review. *Petroleum Research*, 7(4), 459–472. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.01.007>
- Zhang, T., Davidson, D., Bryant, S. L., & Huh, C. (2010). Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced oil recovery. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 1–18.
<https://doi.org/10.2118/129885-MS>

Zhou, Y., Yang, W., & Yin, D. (2022). Experimental investigation on reservoir damage caused by clay minerals after water injection in low permeability sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(4), 915–924.
<https://doi.org/10.1007/s13202-021-01356-2>

Apéndices

Apéndice A. Pruebas de estabilidad de los nanofluidos

Tabla A.1.

Caracterización de los nanofluidos estudiados.

Fluido o nanofluido	pH (a 25 °C)	Índice de refracción (a 20 °C)	Densidad (g/mL a 25 °C)
Salmuera (15.000 mg/L NaCl)	7,23	1,3330	0,9964
Surf-A (3.000 mg/L)	6,96	1,3356	1,0072
Surf-A + 50 mg/L SiO ₂	6,53	1,3389	1,0076
Surf-A + 100 mg/L SiO ₂	6,42	1,3390	1,0065
Surf-A + 150 mg/L SiO ₂	6,32	1,3390	1,0062
Surf-A + 50 mg/L Al ₂ O ₃	6,50	1,3390	1,0067
Surf-A + 100 mg/L Al ₂ O ₃	6,66	1,3391	1,0064
Surf-A + 150 mg/L Al ₂ O ₃	6,75	1,3391	1,0068

Figura A.1.

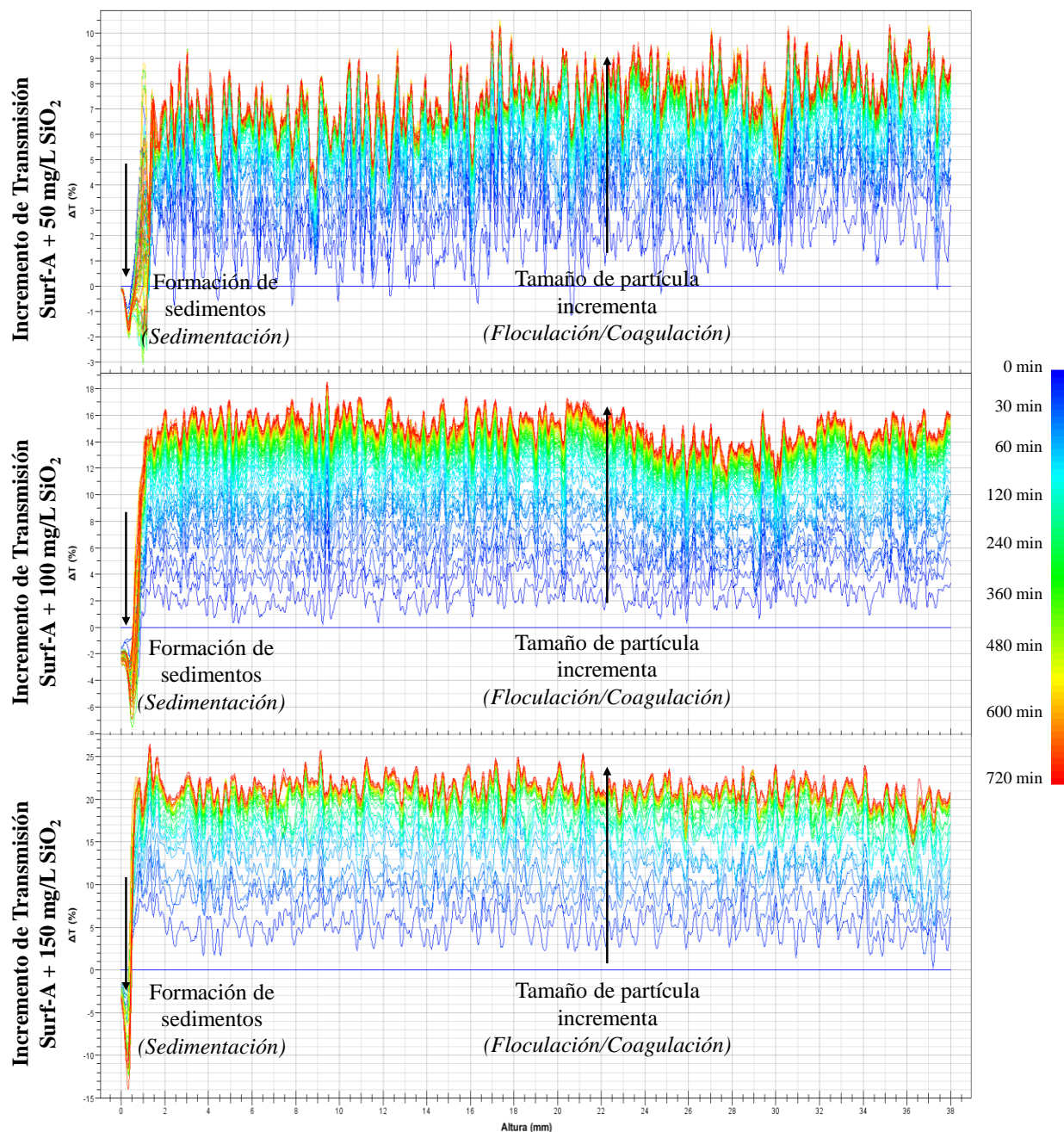
Resultados del barrido por incremento de transmisión (ΔT) de las muestras de referencia.



Nota. El gráfico muestra los barridos por incremento de transmisión (ΔT) durante los primeros 720 minutos de prueba (12 horas), para las muestras de referencia: (a) Salmuera (15.000 mg/L NaCl) y (b) Surf-A (3.000 mg/L).

Figura A.2.

