

Evaluación del efecto de la adición de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la adsorción de una mezcla binaria de surfactantes sobre un sustrato mineral

Christian Alberto Paternina Ortiz

Trabajo de Grado para Optar el Título de Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Procesos y Productos

Codirectores

Samuel Fernando Muñoz Navarro

M.Sc., en Ingeniería de Hidrocarburos

Miguel José Rondón Antón

Doctor en Ciencias e Ingeniería del Petróleo

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios que sobre todas las cosas siempre ha estado conmigo y nunca me ha abandonado sin importar lo que pase, dándome fuerzas para avanzar en cada obstáculo de mi vida.

A mi madre Lucia Paola y mi padre Tomas Orlando que me han guiado de forma permanente e incondicional; a mi hermano Sebastian que siempre me hace reír y me apoya en cada momento; a mi niña hermosa, que sin importar los problemas y dificultades me guía para ser mejor cada día; a mis abuelos Carlos y Cecilia, que siempre están conmigo aunque ni yo mismo me dé cuenta, a mi tía Sandra, que estuvo apoyándome de todas las formas posibles durante el desarrollo de este trabajo, a mi tía Jenny que siempre está conmigo cuando se lo pido.

A mis Amigos Badillo y Alejo, por ser compañeros de trabajo, charlas y risas durante este tiempo; a Diego por ser un gran amigo y consejero en momentos difíciles de mi vida; A Ernesto por ser el compañero de tesis que no tuve; a Karen por toda la ayuda y compañía en el laboratorio y finalmente para todos aquellos que de alguna forma u otra aportaron para el desarrollo de este trabajo y de mí mismo como ser humano.

Agradecimientos

Agradezco a mi director Ronald por siempre estar conmigo durante todo el desarrollo de este trabajo, por brindarme su asesoramiento y experiencia en todo momento. A mi tía Sandra, que, sin su apoyo, definitivamente no habría podido realizar este trabajo; a mis padres que siempre estuvieron pendientes colaborándome en todo lo que necesitaba; a mi princesa por trasnocharse conmigo en las largas noches de escritura; al profesor Samuel por darme sus consejos y acompañamiento; al profesor Emiliano, por guiarme como profesional e investigador durante el desarrollo de mi tesis. Al Instituto Colombiano del Petróleo, por brindarnos su personal y laboratorio para el desarrollo de la investigación; A los grupos GRM y FIRST por todo su apoyo a nivel científico, profesional y personal.

Adicionalmente, agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo brindado a través del proyecto interno 2505 y el programa de movilidad

Tabla de contenido

Introducción	15
1. Objetivos.....	17
1.1 Objetivo General.....	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. Generalidades de la Inyección de Surfactantes y Nanopartículas.....	18
2.1 Inyección de Surfactantes	19
2.1.1 Composición del Surfactante	21
2.1.2 Clasificación de Surfactantes	22
2.1.3 Comportamiento del Surfactante en la Tensión Interfacial de la Interfase Petróleo-Agua.....	27
2.1.4 CMC (Concentración Micelar Crítica) y Micelización de Surfactantes	34
2.2 Adsorción de surfactantes en el Medio Poroso.....	36
2.2.1 Mecanismos de Adsorción de Surfactantes sobre Sustratos	36
2.2.2 Parámetros que Afectan la Adsorción de Surfactante.....	39
2.3 Surfactantes con Nanopartículas.....	44
2.3.1 Estabilidad de las Nanopartículas en Solución	45
2.3.2 Influencia de la Hidrofobicidad de la Nanopartícula	47
2.3.3 Efecto de las Nanopartículas en la Tensión Interfacial.....	48
2.3.4 Influencia de las Nanopartículas sobre la Adsorción de Surfactantes	50
3. Estabilidad del Sistema Nanopartícula-Surfactante en el Medio Acuoso.....	55
3.1 Materiales.....	55
3.1.1 Reactivos.....	55
3.1.2 Equipos.....	57
3.2 Procedimiento Experimental.....	60
3.2.1 Preparación Sistemas Nanopartículas-surfactantes.....	60
3.2.2 Determinación de la Estabilidad de los Sistemas Nanopartículas-Surfactante.....	62
3.2.3 Análisis del Tamaño de Partícula por DLS.....	65
3.3 Análisis Experimental	66
3.3.1 Estabilidad Nanopartículas Aerosil R 812 S.....	66
3.3.2 Estabilidad Nanopartículas Aerosil 380.....	77
3.3.3 Tamaño de las Nanopartículas por DLS	83

4. Influencia de la Hidrofobicidad de la Nanopartícula sobre la Formulación de la Solución de Surfactantes.....	88
4.1 Materiales.....	88
4.1.1 Reactivos.....	88
4.1.2 Equipos.....	88
4.2 Procedimiento Experimental.....	90
4.2.1 Tensión interfacial.....	90
4.2.2 Comportamiento de Fases.....	92
4.3 Análisis Experimental.....	93
4.3.1 Determinación de la Salinidad Óptima.....	93
4.3.2 Influencia de las Nanopartículas Aerosil R 812 S.....	95
4.3.3 Influencia de las Nanopartículas Aerosil 380.....	99
5. Efecto de la Hidrofobicidad de las Nanopartículas sobre la Adsorción de Surfactantes en el Medio Poroso.....	106
5.1 Materiales.....	106
5.1.1 Reactivos.....	106
5.1.2 Equipos.....	106
5.2 Procedimiento Experimental.....	107
5.2.1 Pruebas de Adsorción Estáticas.....	109
5.2.2 Pruebas de Adsorción Dinámicas.....	111
5.3 Análisis Experimental.....	113
5.3.1 Adsorción Estática.....	113
5.3.2 Adsorción Dinámica.....	118
6. Conclusiones.....	129
7. Recomendaciones.....	131
Referencias Bibliográficas.....	132

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros experimentales de las pruebas de eficiencia de la formulación	91
Tabla 2. Cambios en la tensión interfacial en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S	98
Tabla 3. Cambios en la tensión interfacial en presencia de nanopartículas Aerosil 380	103
Tabla 4. Parámetros experimentales de las pruebas de adsorción estáticas y dinámicas.....	109
Tabla 5. Cambios en la adsorción estática de la mezcla binaria a 5000 ppm en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S y Aerosil 380.....	116
Tabla 6. Cambios en la adsorción dinámica de la mezcla binaria a 5000 ppm en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S y Aerosil 380.....	124

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de inyección de surfactantes	20
Figura 2. Estructura molecular de un surfactante	21
Figura 3. Estructura Química de un Surfactante Extendido	25
Figura 4. Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes.....	26
Figura 5. Representación de surfactantes adsorbidos en la interfase acuosa-oleica.....	28
Figura 6. Comportamiento de la tensión interfacial al añadir surfactante.....	29
Figura 7. Comportamiento de Fases Winsor	32
Figura 8. Esquema de cambio de solubilización de las fases petróleo y agua al incrementar la concentración de NaCl para determinar la salinidad óptima.....	33
Figura 9. Formación de una micela esférica en medio acuoso	35
Figura 10. Adsorción de surfactantes sobre un sustrato	37
Figura 11. Mecanismos de adsorción de surfactantes en sustratos sólidos	39
Figura 12. Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de un surfactante aniónico .	42
Figura 13. Comportamiento de la tensión interfacial de nanopartículas surfactante.....	49
Figura 14. Interacción Nanopartícula y surfactante en el medio acuoso	50
Figura 15. Efecto de la adición de nanopartículas de oxido de sílice en la adsorción de surfactante SDS	52
Figura 16. Combinación sinérgica de los surfactantes y nanopartículas para procesos EOR	53
Figura 17. Estructura química SDBS.....	56
Figura 18. Estructura química de las nanopartículas a) Aerosil 380 y b) Aerosil R 812 S	58
Figura 19. Muestra preparada para medición en el Turbiscan™ Classic MA 2000.....	59

Figura 20. Escaneo (por transmitancia) de una muestra de nanopartículas-surfactantes a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 812 R en dos instantes de tiempo diferentes en minutos.....	63
Figura 21. Escaneo (por retrodispersión) de una muestra de nanopartículas-surfactantes a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S en dos instantes de tiempo diferentes en minutos.....	64
Figura 22. Distribución de tamaño de nanopartícula Aerosil 380 en medio acuoso a 6 wt% de NaCl	65
Figura 23. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S sin uso del ultrasonido	67
Figura 24. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S	68
Figura 25. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S a 0, 67.53, 877.53 y 1207.53 minutos	69
Figura 26. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 20 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S	70
Figura 27. Transmitancia promedio vs tiempo para todos los sistemas con nanopartícula Aerosil R 812 S.....	72
Figura 28. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología.....	73
Figura 29. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la segunda metodología	74
Figura 30. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología.....	75

Figura 31. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología..... 76

Figura 32. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología 78

Figura 33. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología 79

Figura 34. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología 79

Figura 35. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología 80

Figura 36. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología 81

Figura 37. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología 82

Figura 38. Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 250 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología 83

Figura 39. Distribución de tamaño de los agregados nanopartícula surfactante para el Aerosil R 812 S 84

Figura 40. Distribución de tamaño de los agregados nanopartícula surfactante para el Aerosil 380 85

Figura 41. Tamaño agregado nanopartícula-surfactante dependiendo de la concentración de nanopartícula en el sistema 86

Figura 42. Esquema de los pasos a seguir para calcular la tensión interfacial de una mezcla de surfactantes y la fase oleica.....	92
Figura 43. Mediciones de tensión interfacial del barrido de salinidad de la mezcla binaria de surfactantes a 5000 ppm.....	94
Figura 44. Comportamiento de fases del barrido de salinidad de la mezcla binaria de surfactantes a 5000 ppm.....	95
Figura 45. Tensión interfacial de la formulación de surfactante a 5000 ppm. en función de la concentración de nanopartícula Aerosil R 812 S a 6 wt% de NaCl.....	96
Figura 46. Comportamiento de fases de la solución de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartícula Aerosil R 812 S a 6 wt% de NaCl.....	100
Figura 47. Tensión interfacial de la formulación de surfactante a 5000 ppm. en función de la concentración de nanopartícula Aerosil 380 a 6wt% de NaCl	101
Figura 48. Comportamiento de fases de la solución de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartícula Aerosil 380	104
Figura 49. Adsorción estática de la mezcla binaria (50% SDBS- 50%Petrostep S13D) a 5000 ppm de concentración inicial en función de la concentración y tipo de nanopartículas.....	114
Figura 50. Adsorción estática de SDBS a 2500 ppm de concentración inicial en función de la concentración de nanopartículas	117
Figura 51. Adsorción estática de Petrostep S13D a 2500 ppm de concentración inicial en función de la concentración de nanopartículas	118
Figura 52. Adsorción dinámica de la mezcla binaria a diferentes concentraciones de nanopartículas	120
Figura 53. Adsorción dinámica de la SDBS a diferentes concentraciones de nanopartículas..	125

Figura 54. Adsorción dinámica del Petrostep S13D a diferentes concentraciones de nanopartículas 125

Figura 55. Curvas de adsorción dinámica del SDBS y Petrostep S13D a las concentraciones de nanopartículas específicas..... 128

Lista de Apéndices

Apéndice A. Gráficas de Transmisividad y Retrodispersión del Turbiscan..... 143

Resumen

Título: Evaluación del efecto de la adición de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la adsorción de una mezcla binaria de surfactantes sobre un sustrato mineral*

Autor: Christian Alberto Paternina Ortiz**

Palabras Clave: Surfactantes, Adsorción, Recobro, Nanopartículas, Hidrofobicidad

Descripción: La aplicación de técnicas de recobro mejorado se ha convertido en una necesidad para la industria del petróleo debido a la constante demanda de hidrocarburos y a la baja tasa de hallazgos de nuevos yacimientos. La inyección de surfactantes es uno de los métodos de recobro mejorado (EOR) que mayor potencial ha exhibido a lo que se refiere a recuperar el petróleo remanente en el medio poroso; no obstante, también es uno de los que mayores problemáticas presenta al momento de su aplicación, como lo es la adsorción del surfactante en la superficie de la roca, la cual produce pérdidas importantes del químico y evita que realice su función de reducir la tensión interfacial de la interfase petróleo-agua. Es de este hecho, que se han implementado diferentes metodologías para reducir la adsorción del tensoactivo, entre las más prometedoras esta el uso de nanopartículas como inhibidores de adsorción, mas muy pocos estudios han tenido en cuenta la influencia de la hidrofobicidad estas nanopartículas sobre dicho fenómeno. Es así, que en este trabajo de investigación se estudia el efecto de usar dos nanopartículas de diferente hidrofobicidad, Aerosil 380 de tipo hidrofílica y Aerosil R812S (parcialmente hidrofóbica), sobre un mezcla binaria de surfactantes (SDBS (50%) -Petrostep S13D (50%)) para evaluar la influencia de la hidrofobicidad de las nanopartículas en la estabilidad del sistema nanopartícula-surfactante, la eficiencia de la formulación de tensoactivo y en el comportamiento de la adsorción a nivel estático y dinámico; mostrando que efectivamente la aplicación de nanopartículas no solo mejora el rendimiento de la técnica sino que también puede reducir considerablemente la cantidad de moléculas de tensoactivo atrapados en la roca.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. en Procesos y Productos Codirector: Samuel Fernando Muñoz Navarro. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Abstract

Title: Evaluation of the effect of the addition of nanoparticles of different hydrophobicity on the adsorption of a binary mixture of surfactants on a mineral substrate*

Author: Christian Alberto Paternina Ortiz¹

Key Words: Surfactant, Adsorption, EOR, Nanoparticles, Hydrophobicity

Description: The application of enhanced recovery techniques has become a necessity for the oil industry due to the constant demand to obtain hydrocarbons and the low rate of discovery of new reservoirs. Surfactant injection is one of the Enhanced Oil Recovery methods (EOR) that has exhibited the greatest potential in terms of recovering the remaining oil in the porous medium; however, it is also one of the most problematic at the time of application, such as the adsorption of the surfactant on the rock surface, which produces significant losses of the chemical and prevents it from performing its function of reducing the interfacial tension on the oil-water interface. From this fact, different methodologies have been implemented to reduce the adsorption of the surfactant, among the most promising is the use of nanoparticles as adsorption inhibitors, but very few studies have taken into account the influence of the hydrophobicity of these nanoparticles on this phenomenon. Thus, in this research work is studied the effect of using two nanoparticles of different hydrophobicity, Aerosil 380 of hydrophilic type and Aerosil R812S (partially hydrophobic), on a binary mixture of surfactants (SDBS (50%) -Petrostep S13D (50%)) to evaluate the influence of the nanoparticles hydrophobicity on the stability of the nanoparticle-surfactant system, the surfactant formulation efficiency and on the adsorption behavior at static and dynamic assessments; showing that effectively the application of nanoparticles not only improves the performance of the recovery technique but it can also reduce considerably the number of surfactant molecules entrapped into the rock.

* Degree Work

¹ Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. in Processes and Products Co-director: Samuel Fernando Muñoz Navarro. M.Sc. in Hydrocarbon Engineering

Introducción

El decaimiento en la tasa de producción de petróleo de los yacimientos explotados actualmente y la disminución de las reservas de hidrocarburos a nivel mundial, son las razones principales para la implementación de distintos métodos de recobro mejorado. Estas técnicas, se han intensificado en los últimos años y entre ellas, se resalta la inyección de surfactantes, por presentar *un gran potencial* de recuperación del aceite remanente en el medio poroso, gracias a las interacciones que se dan entre los tensioactivos inyectados y el medio poroso, donde se encuentra atrapado el petróleo, generando reducciones en la tensión interfacial, decaimiento de la viscosidad del crudo y modificaciones en la mojabilidad de la roca (Almahfood & Bai, 2018).

No obstante, la inyección de surfactantes presenta algunos inconvenientes, que reducen su eficiencia y en muchas ocasiones, pueden hacer inviable la expansión de la técnica a escala de campo, como lo son: *el posible daño a la formación por precipitación, los altos costos a la hora de su implementación y la pérdida del químico inyectado por retención sobre la roca.*

Entre *las formas de retención*, se encuentra *la adsorción de surfactantes sobre el medio poroso*, un fenómeno que genera pérdidas de dinero al impedir que el químico inyectado se posicione en la interfase agua- aceite y reduzca la tensión interfacial, por el contrario, éste queda atrapado sobre la superficie de la roca. Sin embargo, actualmente se ha encontrado que el uso de nanopartículas mejora las propiedades del surfactante y reduce la cantidad de químico retenido por diferentes fenómenos.

Entre las propiedades de las nanopartículas, se encuentra su hidrofobicidad, la cual, altera a su vez el comportamiento del surfactante y de los fluidos del yacimiento, por lo que estudiar el efecto de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la adsorción de surfactantes en el sustrato rocoso presenta una gran oportunidad, para reducir significativamente este fenómeno y mejorar el desempeño de la técnica de recobro.

De este hecho nace precisamente el foco de este trabajo de investigación en el cual se evalúa el efecto de añadir nanopartículas de diferente hidrofobicidad en una mezcla de surfactantes, con el propósito de evaluar la estabilidad del sistema nanopartícula-surfactante, la eficiencia de la formulación en la modificación de propiedades interfaciales y finalmente, su efecto en la adsorción de tensoactivo en el medio poroso.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la adsorción de una mezcla binaria de surfactantes sobre un sustrato mineral.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la máxima concentración de nanopartículas de diferente hidrofobicidad que garantice la solubilidad de la mezcla binaria de surfactantes y dispersión de las nanopartículas.
- Estudiar la influencia de dos nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la formulación de una mezcla binaria de surfactantes.
- Cuantificar el efecto de la adición de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre adsorción de una mezcla binaria de surfactantes.

2. Generalidades de la Inyección de Surfactantes y Nanopartículas

En la industria de los hidrocarburos, existe una constante necesidad de obtener mayores volúmenes de petróleo, lo cual conlleva a que se planteen nuevas técnicas para extraer la mayor cantidad de aceite presente en el yacimiento, el cual, mediante las tecnologías convencionales resultaría imposible de lograr. La aplicación de los métodos de recobro mejorado o EOR por sus siglas en inglés “*Enhanced Oil Recovery*”, ha sido una oportunidad para lograr un aumento sustancial en la producción de hidrocarburos en los yacimientos depletados.

La inyección de surfactantes es una técnica de recobro con gran potencial de recuperación (Green & Willhite, 1998), la cual, ha mostrado un efecto importante en el aumento del número capilar “ N_c ” (variable adimensional, que relaciona las fuerzas viscosas con las interfaciales). No obstante, debido a la gran cantidad de dificultades que experimenta su aplicación en campo, la eficiencia del proceso en muchos casos es muy baja. Entre las problemáticas más remarcables dentro de la aplicación de este método, se encuentra la adsorción de surfactante en la roca, lo cual conlleva a que el químico quede atrapado en la superficie del sustrato mineral y no se posicione en la interfase agua-aceite reduciendo la tensión interfacial, lo que mantiene las gotas de crudo atrapadas en los pequeños poros del yacimiento.

En los últimos años, se ha investigado el uso de nanopartículas para mejorar el desempeño de algunas técnicas de recobro mejorado, incluyendo la inyección de surfactantes, aprovechando sus propiedades superficiales, como lo son, la fácil funcionalización, la reducción de la tensión interfacial y las alteraciones de mojabilidad. Se han realizado varios estudios, sobre el efecto de

las nanopartículas en el proceso de inyección de surfactantes, entre los que se destacan: The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications (Almahfood & Bai, 2018), Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles (Zargartalebi et al., 2015), Characterisation of nanomaterial hydrophobicity using engineered surfaces (Desmet et al., 2017) y Nanofluid for enhanced oil recovery (Suleimanov et al., 2011). En los cuales se muestra la efectividad de aplicar nanopartículas en procesos de recobro mejorado de inyección de surfactantes, y su influencia en la mejora del proceso tanto a nivel de interacción de la interfase agua-petróleos como en la reducción de la adsorción en la superficie de la roca, que son los focos principales de este trabajo de investigación.

Sin embargo, han sido pocos los estudios que han centrado su interés en el efecto de la hidrofobicidad de las nanopartículas en la reducción del surfactante adsorbido.

2.1 Inyección de Surfactantes

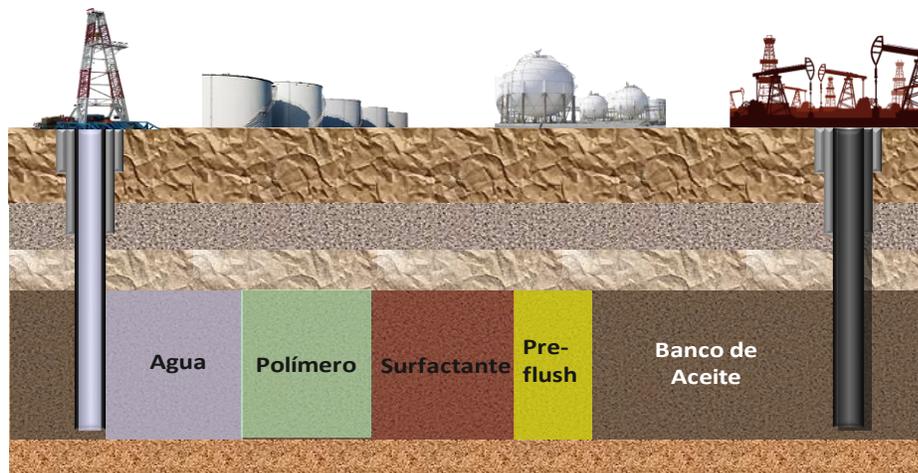
Entre los métodos de recobro, la inyección de surfactantes ha sido catalogada, como uno de los de mayor potencial. Ha sido implementada en China, Estados Unidos, Francia, Austria, Omán y Canadá (Dang et al., 2011), a lo largo de la historia, logrando factores de recobro de hasta el 60% del OOIP (Original Oil in Place) (Emegwalu, 2010). Lo anterior, gracias a la *capacidad de los tensioactivos de reducir la tensión interfacial en la interfase petróleo-agua a valores ultra bajos de hasta 10^{-3} dinas/cm, facilitando la movilización de un banco de aceite, que oscila entre un 10%-20% del petróleo remanente en la formación*, el cual se encontraba atrapado en el medio poroso. El cual, a su vez, puede ser empujado por una solución polimérica, la cual mejora la

relación de movilidad entre el agua y el aceite, favoreciendo el factor de recobro final alcanzado mediante la técnica de recobro terciario (Chávez, 2006).

Un proceso típico de inyección de surfactantes está conformado por diferentes etapas o baches de fluidos, los cuales se pueden distinguir en la **Figura 1**. De esta forma, el primer fluido inyectado a la formación consiste en un pre-flush de agua dulce, el cual tiene como objetivo el ajustar o reducir la salinidad de la formación, *para evitar que la alta salinidad presente en la mayoría de yacimientos petrolíferos, favorezca la precipitación o la adsorción del tensioactivo que se desea inyectar*; seguidamente, se desplaza una formulación de surfactantes, *destinada a transportar los tensioactivos capaces de posicionarse entre las fases petróleo-agua y reducir la tensión interfacial*, favoreciendo su desplazamiento hasta superficie.

Figura 1

Proceso de inyección de surfactantes



Nota. Tomado de: Schramm, L. L. (2000). Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. New York: Cambridge University Press.

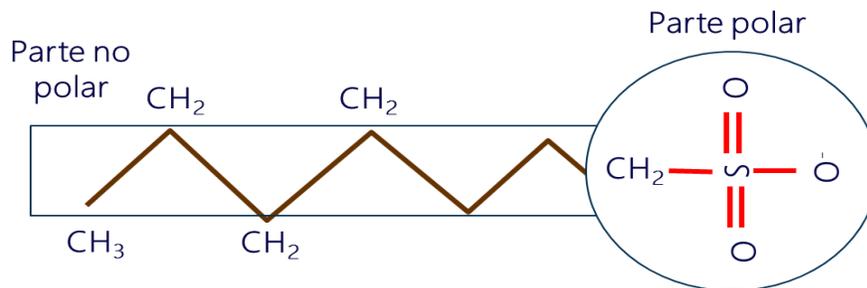
Después, se recomienda inyectar un bache, que contenga una solución polimérica de alta viscosidad (10-1000 cp), destinada a aumentar la viscosidad del agua y mejorar la eficiencia de barrido en la formación. Finalmente, se inyecta agua para desplazar los fluidos inyectados anteriormente.

2.1.1 Composición del Surfactante

Los surfactantes son moléculas anfifílicas, que poseen una parte hidrofóbica (apolar) conocida como “cola” y otra hidrofílica (polar) denominada “cabeza”, como se puede observar en la **Figura 2**. La cola, está constituida por grupos apolares (hidrocarbonados y/o fluorcarbonados) y la cabeza, está compuesta por iones y/o compuestos polares como los sulfatos, sulfonatos, carboxilato, fosfatos o amonio cuaternario (Rosen & Kunjappu, 2004).

Figura 2

Estructura molecular de un surfactante



Nota. Tomado de: Al-Khafaji, A. A. (1985). Effect of temperature on degradation, adsorption and phase partitioning of surfactants used in steam injection for oil recovery SUPRI TR-38. available from National Technical Information Service.

Los surfactantes gracias a su naturaleza de doble afinidad, tanto por la fase oleica, como por la fase acuosa, pueden utilizarse en los procesos de recobro mejorado, para favorecer la recuperación de petróleo reduciendo la energía libre del sistema en el yacimiento y la tensión interfacial de las fases agua y petróleo presentes; resultando en un mejoramiento de la eficiencia del barrido microscópico y de la eficiencia de desplazamiento a escala de poro (Romero-Zeron, 2012).

La reducción de la tensión interfacial lograda por los tensioactivos, se da gracias a la adsorción de los monómeros de los surfactantes, en la región interfacial (agua-petróleo) (Schramm, 2000) y es gracias a este hecho, que los surfactantes han sido ampliamente usados en diferentes clases de procesos en la industria petrolera como lo son: la formación de espumas y emulsiones, estabilización de finos, modificación o cambio de mojabilidad y por supuesto, en el recobro mejorado.

2.1.2 Clasificación de Surfactantes

Los surfactantes son compuestos altamente complejos, utilizados en una gran variedad de industrias como la farmacéutica, cosmética, alimentaria, agroquímica y petrolera, entre otras. Y a su vez, dentro de la industria de los hidrocarburos, los surfactantes poseen distintos usos, entre los cuales, podemos mencionar, tensoactivo, (des)emulsionante, (anti)espumante, inhibidor de corrosión, dispersante, humectante. Todo lo anterior, gracias a la gran diversidad de compuestos que conforman la estructura molecular de los agentes tensoactivos, que les otorgan un comportamiento anfifílico a sus moléculas, útiles en diversos campos. Es así, que han existido diferentes formas de clasificar los surfactantes, no obstante, la más usada es aquella, que hace

distinción sobre la naturaleza de la cabeza polar de los tensoactivos, como se observa a continuación. (Myers, 2006).

a) Surfactantes Aniónicos:

Los surfactantes aniónicos poseen su grupo hidrofílico cargado negativamente, formado principalmente por un sulfato, un sulfonato, un carboxilato o un fosfato. Estos tensoactivos se disocian, en un ion anfífilico y un catión, que consiste en un metal alcalino (Na^+ , K^+) o un amonio cuaternario, como es el caso del sulfonato de alquilbenceno ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) (J. Salager, 2002). Los surfactantes aniónicos son comúnmente utilizados en los procesos de recobro mejorado, ya que, gracias a su carga negativa en la parte polar es repelido por la superficie arcillosa y las areniscas, reduciendo su retención en el medio poroso.

b) Surfactantes Catiónicos:

Los surfactantes catiónicos poseen carga positiva en su cabeza polar, normalmente constituida por un amonio, un piridinio o un amonio cuaternario. Estos surfactantes se disocian, formando un catión y un ion de tipo halógeno (Cl^-). Uno de los surfactantes catiónicos más usados es el cloruro de amina cuaternaria ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$). En cuanto a sus aplicaciones en EOR, se usan principalmente en formaciones carbonatadas, con el fin de reducir su adsorción, ya que, la carga superficial de las calizas y dolomitas es positiva y repelen los tensoactivos de la misma carga.

c) Surfactantes no Iónicos:

Son aquellos tensoactivos con su parte polar soluble en agua, gracias a la inclusión de oxígenos o átomos similares como el polietilenglicol. Sin embargo, no poseen una carga eléctrica

y al disociarse en agua, no hay un cambio en la fuerza eléctrica de la misma, por ejemplo el alquilfenol polioxietilado ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x \text{OH}$).

d) Surfactantes Anfotéricos o Zwitteriónicos:

Los surfactantes anfóteros poseen ambas cargas al disociarse en el medio acuoso, dependiendo del pH. Es así, que se comportan como tensioactivos catiónicos en solución ácida y aniónicos en un medio básico. Entre las estructura químicas que forman parte de la cabeza polar de la molécula se encuentran los compuestos de óxido de amina, betaína y aminos carboxilados (Farn, 2006).

e) Surfactantes Gemini:

Los surfactantes Gemini, son una nueva familia de tensoactivos que poseen por lo menos dos colas hidrocarbonadas y dos grupos polares o iónicos, con una gran variedad de espaciadores de distinta naturaleza, entre los cuales se destacan grupos metileno cortos o largos, grupos rígidos (estilbeno), polares (poli éter) y no polares (alifáticos, aromáticos). El grupo iónico puede ser positivo (amonio) o negativo (fosfato, sulfato, carboxilato), mientras que los no iónicos polares pueden ser poli éter o azúcar (Menger & Littau, 1993).