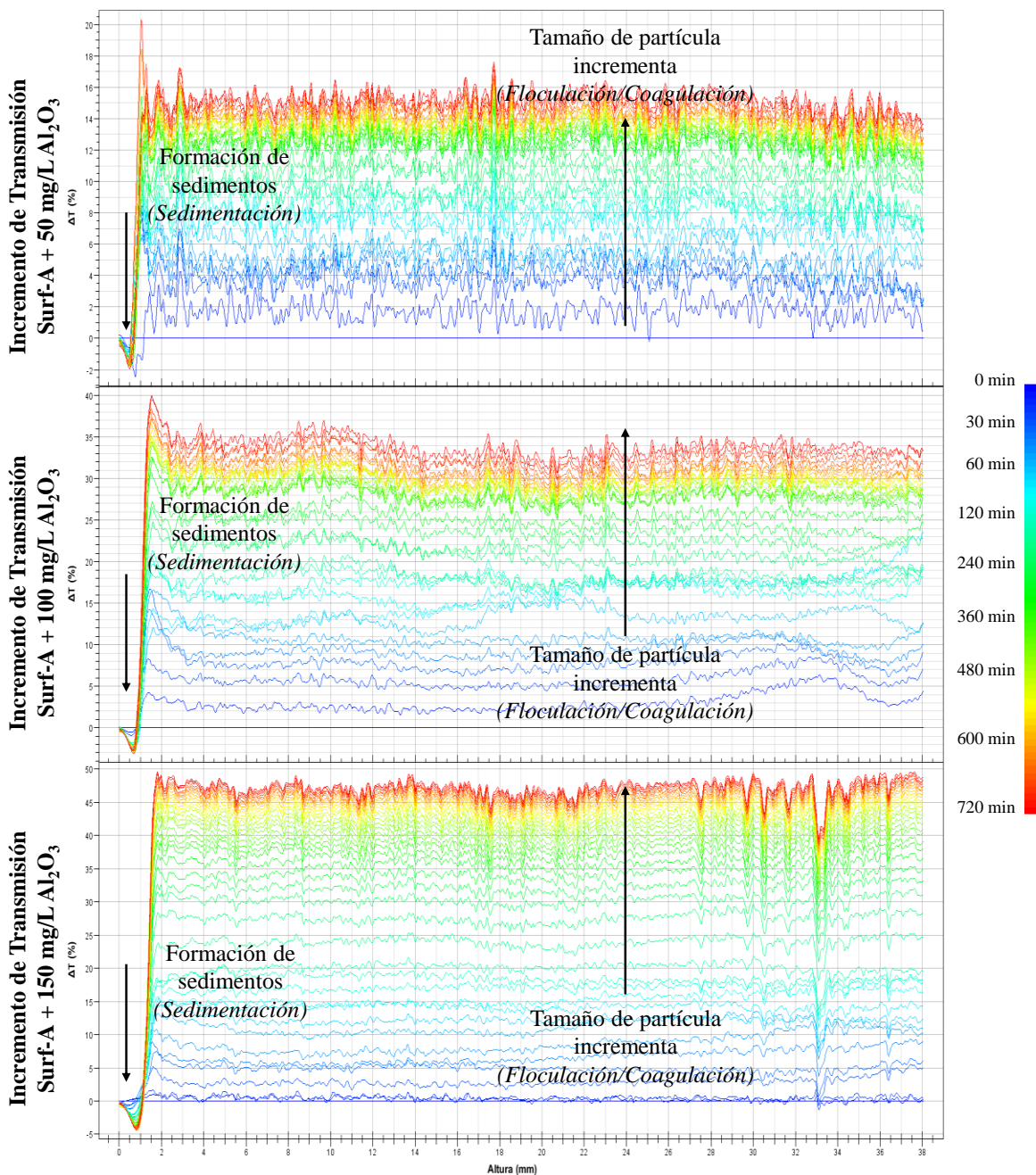
Resultados del barrido por incremento de transmisión (ΔT) de los nanofluidos de SiO_2 .



Nota. El gráfico muestra los barridos por incremento de transmisión (ΔT) durante los primeros 720 minutos de prueba (12 horas), para los nanofluidos con diferentes concentraciones de SiO_2 (50, 100 y 150 mg/L).

Figura A.3.

Resultados del barrido por incremento de transmisión (ΔT) de los nanofluidos de Al_2O_3 .

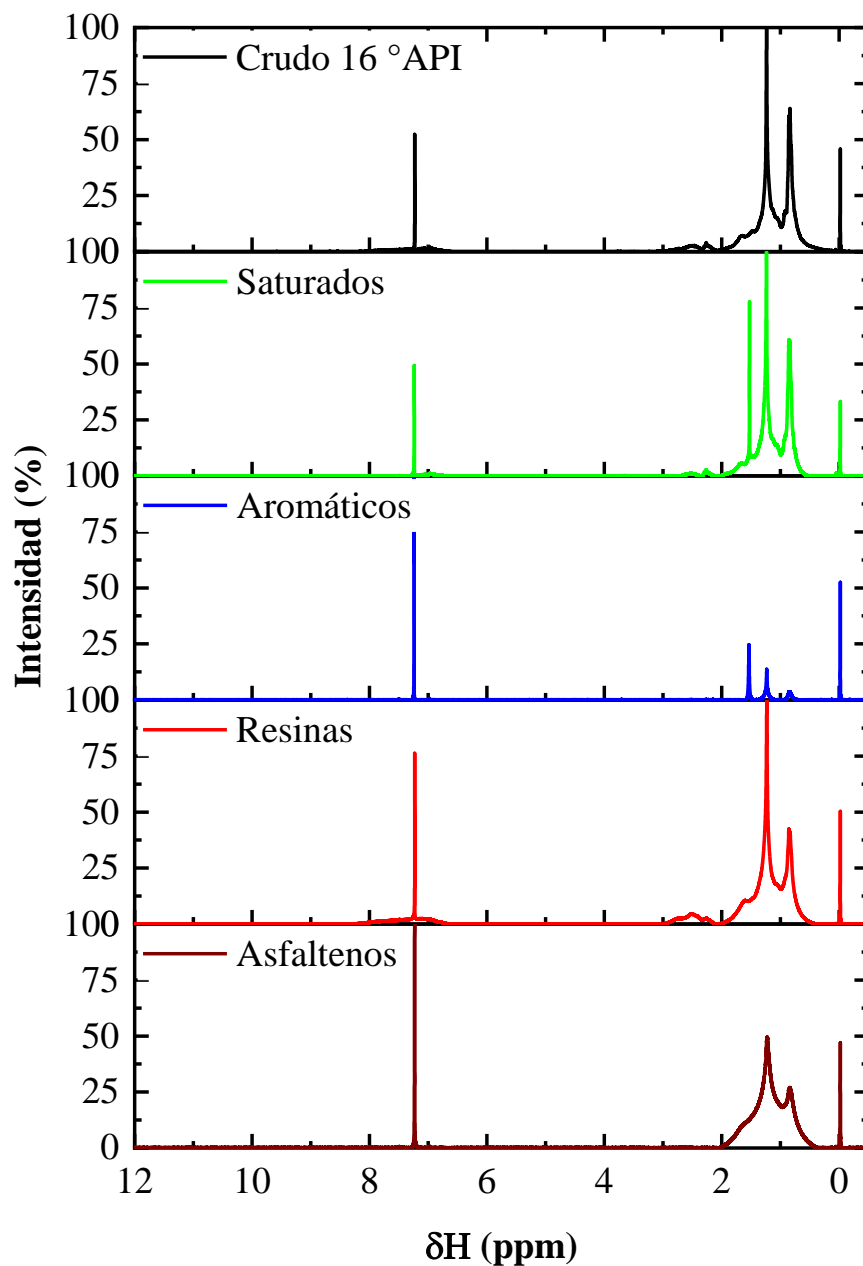


Nota. El gráfico muestra los barridos por incremento de transmisión (ΔT) durante los primeros 720 minutos de prueba (12 horas), para los nanofluidos con diferentes concentraciones de Al_2O_3 (50, 100 y 150 mg/L).

Apéndice B. Caracterización del crudo pesado

Figura B.1.

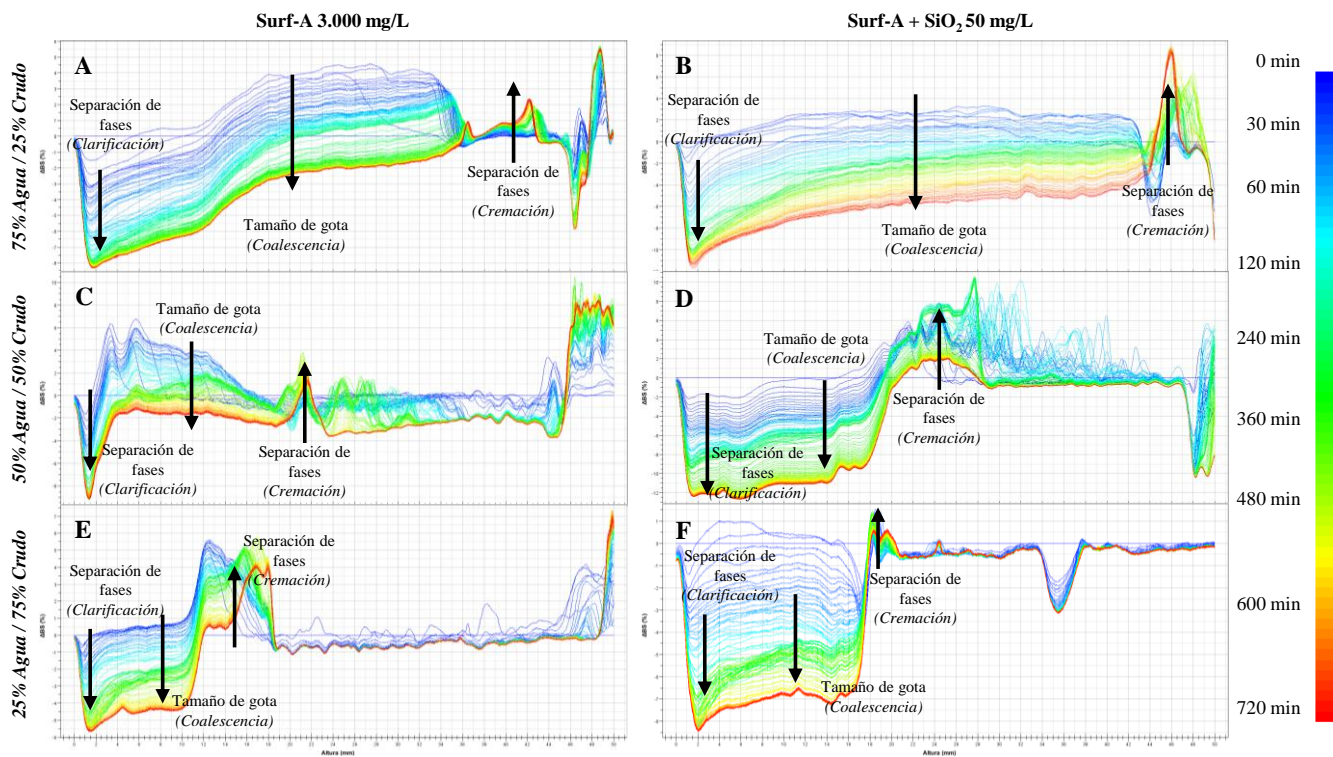
Espectros RMN-¹H del crudo pesado estudiado y sus fracciones SARA.



Apéndice C. Pruebas de estabilidad de las emulsiones

Figura C.1.

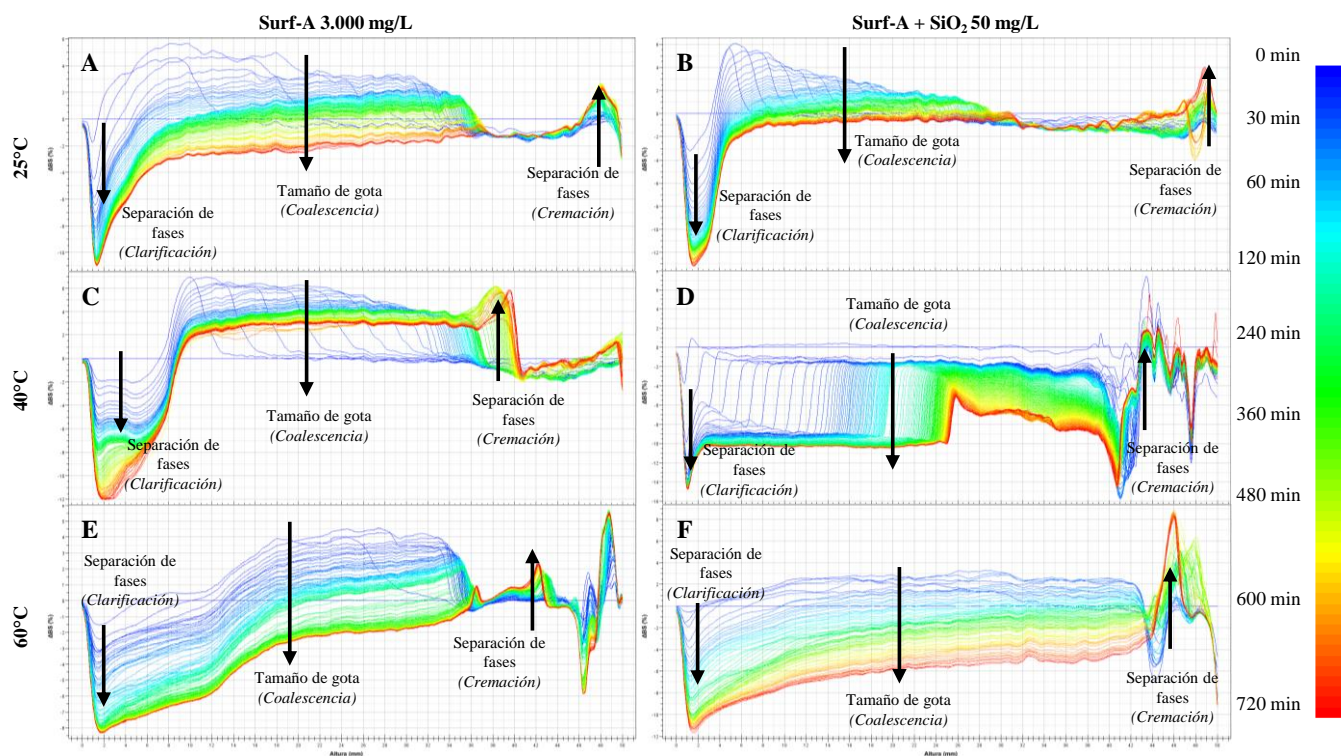
Resultados del barrido por incremento de retrodispersión (ΔBS) de emulsiones generadas a diferentes proporciones agua/crudo.



Nota. El gráfico muestra los barridos por incremento de retrodispersión (ΔBS) durante los 720 minutos de prueba (12 horas) para el surfactante Surf-A a 3.000 mg/L (A, C, E) y el nanofluido Surf-A + SiO₂ 50 mg/L (B, D, F) a una temperatura de 60 °C.

Figura C.2.

Resultados del barrido por incremento de retrodispersión (ΔBS) de emulsiones generadas a diferentes temperaturas.