La gran ventaja de los surfactantes Gemini sobre los tensoactivos convencionales es que, poseen una baja CMC (Concentración Micelar Crítica), una alta actividad superficial, mejor estabilidad, alta tolerancia a la dureza y pueden ser usados en yacimientos de baja permeabilidad (Chauhan, 2014).

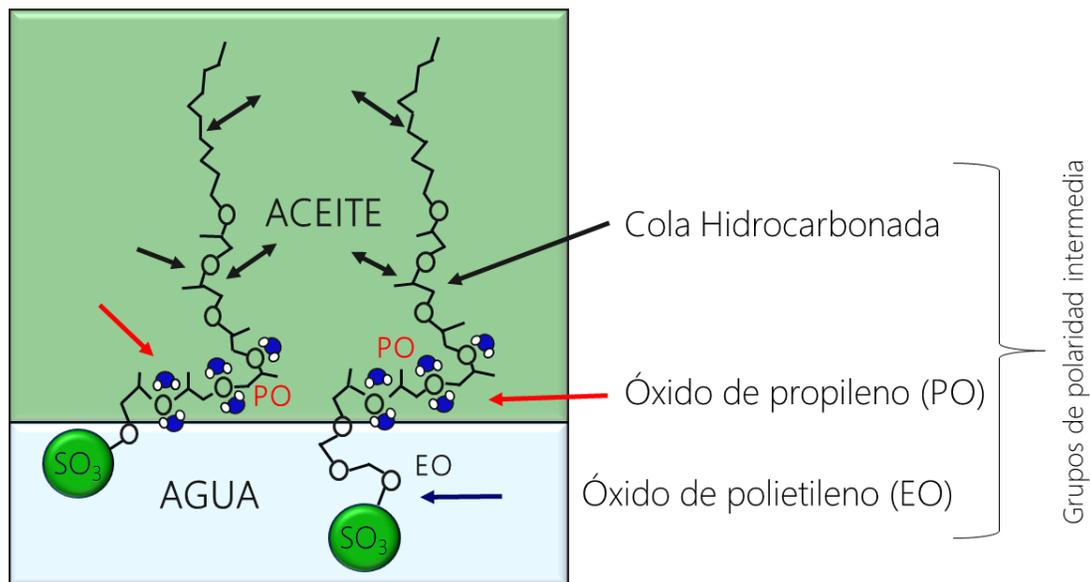
f) Surfactantes Extendidos:

Los surfactantes extendidos son moléculas con polaridad intermedia, los cuales tienen insertados grupos como los óxidos de propileno (PO) y/o óxidos de polietileno (EO) entre la cabeza hidrofílica y la cola hidrocarbonada, como se puede observar en la **Figura 3** y en la **Ecuación 1** se puede observar la fórmula molecular descriptiva para este tipo de tensioactivos.



Figura 3

Estructura Química de un Surfactante Extendido



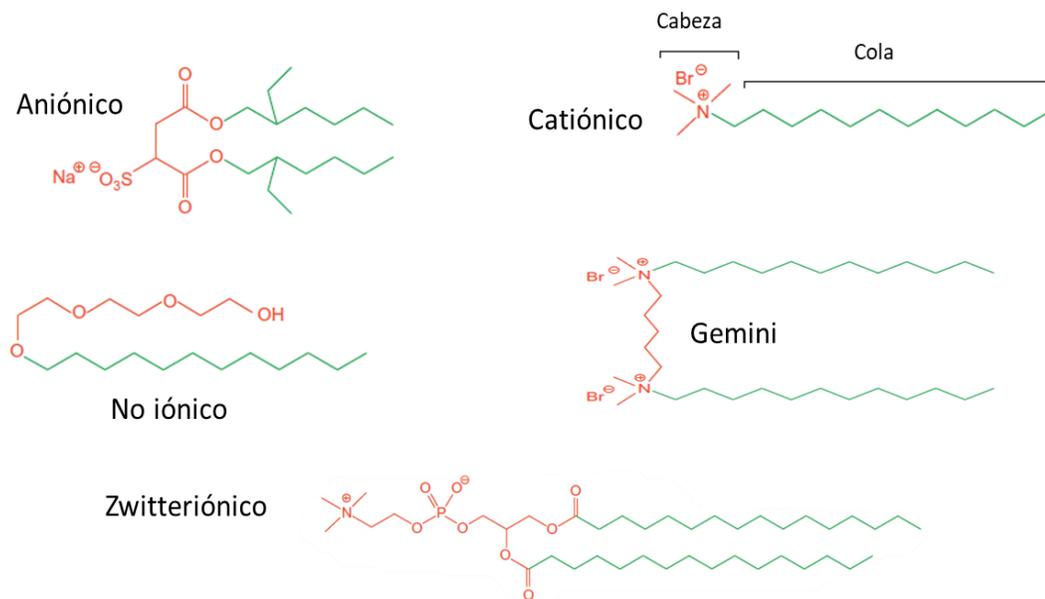
Nota. Tomado de: Phan, T. T., Attaphong, C., & Sabatini, D. A. (2011). Effect of Extended Surfactant Structure on Interfacial Tension and Microemulsion Formation with Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(8), 1223-1228. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1784-1>

Los tensoactivos de cadena extendida son muy tolerantes a las altas salinidades y durezas de los medios acuosos. Adicionalmente, son capaces de producir tensiones interfaciales ultra bajas y su estructura molecular particular, hace que su solubilidad mejore considerablemente, tanto en la fase acuosa como la oleica (Phan et al., 2011).

En la **Figura 4** es posible observar la estructura propia de los distintos tipos de surfactantes según su clasificación discutida anteriormente.

Figura 4

Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes



Nota. Tomado de: Eastoe, J., & Tabor, R. F. (2014). Chapter 6—Surfactants and Nanoscience. En D. Berti & G. Palazzo (Eds.), *Colloidal Foundations of Nanoscience* (pp. 135-157). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59541-6.00006-0>

2.1.3 Comportamiento del Surfactante en la Tensión Interfacial de la Interfase Petróleo-Agua

La inyección de surfactantes ha demostrado tener una serie de ventajas al momento de producir reducciones en la tensión interfacial (Green & Willhite, 1998) (Johannessen & Spildo, 2013) (Yongfu Wu et al., 2008), lo cual ha demostrado ser un mecanismo de gran trascendencia al momento de recuperar la mayor cantidad de petróleo disponible en el yacimiento. La razón de su habilidad de favorecer un aumento sustancial en la producción de petróleo se debe a la disminución de las fuerzas capilares, que dificultan la recuperación del crudo remanente. Es por ello, el gran interés de usar este tipo de químicos en procesos EOR.

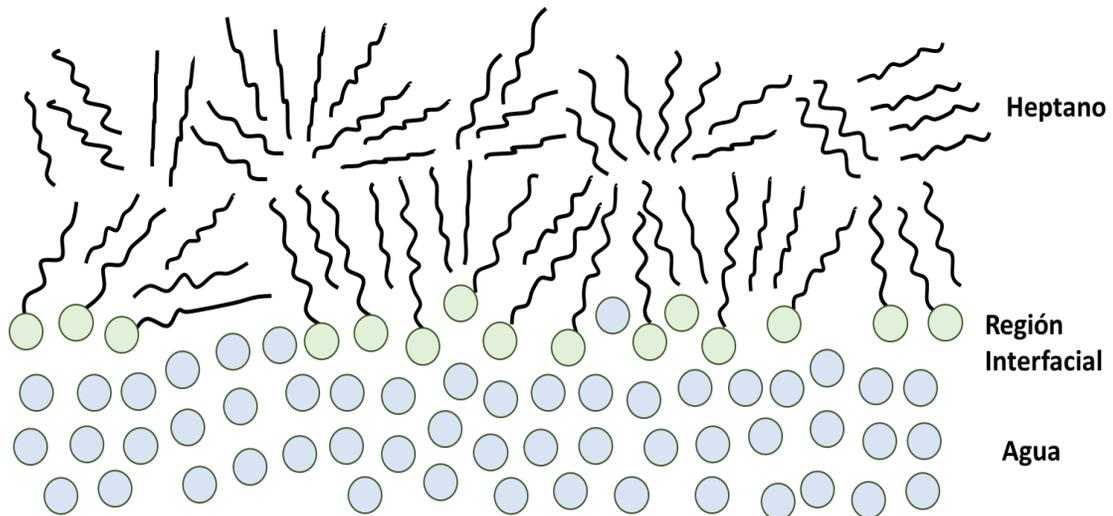
Las moléculas presentes en la interfase poseen un mayor potencial energético que las situadas en otras posiciones, lo cual conduce a que las fuerzas de atracción o cohesión sean mayores entre sí y se generen interacciones moleculares diferentes a las producidas fuera de la región interfacial, produciendo una curvatura en la misma, siendo precisamente gracias a este efecto, que se producen las tensiones interfaciales entre las diferentes fases en contacto. Según lo anterior, se puede definir la tensión interfacial como el aumento en la energía libre de Gibbs por unidad de área interfacial a condiciones de presión y temperatura constantes (Rosen & Kunjappu, 2004).

Según lo anterior, para reducir la tensión interfacial en el seno de las dos fases en contacto, es necesario que el surfactante se ubique en la región interfacial agua-petróleo. En donde, la afinidad que presenta el surfactante por ambas fases, genera un incremento en las fuerzas de cohesión en cada extremo del surfactante con su respectiva fase (la fase acuosa con la cabeza polar y la fase oleica con la cola apolar).

Los tensioactivos se posicionan en forma de monómeros o moléculas individuales de surfactantes en la interfase hasta saturarla. De igual forma, al seguir incrementado la concentración del químico en el medio acuoso, se forman agregados o micelas, que son estructuras más complejas, formadas por más de una molécula anfipática. (Rosen & Kunjappu, 2004). En la **Figura 5** se puede observar el arreglo de moléculas de surfactantes posicionados en la interfase acuosa-oleica.

Figura 5

Representación de surfactantes adsorbidos en la interfase acuosa-oleica



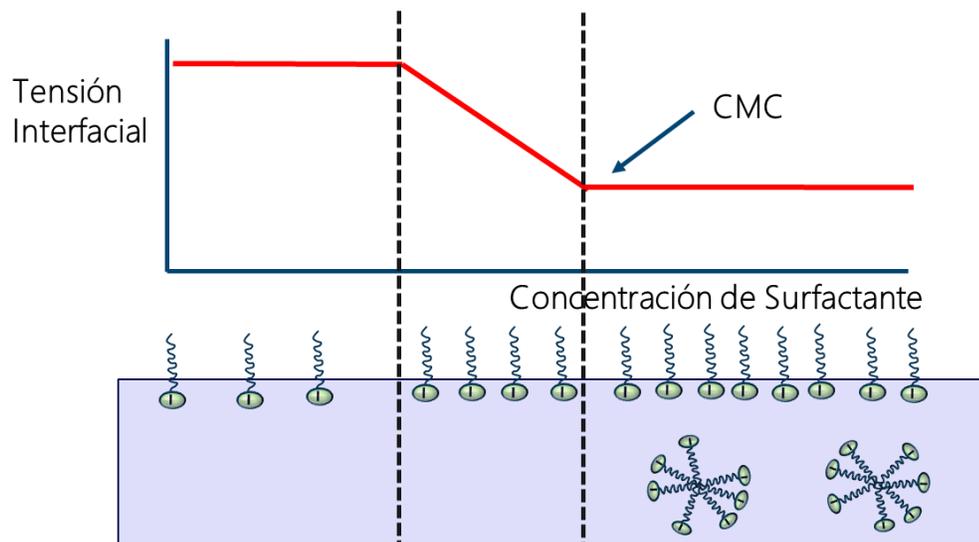
Nota. Tomado de: Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2004). Surfactants and interfacial phenomena (Vol. 82). Wiley Online Library.

A bajas concentraciones los surfactantes se disuelven en solución acuosa en forma de monómeros o moléculas simples, reduciendo la tensión interfacial hasta alcanzar la concentración

micelar crítica (CMC), que es la máxima concentración de monómeros en solución, por encima de este punto se forman agregados moleculares denominados micelas, que pueden consistir en un centro formado por los grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de aceite y rodeado por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso como se observa en la **Figura 6** (Katime et al., 2003). A bajas concentraciones de surfactante, la tensión superficial casi no se altera, sin embargo, cuando ocurre la formación de la película superficial, la tensión disminuye acentuadamente hasta el punto donde se inicia la formación de micelas. Existe una tercera región donde la tensión superficial permanece nuevamente constante indicando que el máximo de adsorción se alcanzó y es por medio del segundo punto de inflexión de la curva que se obtiene la CMC (Rodríguez-Ruiz et al., 2012).

Figura 6

Comportamiento de la tensión interfacial al añadir surfactante



Nota. Tomado de: Rodríguez-Ruiz, J., Meza-Fuentes, E., & Esperidião, M. C. A. (2012). Propiedades interfaciales del surfactante pdms-peganhídrido maléico-ácido fumárico (pdms-peg-am-af) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*, 41(1), 61-74.

Para poder determinar la eficiencia y el comportamiento de la una formulación de surfactantes, se han creado una serie de métodos para determinar su tendencia hidrofóbica e hidrofílica, como lo son: el HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico), PIT (Temperatura de Inversión de Fases), Factor R de Winsor y el HLD (Diferencia Hidrofílica – Lipofílica) (J. L. Salager, 1998) (J. L. Salager et al., 2015). Si bien el HLD da una comprensión más compleja y exacta del comportamiento de fases de los surfactantes en solución entre petróleo y agua; el factor R de Winsor brinda un entendimiento más práctico y eficiente para la caracterización de estas fases.

Para caracterizar el comportamiento anfífilico, Winsor estableció una relación cuantitativa de la interacción energética de los surfactantes con el agua y el aceite; según el tipo de sistema observado y la afinidad relativa del surfactante a dichas fases. Las energías que se encuentran en dichos sistemas son: electrostáticas, hidrofóbicas y dipolos permanentes como puentes de hidrógeno y fuerzas de London (J. L. Salager, 1998).

Es así que, para relacionar todas estas interacciones, Winsor propuso la relación R de las energías de interacción por unidad de área interfacial, entre los componentes del surfactante, la fase acuosa y la fase oleica. En la **Ecuación 2** es posible observar la relación R, según lo mencionado anteriormente (Rosen & Kunjappu, 2004).

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{U}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{hh}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde, los símbolos usados significan:

A: Interacciones entre los diferentes componentes.

C: Interfase de micro emulsiones formada por el surfactante.

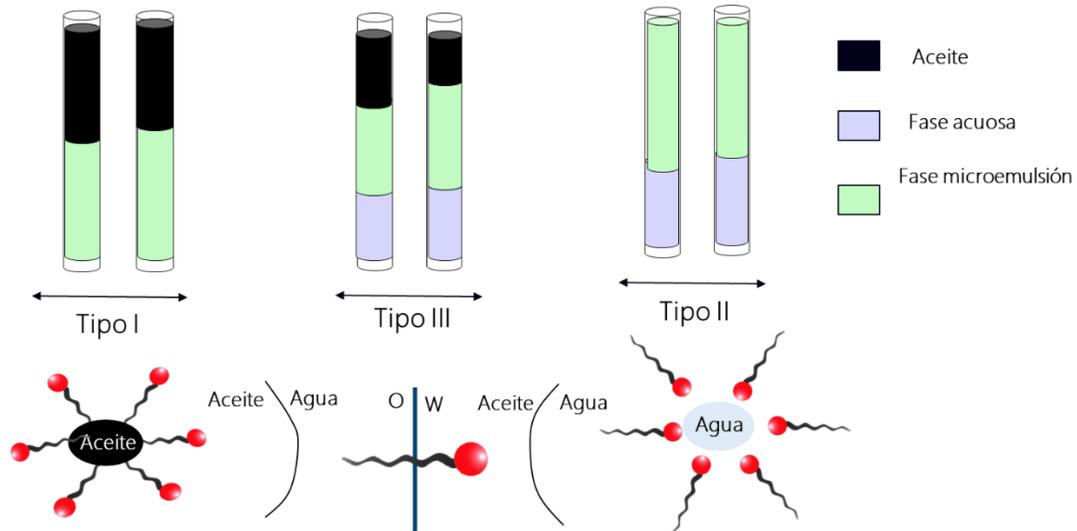
O: Fase de aceite.

W: Fase acuosa.

I: Parte hidrofóbica de los surfactantes.

H: Parte hidrofílica de los surfactantes.

Observando la ecuación se puede comprender que la relación R , relaciona las interacciones hidrofóbicas con las hidrofílicas, por lo que, dependiendo de su valor, el comportamiento del tensioactivo en las distintas fases será diferente. Cuando el valor de $R < 1$ las interacciones hidrofílicas son más fuertes y el surfactante tiende a una mayor preferencia a la fase acuosa, a este comportamiento se le denomina Winsor Tipo I. Cuando el valor de $R > 1$ las interacciones hidrofóbicas son mayores y el surfactante tiende a la fase oleica, este comportamiento se llama Winsor Tipo II. Finalmente, cuando las interacciones son iguales a ambas fases el valor de $R = 1$ y se le denomina Winsor Tipo III. En lo que concierne a la tensión interfacial, se ha demostrado que el comportamiento de fase Winsor tipo III, es el que produce una mayor solubilización del surfactante en ambas fases (petróleo y agua) formando una micro emulsión con una tensión interfacial mínima. En la **Figura 7** se puede observar un esquema del comportamiento de fases según la clasificación de Winsor y la forma de las micelas que se dan normalmente en cada una de los sistemas.

Figura 7*Comportamiento de Fases Winsor*

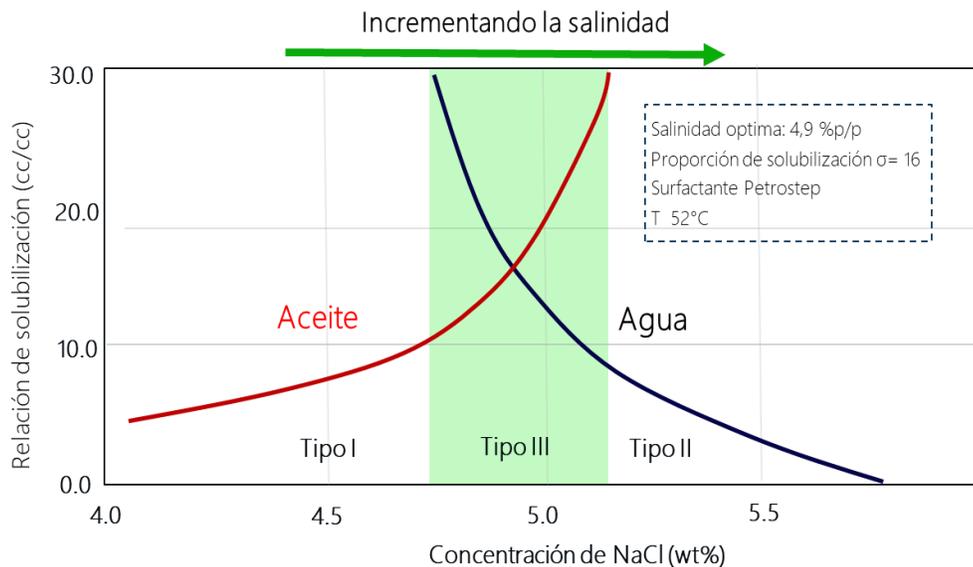
Nota. Adaptado de: Pope, G. A. (2007). Overview of chemical EOR. Casper EOR Workshop.

Otro aspecto de gran importancia en el comportamiento de las fases y sus interacciones con el surfactante inyectado es la salinidad del medio acuoso, puesto que, se ha demostrado que, dependiendo de la cantidad de sal, el comportamiento de fases varía. Lo anterior, debido a que la adición de electrolitos, como el cloruro de sodio (NaCl) a una solución acuosa que contiene cierta concentración de surfactantes iónicos, produce un incremento de la adsorción del tensoactivo en la interfase agua-petróleo de la solución, debido a la reducción de las fuerzas de repulsión entre las cabezas polares de la interfase que muchas veces evitan que una gran cantidad de moléculas se ubiquen en ella (Rosen & Kunjappu, 2004). No obstante, si esta aumenta, el decrecimiento en la fuerza de repulsión puede conducir a que el surfactante se agregue y no se adsorba en la interfase,

es por ello, que la determinación de la salinidad que produce el comportamiento de fase Winsor tipo III se le ha denominado, punto de salinidad óptima. En la **Figura 8** se muestra un esquema del cambio de solubilización del agua y el aceite en una solución de surfactante a medida que incrementa la concentración de NaCl, en donde, el punto en el que la solubilización de ambas fases es igual, el sistema se encuentra en Winsor tipo III, llegando a la mínima tensión interfacial y por lo tanto a la salinidad óptima.

Figura 8

Esquema de cambio de solubilización de las fases petróleo y agua al incrementar la concentración de NaCl para determinar la salinidad óptima



Nota. Adaptado de: Pope, G. A. (2007). Overview of chemical EOR. Casper EOR Workshop.

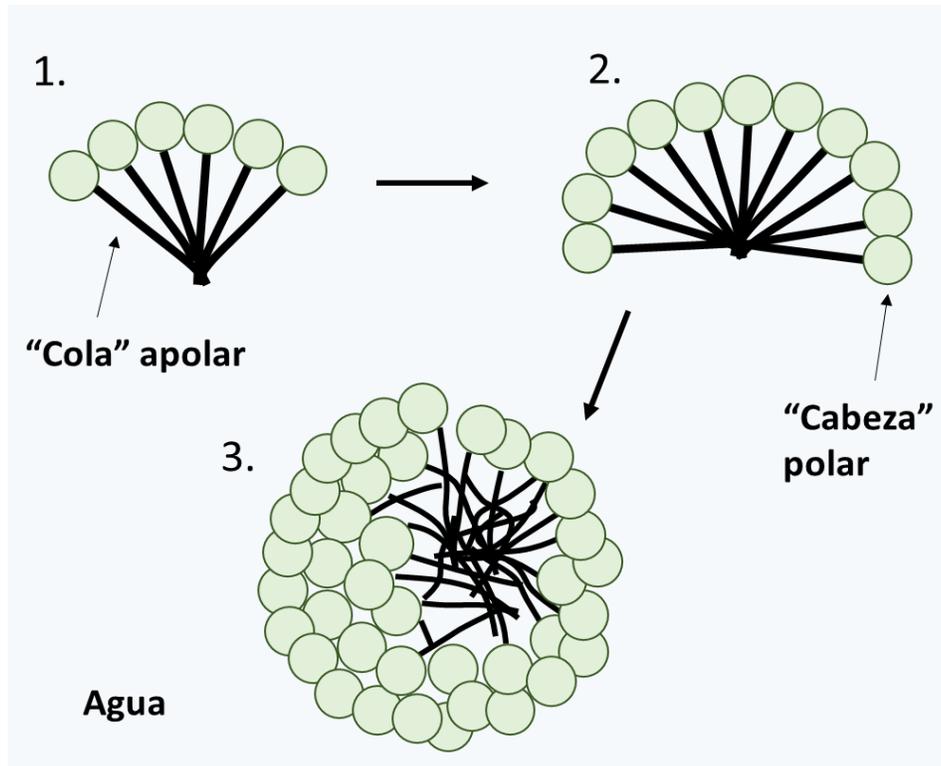
2.1.4 CMC (*Concentración Micelar Crítica*) y *Micelización de Surfactantes*

Como se mencionó anteriormente, la CMC es la concentración de surfactantes a la cual, se forman las primeras micelas, es decir es el momento en el cual las fuerzas hidrofóbicas son lo suficientemente fuertes para evitar la adsorción del surfactante en la interfase. La CMC altera considerablemente el comportamiento de muchas propiedades de la solución de surfactante por lo que es importante tenerla en cuenta al momento de la formulación.

La mayoría de las micelas de surfactantes usadas en la industria del petróleo son de estructuras esféricas (número de agregación <100) (Rosen & Kunjappu, 2004), como se puede observar en la **Figura 9**, pero dependiendo de las propiedades del medio como salinidad, pH, temperatura y la estructura química del surfactante, las micelas pueden presentar formas cilíndricas, tubulares, laminares, semiesféricas y vesiculares (las cuales son más o menos estructuras consistentes de bicapas orientadas o esferas concéntricas) (Winsor, 1968).

En el medio acuoso, las cabezas polares de las moléculas de surfactante se posicionan de forma preferente hacia la fase acuosa, mientras, que las colas hidrocarbonadas, se encuentran lejos orientándose hacia la región oleica. (Muller et al., 1972).

La cantidad y forma de las micelas, es importante al momento de hablar de soluciones tensoactivas en procesos de recobro mejorado, puesto que, tiene una incidencia directa en el comportamiento de los surfactantes en la interfase agua-aceite, ya que, si la energía de micelización es alta, la reducción en la CMC también lo será y los cambios en la tensión interfacial serán menos notables.

Figura 9*Formación de una micela esférica en medio acuoso*

Nota. Tomado de: Schramm, L. L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press.

De igual manera, la aparición de estructuras micelares más complejas, en forma cilíndrica o laminar, pueden conllevar a cambios en la viscosidad de la solución aumentando el rendimiento de los tensoactivos en el recobro de petróleo. Por otra parte, los cambios en las formas de agregación de los surfactantes pueden acelerar su adsorción en el medio poroso, lo cual resultaría en grandes pérdidas del químico, al preferir la interfase sólido- líquido en vez de la interfase agua-aceite.

2.2 Adsorción de surfactantes en el Medio Poroso

A pesar del gran potencial que muestra la inyección de surfactantes para la recuperación de petróleo, esta metodología presenta elevados costos, principalmente por el precio de los fluidos inyectados en comparación con otros métodos y adicionalmente, se pueden presentar diferentes problemas a la hora de su implementación en campo tanto de tipo técnico como financieros.

Entre los muchos inconvenientes de este método de recobro, se pueden mencionar, las pérdidas de tensioactivos gracias a su adsorción sobre las rocas del yacimiento, lo cual, tiene una gran incidencia al momento de determinar si el proceso es viable o no; dado que si la mayor parte del químico inyectado queda atrapado en la formación, no estará disponible para ubicarse en la interfase petróleo-agua y reducir así, la tensión interfacial del sistema (Ahmadall et al., 1993) (Thomas, 2008).

La adsorción de surfactantes sobre un sustrato sólido, se puede definir como, la distribución selectiva del adsorbato alrededor de la superficie del medio rocoso, dado que, es energéticamente más favorable para las moléculas, que ubicarse en la interfase petróleo-agua (Somasundaran & Huang, 2000). Las interacciones de las moléculas de surfactante con el sustrato mineral pueden ser de tipo electrostático o por interacciones hidrofóbicas como se observa en la **Figura 10**.

2.2.1 *Mecanismos de Adsorción de Surfactantes sobre Sustratos*

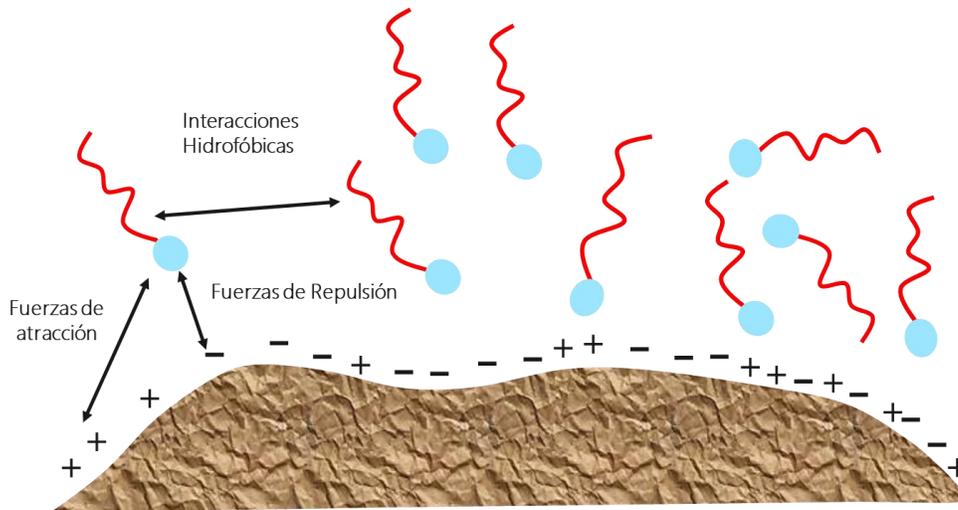
Para que el surfactante quede adsorbido en la interfase sólido-líquido, existen una serie de mecanismos que causan la adhesión del surfactante sobre la roca del yacimiento, como lo son: 7

a) Intercambio iónico:

El cual, involucra el desplazamiento o intercambio de cationes adsorbidos en el sustrato por iones de carga similares. Por ejemplo, un surfactante catiónico puede desplazar un catión de sodio adsorbido sobre una arcilla y ocupar así, su lugar en la superficie del sustrato mineral. (Figura 11.a) (WAKAMATSU & FUERSTENAU, 1968) (Rupprecht & Liebl, 1972) (Law Jr & Kunze, 1966).