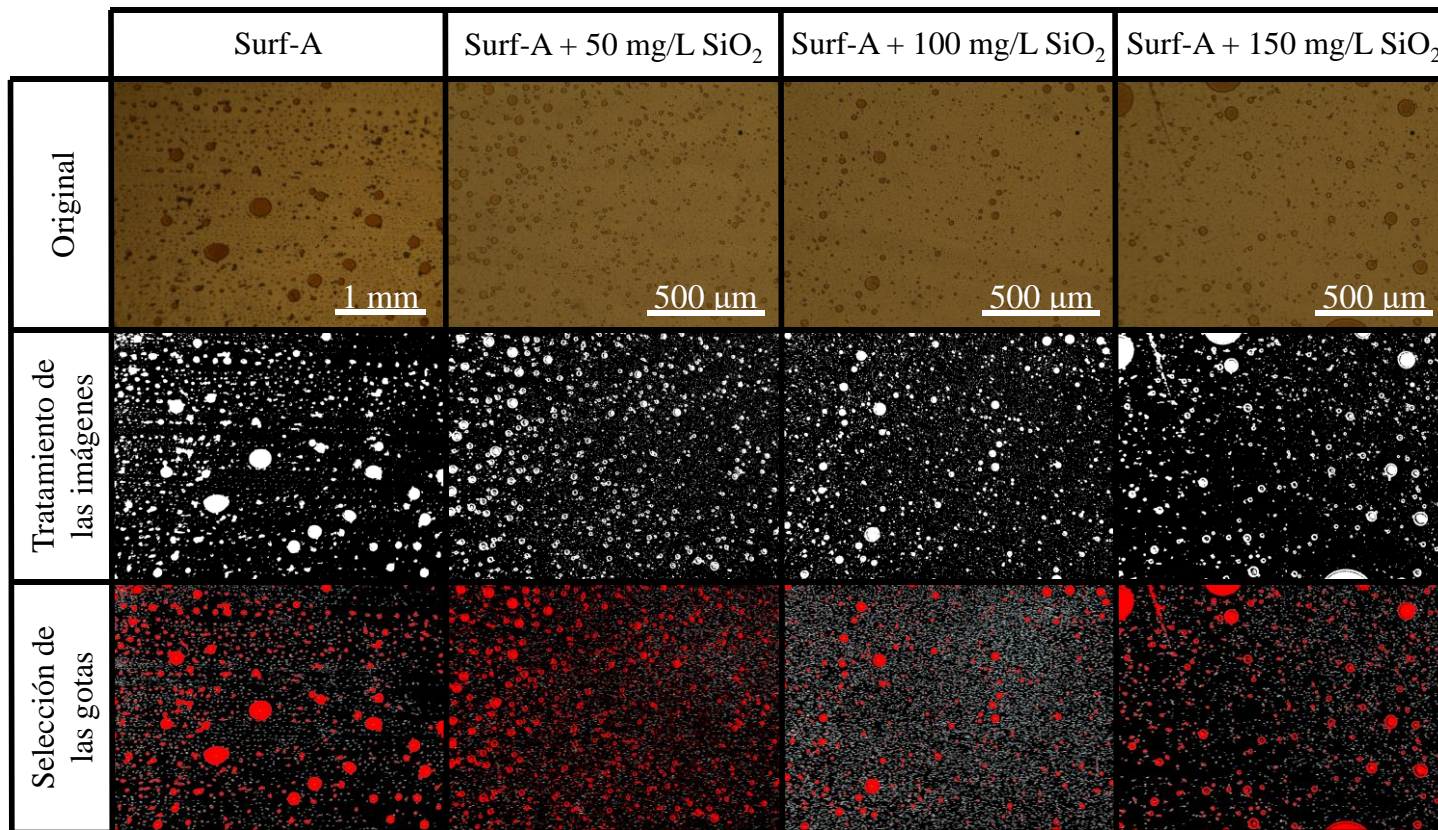


Nota. El gráfico muestra los barridos por incremento de retrodispersión (ΔBS) durante los 720 minutos de prueba (12 horas) para el surfactante Surf-A a 3.000 mg/L (A, C, E) y el nanofluido Surf-A + SiO₂ 50 mg/L (B, D, F) a una proporción de 75% agua / 25% crudo.

Apéndice D. Tamaño de gota de emulsiones

Tabla D.1.

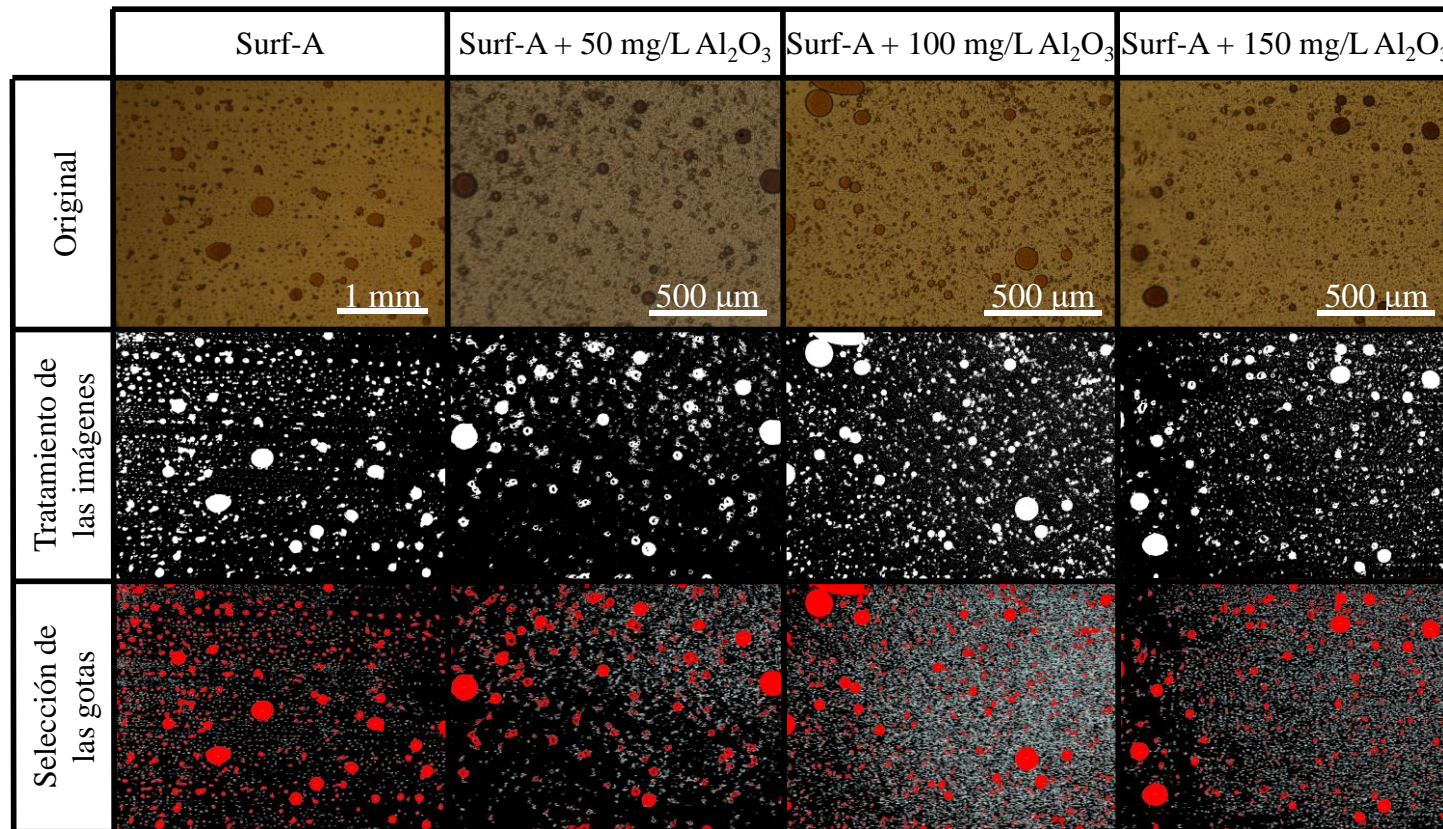
Tratamiento de imágenes para la determinación del tamaño de gota en emulsiones generadas con nanofluidos de SiO_2 .



Nota. Las imágenes fueron tratadas y analizadas con el software ImageJ®.

Tabla D.2.

Tratamiento de imágenes para la determinación del tamaño de gota en emulsiones generadas con nanofluidos de Al_2O_3 .

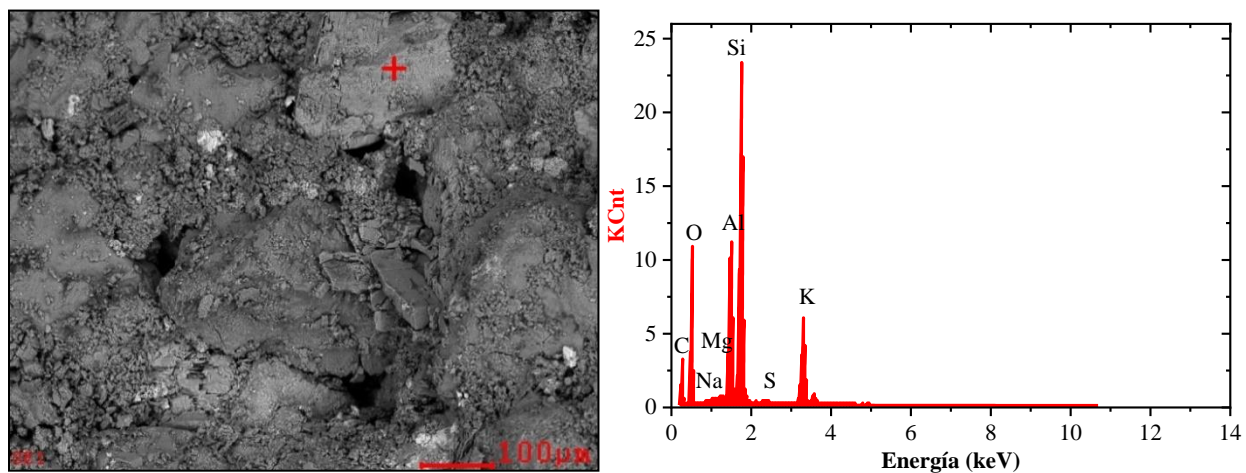


Nota. Las imágenes fueron tratadas y analizadas con el software ImageJ®.

Apéndice E. Caracterización de las muestras de roca de la Formación Mugrosa

Figura E.1.

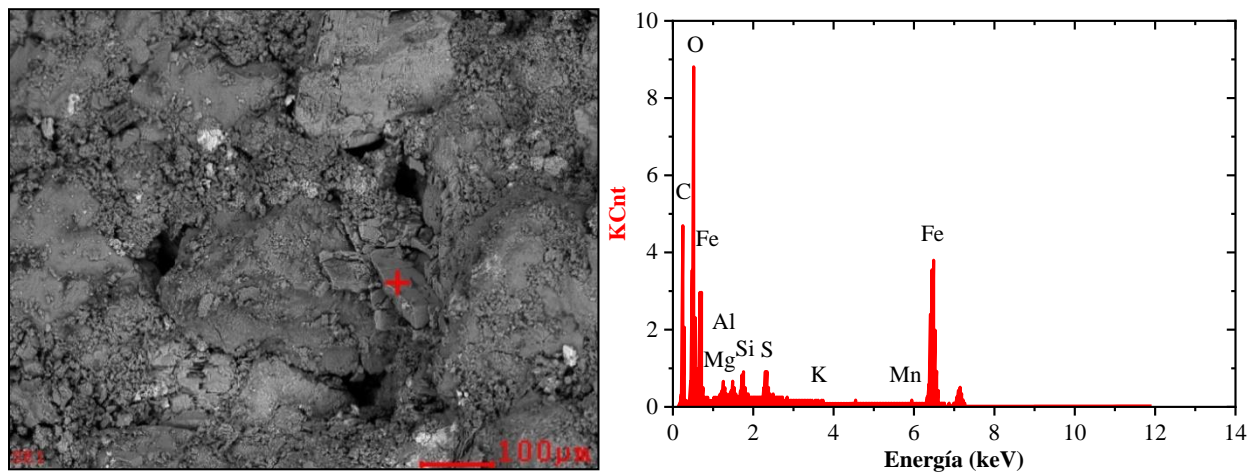
Micrografía SEM y espectro EDS de mezcla de cuarzo con moscovita en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.



Elemento	Wt%	At%
CK	19,65	32,12
OK	26,40	32,40
NaK	0,26	0,23
MgK	0,20	0,16
AlK	10,56	7,68
SiK	29,57	20,67
SK	0,31	0,19
KK	13,05	6,55

Figura E.2.

Micrografía SEM y espectro EDS de albita en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.

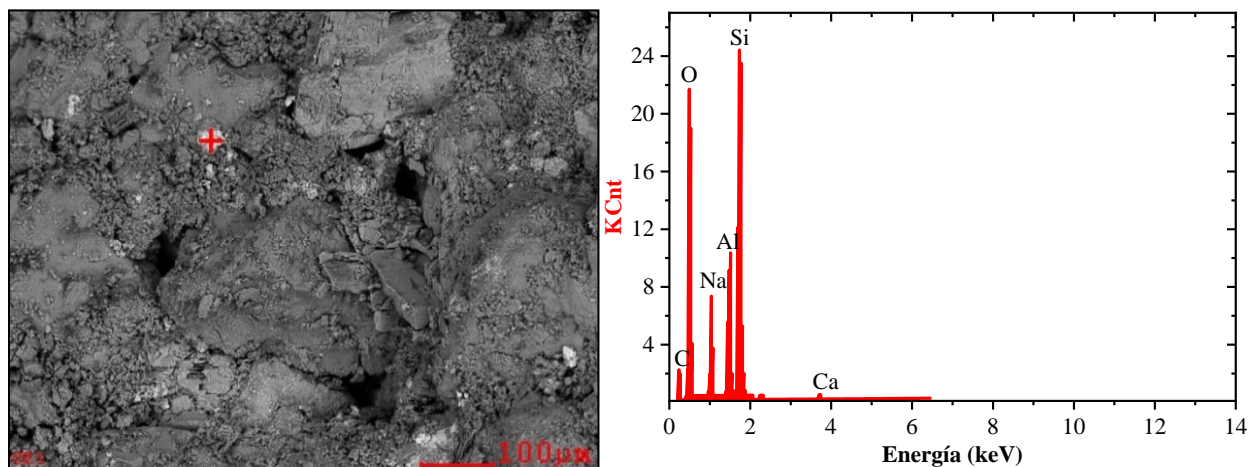


Elemento	Wt%	At%
<i>CK</i>	20,05	39,42
<i>OK</i>	23,42	34,57
<i>MgK</i>	0,96	0,93
<i>AlK</i>	0,79	0,69
<i>SiK</i>	1,50	1,26
<i>SK</i>	1,77	1,30
<i>KK</i>	0,12	0,07
<i>MnK</i>	1,41	0,61
<i>FeK</i>	49,98	21,14

Figura E.3.

Micrografía SEM y espectro EDS de microclina en la muestra de roca de la Formación

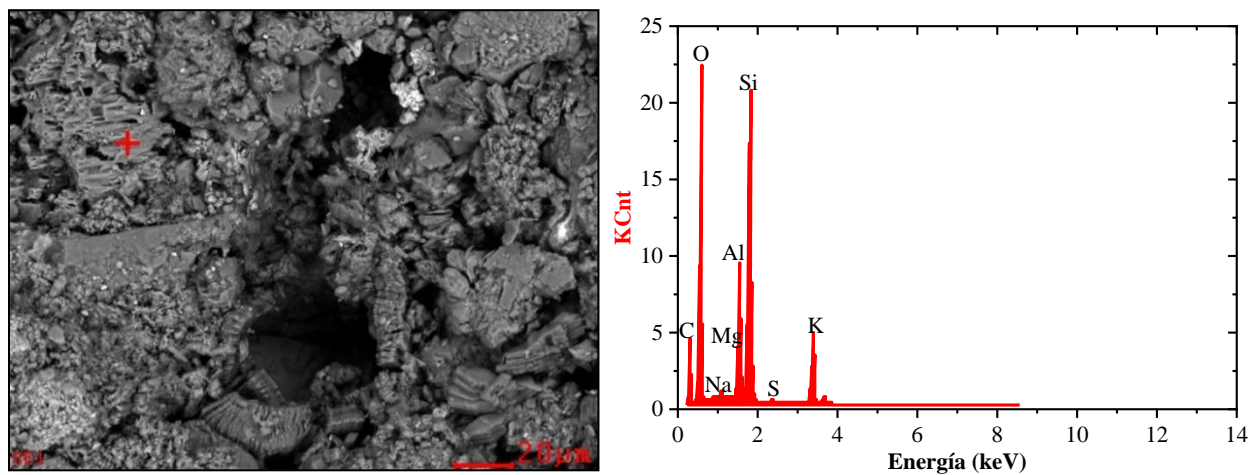
Mugrosa.