Figura 10

Adsorción de surfactantes sobre un sustrato



Nota. Tomado de: Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2015). Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions. *Fuel*, 159, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.035>

b) Emparejamiento Iónico:

La adsorción de surfactantes iónicos en la superficie sólida cargada de forma contraria a la carga de la cabeza polar del tensoactivo (**Figura 11.b**) (Rupprecht & Liebl, 1972) (Law Jr & Kunze, 1966).

c) Interacciones Acido-Base:

Adsorción por medio de puentes de hidrógeno (**Figura 11.c**) entre el sustrato y el adsorbato (surfactante) (Law Jr & Kunze, 1966) (Snyder, 1968) (Rupprecht & Liebl, 1972) o por reacción de Lewis ácido-base, como se observa en la **Figura 11.d**.

d) Adsorción por fuerzas de dispersión:

Las fuerzas de dispersión de London-Van der Waals, actúan entre las moléculas del adsorbente (mineral o sustrato sólido) y el adsorbato (tensoactivo) (**Figura 11.e**). La adsorción por este tipo de mecanismos generalmente incrementa con el peso molecular del adsorbato y puede estar acompañado por otro tipo de interacciones que favorecen la adsorción, es así, que este mecanismo favorece la habilidad de las moléculas de surfactante de desplazar de la interfase a otros iones inorgánicos cargados, mediante un intercambio iónico. (Kölbel & Kühn, 1959) (Law Jr & Kunze, 1966).

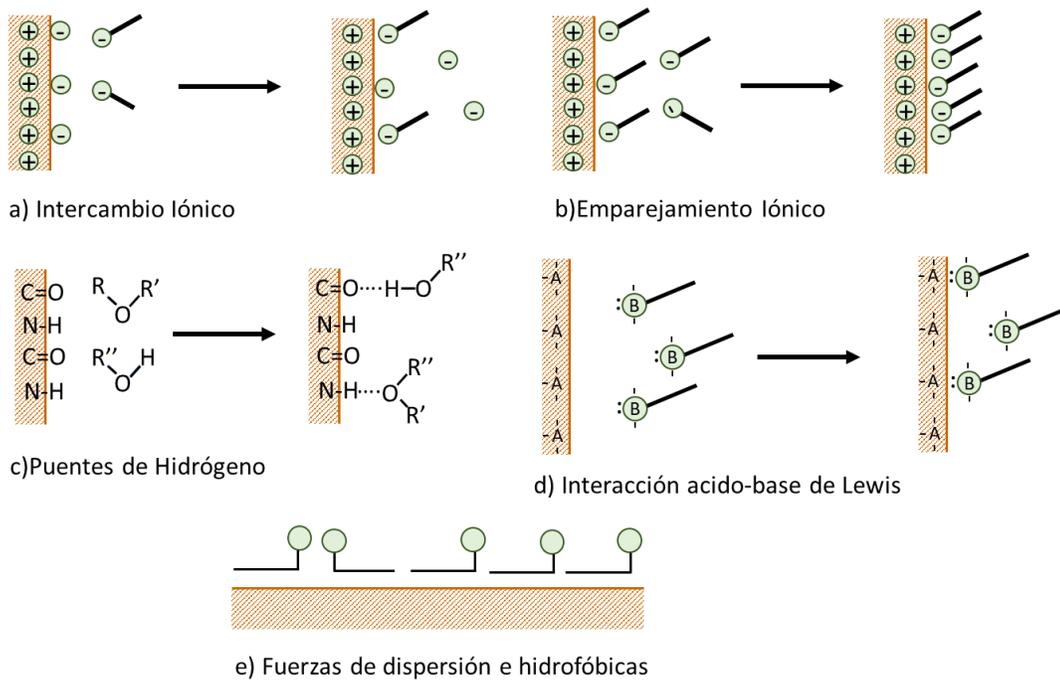
e) Enlaces Hidrofóbicos:

La combinación de la atracción dada entre los grupos hidrofóbicos de las moléculas del surfactante y su tendencia a escapar del medio acuoso en el que se encuentran, permiten a los

tensoactivos ubicarse en la superficie sólida gracias a la agregación de sus cadenas hidrocarbonadas (Rosen & Kunjappu, 2004).

Figura 11

Mecanismos de adsorción de surfactantes en sustratos sólidos



Nota. Tomado de: Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2004). Surfactants and interfacial phenomena (Vol. 82). Wiley Online Library.

2.2.2 Parámetros que Afectan la Adsorción de Surfactante

La adsorción de surfactantes en las rocas de los yacimientos de petróleo, es un fenómeno, que se encuentra influenciado por una amplia cantidad de parámetros, no obstante, hay algunos

que producen una mayor sinergia del químico con la superficie de la roca, entre los cuales se encuentran:

a) Temperatura

El incremento de la temperatura, conlleva a una leve disminución en la cantidad de surfactante adsorbido, a causa de un aumento sustancial en la energía cinética de traslación y de la entropía del sistema, lo cual, reduce las fuerzas de atracción entre el surfactante y la roca del yacimiento, evitando la formación de una capa organizada de monómeros de tensoactivos en la interfase sólido-líquido (Dang et al., 2011). Por otra parte, en procesos de adsorción de tipo físico, como el entrampamiento del surfactante, no está relacionado con ninguna reacción química, mientras que, por el contrario, los procesos de adsorción química, si dependen de las sustancias directamente involucradas.

b) Potencial de hidrógeno, pH

El pH del medio acuoso influye esencialmente en la adsorción, porque las superficies de las rocas se encuentran cargadas positiva o negativamente, dependiendo del grado de disociación de los grupos funcionales en su superficie, por lo que un cambio de pH, altera la carga superficial de los minerales (Lv et al., 2011). Es así, que la cantidad de surfactante adsorbido en un sólido puede ser alterado cambiando el pH del medio. Por consiguiente, de forma general, en el caso de los surfactantes aniónicos (con carga negativa) la adsorción decrece a bajos pH y para los tensoactivos catiónicos (carga positiva) incrementa con el pH (Solairaj et al., 2012).

c) Salinidad

La presencia de sales en el yacimiento afecta la solubilidad y la formación de agregados más complejos conformados por las moléculas del surfactante (Rico-Rico et al., 2009) a causa de las interacciones electrostáticas de “salting-in” y “salting-out”, donde las sales, actúan como facilitadores de la formación de agregados (Fernández-Castro et al., 2011) (Bickel et al., 2014) (Liu et al., 2016). Adicionalmente, al producirse una compresión de la denominada doble capa eléctrica (Azam et al., 2013) (Tay et al., 2015), se modifica la densidad de adsorción de surfactantes iónicos en la interfase y se altera la estructura y morfología de las capas de agregados micelares (Chang et al., 2018). Por otra parte, la presencia de electrolitos decrece la CMC (Concentración Micelar Crítica) gracias a la disminución de las fuerzas de repulsión entre las moléculas de tensoactivo. (Ahmadi & Shadizadeh, 2015) (Wennerstrom et al., 1991).

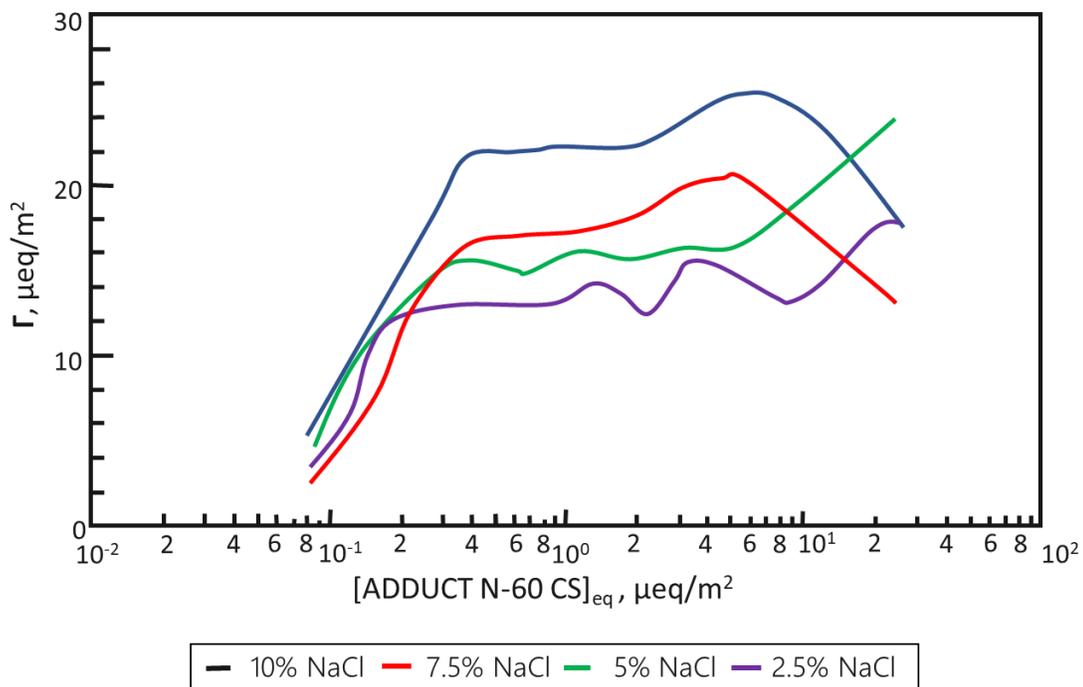
En la **Figura 12**, podemos observar que en el caso de estudio desarrollado por Figdore (1982), se puede verificar la influencia de la concentración de NaCl, sobre una solución que contiene surfactantes aniónicos en la adsorción del tensoactivo sobre un sustrato de arenisca (Figdore, 1982). Se observan diferentes isothermas de adsorción, en donde, es posible determinar que a medida que la concentración de sal en el medio incrementa, la adsorción del tensoactivo también lo hace de forma proporcional. Esto se atribuye, precisamente a la reducción de las fuerzas de repulsión entre las cabezas negativas de los surfactantes y la superficie del sustrato sólido cargado también de forma negativa, por causa de los electrolitos (Na⁺), permitiendo que las moléculas de surfactante se adhieran con mayor facilidad sobre la superficie de los granos de arena.

a) Mineralogía

Es de gran importancia, identificar los minerales que conforman el sustrato sólido o medio poroso, que será contactado por los surfactantes inyectados, puesto que, dependiendo de que componentes formen la superficie de la roca, se dan ciertos mecanismos de adsorción y darán una pauta para seleccionar así, el tipo de surfactantes que se debe implementar en procesos de recobro mejorado para reducir su adsorción sobre los minerales presentes en la formación.

Figura 12

Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de un surfactante aniónico



Nota. Tomado de: Figdore, P. E. (1982). Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl_2 salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 500-517. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90347-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90347-2)

Normalmente, se seleccionan surfactantes con carga similar a la del sustrato de interés para reducir la magnitud de la adsorción (Nevskaia et al., 1998).

Ejemplos de mineralogías comunes en los yacimientos de petróleo y gas son las areniscas cuarzosas y los minerales arcillosos, como la caolinita, la illita, esméctita, etc. A continuación, se da una breve caracterización de este tipo de mineralogía:

- **Caolín:**

Es un mineral arcilloso con fórmula química $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ o $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$, el cual está formado por caolinita principalmente, la cual es una arcilla, con estructura laminar, conformada por una lámina tetraédrica de sílice y otra octaédrica de alúmina (Schramm, 2000). A pH neutro, la caolinita se carga negativamente en las caras de su superficie y positivamente en los bordes de las mismas. El punto isoeléctrico de la caolinita se da a pH bajo, pero es a valores de pH cercanos o superiores a 4.6, la densidad de carga negativa incrementa significativamente en su superficie (Schroth & Sposito, 1997). Adicionalmente, el nivel de adsorción de surfactantes sobre la caolinita es mayor en comparación con otros sólidos porosos puesto que posee una gran área superficial. (Amirianshoja et al., 2013).

- **Arenisca:**

Es un tipo de roca, en la cual prima la sílice. Este compuesto adquiere una carga superficial dependiendo de la concentración relativa de H^+ y OH^- en solución; por lo que, la carga de esta superficie depende principalmente del pH, como se observa en las **Ecuación 3** y **4**. Por otra parte,

el punto isoeléctrico del sílice se da aproximadamente a un pH de 2, mostrando que la densidad de carga negativa permanece baja, hasta que el pH alcance valores superiores a 6 (Atkin et al., 2003).



2.3 Surfactantes con Nanopartículas

A causa de las inconvenientes que experimenta la inyección de surfactantes en los que se resalta la poca reducción en la tensión interfacial, altos costos de la técnica y elevadas cantidades de surfactante adsorbido en la roca, se han propuesto nuevas tecnologías para optimizar los procesos de inyección de surfactantes, en donde, la aplicación de nanopartículas se visualiza como una propuesta de mejoramiento al proceso de inyección de surfactantes.

A grandes rasgos la aplicación de nanopartículas en procesos EOR puede ser dividida en tres grandes tipos: nanofluidos, nanoemulsiones y nanocatalizadores. Las dos primeras tienen una gran aplicabilidad en las técnicas de recobro de surfactantes, puesto que buscan influenciar las fuerzas capilares para obtener un incremento en el factor de recobro. Sin embargo, los objetivos de este trabajo no buscan estudiar la formación de emulsiones petróleo-agua. Asimismo, son los nanofluidos el objeto de estudio de esta investigación. Por otra parte, el uso de nanocatalizadores ha mostrado tener gran aplicabilidad en procesos de recobro térmico, ya que, las nanopartículas permiten la disminución acelerada de la viscosidad del crudo. (Almahfood & Bai, 2018).

2.3.1 Estabilidad de las Nanopartículas en Solución

En la utilización de nanofluidos, el primer requisito que se debe garantizar es, la estabilidad de las nanopartículas en solución acuosa, ya que, las nanopartículas pueden tender a formar agregados y reducir sus propiedades superficiales; las cuales son claves para el mejoramiento del comportamiento de los surfactantes en los procesos EOR, siendo por ello imprescindible, el establecimiento de las condiciones a las cuales se garantiza el tamaño y fuerzas de repulsión de la nanopartículas de forma adecuada. (Kazemzadeh et al., 2018).

Los instrumentos usados para la determinación de la estabilidad de este tipo de compuestos son los mismos implementados en el estudio de sistemas coloidales tradicionales; en donde, la primera metodología usada es la observación a ojo desnudo para poder establecer el momento de precipitación o cremación de la solución; no obstante debido a que esta metodología requiere principalmente de la experticia del investigador, no hay una estandarización efectiva de la misma; además de que el ojo humano no cuenta con una capacidad de percepción tan elevada para poder analizar todos los fenómenos que ocurren.

Es así que diferentes metodologías han sido aplicadas como han sido la microscopia, espectroscopia, turbidez, potencial Z y análisis del tamaño de partícula (Stockham & Fochtman, 1977). Sin embargo, la determinación de la estabilidad de nanopartículas ha demostrado una serie de retos al momento de su cuantificación. Siendo así, que el método más implementado para este tipo de ensayos es el estudio del potencial Z en la superficie de las partículas coloidales, no obstante, este tipo de metodología no ha resultado efectivo en formulaciones complicadas a nivel

industrial ya que, no permite determinar el efecto de la carga positiva o negativa de múltiples componentes disueltos en el medio acuoso.

Adicionalmente la mayoría de los sistemas coloidales son opacos y limitan el rango de aplicación de dichas técnicas, por lo que es necesario recurrir a la dilución de las muestras lo que reduce la exactitud del estudio. De ahí, la ventaja en el uso del equipo Turbiscan, el cual, permite el estudio de soluciones concentradas, ya que es una metodología de dispersión de la luz que examina las inestabilidades del sistema (cremación, sedimentación, coalescencia, floculación) de manera sectorizada y a través del tiempo, en la muestra que se seleccione (Mengual et al., 1999).

Es por ello por lo que para esta investigación se decidió utilizar esta metodología para analizar la estabilidad de las soluciones, que en capítulos posteriores se explicará a mayor detalle.

Con base en la teoría DLVO, las fuerzas de atracción entre partículas están dadas por interacciones de Van der Waals y las fuerzas repulsivas son de tipo electrostático, las primeras son independientes del solvente mientras las electrostáticas dependen de la concentración, la valencia y la naturaleza de los electrolitos. Según lo anterior, la valencia del electrolito tiene un efecto considerable sobre la estabilidad de la solución coloidal, por ejemplo, si se tienen tensioactivos aniónicos (electrolitos), que pueden ser adsorbidos sobre nanopartículas con cargas superficiales positivas, se va a reducir el potencial positivo de la superficie, hasta alcanzar el punto de cero cargas, generando un sistema coloidal inestable. Sin embargo, al aumentar la cantidad de surfactante adsorbido en la interfase sólido-líquido, se produce un potencial negativo, que

compensa la compresión de la doble capa eléctrica debido al aumento en la concentración de surfactante, y de esta forma la dispersión coloidal será estable.

Garantizando un sistema estable se puede efectuar el mejoramiento en los mecanismos de recobro de la inyección de surfactantes, en los cuales se resaltan: incrementar la reducción de la tensión interfacial de las fases petróleo-agua, cambiar la mojabilidad del medio a preferencialmente mojado por agua y reducir la adsorción del surfactante en la roca, después de seleccionar la nanopartícula adecuada para aplicar al yacimiento.

2.3.2 *Influencia de la Hidrofobicidad de la Nanopartícula*

El tipo de nanopartícula y sus propiedades tienen un gran efecto en el rendimiento de los mecanismos de recobro, siendo la hidrofobicidad una de las propiedades fisicoquímicas que mayor incidencia posee, en los sistemas con presencia de materia orgánica, pero que no es ampliamente estudiada actualmente (Desmet et al., 2017).

Teniendo en cuenta que las interacciones hidrofóbicas están dadas por el conjunto de contribuciones de fuerzas entre las moléculas de los solutos (surfactante y nanopartícula) y el agua, en donde, los solutos experimentan fuerzas de repulsión con las moléculas de agua y de atracción entre sí, debido a interacciones de tipo Van Der Waals; entre otras series de interacciones que influyen en el comportamiento hidrofóbico de las moléculas (Ben-Naim, 2012). Según lo mencionado anteriormente, es de gran interés estudiar el efecto de la hidrofobicidad de las nanopartículas sobre el comportamiento del sistema coloidal y adicionalmente, en los yacimientos se encuentran interactuando soluciones acuosas (agua) y oleosas (petróleo) (el cual posee

compuestos no afines al agua), por lo que precisamente la hidrofobicidad de la nanopartícula afectará su relación con estos fluidos y por lo tanto su comportamiento. Además, la presencia del surfactante, que es una molécula anfifílica, es decir que posee tanto un componente preferencial al agua y otro no afín, generaría que la nanopartícula interactúe con dichas moléculas también, por lo que dependiendo de la hidrofobicidad de la nanopartícula se presentarían diferentes tipos de interacciones y por consiguiente, en un sistema binario que contenga agua-aceite, al adicionar surfactantes la hidrofobicidad de la nanopartícula afectaría la sinergia completa del sistema.

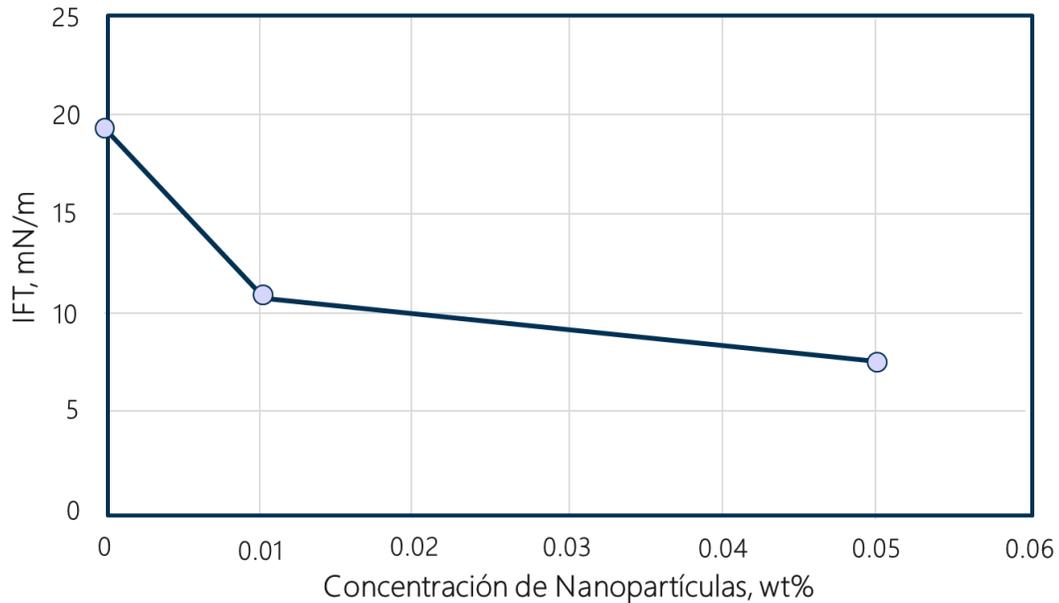
2.3.3 Efecto de las Nanopartículas en la Tensión Interfacial

En estudios como el de Hendraningrat en el 2013, se *demuestra que el incremento de la concentración de nanopartículas en un sistema con una concentración de surfactante menor a la concentración micelar crítica (CMC), produjo una reducción en la IFT de 19 [mN/m] a 8 [mN/m]* (Hendraningrat et al., 2013), esto se puede observar en la **Figura 13**.

En lo concerniente al efecto de la adición de nanopartículas en la reducción de la tensión interfacial, hay dos teorías según Ma et al, en 2008. La primera se basa en que, *al agregar nanopartículas a una solución con surfactante, se generaran fuerzas repulsivas, que desplazarían al tensioactivo hacia la interfase agua-aceite, reduciendo así la tensión interfacial*. Por otra parte, la segunda teoría asegura *que las moléculas de surfactantes son atraídas por las partículas de tamaño nanométrico y juntas viajan en la zona interfacial entre agua y el aceite, convirtiendo a las nanopartículas en transportadoras del agente tensioactivo* (Ravera et al., 2006) (Ahualli et al., 2011).

Figura 13

Comportamiento de la tensión interfacial de nanopartículas surfactante



Nota. Tomado de: Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128-138. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.003>

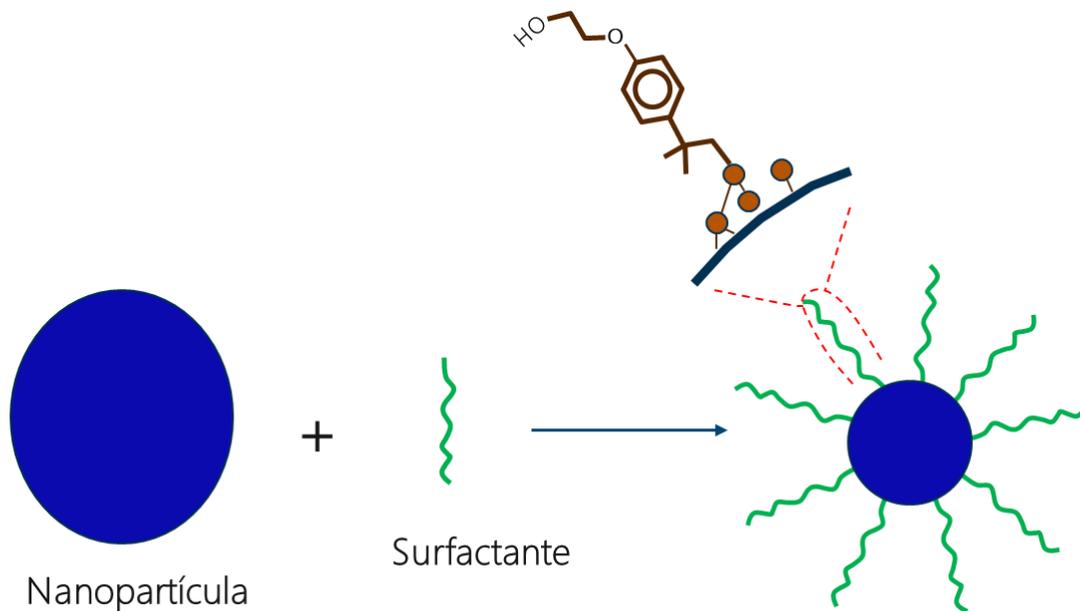
De estas teorías la segunda es la más aceptada, en donde las nanopartículas son un transportador de las moléculas de surfactante que facilitarían su ubicación en la interfase agua-petróleo como se ve en la **Figura 14**. Es así como el surfactante se adsorbe en la superficie de la nanopartícula dependiendo de la naturaleza de esta, puesto que si su comportamiento es hidrofóbico sería desde la cola del surfactante la que se adhiriera y si es hidrofílica su cabeza polar.

En el caso de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, presentan según la literatura un efecto menos pronunciado sobre la reducción de la tensión interfacial, ya que, son de carácter

anfótero y se pueden posicionar con mayor facilidad entre la fase acuosa y la oleica, desplazando las moléculas de los tensioactivos adsorbidos en la interfase (Zargartalebi et al., 2014).

Figura 14

Interacción Nanopartícula y surfactante en el medio acuoso



Nota. Tomado de: Zhao, M., Lv, W., Li, Y., Dai, C., Wang, X., Zhou, H., ... Wu, Y. (2018). Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.034>

2.3.4 Influencia de las Nanopartículas sobre la Adsorción de Surfactantes

Existen diferentes estudios que afirman que la adición de nanopartículas a una solución con surfactantes, puede ser beneficioso para el incremento del factor de recobro (Suleimanov et al., 2011) (Roustaei et al., 2012), (Hendraningrat & Torsaeter, 2014), sin embargo, no se ha

determinado con certeza los mecanismos predominantes que favorecen el incremento en la recuperación de petróleo. La reducción de la adsorción de surfactantes en la superficie de la roca podría ser un mecanismo de gran incidencia para mejorar los procesos de recuperación. sin embargo, la cantidad de estudios de este tipo han sido limitados. No obstante, en los estudios existentes sobre esta temática, se ha demostrado que las nanopartículas producen una reducción en la cantidad de surfactante adsorbido en la roca (Zargartalebi et al., 2014) (Zargartalebi et al., 2015) (Yining Wu et al., 2017) (Saxena et al., 2019) (Yekeen et al., 2017) (Yekeen et al., 2019) como se puede observar en la **Figura 15**, en donde se ve que a medida que la concentración de nanopartícula de óxido de sílice aumenta la cantidad de surfactante SDS (Sodium dodecyl sulfate) adsorbido disminuye.

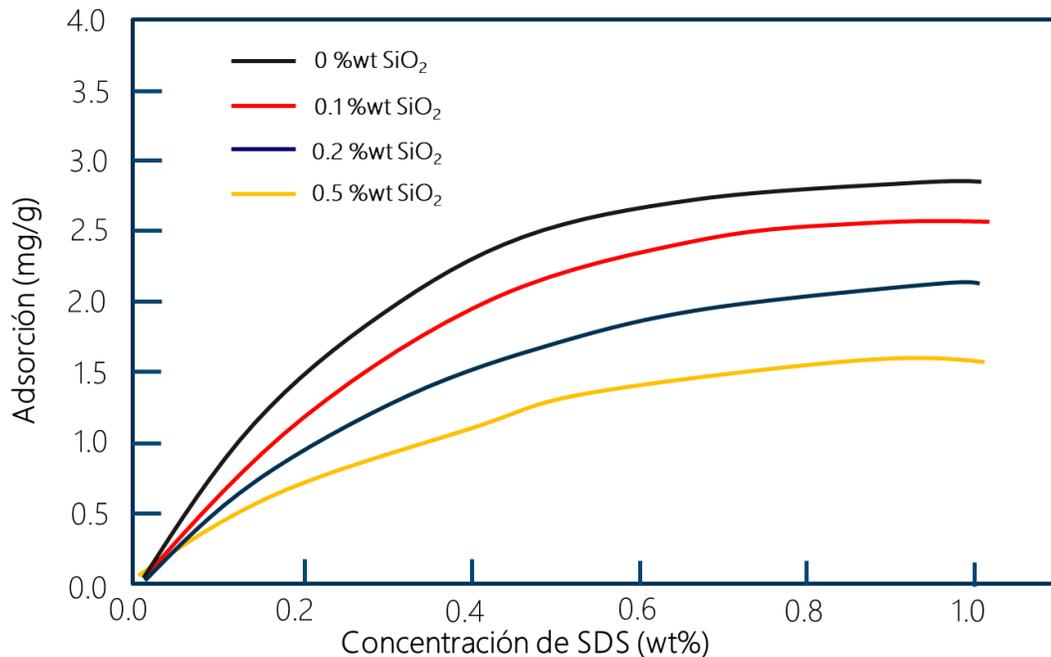
De este hecho nace el interés por estudiar este fenómeno que tiene una gran influencia en el recobro final de petróleo, *dependiendo de la hidrofobicidad de las nanopartículas, puesto que, dependiendo de esta, la interacción de las nanopartículas y surfactantes se ven afectadas.*

En el estudio de Zargartalebi de 2014, se implementaron dos tipos de nanopartículas de sílice de diferente hidrofobicidad con un surfactante aniónico SDS (sodium Dodecyl Sulfate) sobre un sustrato para determinar el efecto en la adsorción del tensoactivo. Los resultados del experimento mostraron que efectivamente en ambos casos hubo una reducción en la magnitud de la adsorción de forma general a valores inferiores de la CMC del surfactante utilizado. Se observó que la nanopartícula hidrofóbica mostró una mayor reducción en la cantidad de surfactante adsorbido por causa del comportamiento anfotérico de este tipo de nanopartículas, lo que permitía

que las nanopartículas se ubicaran más fácilmente en el sustrato que las hidrofílicas, evitando que el surfactante quede atrapado en la superficie de la roca (Zargartalebi et al., 2014).

Figura 15

Efecto de la adición de nanopartículas de óxido de sílice en la adsorción de surfactante SDS



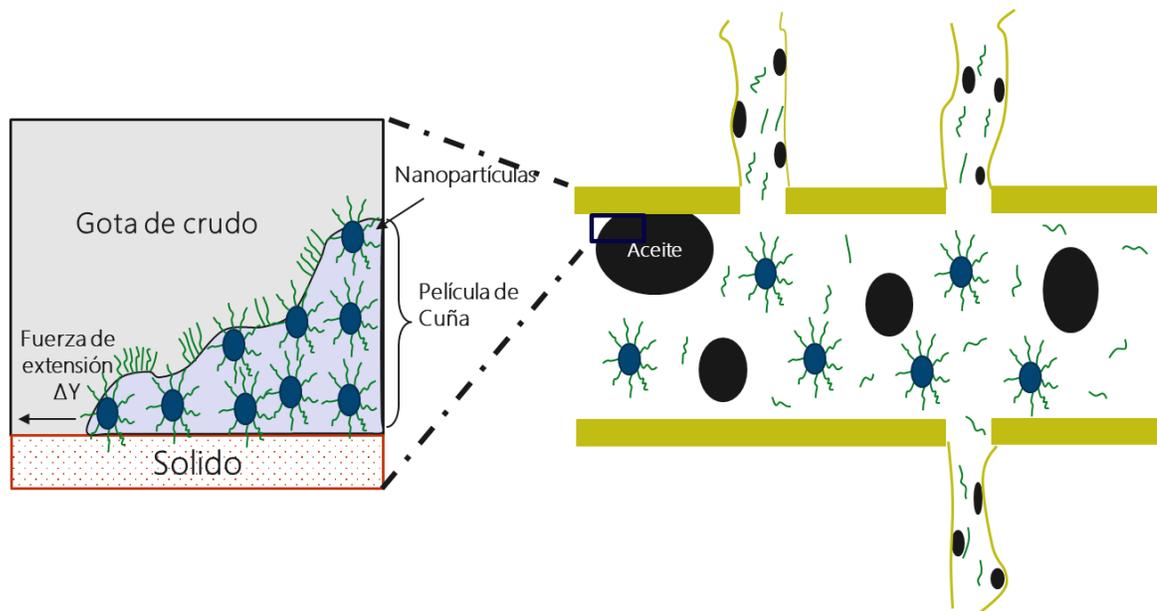
Nota. Tomado de : Wu, Y., Chen, W., Dai, C., Huang, Y., Li, H., Zhao, M., ... & Jiao, B. (2017). Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 153, 283-287.

Aun así, los mecanismos causantes de la reducción en la adsorción de surfactantes al usar nanopartículas tampoco han sido esclarecidos por completo, aunque se han planteado una serie de teorías. *Por ejemplo, que las nanopartículas cargadas negativamente y las moléculas de surfactante aniónico compiten por ser adsorbidas en la superficie del sustrato debido a las*

interacciones electrostáticas de los compuestos cargados con la superficie sólida. (Yining Wu et al., 2017). Es por ello, que a concentraciones bajas de surfactante esta competencia por ubicarse en la superficie evita que una gran cantidad de surfactante sea ubicado en la superficie.

Figura 16

Combinación sinérgica de los surfactantes y nanopartículas para procesos EOR



Nota. Tomado de: Zhao, M., Lv, W., Li, Y., Dai, C., Wang, X., Zhou, H., Zou, C., Gao, M., Zhang, Y., & Wu, Y. (2018). Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.034>

No obstante, al incrementar la concentración de surfactante por encima de la concentración de nanopartículas, el surfactante tiene una mayor preferencia para posicionarse en la superficie del sustrato (Paria & Khilar, 2004) Otra teoría afirma que la inhibición en la adsorción de surfactante, es debido la formación de agregados entre los surfactantes y las nanopartículas las cuales tienden

a permanecer en la solución acuosa, además debido a la carga negativa tanto de los agregados y el sustrato, las fuerzas de repulsión mantienen estables los surfactantes en la solución y evita que se adsorba en la superficie del sustrato (Esmailzadeh et al., 2013), como se observa en la **Figura 16**, en donde se nota que las moléculas de surfactante se adhieren a las nanopartículas y evita que interacciones con el sustrato de las gargantas de poro en los yacimientos (Zhao et al., 2018).

3. Estabilidad del Sistema Nanopartícula-Surfactante en el Medio Acuoso

La estabilidad de las nanopartículas en la solución acuosa es un parámetro clave, que debe ser controlado para evitar la aglomeración y posterior precipitación del sistema coloidal. Según Kersting, la adición de surfactantes favorece la estabilidad del sistema coloidal (nano fluidos), ya que la adsorción del tensoactivo sobre la superficie nanométrica reduce el tamaño de los agregados gracias a las fuerzas de repulsión electrostáticas, aumentando así la dispersión y, por ende, su estabilidad (Kersting, 2012).

En cuanto a la medición de la estabilidad de los sistemas coloidales (Stockham & Fochtman, 1977), el Turbiscan es una herramienta que permite caracterizar completamente la estabilidad de las dispersiones concentradas basándose en el principio de la transmitancia y retrodispersión. En el siguiente capítulo se explicará el procedimiento experimental y los resultados obtenidos del análisis de la estabilidad del sistema binario nanopartículas-surfactantes, usando nanopartículas hidrofóbicas e hidrofílicas.

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

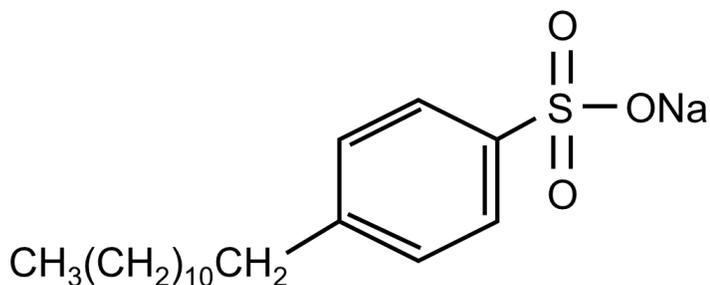
En el desarrollo de esta etapa se implementan los siguientes reactivos para evaluar la estabilidad de las nanopartículas en la solución de surfactantes.

- **Solución de Surfactantes**

Conformada por una mezcla binaria de SDBS y PestroStep S13D. El SDBS (Sodium Dodecylbenzene Sulfonate) de la empresa Sigma-Aldrich es un sulfonato, el cual posee un grupo benceno (el cual es un grupo cromóforo) en su estructura molecular, que le confiere, una alta afinidad por la fase acuosa y es uno de los tensoactivos más usados en recobro mejorado (Ngo et al., 2019) con un peso molecular de aproximadamente 348.48 g/mol, su estructura molecular puede ser observada en la **Figura 17** (Sigma-Aldrich, 2020). Por otra parte, el PestroStep S13D de la empresa Stepan es un Propoxi Sulfato de Alcohol (APS) con alta capacidad de solubilización y con formula química $C_{16-17}-(PO)_{13}-SO_4^-$ (Pachón-Contreras et al., 2014) (Z. Liu, 2011).

Figura 17

Estructura química SDBS



Nota. Tomado de. Sigma-Aldrich. (2020).

La proporción de SDBS-PetroStep S13 en la mezcla binaria es de 50/50 y fue seleccionada en base a la diferencia de afinidad entre ambos surfactantes. El SDBS es una molécula con fuerte solubilidad a la fase acuosa mientras que el PetroStep S13D al ser un surfactante extendido tiene una larga cadena hidrocarbonada, que le confiere una mayor solubilidad en la fase aceite (comparado con el SDBS). Según Kunjappu, la combinación de dos tensoactivos afines a dos fases

distintas favorecerá la caída de la tensión interfacial, lo cual es fundamental para propósitos de aumentar la producción de petróleo en los yacimientos y la aplicabilidad de esta investigación en la industria petrolera (Rosen & Kunjappu, 2004).

- **Nanopartículas de Sílice**

Las nanopartículas de sílice son fácilmente funcionalizables, han sido ampliamente estudiadas y son menos contaminantes que las metálicas (Lian et al., 2019). En este estudio, se utilizan dos tipos de nanopartículas de sílice de la empresa Evonik, la Aerosil 380 de naturaleza hidrofílica y la Aerosil R812S de naturaleza parcialmente hidrofóbica. Las primeras poseen un área superficial aproximada $380 \text{ m}^2/\text{g}$, compuestas exclusivamente de óxido de sílice, y las cuales en solución exponen grupos silanoles sobre su superficie, adquiriendo una carga negativa en medio acuoso y por otra parte, las partículas nanométricas de Aerosil R812S poseen un área superficial de $225 \text{ m}^2/\text{g}$, están formadas por óxido de sílice recubierto de Silanamina, 1,1,1-trimetil-N-(trimetilsilil), la cual es un tipo de amina que permite tener un carácter hidrofóbico a la nanopartícula. En la **Figura 18** se puede observar un esquema de las nanopartículas.

- **Salinidad**

Cloruro de sodio (NaCl) en forma de cristales de la empresa Sigma-Aldrich.

3.1.2 Equipos

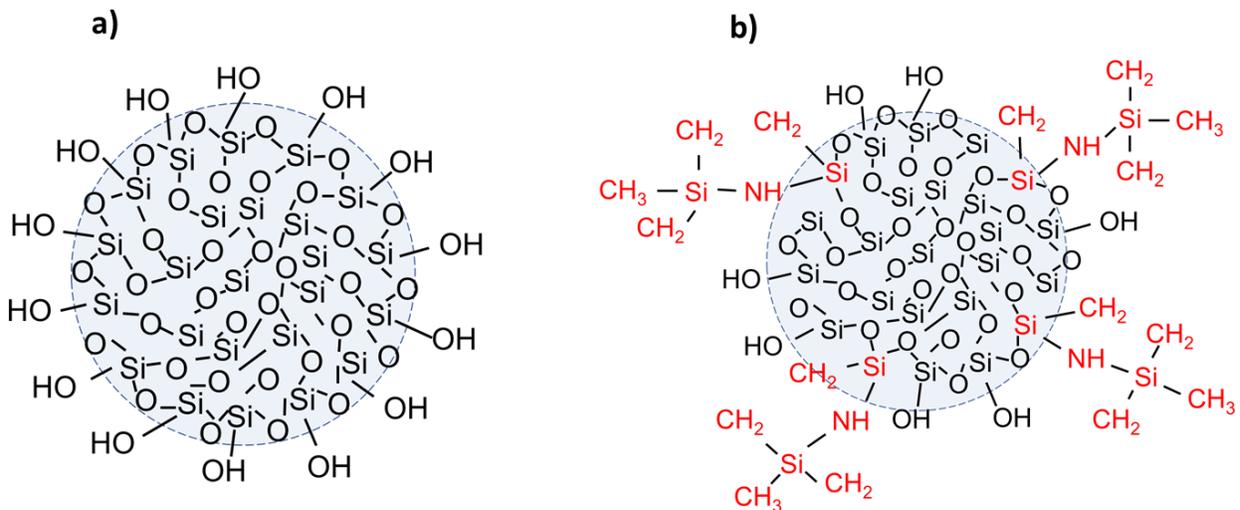
- **Agitador Ultrasónico**

Equipo Branson Ultrasonics™ CPX-952-338R, el cual hace uso de energía ultrasónica para aplicar fuerzas de cizallamiento y elevadas presiones para homogeneizar líquidos, mezclas de

polvo-líquido y lodos. Este equipo se usa para garantizar la dispersión de las nanopartículas en la formulación de surfactantes.

Figura 18

Estructura química de las nanopartículas



Nota. a) Aerosil 380 y b) Aerosil R 812 S. Modificado de Berendjchi, A., Khajavi, R., &

Yazdanshenas, M. E. (2011). Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 594. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-594>

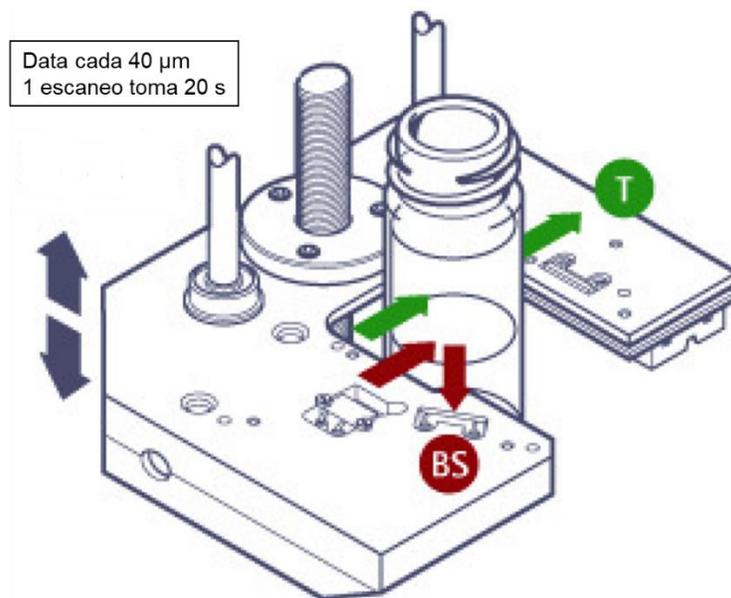
- **Turbiscan**

El equipo Turbiscan™ Classic MA 2000 es implementado con el objetivo de identificar la estabilidad de las soluciones nanopartícula-surfactante de acuerdo a los cambios la medición de la transmitancia y la retrodispersión de la luz emitida a través del tubo de ensayo, que contiene la formulación de nanofluido. El sistema de detección del Turbiscan consiste en una fuente luz infrarroja con longitud de onda de 850 nm y dos detectores en paralelo. El detector de transmitancia

recibe la luz que va a través de la muestra (a 180° del rayo de luz incidente), mientras que el detector de retrodispersión recibe la luz dispersada desde atrás de la muestra (a 45° del rayo de luz incidente). Es así, que las cabezas de detección del equipo escanean la longitud entera de la muestra (alrededor de 70 mm), obteniendo datos completos de transmitancia y retrodispersión cada $40\ \mu\text{m}$ (Mengual et al., 1999). En la **Figura 19** se muestra un esquema de la muestra ajustada en el Turbiscan.

Figura 19

Muestra preparada para medición en el Turbiscan™ Classic MA 2000.



Nota. Tomado de : Lefevre, Y., FLeury, M., Tisserand, C., Brunel, L., & Meunier, G. (2011). Physical Stability of Nanoparticle Dispersion. Nanotech 2011.

- **DLS (Dynamic Light Scattering)**

Equipo Zetasizer Nano zs90 de Malvern Panalytical se utiliza para la técnica DLS, la cual, permite medir la variación de la intensidad de dispersión de luz en el tiempo a través de una

suspensión coloidal, que se ilumina gracias a una luz láser monocromática, la cual se dispersa en un detector de fotones (Zhou et al., 2019). Debido al movimiento browniano de las partículas, la intensidad de luz dispersa detectada fluctúa en el tiempo, y relaciona el tamaño de partículas con ayuda de una función de autocorrelación (Lim et al., 2013). Las partículas grandes se mueven con menos velocidad y dispersan más luz que las partículas pequeñas. El diámetro de una esfera que puede difundirse a la misma velocidad que la de las partículas que se caracterizan se denomina diámetro hidrodinámico (D_h) y se calcula a partir de la dependencia del tiempo de la medición de la intensidad de dispersión. Los diámetros hidrodinámicos dependen del tamaño y la forma de las macromoléculas (Mogensen & Kneipp, 2014, p.).

3.2 Procedimiento Experimental

Para el desarrollo de las pruebas, la relación de la mezcla binaria (50/50), la concentración de surfactante (5000 ppm), la salinidad (6 wt%) (que es la salinidad óptima del sistema de surfactantes, la cual su determinación es explicada en el capítulo 3) y la temperatura (25 °C) son constantes, mientras que, el tipo de la nanopartícula (hidrofílica e hidrofóbica) y sus concentraciones (20,50,100,200,500 ppm inicialmente) son las variables a estudiar.

3.2.1 Preparación Sistemas Nanopartículas-surfactantes

Varios estudios han demostrado que la forma y el orden de preparación del sistema surfactante- nanopartículas, tiene gran influencia sobre la estabilidad de la solución coloidal (Mengual et al., 1999) (Lefeuvre et al., 2011) (Sun et al., 2019). De acuerdo con esto, se plantean diferentes de formas de preparación para estudiar la estabilidad de la nanopartícula.

Si bien la forma de preparación cambia en los procedimientos planteados, el orden de preparación que se mantuvo siempre fue el mismo, puesto que según Betancur et al. (Betancur et al., 2019), quien evaluó la formulación de nanofluidos con surfactante y su efecto sobre la adsorción en un sustrato mineral, la menor cantidad de surfactante adsorbido se obtenía cuando la solución salina era agregada posterior a la solución de surfactantes-nanopartícula; por lo que se determinó que el orden de adición en el tubo de la muestra sería: adicionar la solución de surfactantes, seguido de las nanopartículas (ya sean hidrofílicas o hidrofóbicas) y finalmente la solución salina para todas las concentraciones.

- **Primera Metodología**

Agregar la solución de surfactantes, nanopartículas y solución salina sin ningún tipo de agitación ultrasónica o proceso adicional de homogenización.

- **Segunda Metodología**

Agregar la solución de surfactantes, nanopartículas y solución salina, posteriormente agitar en el ultrasonido por 6 horas.

- **Tercera Metodología**

Agregar la solución de surfactante y nanopartículas inicialmente, agitar la solución por 6 horas en el ultrasonido, posteriormente agregar la solución salina y agitar nuevamente por media hora más en el ultrasonido.

3.2.2 *Determinación de la Estabilidad de los Sistemas Nanopartículas-Surfactante*

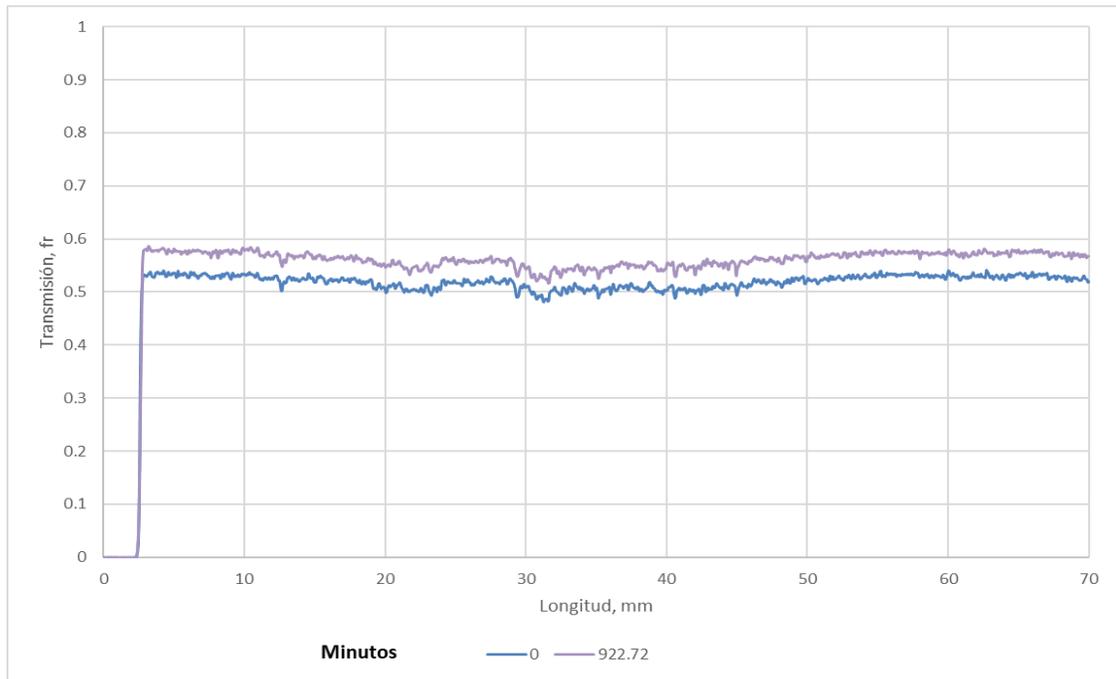
Para la determinación de la estabilidad de los sistemas de nanopartículas-surfactantes se seleccionan inicialmente las muestras con nanopartículas hidrofóbicas (Aerosil R 812 S) a las concentraciones de 20, 50, 100, 200, 500 ppm por las diferentes metodologías de preparación mencionadas, posteriormente se aplica la misma metodología a las muestras con nanopartículas hidrofílicas (Aerosil 380).

El proceso de medición de la estabilidad del sistema consiste en llenar un tubo de ensayo de aproximadamente 70 mm de longitud con la formulación de interés, dicho tubo es ubicado en el Turbiscan y se procede a *realizar escaneos a diferentes intervalos de tiempo para analizar el cambio de transmitancia y retrodispersión de la luz*. En la **Figura 20**, se puede observar una gráfica generada por el Turbiscan a diferentes tiempos, a 0 minutos (línea azul) y 922 minutos (línea violeta), que muestra el comportamiento de la transmitancia de la luz emitida en fracción en función de la altura del tubo que contenía la muestra de nanofluido.

Un valor de transmitancia constante permite inferir que, a lo largo del tubo, el sistema está en equilibrio y no hay cambios en la agregación de las nanopartículas a lo largo de la muestra. De igual manera, a medida que avanza el tiempo, los escaneos deben sobreponerse para garantizar que, en el tiempo tampoco haya cambios en la agregación de las nanopartículas.

Figura 20

Escaneo (por transmitancia) de una muestra de nanopartículas-surfactantes a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 812 R en dos instantes de tiempo diferentes en minutos

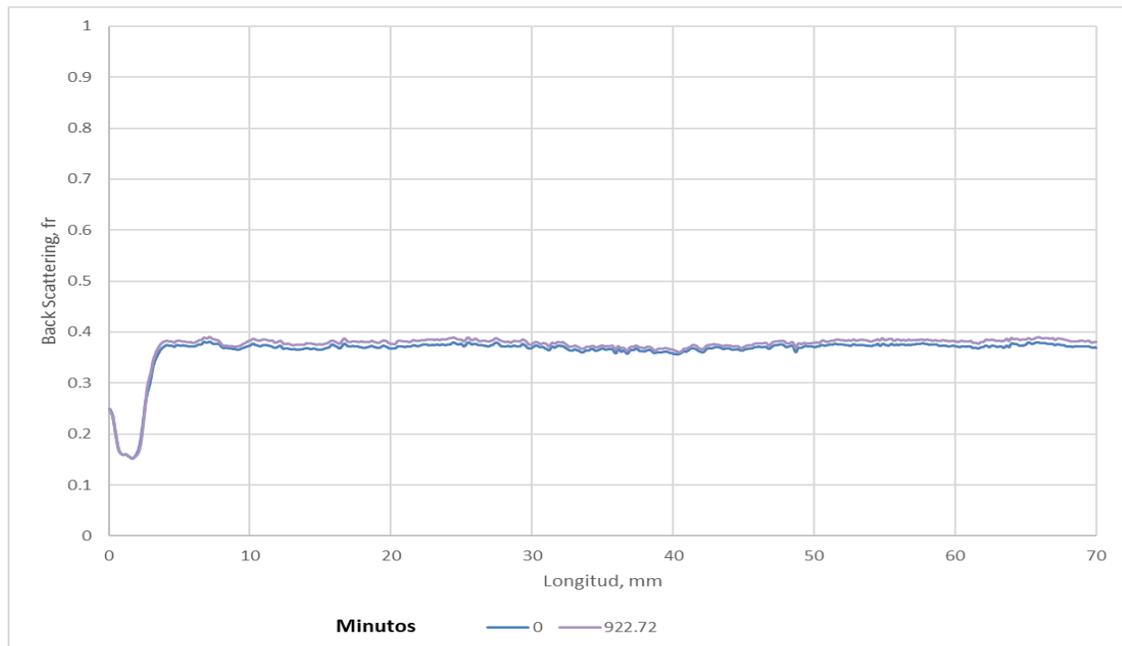


En la **Figura 20**, se puede observar que las variaciones en la transmitancia se mantienen constantes a lo largo de la longitud del tubo de muestra (eje x). Sin embargo, con el paso del tiempo se presenta una variación del índice de transmitancia de 0.52 (en azul) a 0.58 (en violeta), lo cual indica que el sistema se está precipitando (o cremando) lentamente, mostrando una variación en el tamaño los agregados del sistema (nanopartículas-surfactantes) (Lefeuvre et al., 2011). Según lo anterior, el sistema coloidal es inestable y no es recomendable estudiar las formulaciones a estas condiciones.

Es posible llegar a la misma conclusión, mediante el análisis de la gráfica de retrodispersión, la cuales se puede observar en la **Figura 21**, para la misma muestra del caso anterior. No obstante, el cambio en la retrodispersión de luz es menos significativo puesto que la reflexión de la luz es más marcada en muestras muy opacas, y aunque las muestras seleccionadas son turbias a causa de la alta salinidad 6 wt%, los efectos de la transmitancia de luz se mantienen más sensibles a las condiciones planteadas; por lo que los análisis de estabilidad se plantean con los datos de transmitancia.

Figura 21

Escaneo (por retrodispersión) de una muestra de nanopartículas-surfactantes a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S en dos instantes de tiempo diferentes en minutos

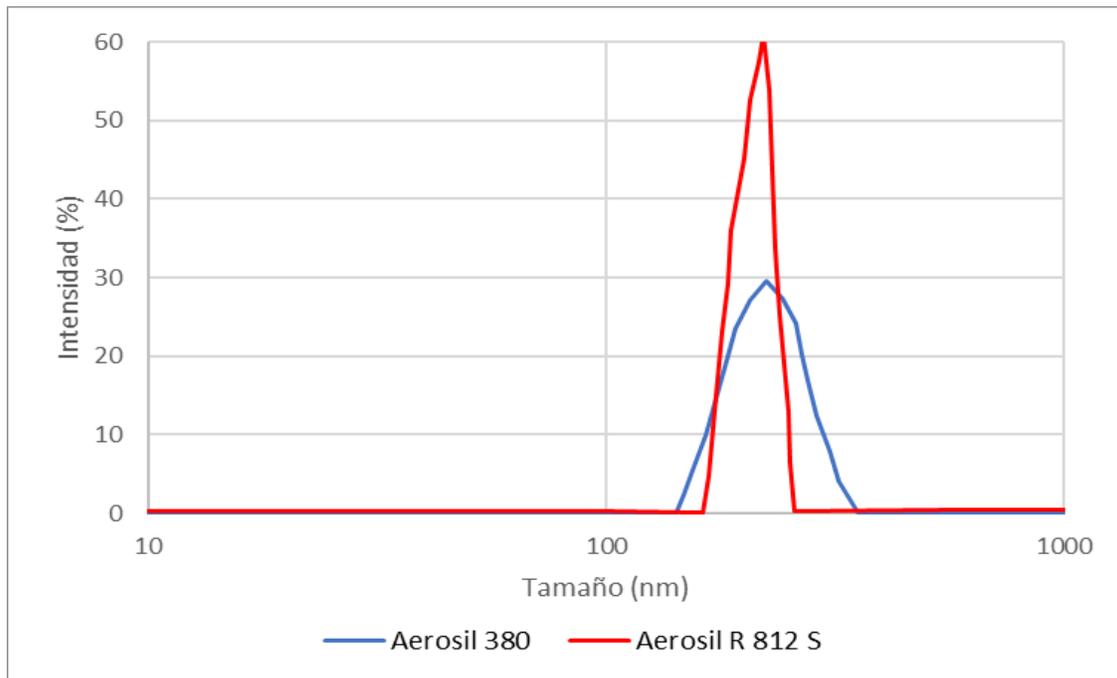


3.2.3 Análisis del Tamaño de Partícula por DLS

En la **Figura 22**, se puede observar la gráfica de tamaño de partícula en función de la intensidad de la fuente de luz del DLS para una solución de nanopartículas hidrofílicas (Aerosil 380) en agua destilada a una salinidad (NaCl) del 6 wt%, en donde el pico de la gráfica (media) señala que el radio hidrodinámico de las nanopartículas es alrededor de los 224 nm. Por otra parte, en la misma figura se ve la distribución de las nanopartículas hidrofóbicas (Aerosil R 812 S) que obtuvieron valores de radio hidrodinámico de 220 nm, a concentraciones de 50 ppm para ambos tipos de nanopartícula.