Elemento	Wt%	At%
<i>CK</i>	12,74	20,14
<i>OK</i>	38,19	45,31
<i>NaK</i>	8,17	6,75
<i>AlK</i>	10,83	7,62
<i>SiK</i>	29,34	19,83
<i>CaK</i>	0,73	0,34

Figura E.4.

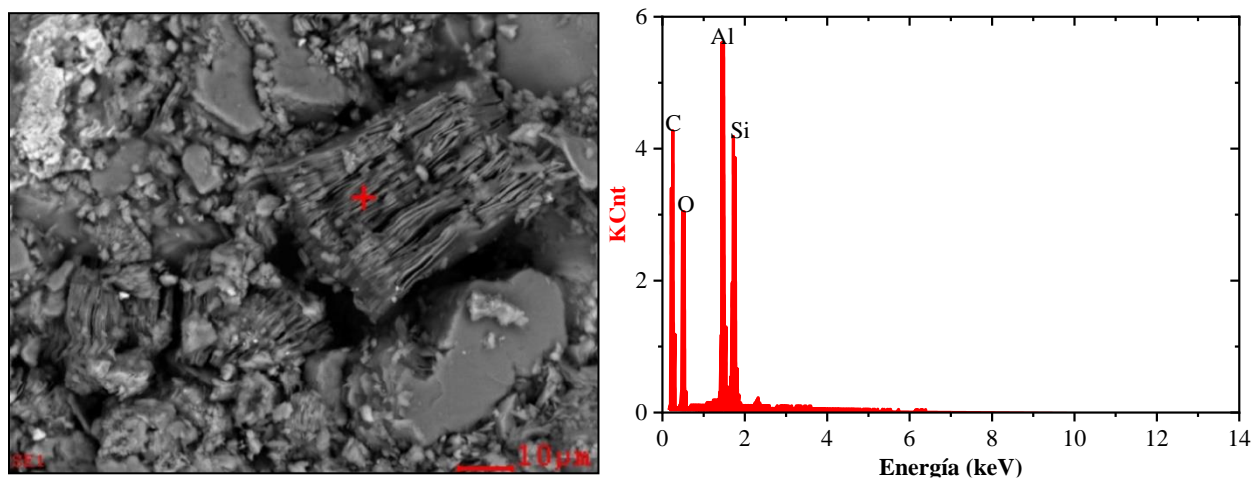
Micrografía SEM y espectro EDS de moscovita en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.



Elemento	Wt%	At%
CK	15,51	23,97
OK	43,06	49,95
NaK	0,54	0,43
MgK	0,08	0,06
AlK	8,55	5,88
SiK	23,51	15,54
SK	0,19	0,11
KK	8,55	4,06

Figura E.5.

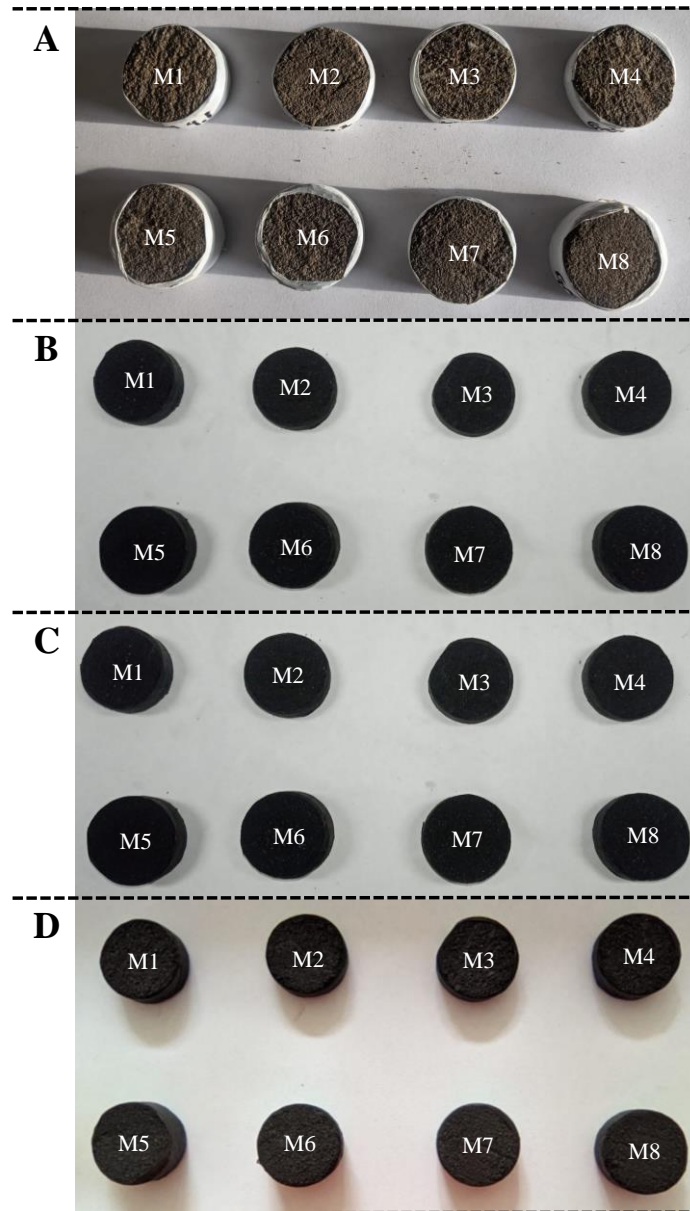
Micrografía SEM y espectro EDS de caolinita en la muestra de roca de la Formación Mugrosa.



Elemento	Wt%	At%
CK	48,35	62,31
OK	21,27	20,58
AlK	15,85	9,09
SiK	14,53	8,01

Apéndice F. Pruebas de detergencia y ángulo de contacto**Figura F.1.**

















Muestras de roca de la Formación Mugrosa antes y después de las pruebas de detergencia.