Figura 22

Distribución de tamaño de nanopartícula Aerosil 380 en medio acuoso a 6 wt% de NaCl



Es así, luego de determinar la estabilidad del sistema coloidal de nanopartículas y surfactantes mediante el uso del Turbiscan, se procede a monitorear el tamaño de los agregados de surfactante con nanopartículas, con el fin de monitorear los cambios de estas estructuras.

3.3 Análisis Experimental

Para el análisis de la máxima concentración de nanopartícula que se podía adicionar a la mezcla binaria de tensioactivos, a la cual el sistema conservaba su estabilidad, se implementaron tanto las nanopartículas hidrofóbicas como hidrofílicas con el propósito de obtener soluciones de nanofluido estables. En donde se inició la metodología con las muestras de nanopartícula Aerosil R 812 S, que mostraron una mayor dificultad para mantenerse estables en solución acuosa debido a su naturaleza.

3.3.1 Estabilidad Nanopartículas Aerosil R 812 S

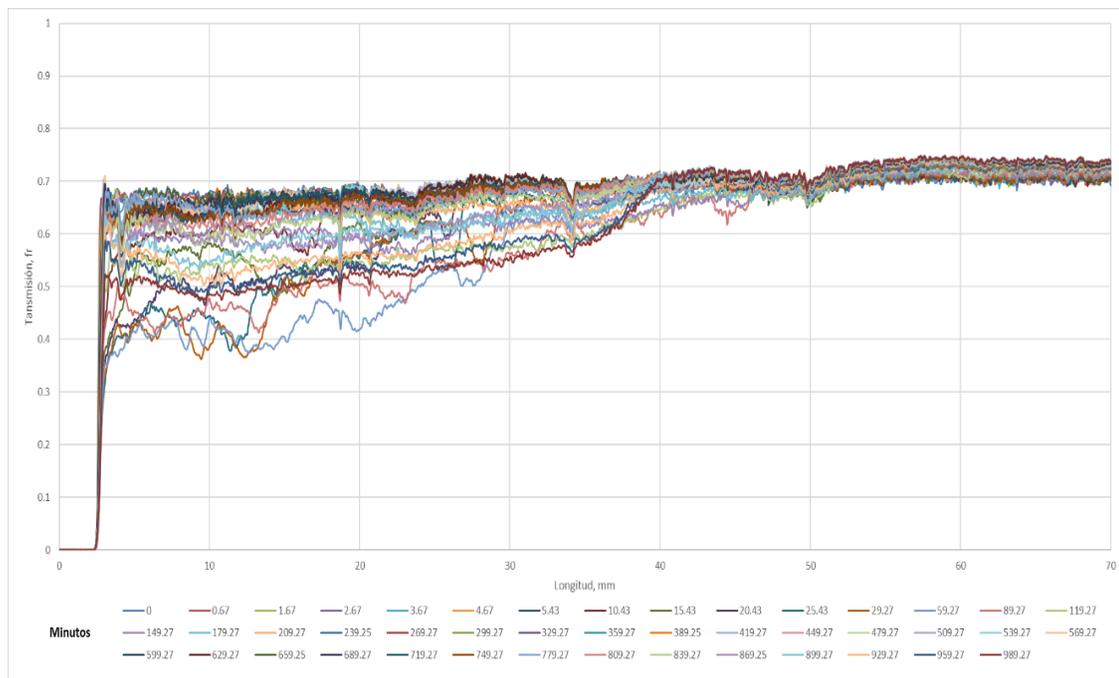
Para el análisis de estabilidad se implementa la primera metodología descrita anteriormente, en donde no se usó de agitación ultrasónica, en la **Figura 23** se puede observar un escaneo de transmitancia del Turbiscan en el nanofluido a 100 ppm de concentración de nanopartícula hidrofóbica a diferentes intervalos de tiempo (en minutos) durante aproximadamente 16 horas.

En la **Figura 23** es posible observar que existe una caída pronunciada en la transmitancia en los primeros milímetros del tubo de la muestra, esta situación indica una aglomeración de partículas, lo cual es causado por la sedimentación de los agregados nanopartícula-surfactante.

Esta situación sumada al hecho de que los valores de transmitancia en cada instante de tiempo son bastantes discrepantes, demuestra que el sistema es muy inestable (Kim et al., 2008).

Figura 23

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S sin uso del ultrasonido



Debido a estos resultados y a la limitación del Turbiscan, el cual solo podía analizar una muestra a la vez, se consideró poco productivo repetir esta forma de preparación, ya que, según la literatura, se considera imprescindible la agitación ultrasónica para estabilizar el sistema; además los resultados demostraron que efectivamente a carencia de agitación ultrasónica, los sistemas no son estables.

De acuerdo con lo anterior, se seleccionó la segunda metodología de preparación del sistema surfactante-nanopartícula. En la **Figura 24** es posible observar el comportamiento para una solución de nanopartículas de tipo Aerosil R 812 S a 500 ppm durante 20 horas de estudio. Es evidente, que a esta concentración el sistema es inestable debido a la discrepancia de cada línea a diferentes instantes de tiempo. Adicionalmente, en la **Figura 25** se puede visualizar de una mejor manera, los cambios en la transmitancia a tiempos específicos; es así que en el momento inicial la solución coloidal es estable a lo largo del tubo de ensayo. No obstante, a medida que avanza el tiempo, la transmitancia aumenta (a los 67 minutos) considerablemente de 0.12 a 0.3. Incluso, al examinar la muestra en la parte superior del eje x se pueden observar valores más altos de hasta 0.33. Por tanto, una caída en la transmitancia puede considerarse como una reducción en la concentración de la muestra (Lefeuvre et al., 2011).

Figura 24

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

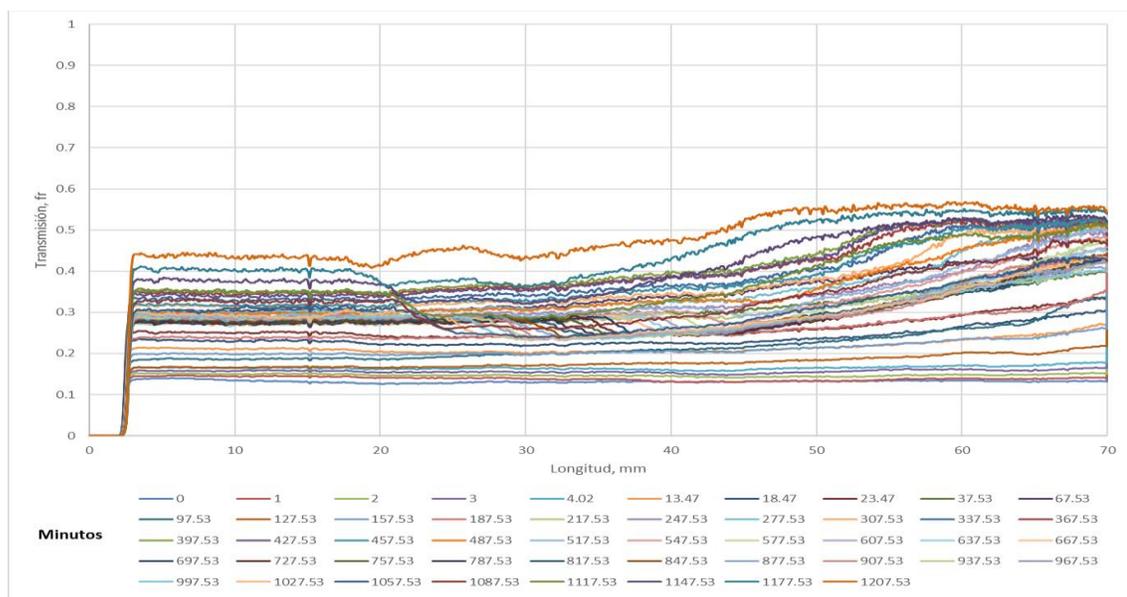
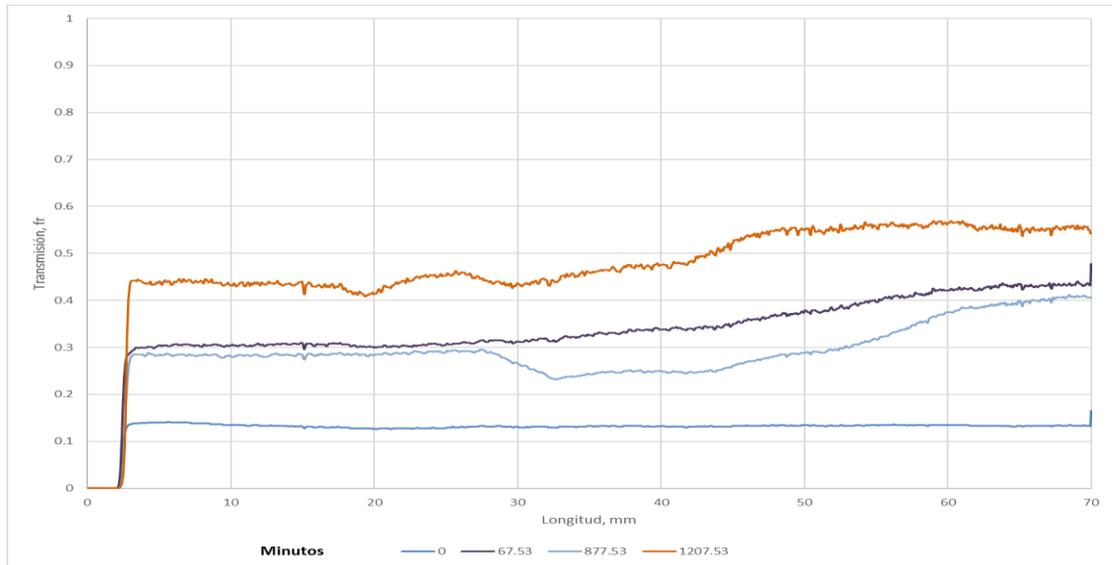


Figura 25

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S a 0, 67.53, 877.53 y 1207.53 minutos



Sin embargo, a los 877.53 minutos, se registran valores de transmitancia similares a los obtenidos a los 67 minutos, este comportamiento atípico, se puede interpretar como una alta interacción entre las nanopartículas y el surfactante que conduce a la generación de agregados, sedimentación y posterior redispersión, o bien, a cambios significativos del tamaño de los agregados. Lo anterior, demuestra de la inestabilidad de las nanopartículas hidrofóbicas en el sistema acuoso con tensoactivo usando la segunda metodología de preparación. Finalmente, a los 1207.33 minutos la transmitancia vuelve a incrementar considerablemente.

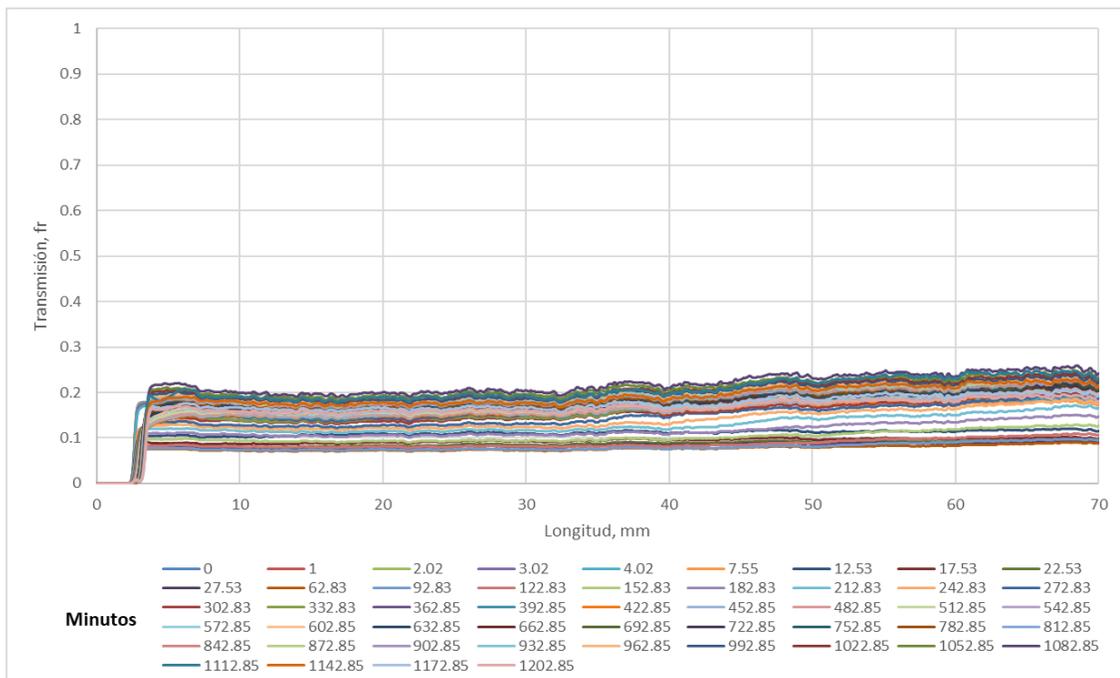
La misma metodología se aplica a los sistemas coloidales a concentraciones de nanopartículas hidrofóbicas de 200, 100, 50, 20 ppm y se muestran comportamientos similares a

los antes descritos, que muestran una notable inestabilidad del sistema coloidal. En la **Figura 26** se puede observar el escaneo del sistema a 20 ppm durante 20 horas.

Nuevamente, el sistema resulto ser inestable aún a muy bajas concentraciones de nanopartícula, por lo que se estableció que aun con el uso del ultrasonido la preparación de la segunda metodología no sería efectiva con las nanopartículas hidrofóbicas. Aun así, para hacer un análisis más detallado de la estabilidad a través del tiempo, para cada sistema se calculó el promedio de cada valor de transmitancia a lo largo del tubo y se graficó su valor en función del tiempo de estudio para cada una de las muestras, como se observa en la **Figura 27**.

Figura 26

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 20 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



Es así como en la **Figura 27.a** (Aerosil R 812 S a 20 ppm) y **27.b** (Aerosil R 812 S a 50 ppm), se puede observar que la transmitancia disminuye en los primeros momentos, pero posteriormente incrementa a medida que avanza el tiempo, mientras que en la **Figura 27.c** (Aerosil R 812 S a 100 ppm) y **27.d** (Aerosil R 812 S a 200 ppm) se muestra siempre un aumento de la misma. Finalmente, en la **Figura 27.e** (Aerosil R 812 S a 500 ppm), es posible visualizar un incremento al inicio de las mediciones, seguido de una caída y finalmente un nuevo incremento en los valores de transmitancia. Esta variación por sí sola no puede ser interpretada satisfactoriamente puesto que una disminución en la transmitancia sería posible por un aumento en la concentración, lo cual es imposible puesto que no se añadió más nanopartícula al sistema.

Se puede explicar dicho comportamiento (disminución de transmitancia) mediante la disminución del tamaño del agregado nanopartícula-surfactante en solución acuosa, el cual produciría a su vez una disminución en la medida de retroscpección de la muestra en el Turbiscan, (Mengual et al., 1999), lo cual fue corroborado posteriormente.

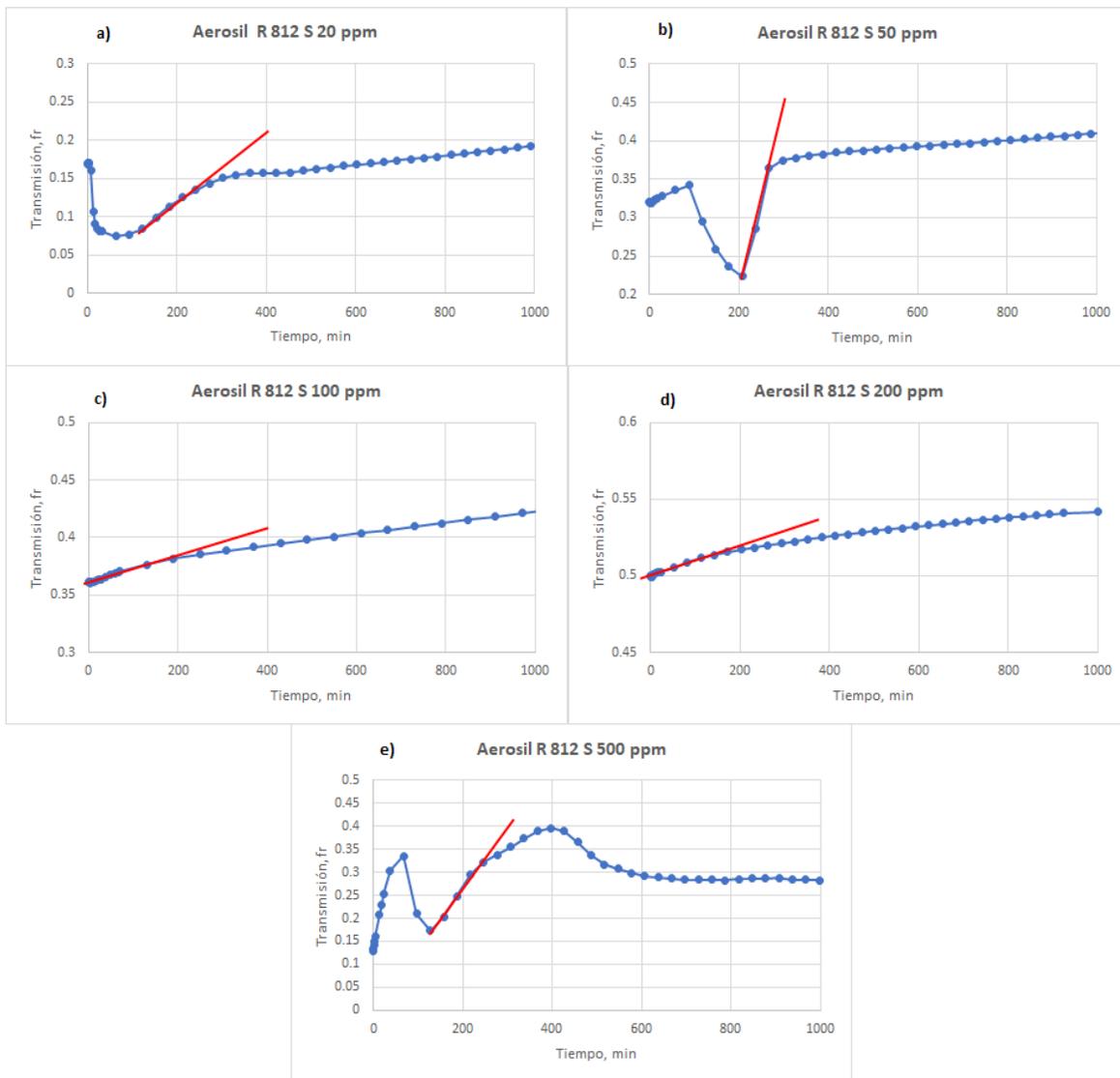
Otro comportamiento de gran interés que se pudo observar es que alrededor de los 200 minutos aparece una disminución en la tasa de cambio de la transmitancia, lo cual muestra que los cambios más importantes en la estabilidad ocurren alrededor de dicho tiempo.

Igualmente, en la **Figura 27** se puede observar una línea de tendencia roja la cual muestra efectivamente que después de los 200 minutos existe una caída o un plateau en la transmitancia. Este comportamiento es de gran utilidad, puesto que, en las siguientes muestras, en donde las nanopartículas fue añadida , se puede reducir el tiempo de escaneo considerablemente.

Figura 27

Transmitancia promedio vs tiempo para todos los sistemas con nanopartícula Aerosil

R812S



De esta manera, se establece la tercera metodología para el escaneo de las otras muestras, en la cual se pone en contacto la solución de surfactante con las nanopartículas sin presencia de

sal inicialmente, para asegurar que el surfactante se adsorba sobre la nanopartícula en ausencia de electrolitos, tal como describe Betancur y colaboradores (Betancur et al., 2019).

En la **Figura 28** se puede observar el comportamiento de la transmitancia de la solución de nanopartículas hidrofóbicas a 500 ppm basado en la tercera metodología. Si se compara con la preparación de la solución basada en el segundo método a 500 ppm, podemos observar que efectivamente el cambio en la estabilidad es notorio. En la **Figura 29**, se muestra nuevamente la solución a 500 ppm de Aerosil R 812 S basada en el segundo método de preparación de nanofluido para poder comparar con la **Figura 28** más fácilmente, y poder apreciar la mejora en la estabilidad del sistema.

Figura 28

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología

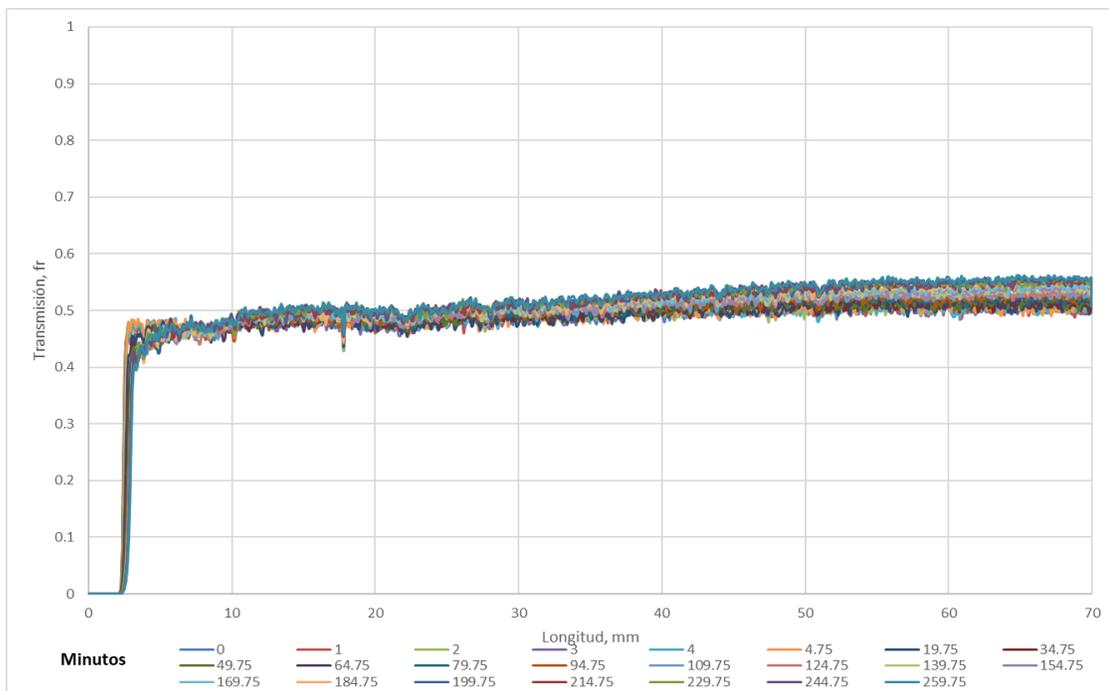
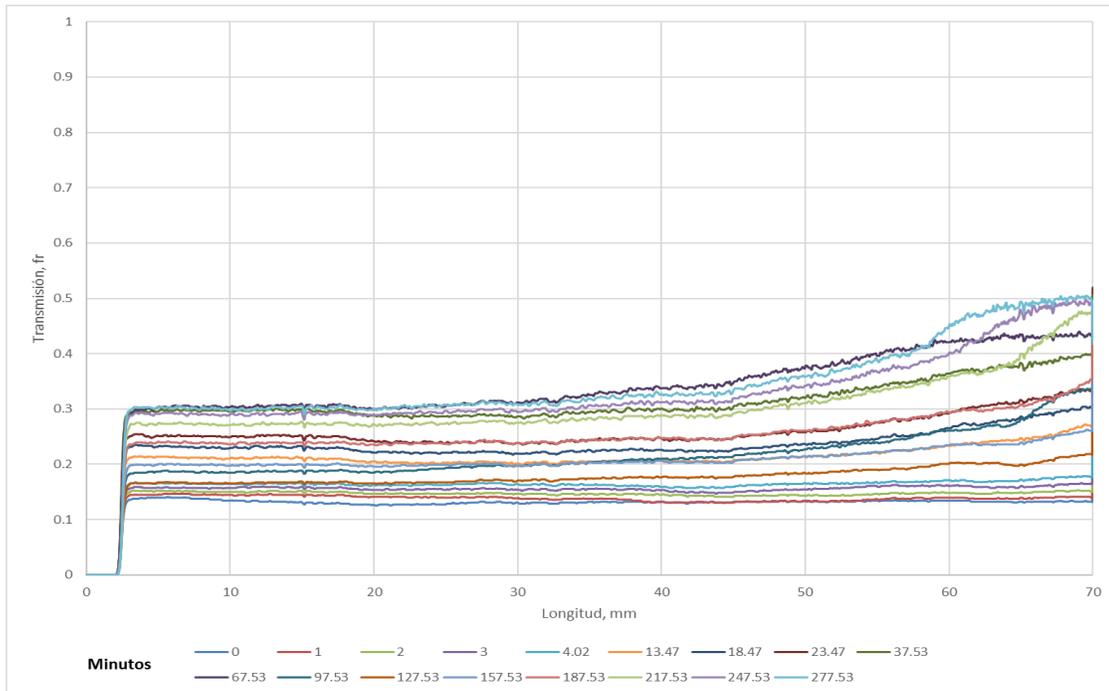


Figura 29

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la segunda metodología



Se corrobora que efectivamente la presencia de sal en el sistema nanopartícula-surfactante, evita que el surfactante se adsorba en las partículas hidrofóbicas; mostrando que hay aumento en la estabilidad del sistema cuando se deja interactuar inicialmente el tensoactivo con las partículas de SiO_2 (para que se posicione el surfactante en la superficie de la nanopartícula) y posteriormente se adiciona la sal.

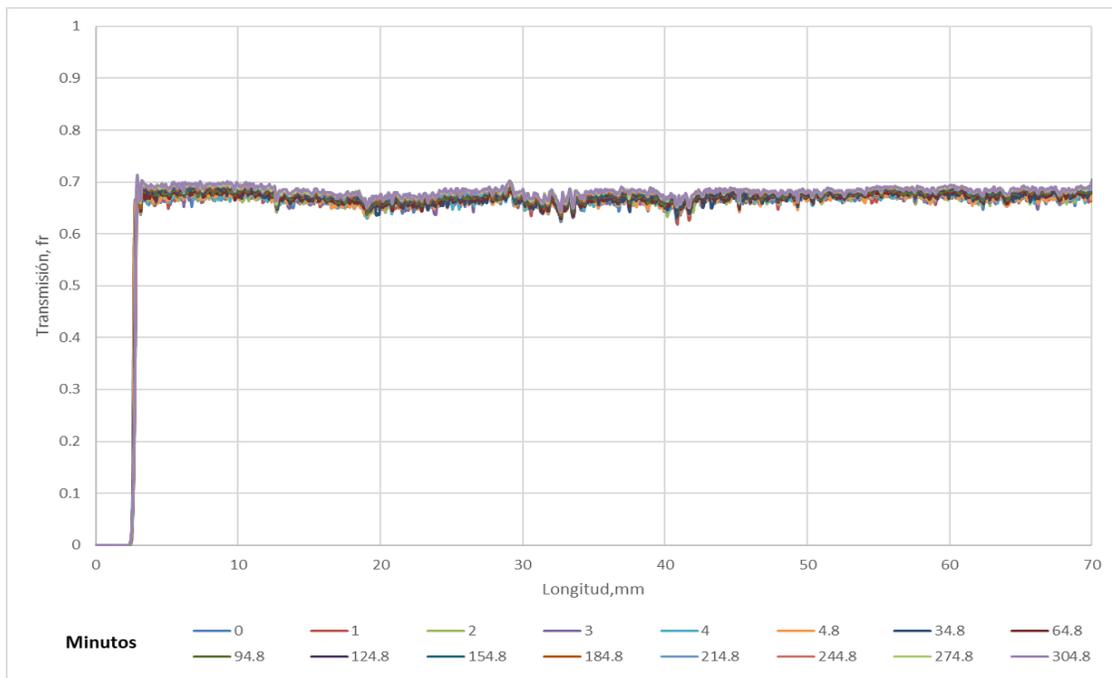
En la **Figura 28**, el aumento en la transmitancia a través del tiempo puede interpretarse como la formación de agregados más grandes que, a su vez, indicarían que una mayor cantidad de surfactantes se adsorbieron sobre la superficie de cada nanopartícula, no obstante, los cambios en

los valores de transmitancia en el tiempo fueron despreciables en comparación a los resultados mostrados en la **Figura 29**.

Siguiendo la misma metodología, se realizan los escaneos a 200 ppm y 100 ppm de nanopartícula hidrofóbica, ver **Figuras 30 y 31**.

Figura 30

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología

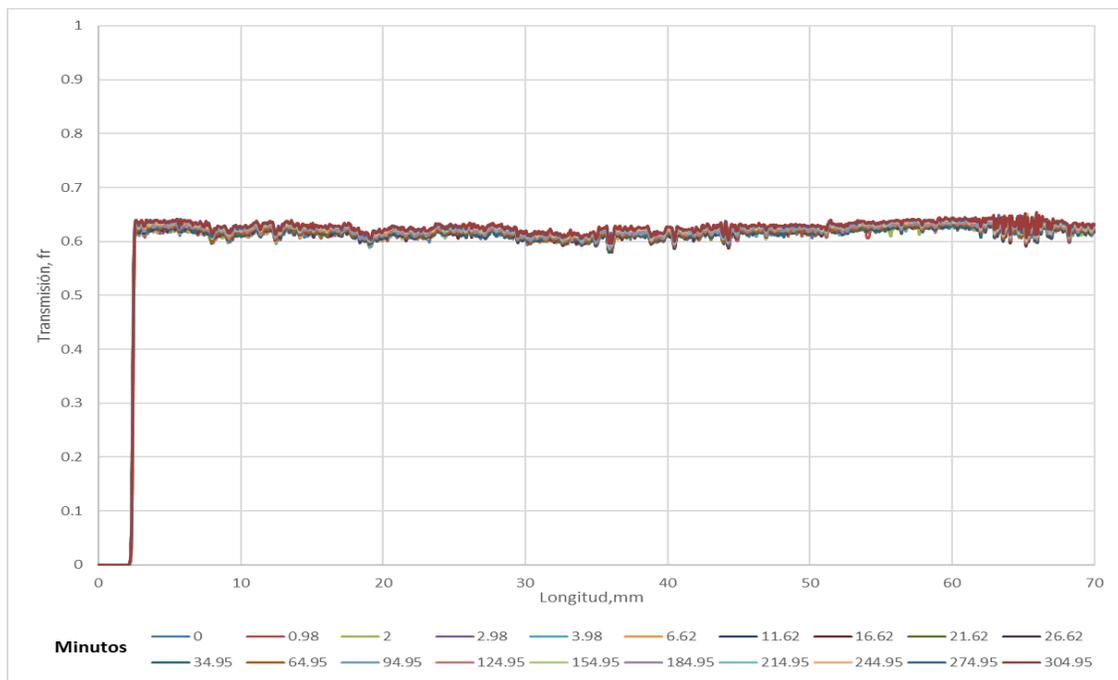


Los resultados son bastante satisfactorios porque no hay variaciones importantes de transmitancia a lo largo del tiempo y el valor de transmitancia es constante a través de la muestra; no obstante, luego de una revisión más detallada, se observa que la transmitancia a 200 ppm es mayor que a 100 ppm, lo cual no debería ocurrir ya que a una mayor concentración, la

transmitancia debería reducirse, se decidió nuevamente revisar mediante inspección visual la muestra de 200 ppm y se pudo observar precipitado de nanopartículas en el fondo.

Figura 31

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S con la tercera metodología



Este hecho explica la caída en los valores de transmitancia y la razón por la que no se observó cambios significativos en las mediciones del Turbiscan fue porque la precipitación ocurrió antes de los escaneos, pero debido a la turbidez de la muestra no fue detectada inicialmente. Es así, que la muestra a 100 ppm también fue examinada mediante inspección visual y no se observó ningún tipo de precipitado, por lo que se seleccionó la concentración de 100 ppm como la máxima concentración en el cual el sistema es estable y no hay precipitación.

A partir de estos resultados, los valores de concentración de la nanopartícula hidrofóbica para los sistemas nanopartícula-surfactante son **10, 20, 50, 75 y 100 ppm** los cuales serán usados para las pruebas de eficiencia de la formulación y adsorción de tensoactivo en el medio poroso.

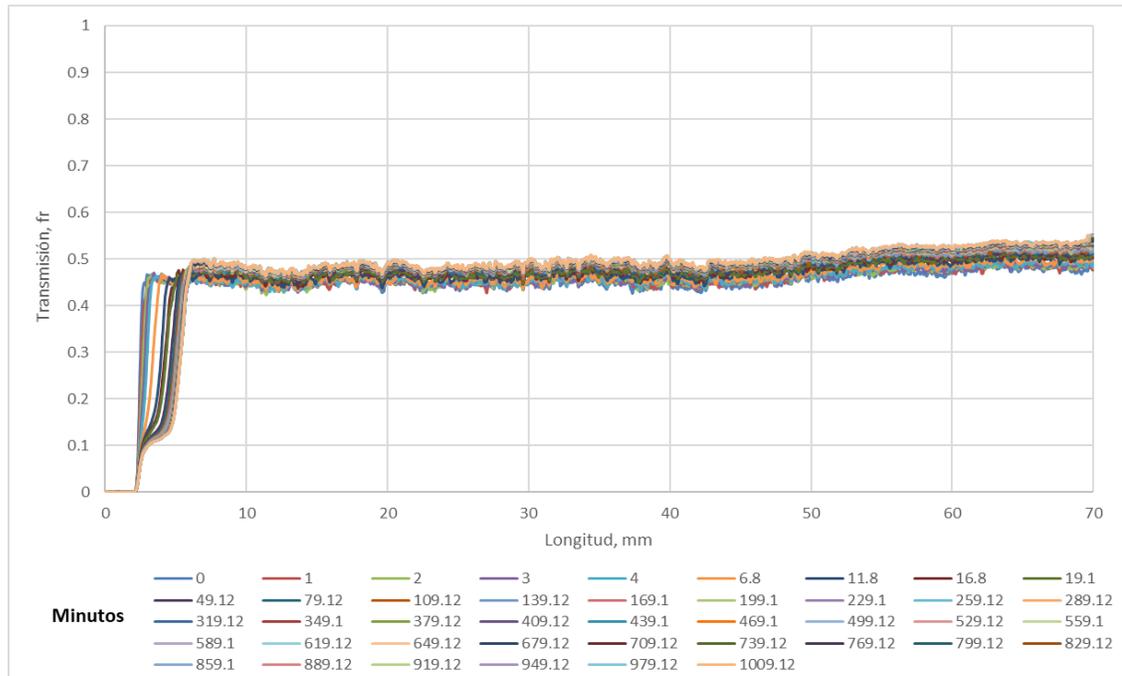
3.3.2 Estabilidad Nanopartículas Aerosil 380

En el caso de las nanopartículas hidrofílicas (Aerosil 380), se analizan a partir de la segunda metodología de preparación del sistema surfactante-nanopartícula, ya que, como se mencionó anteriormente la primera metodología fue descartada al primer ensayo con nanopartículas hidrofóbicas. De esta forma, se procede a hacer los escaneos de transmitancia para las muestras que contenían nanopartículas de tipo Aerosil 380 a diferentes concentraciones.

En la **Figura 32** se muestra el escaneo de la solución a una concentración de 500 ppm de Aerosil 380. Los resultados muestran una caída en la transmitancia en los niveles inferiores del tubo de muestra, lo cual indica una precipitación progresiva. Si comparamos la **Figura 32** con la **Figura 24**, en donde las condiciones son iguales, a excepción del tipo de nanopartícula, se puede detallar que el sistema con nanopartícula hidrofílica es mucho más estable que la hidrofóbica; porque su superficie tiene una mayor cantidad de zonas cargadas que permite que las moléculas polares del agua interaccionen con mayor facilidad con los grupos silanoles de la superficie de la nanopartícula.

Figura 32

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología



En la **Figura 33** se muestra el sistema a 200 ppm y en la **Figura 34** a 100 ppm, los cuales se mantienen estables a dichas concentraciones. No obstante, si se observa con cuidado el sistema a 200 ppm, se podrá observar que a lo largo de la longitud del tubo de muestra, se presentan variaciones en el valor de transmitancia (indicando mayores concentraciones en el fondo que en el tope). Además, si comparamos los valores de transmitancia con los de 100 ppm, la transmitancia exhibe valores mayores en 200 ppm, lo cual indicaría que hay menor concentración en dicho sistema (el de 200 ppm) que en el de 100 ppm, siendo un caso muy similar a lo ocurrido con las nanopartículas hidrofóbicas.

Figura 33

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología

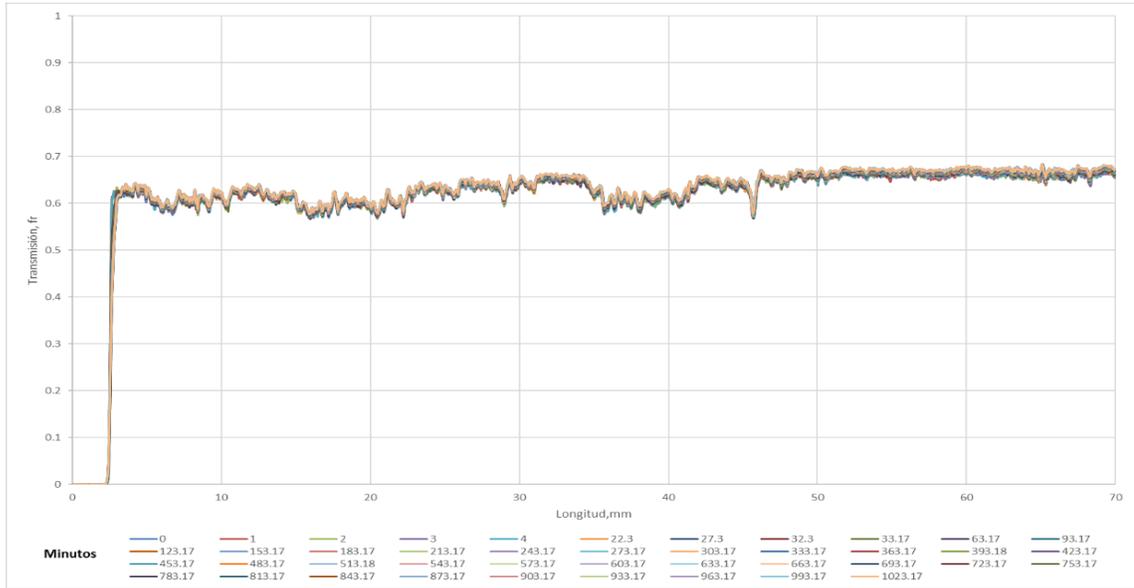
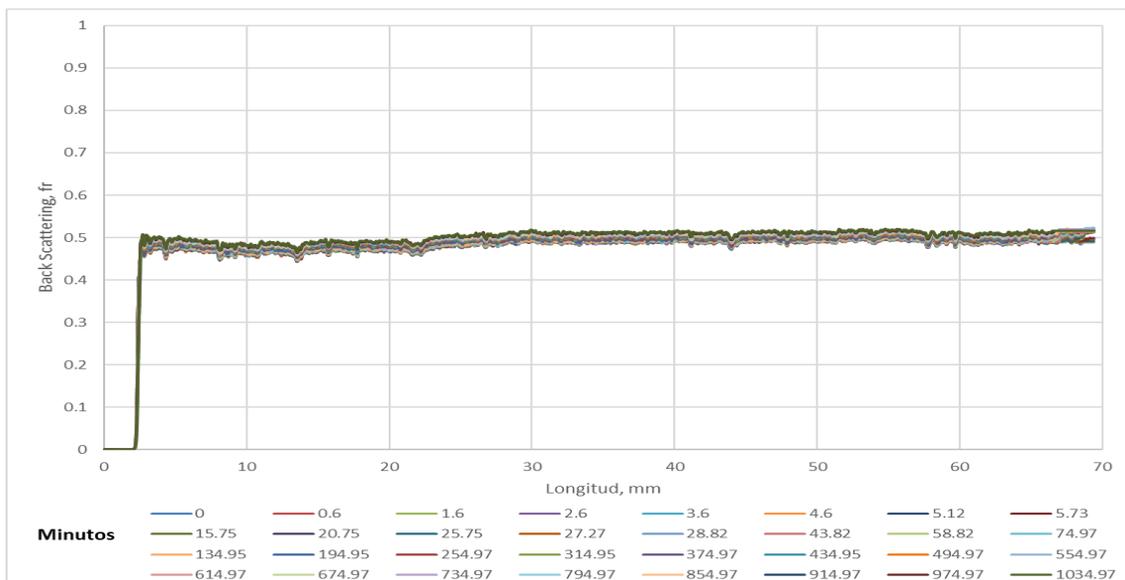


Figura 34

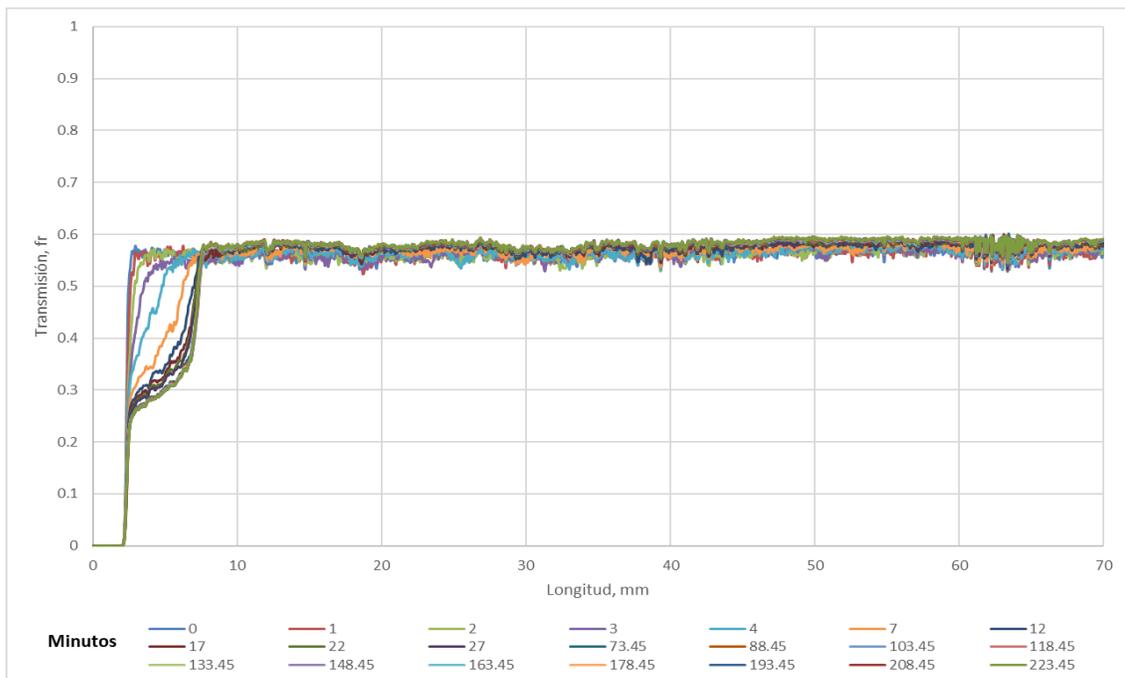
Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la segunda metodología



Se decidió que el sistema a 100 ppm de concentración de nanopartícula hidrofílica es un sistema estable; evidenciando que las nanopartículas hidrofílicas a diferencia de las hidrofóbicas forman un sistema coloidal estable al usar el ultrasonido para homogenizar la solución. Sin embargo, se continua con la tercera metodología de preparación con el propósito de corroborar si el tiempo de contacto de la nanopartícula y el surfactante (sin presencia de electrolitos), podría mejorar la estabilidad de la solución acuosa. En la **Figura 35** se muestra el escaneo de nanopartícula hidrofílica a 500 ppm con la tercera metodología.

Figura 35

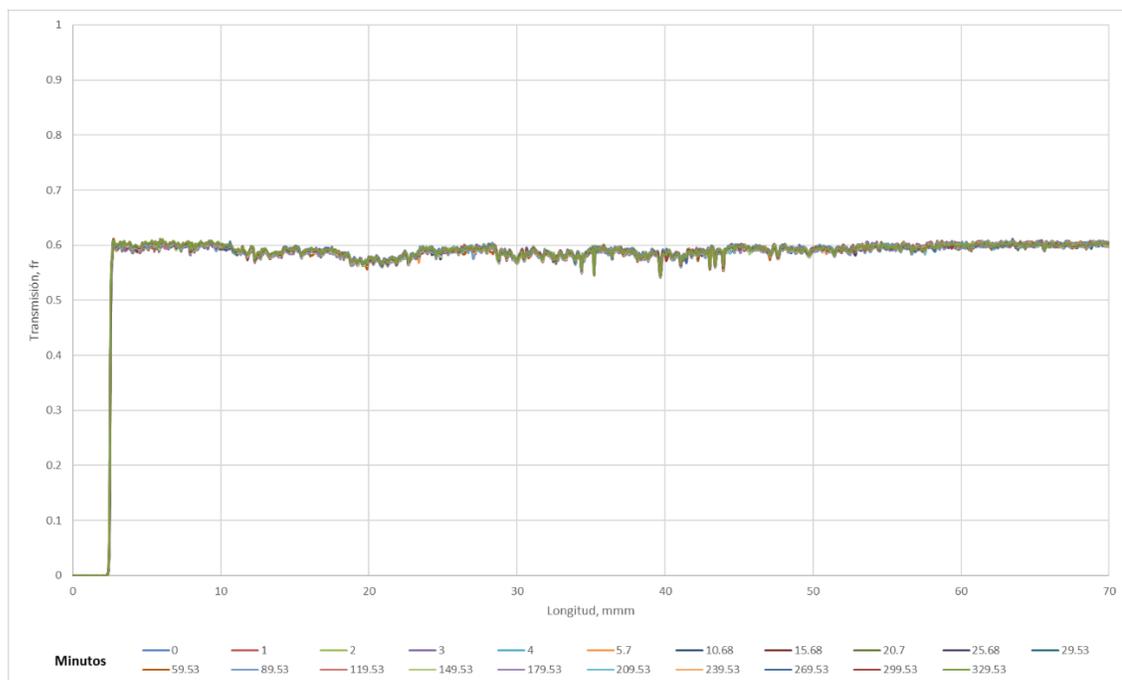
Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología



Los resultados de transmitancia muestran que aparentemente el cambio en la preparación del nanofluido no mejora la estabilidad del sistema, incluso es más inestable puesto que se ve cambios consecutivos de la transmitancia en la parte baja de la muestra. Por otra parte, en la **Figura 36 y 37** se observan los escaneos a 200 ppm y 100 ppm con la tercera metodología de preparación.

Figura 36

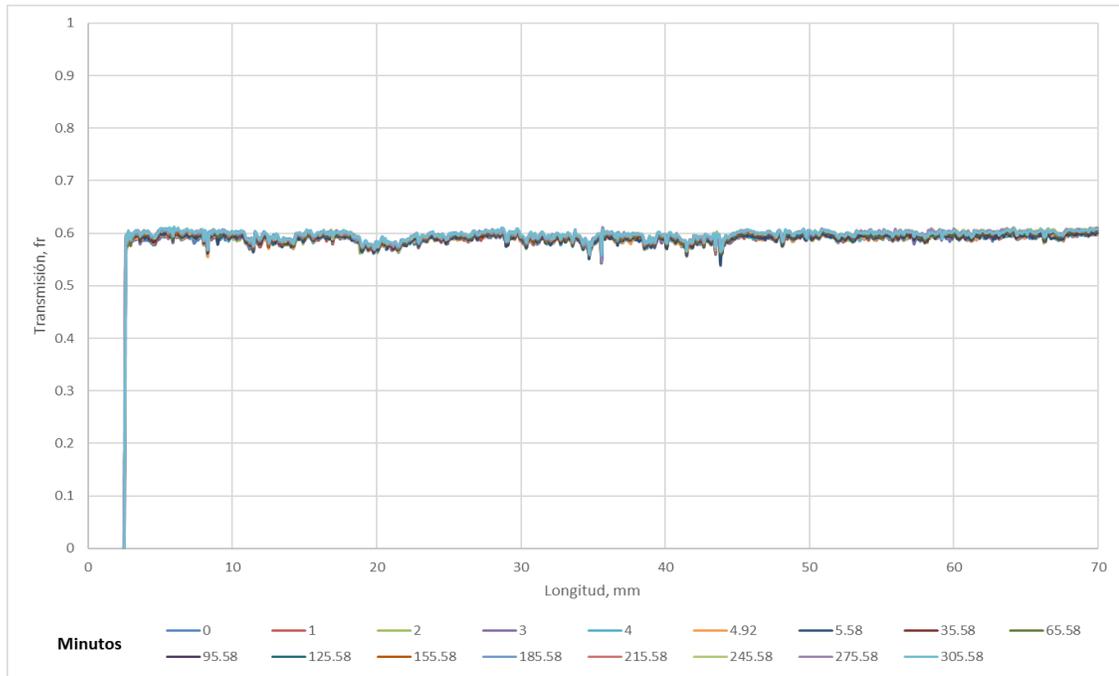
Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología



En esta ocasión, la estabilidad fue mejorada para el caso de 200 ppm en donde mantuvo los niveles de transmitancia constante a lo largo del eje x y valores similares que a 100 ppm. En la **Figura 38** se muestran los resultados del escaneo de transmitancia a 250 ppm que se realizó para verificar si el sistema podía ser estable a valores superiores a los 200 ppm.

Figura 37

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología

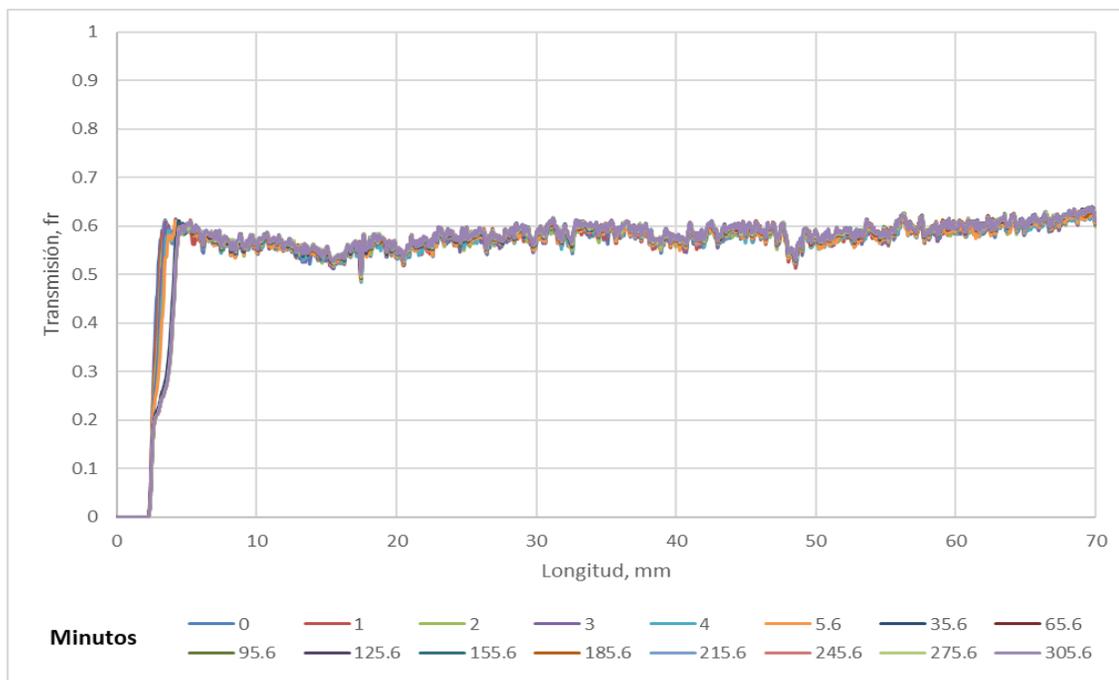


Desafortunadamente la **Figura 38**, muestra que el sistema precipitó en el fondo del tubo debido a la disminución de transmitancia en los primeros valores de longitud, por lo que se descartó la idea de usar esta concentración como punto máximo de estabilidad del sistema. Teniendo en cuenta este hecho se selecciona la concentración de 200 ppm como el máximo punto de estabilidad para el sistema de nanopartículas hidrofílicas.

Es así, que las concentraciones de nanopartícula hidrofílica fijadas para los posteriores análisis de eficiencia de la formulación de nanofluido y adsorción en el medio poroso son **20, 40, 100, 150 y 200 ppm.**

Figura 38

Escaneo de transmitancia de solución de surfactante-nanopartícula a 250 ppm de nanopartícula Aerosil 380 con la tercera metodología



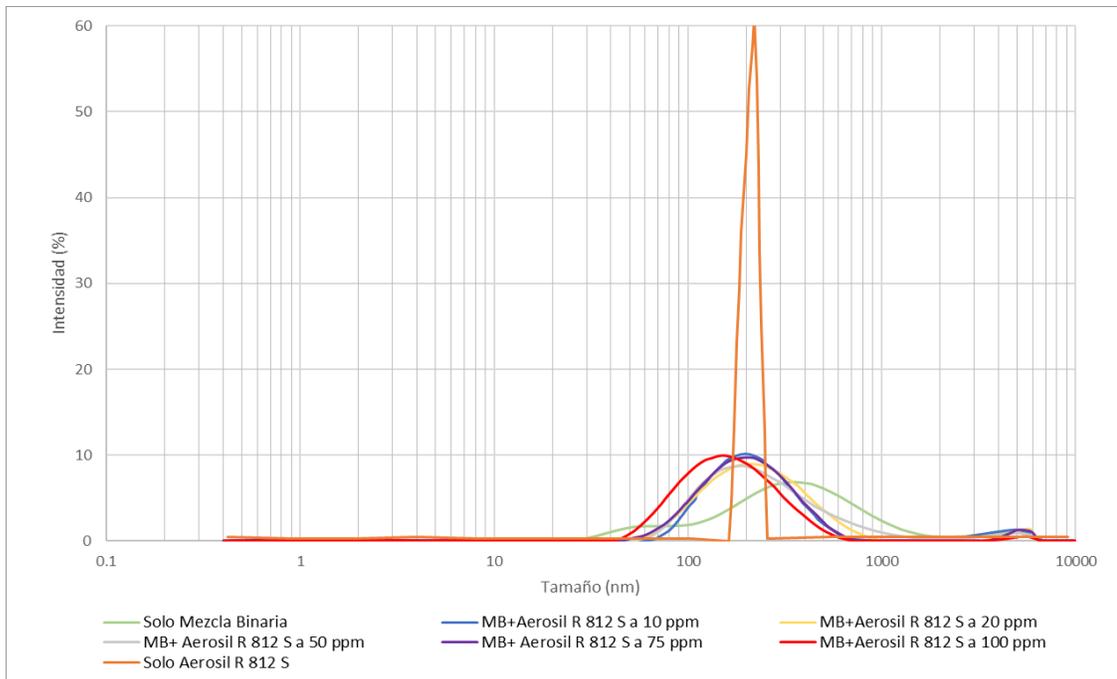
3.3.3 *Tamaño de las Nanopartículas por DLS*

Una vez seleccionadas las concentraciones de nanopartículas para obtener sistemas estables para de ambos tipos de nanopartículas, se verifica el radio de los agregados de nanopartícula-surfactante. Si bien el Turbiscan puede dar una idea del cambio de tamaño en el sistema, no es una medida fiable, por lo que se realizaron pruebas de DLS.

En la **Figura 39**, se muestran la distribución de tamaños de las soluciones con nanopartículas hidrofóbicas de acuerdo con la concentración de estas, mientras en la **Figura 40** la distribución de las soluciones con nanopartícula hidrofílica.

Figura 39

Distribución de tamaño de los agregados nanopartícula surfactante para el Aerosil R812S

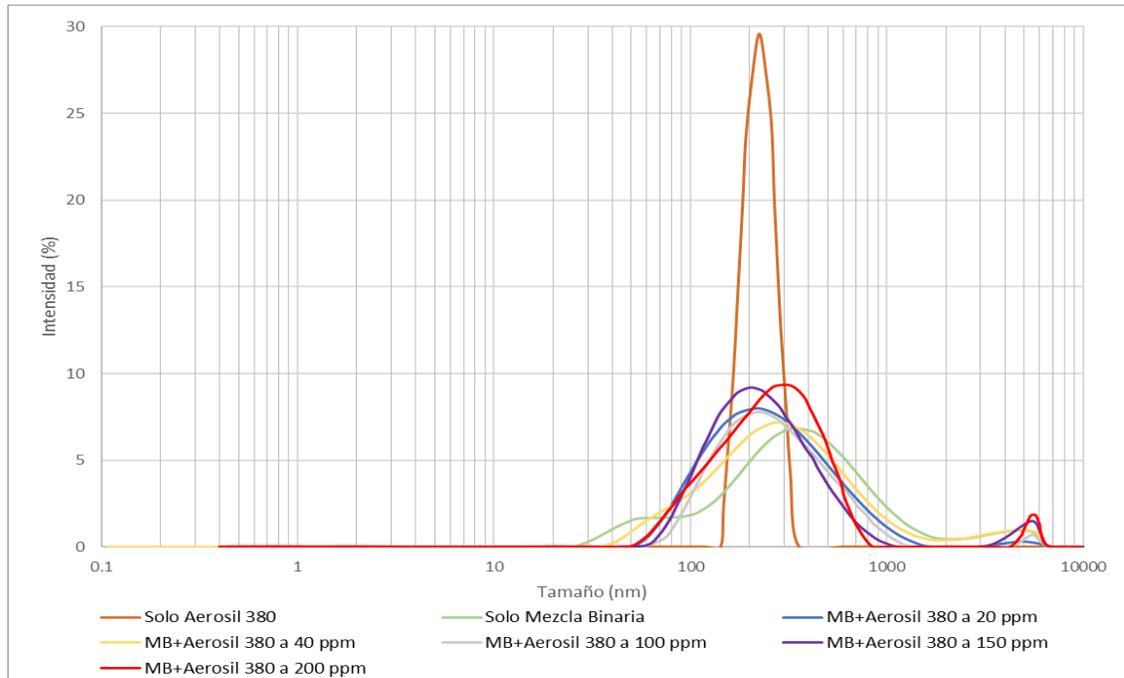


En ambos casos la intensidad de la señal en la media fue muy superior cuando solo existían nanopartículas en solución. Esto se traduce en que el tamaño de los agregados nanopartícula-surfactante es mucho más heterogéneo.