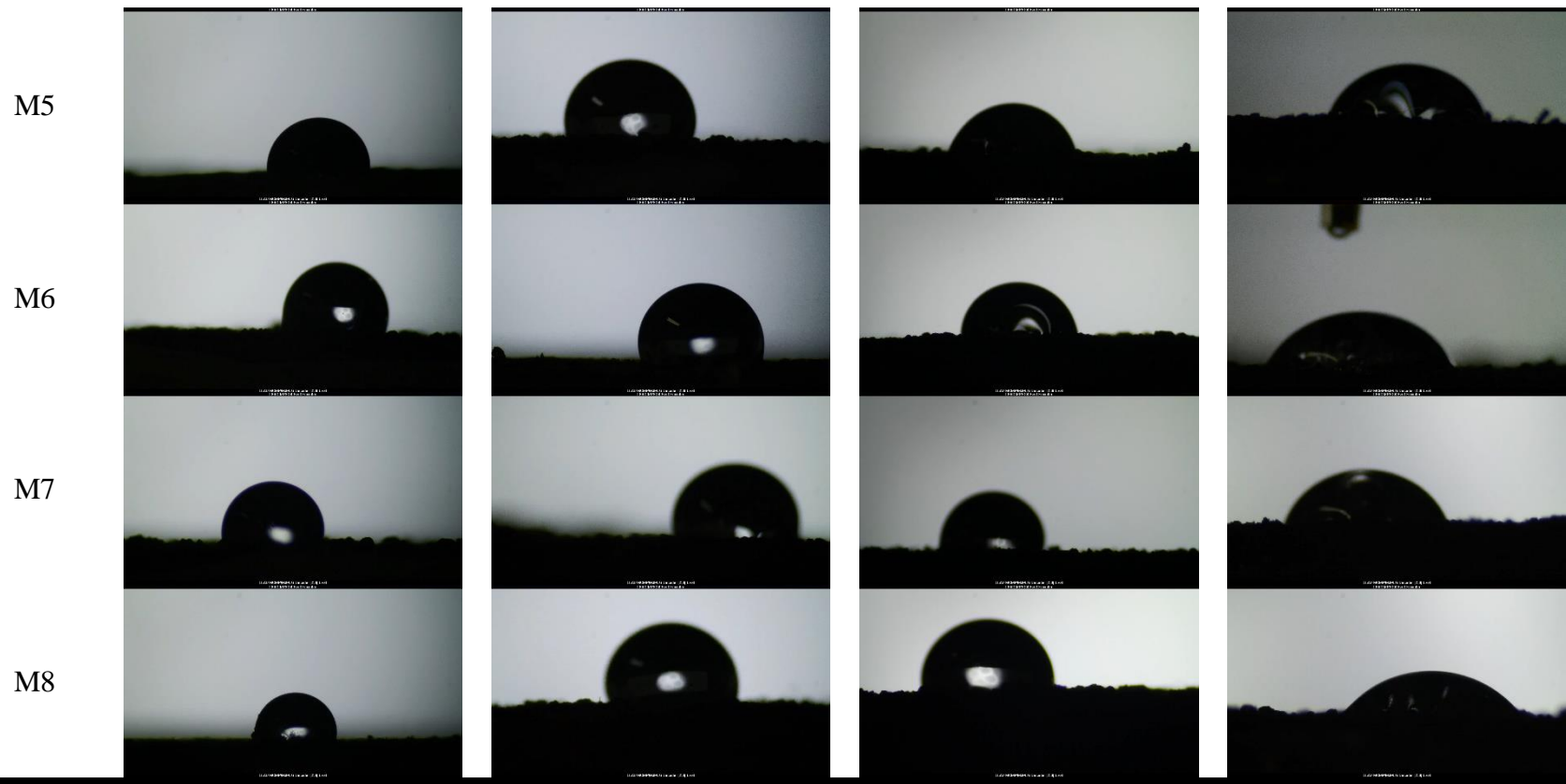


Nota. Las fotografías muestran las muestras de roca de la Formación Mugrosa: (A) en su estado original, (B) después de la imbibición de crudo, (C) después de la imbibición en salmuera (15.000 mg/L NaCl) y (D) después de la imbibición en los nanofluidos estudiados.

Tabla F.1.

Ángulos de contacto en las muestras de roca antes y después de cada uno de los procesos de imbibición.

Muestra de roca	Pre-imbibición en crudo	Post-imbibición en crudo	Post-imbibición en salmuera (15.000 mg/L NaCl)	Post-imbibición en el nanofluido estudiado
M1				
M2				
M3				
M4				



Nota. Las imágenes fueron tratadas y analizadas con el software DropPy – Python contact angle image processing analysis®.

Apéndice G. Caracterización de los crudos analizados

Figura G.1

Espectros RMN de crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación con nanofluidos de SiO₂.

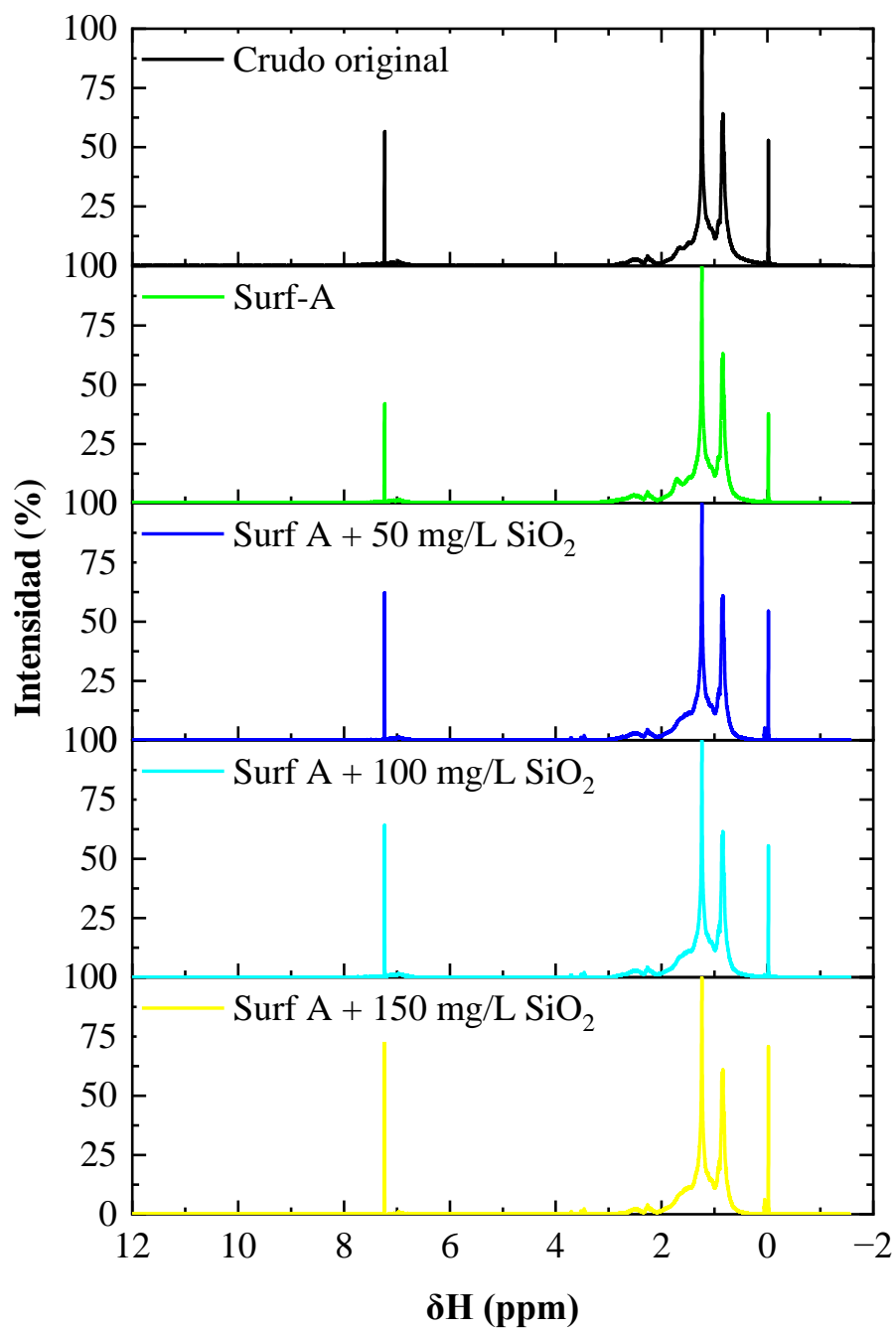


Figura G.2.

Espectros RMN de crudos obtenidos después de las pruebas de emulsificación con nanofluidos de Al_2O_3 .