En la **Figura 41**, se observa los cambios en el tamaño de los agregados de acuerdo con la naturaleza de la nanopartícula y la concentración de esta. La línea roja intermitente representa el tamaño de la nanopartícula hidrofílica en solución acuosa sin presencia de surfactante y la línea negra el tamaño de la nanopartícula hidrofóbica.

Figura 40

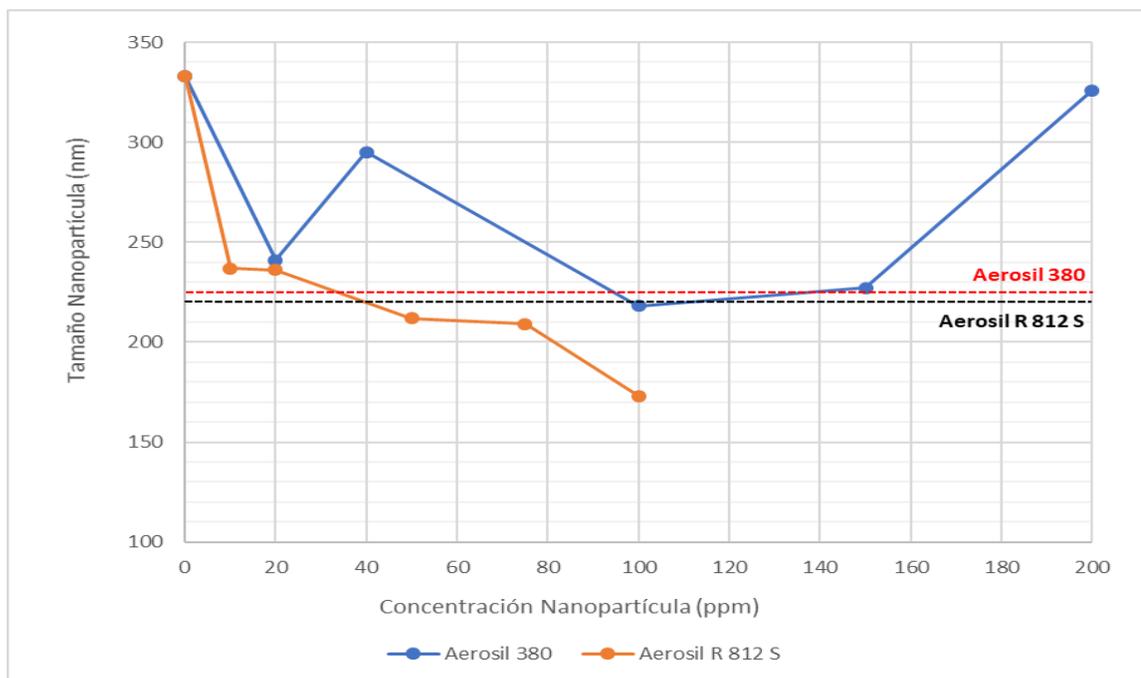
Distribución de tamaño de los agregados nanopartícula surfactante para el Aerosil 380



A una concentración de 0 ppm de nanopartícula (intersección eje y) el DLS solo puede detectar las micelas de tensoactivo (a 5000 ppm) en el medio acuoso en donde posteriormente al añadir las nanopartículas de cualquier naturaleza sea hidrofílica o hidrofóbica, favorece la reducción del tamaño de las micelas formadas en el sistema surfactante-nanopartícula. Este comportamiento demuestra que los surfactantes prefieren adsorberse sobre las nanopartículas que agregarse entre sí, debido a la alta energía superficial que poseen estas partículas nanométricas. En el caso de las nanopartículas Aerosil R 812 S, a medida que la concentración incrementa, los agregados disminuyeron su tamaño, lo cual muestra que los surfactantes prefieren adsorberse sobre las nanopartículas en solución que formar agregados entre sí.

Figura 41

Tamaño agregado nanopartícula-surfactante dependiendo de la concentración de nanopartícula en el sistema a 5000 ppm de concentración de mezcla binaria de surfactante



Para el caso de las nanopartículas Aerosil 380, el comportamiento fue ligeramente diferente pues si bien al inicio hubo una disminución en el tamaño del agregado a las concentraciones de 40 ppm y 200 ppm, posteriormente se incrementó el tamaño de estos. Este comportamiento no monotónico evidencia que la sinergia entre las nanopartículas hidrofílicas y la mezcla de surfactantes es más complicada que las hidrofóbicas.

Es importante mencionar que, durante todo el desarrollo experimental, la mayoría de los parámetros fueron constantes a excepción del tipo y concentración de nanopartícula con el objetivo de precisamente estudiar la influencia la hidrofobicidad en la estabilidad del sistema nanopartícula-

surfactante. No obstante, factores como la temperatura, tipo de surfactante, concentración de surfactante, pH, concentración de electrolitos y el medio de dispersión de las nanopartículas son parámetros que influenciarían ampliamente el sistema nanopartícula-surfactante; por lo que, dependiendo del objeto de estudio en particular, como una aplicación a escala de campo, deben ser considerados.

4. Influencia de la Hidrofobicidad de la Nanopartícula sobre la Formulación de la Solución de Surfactantes

Si bien la pérdida de tensoactivo es el principal foco de investigación de este trabajo, pues se ha demostrado que es uno de los mayores problemas de aplicar la inyección de surfactantes (Somasundaran et al., 1985) (Ahmadall et al., 1993) (Yining Wu et al., 2017) (Thomas, 2008); el garantizar que la formulación de surfactantes cumpla con su función de reducción de la tensión interfacial, es también indispensable para obtener la mayor cantidad de petróleo del medio poroso. Es así, que en este capítulo se muestra el estudio experimental de la influencia de la hidrofobicidad de las nanopartículas sobre el comportamiento de fases y la tensión interfacial de la solución de surfactante-nanopartículas, para determinar el impacto de este tipo de partículas en la formulación y sus beneficios en EOR.

4.1 Materiales

4.1.1 Reactivos

Los reactivos son la mezcla binaria de surfactantes, SDBS (50%)-PetroStep S13D (50%), las nanopartículas (Aerosil R 812 S y Aerosil 380), cristales de Cloruro de Sodio (NaCl) y muestras de petróleo de un campo colombiano provisto por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) con una gravedad API de 22°.

4.1.2 Equipos

- **Tensiómetro de Gota Giratoria**

El tensiómetro de gota giratoria M6500 de Grace Instruments es un equipo que se puede utilizar para medir la tensión interfacial de la interfase petróleo-agua. Posee controles de temperatura sensibles y una cámara que permite observar la muestra durante un largo período de tiempo a condiciones constantes.

La tensión interfacial es la fuerza asociada a la película que separa dos fases, por lo que para medir esta fuerza se utiliza la técnica de la gota giratoria (*Spinning Drop*), en donde, se mide el diámetro de una gota de fase aceite inmersa en una solución acuosa cuando esta gira sobre su propio eje a una velocidad de rotación impuesta. Mientras más baja es la tensión, más fácil es que la gota giratoria se alargue ante la fuerza centrípeta, por lo que es directamente proporcional al diámetro de esta (Orrego-Ruiz et al., 2019) (Ding et al., 2019) (Alzahid et al., 2019).

- **Pipetas**

Las pipetas son instrumentos de laboratorio utilizados para transferir líquido de un recipiente a otro de forma muy precisa, además de medir alícuotas de líquido con mucha precisión («Pipeta de Laboratorio», 2020). Para el caso del estudio las pipetas fueron selladas en la parte inferior para evitar escape de los fluidos añadidos por la parte superior de estas. Es así, que las pipetas fueron llenadas por la formulación de surfactante y crudo en una proporción 2/1 para permitir una mejor interacción de la formulación con el hidrocarburo.

4.2 Procedimiento Experimental

De igual forma que en las pruebas de estabilidad, se establecen parámetros constantes y variables, en donde, la relación de la mezcla binaria (50/50), la concentración de surfactante (5000 ppm), la temperatura (25 °C) y la salinidad óptima del sistema (6 wt%) fueron constantes.

Por su parte el tipo de nanopartícula (hidrofílica e hidrofóbica) y las diferentes concentraciones de estas nanopartículas 10, 20, 50, 75 y 100 ppm (Aerosil R 812 S) y 20, 40, 100, 150, 200 ppm (Aerosil 380) son los parámetros variables.

El diseño experimental es un diseño factorial completo de dos factores que provienen de los parámetros variables (tipo de nanopartícula y concentración de nanopartícula) en donde, el primer factor posee 2 niveles (tipo de nanopartícula) y el segundo 5 niveles (concentración de nanopartícula) con su respectivo duplicado para estos experimentos. En la **Tabla 1** se puede observar un resumen del arreglo de los parámetros mencionados.

4.2.1 Tensión interfacial

Las mediciones de tensión interfacial consisten en la adición de la formulación de nanofluido dentro de un capilar, en el cual es añadida una gota de crudo. El capilar se ubica en el tensiómetro y es puesto a girar a unas determinadas revoluciones por minuto (RPM); mediante una cámara se verifica como se deforma la gota de crudo dependiendo de la formulación que se esté usando.

Tabla 1*Parámetros experimentales de las pruebas de eficiencia de la formulación*

Parámetros Constantes	Parámetros Variables
<input type="checkbox"/> Surfactante: Mezcla binaria (50% SDBS y 50 % PetroStep S13D)	<input type="checkbox"/> Nanopartículas: Hidrofílica (Aerosil 380) e Hidrofóbica (Aeroil R 812 S)
<input type="checkbox"/> Concentración Surfactante: 5000 ppm	<input type="checkbox"/> Concentración Aerosil R 812 S: 10, 20, 50, 75 y 100 ppm
<input type="checkbox"/> Salinidad: Salinidad óptima, 6 wt% (NaCl)	<input type="checkbox"/> Concentración Aerosil 380: 20, 40, 100, 150 y 200 ppm
<input type="checkbox"/> Temperatura: 25°C	
<input type="checkbox"/> Crudo: Crudo de un campo colombiano de 22° API	

Con la cámara se establece el radio de la gota en milímetros. Conociendo la densidad del crudo, las revoluciones a las que fue sometido el capilar y el radio de la gota, se puede calcular la tensión interfacial basándose en la **Ecuación 5**.

$$IFT = 1.44 \times 10^{-7} (\Delta\rho)(D^3)(\theta^2) \quad (\text{Ecuación 5})$$

IFT: Tensión interfacial (mN/m)

$\Delta\rho$: Diferencia de densidades salmuera-aceite (g/cm³)

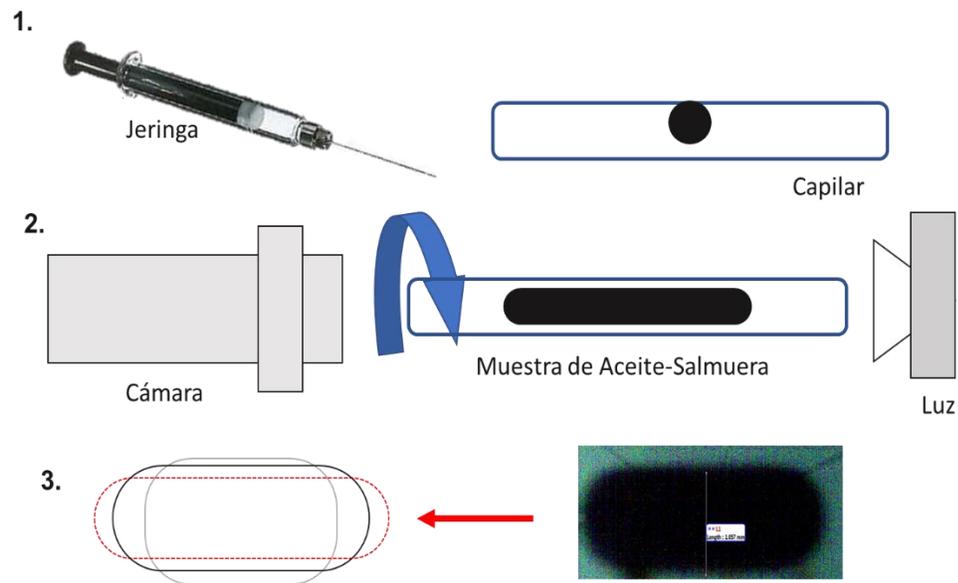
D: Diámetro de la gota de aceite (mm)

θ : Revoluciones a las que es sometida la muestra (RPM)

En la **Figura 42**, se muestra un esquema del procedimiento de medición de la tensión interfacial con un tensiómetro de gota giratoria.

Figura 42

Esquema de los pasos a seguir para calcular la tensión interfacial de una mezcla de surfactantes y la fase oleica



Nota. Tomado de: Mohamed, M. I., & Alvarado, V. (2017, octubre 9). Smart Water Flooding in Berea Sandstone at Low Temperature: Is Wettability Alteration the Sole Mechanism at Play? SPE Annual Technical Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/187311-MS>

4.2.2 Comportamiento de Fases

Para las pruebas de comportamiento de fases se hace uso de pipetas selladas. Se agrega 4 ml de la formulación de surfactantes con nanopartícula en cada pipeta con las diferentes

concentraciones de nanopartículas determinadas en los ensayos de estabilidad. Posteriormente se adiciona 2 ml del crudo colombiano ($^{\circ}\text{API}=22$) a las pipetas y se agita vigorosamente por 1 minuto.

4.3 Análisis Experimental

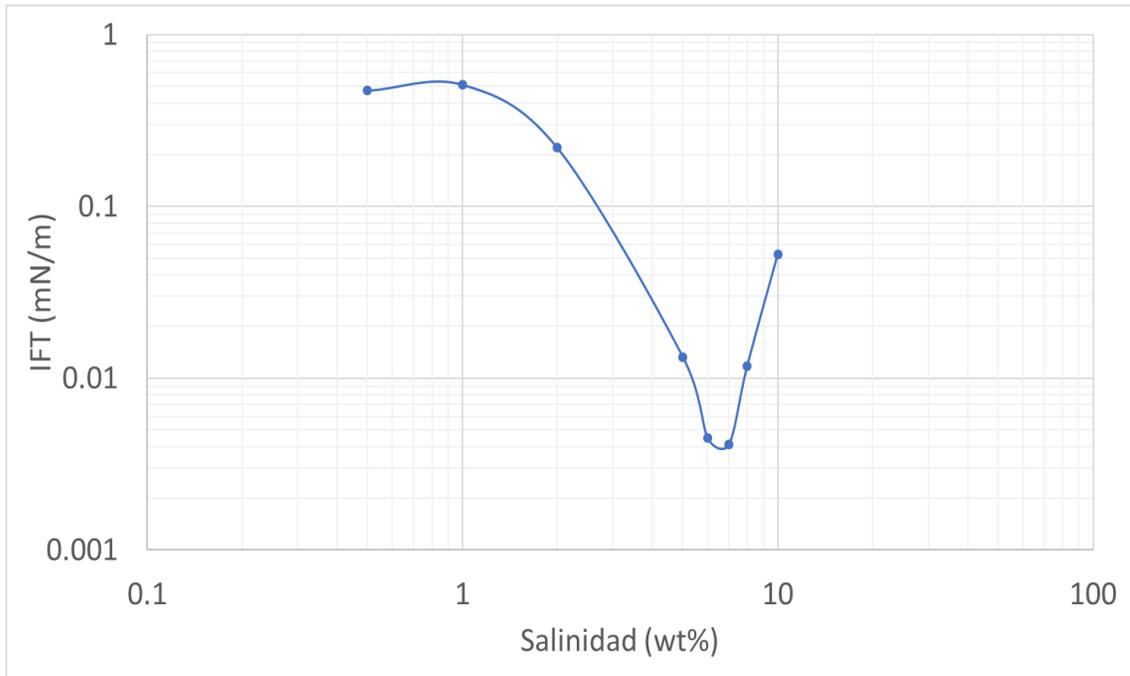
Estudiar el efecto de las nanopartículas hidrofílicas e hidrofóbicas en el comportamiento de fases y tensión interfacial es de gran importancia para determinar cómo la interacción de estas afecta la formulación. No obstante, antes de evaluar la influencia de la nanopartícula es necesario establecer la salinidad óptima de la formulación sin presencia de las partículas de Óxido de Sílice (SiO_2) para garantizar las condiciones óptimas (de tensión interfacial) del tensoactivo a utilizar (mínima tensión). Para ello, también se efectúan ensayos de comportamiento de fases y tensión interfacial para determinar la salinidad óptima.

4.3.1 Determinación de la Salinidad Óptima

Para la determinación de la salinidad óptima de la formulación de la mezcla binaria de surfactantes a 5000 ppm (50% SDBS - 50% PetroStep S13D) se preparan diferentes muestras a concentraciones de salinidad (NaCl) de 0.5, 1, 2, 5, 6, 7, 8 y 10 wt%; a las cuales se realizan ensayos de tensión interfacial con el crudo colombiano de 22 $^{\circ}\text{API}$. En la **Figura 43**, se puede observar el barrido de salinidad de la mezcla binaria, en donde, la mínima tensión interfacial se obtiene entre 5 y 7 wt% de NaCl alcanzando valores del orden de 10^{-3} mN/m, lo cual garantiza que las tensiones sean ultra bajas (Rosen & Kunjappu, 2004).

Figura 43

Mediciones de tensión interfacial del barrido de salinidad de la mezcla binaria de surfactantes a 5000 ppm



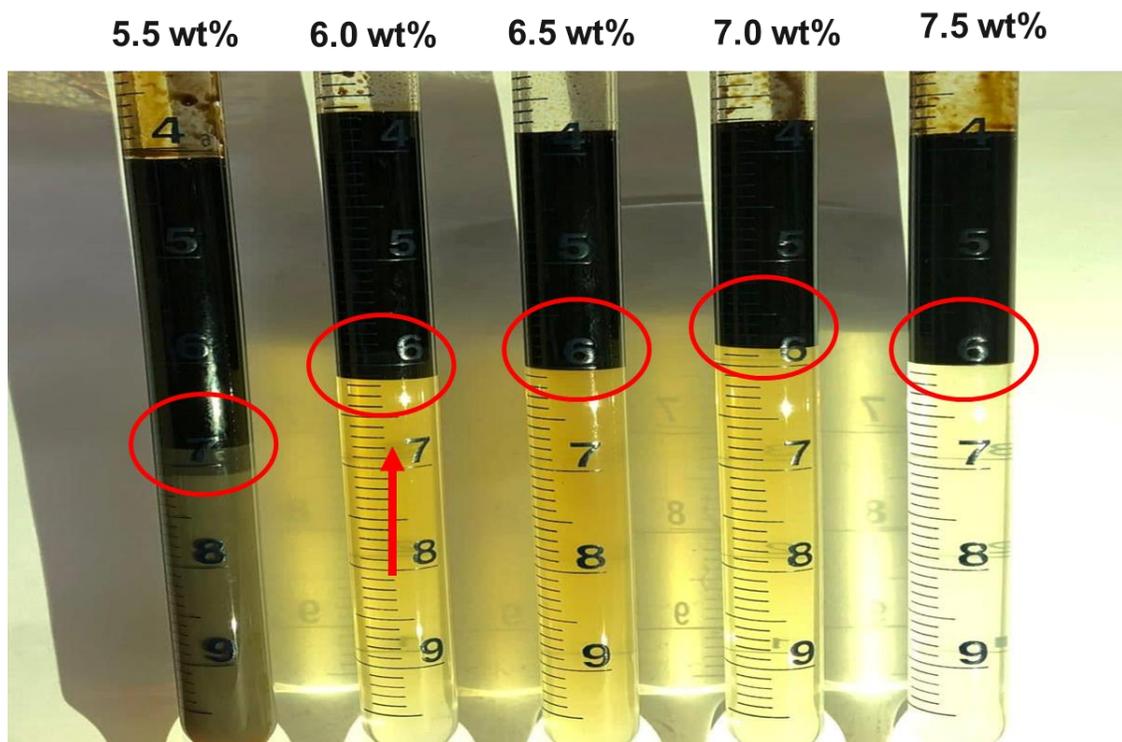
Con el propósito de determinar el comportamiento de fases Winsor Tipo III, se realizaron formulaciones a 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 y 7.5 wt% de NaCl a 5000 ppm de la mezcla binaria. En la **Figura 44** se observan el comportamiento de fases de las muestras elaboradas a las concentraciones anteriormente estipuladas.

En el sistema a 5.5 wt% de NaCl, la microemulsión es claramente visible en la interfase petróleo-agua, sin embargo, en la fase acuosa hay gran cantidad de petróleo. A las concentraciones de 6.0 y 6.5 wt% se observa una fase de microemulsión más pequeña que a 5.5 wt%, pero a diferencia de la primera, no existe una alta concentración de petróleo en la fase acuosa, lo que se asemeja más al comportamiento Winsor III. A 7.0 wt% no es posible ver en la interfase la

existencia de microemulsión, y a 7.5 wt%, aunque ya no existía petróleo en la fase acuosa, tampoco hay microemulsión en la interfase. Con base en estos resultados, se selecciona la concentración de 6.0 wt% como la salinidad óptima.

Figura 44

Comportamiento de fases del barrido de salinidad de la mezcla binaria de surfactantes a 5000 ppm

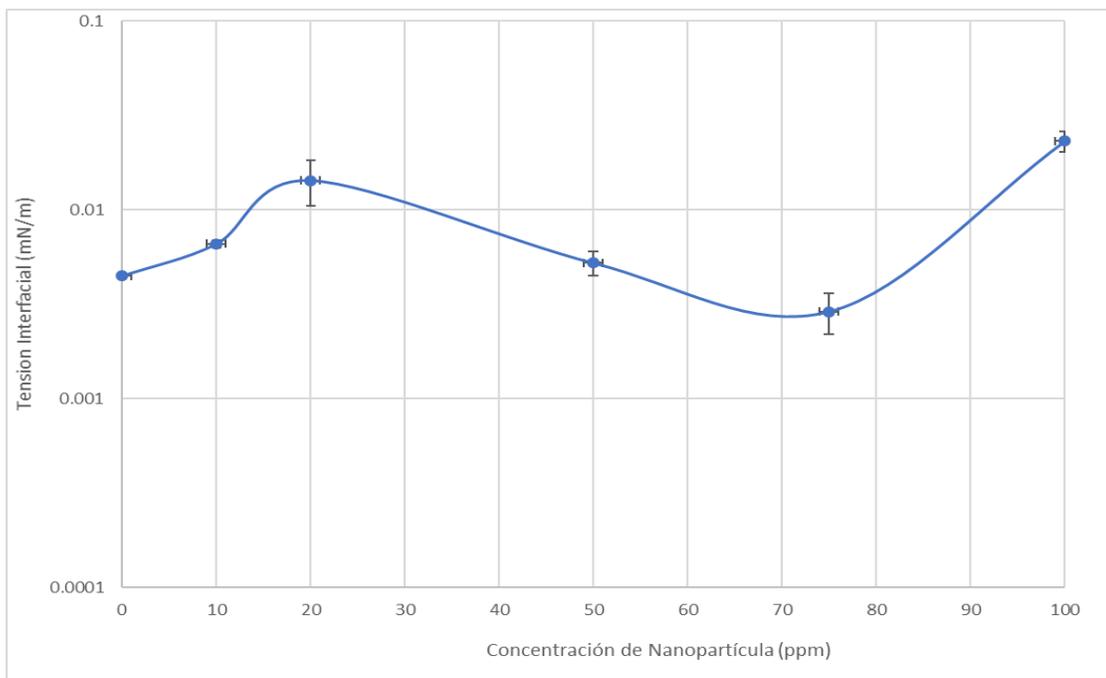


4.3.2 *Influencia de las Nanopartículas Aerosil R 812 S*

Para analizar el comportamiento de la formulación con la presencia de nanopartículas hidrofóbicas, se realizan las pruebas de tensión interfacial. En la **Figura 45**, se observa la tensión interfacial vs concentración de nanopartícula hidrofóbica.

Figura 45

Tensión interfacial de la formulación de surfactante a 5000 ppm. en función de la concentración de nanopartícula Aerosil R 812 S a 6 wt% de NaCl



En la **Figura 45** se ve que a medida que se incrementa la concentración de nanopartícula hidrofóbica, la tensión interfacial incrementa considerablemente de 0.004 mN/m (sin nanopartícula), hasta 0.014 mN/m a una concentración de 20 ppm, posteriormente ocurre un descenso en la tensión interfacial hasta 0.002 mN/m a 75 ppm y finalmente, a 100 ppm la tensión alcanza a valores superiores de 0.023 mN/m. Este comportamiento es interesante, ya que en la mayoría de estudios centrados en la tensión interfacial en la interfase petróleo-agua en presencia de surfactantes con nanopartículas (Hendraningrat & Torsaeter, 2014) (Zargartalebi et al., 2014) (Zhao et al., 2018) (Saxena et al., 2019), se ha demostrado que al añadir las segundas, el comportamiento en la tensión normalmente es monótonico en ascenso o descenso.

Este patrón en la tensión interfacial, muestra que hay fenómenos que inciden en la interacción tensoactivo-nanopartícula, que normalmente no son perceptibles al mantener la concentración de nanopartícula fija y alterar la de surfactante únicamente.

Considerando que las formulaciones usadas están a valores superiores a la CMC (2000 ppm), el incremento en la tensión interfacial a bajas concentraciones de Aerosil R 812 S muestra una tendencia similar a los resultados de Zargartalebi (Zargartalebi et al., 2014), en el cual la tensión aumenta a valores superiores a la CMC. Es así, que el aumento inicial por la adición de nanopartículas puede ser atribuido a la preferencia del tensoactivo a estar en la superficie de las nanopartículas ubicadas en la fase acuosa u oleica, en vez de la interfase petróleo-agua. El aumento en la concentración de nanopartículas superior a los 50 ppm muestra una reducción en la tensión interfacial que indica que las nanopartículas cubiertas por una menor cantidad de surfactantes (a mayor concentración de nanopartícula, menor cantidad de surfactante se ubicara en cada nanopartícula individualmente) adquieren un comportamiento hidrofílico adecuado para que se ubiquen en la interfase petróleo-agua, reduciendo la tensión interfacial más efectivamente (Ravera et al., 2006).

Finalmente, el aumento en la cantidad de nanopartículas en el sistema (100 ppm) produciría un incremento en la fuerzas capilares atractivas debido a las interacciones entre la mismas nanopartículas, generando una resistencia a la deformación en la interfase petróleo-agua; lo que generaría que en dichas condiciones las nanopartícula cubiertas por surfactante no posean una fuerte atracción a la interfase petróleo-agua y por lo tanto exista un incremento en tensión interfacial (Dong & Johnson, 2003) (Zargartalebi et al., 2014). Con base en los resultados

mostrados, se puede afirmar que la implementación de nanopartículas hidrofóbicas no es conveniente si se desea reducir la tensión interfacial.

En la **Tabla 2** se puede observar de forma cuantitativa el porcentaje de reducción de la tensión interfacial al añadir las nanopartículas Aerosil R 812 S en la mezcla binaria de surfactante, en donde los valores negativos señalan incrementos de la tensión en la interfase petróleo-agua con respecto al sistema sin presencia de nanopartículas.

Tabla 2

Cambios en la tensión interfacial en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S

Concentración de Nanopartícula [ppm]	Tipo de Nanopartícula	Cambio Tensión Interfacial [mN/m]	Cambio Porcentual [%]
0	-	0	0
10	Aerosil R812S	-0.0021	-47.93
20	Aerosil R812S	-0.0098	-220.23
50	Aerosil R812S	-0.00075	-16.88
75	Aerosil R812S	0.0015	35.33
100	Aerosil R812S	-0.018	-416.84

Los resultados confirman que la influencia de las nanopartículas hidrofóbicas es esencialmente negativa para la reducción de la tensión interfacial, produciendo aumentos en la mayoría de las concentraciones evaluadas, siendo la excepción a 150 ppm, en la cual hubo una reducción del 35.33% con respecto al sistema sin nanopartícula. La reducción a esta concentración, como se mencionó anteriormente, es debido a la formación de una segunda capa parcial de tensoactivo sobre las nanopartículas, que le permite tener una hidrofobicidad adecuada a la

nanopartícula cubierta por surfactante, para ubicarse en la interfase agua-petróleo más eficientemente.