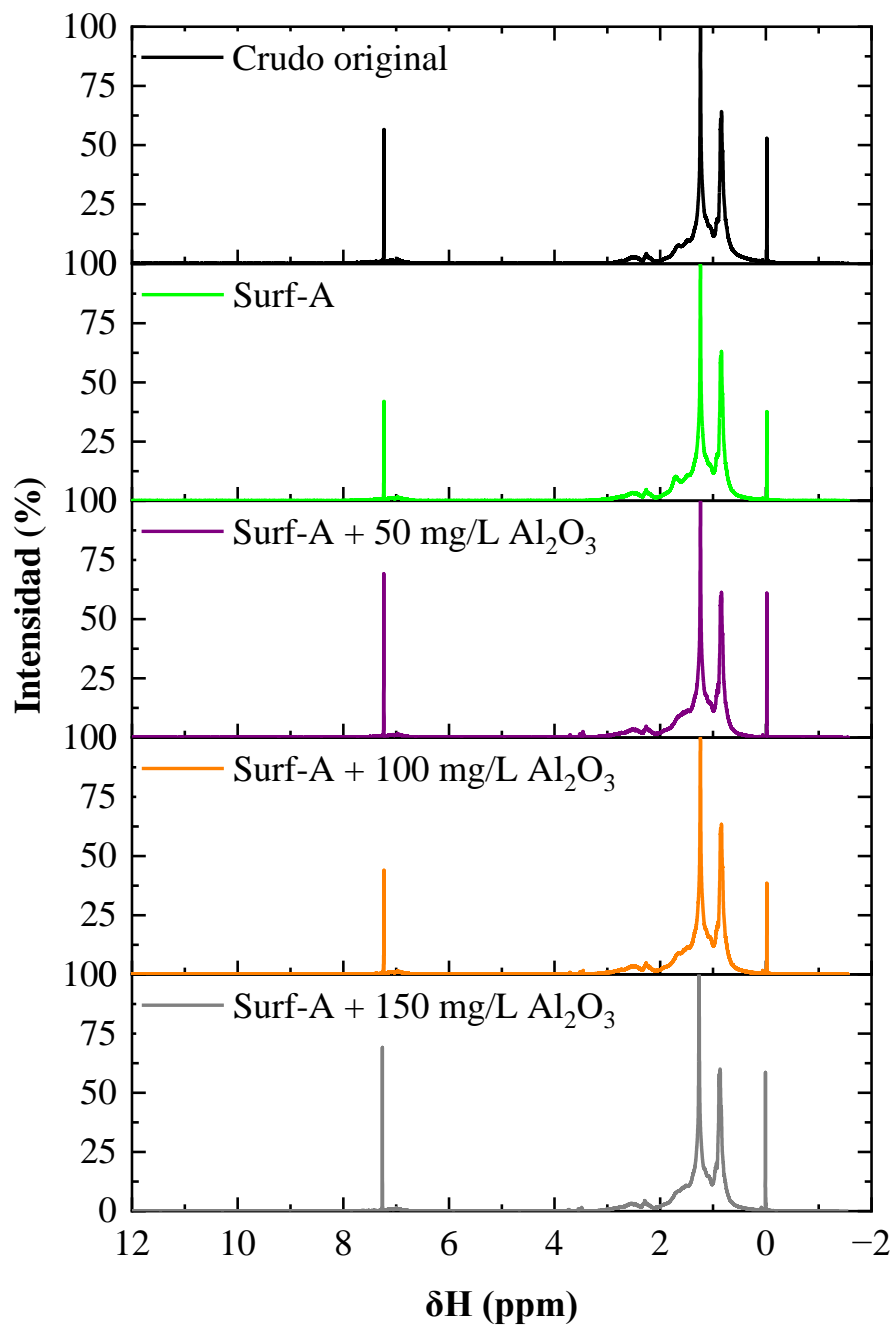


Figura G.3.

Espectros RMN de crudos obtenidos después de las pruebas de detergencia con nanofluidos de SiO_2 .

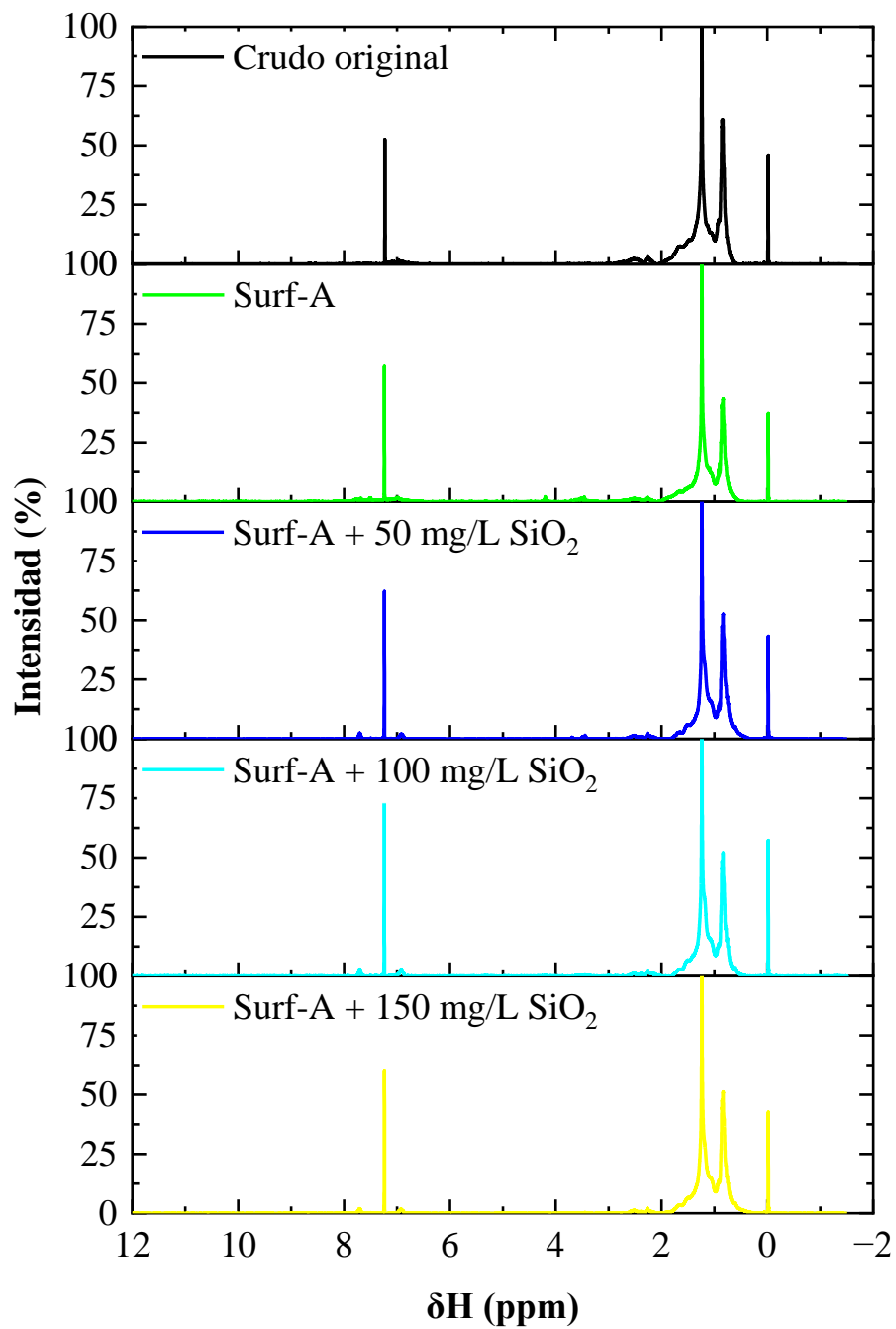


Figura G.4.

Espectros RMN de crudos obtenidos después de las pruebas de detergencia con nanofluidos de Al_2O_3 .