En la **Figura 46**, se observa el comportamiento de fases de los sistemas con concentraciones de 10, 20, 50, 75 y 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S. A bajas concentraciones de nanopartícula (10 y 20 ppm), hay una microemulsión en la fase acuosa en vez de la interfase. Esto demuestra que la mayor parte de surfactante junto con las nanopartículas está en la fase oleica, por lo que se exhibe un comportamiento de fases Winsor Tipo II.

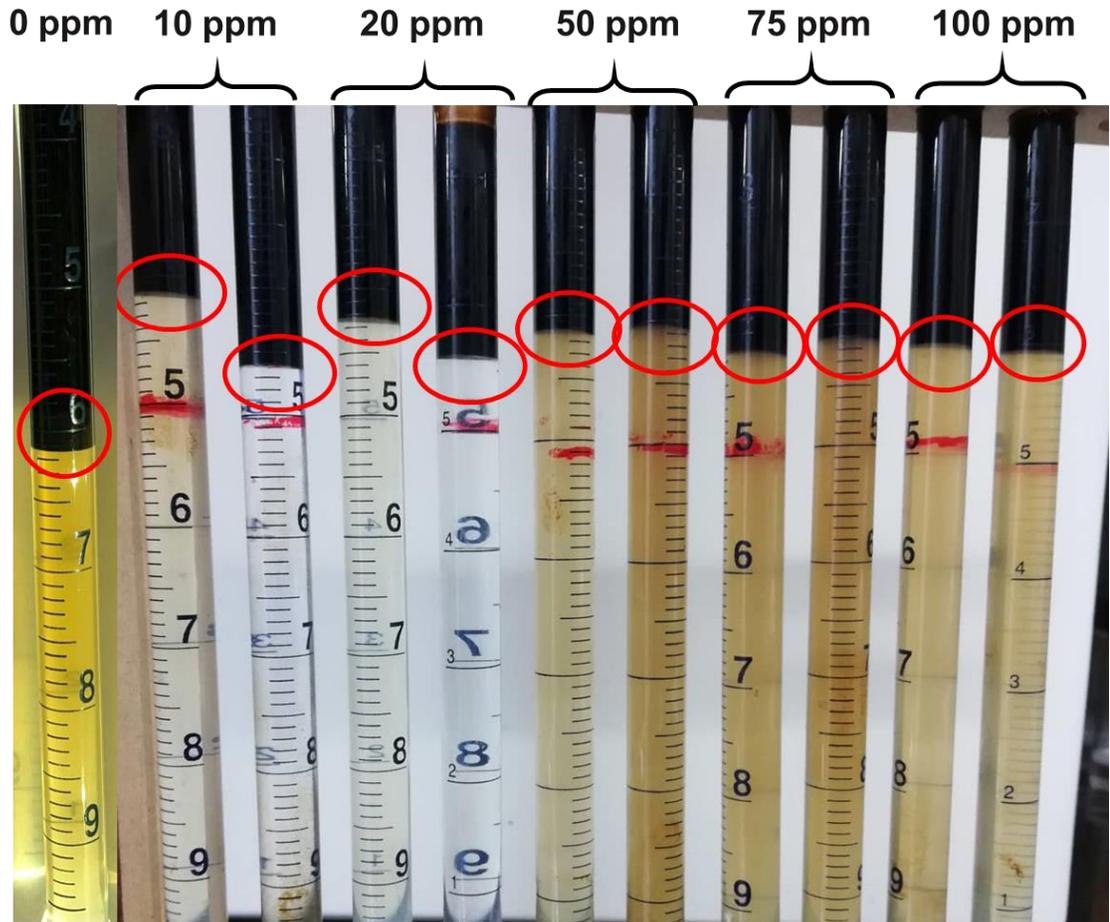
Para las concentraciones de 50, 75 y 100 ppm, el surfactante y la microemulsión quedaron en la fase acuosa, lo cual se asemeja a un comportamiento Winsor Tipo I. Es así, que el aumento de la concentración de nanopartícula genera que el tensoactivo se ubique en la solución acuosa, puesto que las nanopartículas al estar menos cubiertas de surfactante, adquieren un comportamiento más hidrofílico. Sin embargo, en ninguna de las formulaciones es posible observar un comportamiento de fase Winsor Tipo III.

4.3.3 *Influencia de las Nanopartículas Aerosil 380*

Las soluciones con nanopartículas hidrofílicas son estudiadas mediante pruebas de tensión interfacial y comportamiento de fases al igual que las hidrofóbicas. En la **Figura 47** se muestra el comportamiento de la tensión interfacial en función de la concentración de nanopartícula hidrofílica, en donde, la tensión interfacial no es monotónica a medida que la cantidad de nanopartículas incrementa en el sistema.

Figura 46

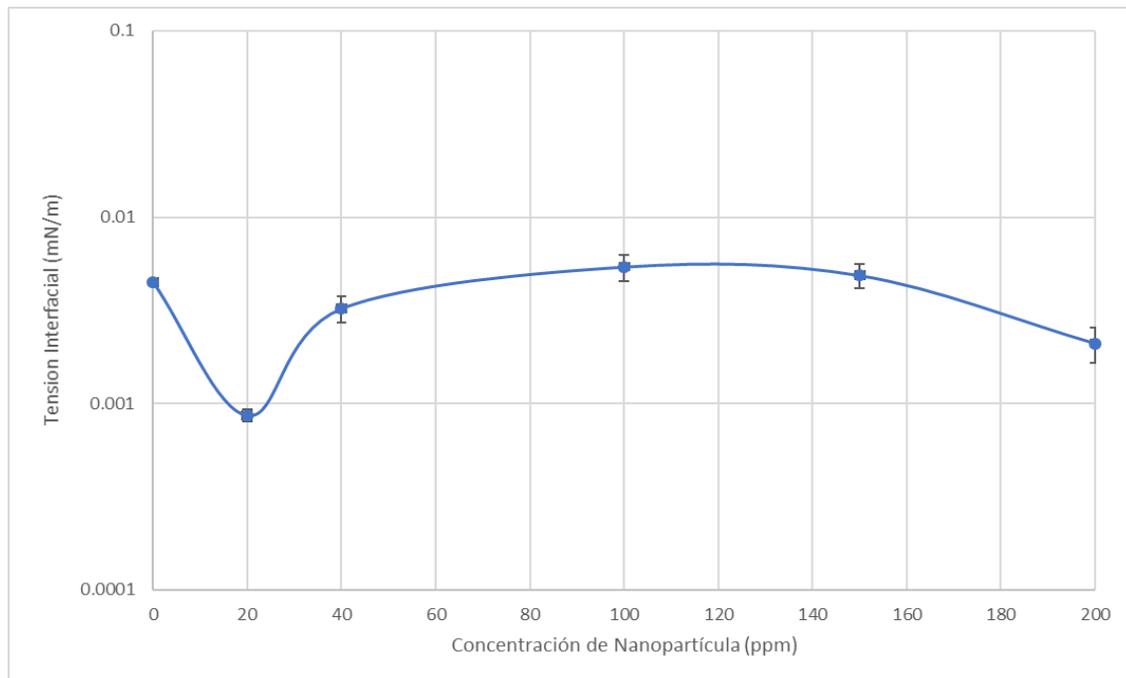
Comportamiento de fases de la solución de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartícula Aerosil R 812 S a 6 wt% de NaCl



A 200 ppm, se puede observar en la **Figura 47** que la tensión interfacial es la mitad de la magnitud que la formulación sin nanopartículas (0.002 mN/m), pero a 20 ppm la caída de tensión interfacial alcanzó el orden de 10^{-4} mN/m.

Figura 47

Tensión interfacial de la formulación de surfactante a 5000 ppm. en función de la concentración de nanopartícula Aerosil 380 a 6wt% de NaCl



La caída en a la tensión interfacial a baja concentración de nanopartícula hidrofílica puede ser algo complicado de explicar puesto que pueden interactuar una gran cantidad de factores que produzcan este efecto. Sin embargo, se puede analizar que las nanopartículas adsorben las moléculas de surfactante sobre su superficie mediante puentes de hidrógeno (Yekeen et al., 2017), facilitando una mayor afinidad a ubicarse en la interfase que las de tipo hidrofóbica, dependiendo del grado de recubrimiento; en donde, a medida que la concentración de nanopartícula incrementa, el recubrimiento de estas por las moléculas de surfactante disminuye. Esto puede explicar el descenso pronunciado en la tensión interfacial, ya que a baja concentración de nanopartícula Aerosil 380, su superficie pasa de hidrofílica a parcialmente hidrofóbica suponiendo la formación de una doble capa de surfactante en la nanopartícula, alcanzando una mojabilidad óptima

(recubrimiento óptimo) a 20 ppm, por lo cual, la nanopartícula ayuda al surfactante a bajar la tensión interfacial migrando a la interfase.

Sin embargo, al incrementar la concentración de nanopartícula aparece un aumento en la tensión interfacial (a partir de 40 ppm). La razón de esto es que al incrementar la cantidad de nanopartícula, el grado de recubrimiento baja, produciendo nanopartículas cada vez menos recubiertas (disminuyendo su hidrofiliidad). De esta manera, las nanopartículas no se ubican en la interfase petróleo-agua a medida que se aumenta su concentración (Zargartalebi et al., 2014).

Así mismo, la tensión interfacial no presenta nuevamente cambios considerables hasta los 200 ppm, cuando muestra un descenso significativo, que se traduciría como un aumento en la eficiencia de posicionamiento de las nanopartícula en la interfase petróleo-agua mostrando que a dicha concentración la hidrofobicidad resultante al probablemente existir una capa sencilla de surfactante, reduce la tensión interfacial (Rosen & Kunjappu, 2004).

Los resultados demuestran que aún por encima de la CMC, a diferencia de lo mostrado en los estudios de Zargatabeli (Zargartalebi et al., 2014) (Zargartalebi et al., 2015), la presencia de nanopartículas puede tener un papel importante en la reducción de la tensión interfacial del sistema por la asociación de la nanopartícula cubierta de surfactante que mejora las interacciones del tensoactivo con la interfase petróleo-agua.

En la **Tabla 3** se observa la reducción en la tensión interfacial por efecto de la adición de nanopartículas hidrofílicas, en donde, a diferencia de las nanopartículas hidrofóbicas se presenta

reducciones en la tensión en diferentes puntos de concentración, siendo los más marcados a 20 ppm con una reducción del 80.69% y 200 ppm con 53.02%.

Tabla 3

Cambios en la tensión interfacial en presencia de nanopartículas Aerosil 380

Concentración de Nanopartícula [ppm]	Tipo de Nanopartícula	Cambio Tensión Interfacial [mN/m]	Cambio Porcentual [%]
0	-	0	0
20	Aerosil 380	0.0036	80.69
40	Aerosil 380	0.0012	27.56
100	Aerosil 380	-0.00093	-20.99
150	Aerosil 380	-0.00039	-8.83
200	Aerosil 380	0.0023	53.02

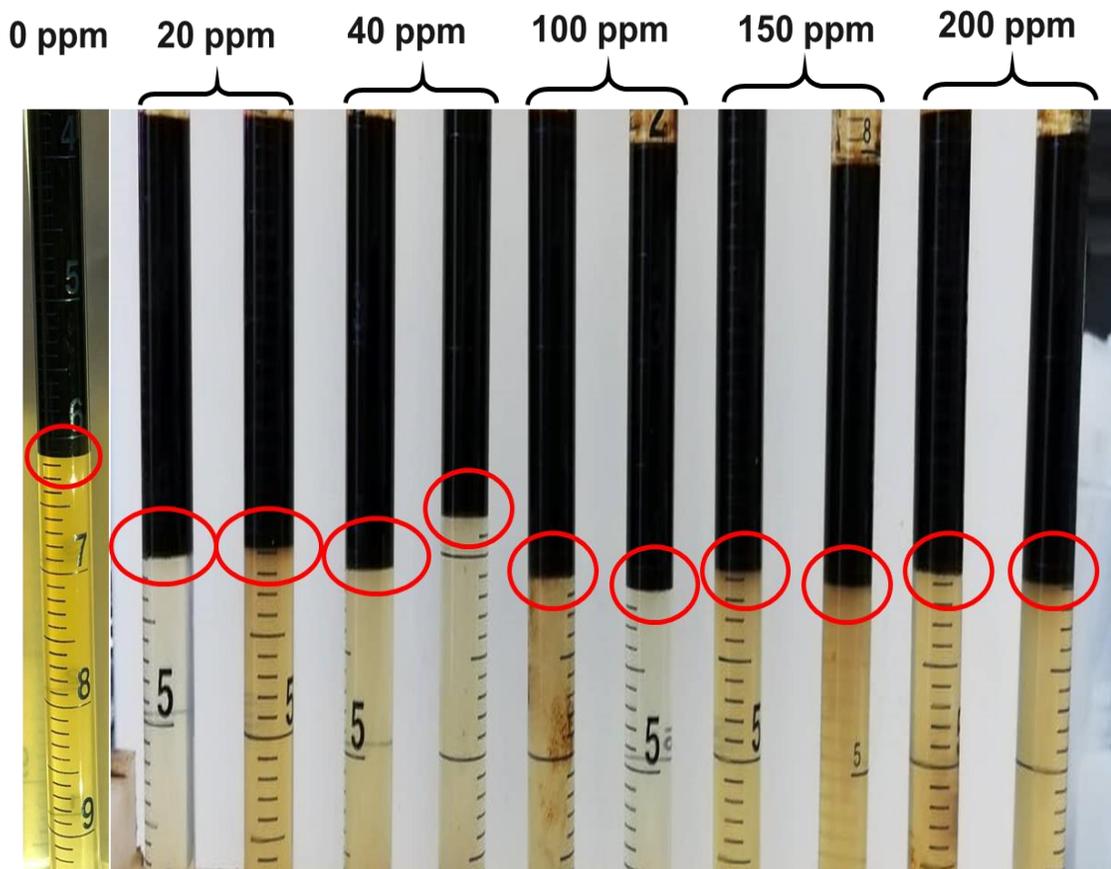
Este comportamiento en la tensión interfacial se puede explicar para el sistema a 20 ppm mediante la formación de una doble capa parcial de surfactante sobre las nanopartículas de sílice, mientras que a 200 ppm se forma parcialmente una monocapa sencilla; que en ambos casos permiten una adecuada hidrofobicidad a la estructura surfactante-nanopartícula, para posicionarse en la interfase. Aunque, se observa que, a 20 ppm, hay un rendimiento superior a lo relacionado con la reducción de la tensión.

Respecto al comportamiento de fases, en la **Figura 48**, se puede observar el efecto de las nanopartículas hidrofílicas. Esta figura muestra cada una de las concentraciones de nanopartículas trabajadas con su respectivo duplicado. Se puede ver, que no se logró obtener claramente el comportamiento de fase Winsor Tipo III, sino por el contrario, todos los sistemas mostraron comportamientos de fase Winsor Tipo I, con excepción de la muestra a 20 ppm que alcanzó a

evidenciar un poco de microemulsión en la zona de transición, aunque no es fácilmente apreciable en esta figura; esto coincide con los valores de tensión registrados anteriormente.

Figura 48

Comportamiento de fases de la solución de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartícula Aerosil 380



Por otra parte, al incrementar la concentración de nanopartículas, se muestra un aumento en la turbidez de la fase acuosa, muy similar al comportamiento de las nanopartículas hidrofóbicas. Esto demuestra la formación de agregados nanopartícula-surfactante con un nivel de recubrimiento

adecuado (mojabilidad) que favorece la formación microemulsion en la fase acuosa, lo cual coincide con la disminución de tensión obtenido a esas concentraciones en la **Figura 47**.

5. Efecto de la Hidrofobicidad de las Nanopartículas sobre la Adsorción de Surfactantes en el Medio Poroso

La adsorción de tensoactivo en el medio poroso es considerada por muchos como el principal problema al inyectar surfactantes como un agente de recobro mejorado (Saxena et al., 2019), de ahí la importancia de utilizar diferentes estrategias para mitigar este fenómeno (Zhou et al., 2005) (Ahmadi & Shadizadeh, 2012) (Shamsijazeyi et al., 2013), para permitir que las moléculas de surfactantes se ubiquen en la interfase petróleo-agua. En este capítulo se mostrarán los resultados de aplicar las dos nanopartículas de diferente hidrofobicidad, Aerosil 380 y Aerosil R 812, en pruebas de adsorción de la mezcla binaria a condiciones estáticas y dinámicas con el objetivo de describir la influencia de las nanopartículas en la adsorción de surfactante.

5.1 Materiales

5.1.1 Reactivos

Mezcla Binaria de surfactantes (SDBS 50%- PestroStep S13D 50%), nanopartículas (Aerosil R 812 S y Aerosil 380), cristales de NaCl, caolín blanco, arena Ottawa de malla 120-140 (para las pruebas estáticas) y 80-100 (para las pruebas dinámicas).

5.1.2 Equipos

- **Agitador mecánico (Shaker)**

El agitador mecánico es usado para sacudir las muestras con el propósito de mejorar la interacción del adsorbente y solución de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartículas, en las pruebas de adsorción estática.

- **Centrifuga**

Centrífuga profesional de laboratorio 800-1 Plasma para realizar el proceso de separación del sustrato sólido de la solución sobrenadante en la solución de surfactante y nanopartículas posteriores pruebas de adsorción estáticas.

- **Bomba de jeringa Inovenso**

Bomba de jeringa Inovenso IPS-14 RS para desplazar la formulación de surfactantes-nanopartículas a través del empaque de arena formado por arena Ottawa 80-100 y caolín, con el propósito de estudiar el efecto del flujo en la adsorción de tensoactivo.

- **Espectrofotómetro UV-VIS**

Espectrofotómetro Hach DR/5000, el cual es un equipo que emite un rayo de luz a una longitud de onda específica o variable sobre una muestra preparada, para calcular su capacidad de absorción (de radiación electromagnética) según la cantidad de sustancia existente, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert; permitiendo determinar la concentración de surfactante retenido mediante un balance de masa, al calcular la absorbancia de la muestra antes y después de entrar en contacto con el sustrato.

5.2 Procedimiento Experimental

Para el desarrollo experimental de esta etapa se establecen parámetros constantes y variables, en donde la relación de la mezcla binaria (SDBS-50% / Petrostep S13D-50%), la concentración total de surfactante (5000 ppm), la temperatura (25 °C), la proporción

arena/solución (en las pruebas de adsorción estáticas y dinámicas) y caudal (en pruebas de adsorción dinámicas) fueron constantes.

Por su parte, el tipo de nanopartícula (hidrofílica e hidrofóbica) y las diferentes concentraciones de estas nanopartículas, 10, 20, 50, 75 y 100 ppm (Aerosil R 812 S) y 20, 40, 100, 150, 200 ppm (Aerosil 380) son los parámetros variables.

El diseño experimental es un diseño factorial completo con dos factores que provienen de los parámetros variables (tipo de nanopartícula y concentración de nanopartícula) en donde, el primer factor posee 2 niveles (tipo de nanopartícula) y el segundo 5 niveles (concentración de nanopartícula) con su respectivo duplicado para las pruebas de adsorción estática.

Para el caso de las pruebas dinámicas el primer factor tiene 2 niveles (tipo de nanopartícula) y el segundo factor 2 niveles (que para este caso representan la concentración de nanopartícula, hidrofílica o hidrofóbica, a la que se obtuvo menor adsorción en las pruebas estática y la menor tensión interfacial). No obstante, es importante mencionar que un punto del diseño experimental se omitió debido a que el punto de menor tensión interfacial y menor adsorción para el caso de la nanopartícula Aerosil R 812 S fue el mismo, como se mostrará más adelante.

Adicionalmente, debido a la duración y cantidad de puntos experimentales para este tipo de ensayos, no se realiza un duplicado para las pruebas de adsorción dinámica. En la **Tabla 4** se puede observar un resumen del arreglo de los parámetros mencionados.

5.2.1 Pruebas de Adsorción Estáticas

Para la realización de las pruebas de adsorción estáticas se prepara el sustrato, siendo seleccionado una mezcla de arena Ottawa 120-140 y caolín blanco con una proporción de 90% arena y 10% caolín; seleccionando una malla muy fina para obtener una mayor cantidad de surfactante adsorbido debido a la alta área superficial de los granos, de igual manera la proporción de caolín es lo suficientemente alta para proporcionar un aumento adicional en la adsorción debido a que las arcillas como el caolín tienen una alta área superficial, que benefician la adsorción del tensoactivo.

Tabla 4

Parámetros experimentales de las pruebas de adsorción estáticas y dinámicas

Parámetros Constantes



- Surfactante:** Mezcla binaria (50% SDBS y 50 % PetroStep S13D)
- Concentración Surfactante:** 5000 ppm
- Salinidad:** Salinidad óptima, 6 wt% (NaCl)
- Temperatura:** 25°C
- Sustrato pruebas estáticas:** Arena Ottawa(120-140)-Caolin (90/10)
- Medio poroso pruebas dinámicas:** Arena Ottawa (80-100)- Caolin (98/2)

Parámetros Variables



- Nanopartículas:** Hidrofílica (Aerosil 380) e Hidrofóbica (Aeroil R 812 S)
- Concentración Aerosil R 812 S:** 10, 20, 50, 75 y 100 ppm
- Concentración Aerosil 380:** 20, 40, 100, 150 y 200 ppm

Las pruebas de adsorción estáticas consisten en la en la adición de 1g de la mezcla de arena en tubos de ensayo, a los cuales se les añade 10 ml de las formulaciones de surfactante-nanopartícula. Posteriormente los tubos con las muestras de arena y nanofluido son introducidos en un *shaker*, el cual mantiene en agitación de 100 RPM durante 24 horas con el propósito de garantizar la interacción de la formulación y el sustrato mineral; posteriormente el sobrenadante (solución de nanofluido) es recolectado y centrifugado a 3000 RPM,

Luego de 24 horas de agitación, las muestras son recogidas y el sobrenadante es recolectado mediante micropipetas, consecutivamente el sobrenadante es centrifugado a 3000 RPM durante 30 min, para separar los granos de sustrato que se encuentran en la solución acuosa.

A continuación, se calcula la concentración de surfactante en la fase acuosa, para ello se hace uso del espectrofotómetro, para lo cual anteriormente se determinó la cantidad de luz absorbida a una longitud de onda específica de formulaciones de surfactante conocidas (lo que normalmente se le denomina curva de calibración) que permita correlacionar los valores de concentración de surfactante y absorbancia de la radiación electromagnética, para calcular la concentración de tensoactivo de las muestras de acuerdo a la absorbancia que registre.

En estos ensayos se hace uso de una mezcla binaria, en donde, se quiere conocer la selectividad de adsorción de los dos surfactantes; en el caso del SDBS es posible detectar la absorbancia, al poseer un grupo cromóforo, a una longitud de onda de 261 nm. No obstante, para el caso del Petrostep S13D se necesitó la titulación de dos fases por el método de azul de metileno a una longitud 652 nm (ASTM D2358 - 89, 2009), por lo que mediante este método se calculó la

concentración total de la mezcla binaria (ya que este método tiene en cuenta las todas las moléculas de surfactantes aniónicos) y finalmente, se determinó la cantidad de surfactante extendido (Petrostep S13D) remanente restando la concentración calculada de SDBS a la de la mezcla binaria por azul de metileno.

El cálculo de adsorción estática se realiza mediante un balance de masa de acuerdo con la **Ecuación 6** (Yining Wu et al., 2017).

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

q_e : Surfactante Adsorbido (mg/g)

C: Concentración final de Surfactante al Equilibrio, (wt%)

C_0 : Concentración inicial de Surfactante (wt%)

V: Volumen de la solución acuosa (mL)

M: Masa del sustrato (g)

5.2.2 *Pruebas de Adsorción Dinámicas*

En el caso de las pruebas de adsorción dinámicas se utiliza un empaque de PVC (Polyvinyl chloride) de 15 cm llenado con arena Ottawa 80-100 y caolín en una proporción 98% - 2% respectivamente; la permeabilidad del empaque fue de 5.4 Darcys y el volumen poroso de 40 cm³.

La adecuación del empaque para remover posibles contaminantes provenientes de la arena que interfirieran con el rendimiento del nanofluido inyectado, consiste de la inyección de 2 VP (Volúmenes Porosos) de agua destilada y posteriormente la inyección de 5 VP de salmuera al 6 wt%. Después a la adaptación del medio poroso, se inyecta la formulación de surfactante-nanopartícula de interés mediante una jeringa instalada en la bomba Inovenso a un caudal de 0.36 ml/min, el cual es la representación escala de un caudal de 2 ft/d a condiciones de campo. La recolección del efluente es cada 0.25 VP, el cual más tarde es sometido a la titulación de fases de azul de metileno y expuesto al espectrofotómetro para cuantificar la cantidad de surfactante remanente al pasar por el medio poroso mediante la **Ecuación 7** (Yining Wu et al., 2017).

$$q_e = \frac{C_0 V - \sum_{i=1}^n C_i V_i}{M} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

q_e : Surfactante Adsorbido (mg/g)

C_0 : Concentración inicial de Surfactante (wt%)

V_i : Volumen de cada muestra recolectada (mL)

C_i : Concentración de surfactante recolectado en las diferentes muestras (wt%)

V : Volumen de solución inyectado (mL)

M : Masa del sustrato (g)

Es importante mencionar que el cambio en las proporciones y tamaño de grano del medio poroso con respecto al de las pruebas estáticas, fue debido a que, en la preparación original usada en los ensayos estáticos, la permeabilidad del medio era muy baja y la presión se elevaba encima

de las condiciones operacionales de la bomba de jeringa (40 psi) al momento de inyectar el nanofluido, por lo que se optó cambiar las proporciones del empaque para garantizar el paso de fluido en el medio poroso.

5.3 Análisis Experimental

En el análisis experimental, se establece la influencia de la hidrofobicidad de las nanopartículas añadidas al sistema con surfactante sobre la adsorción de dicho tensoactivo en el sustrato a evaluar. Como se mencionó anteriormente, se realizaron tanto ensayos estáticos como dinámicos para analizar de una forma más eficiente la influencia del flujo en el proceso de adsorción.

5.3.1 Adsorción Estática

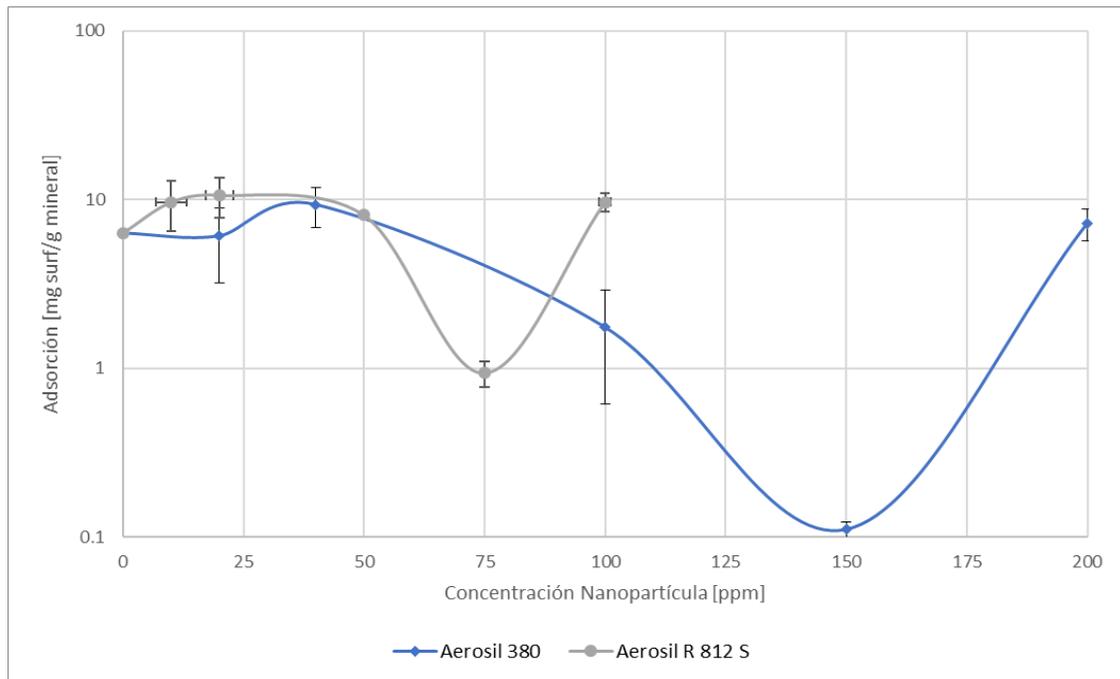
Para estudiar el comportamiento de adsorción estática se añaden las dos nanopartículas de sílice de diferente de hidrofobicidad Aersoil 380 y Aersoil R 812 S a la solución de la mezcla binaria en contacto con el sustrato a estudiar (Arena Ottawa 120-140/caolín). Los resultados de las pruebas de adsorción estática se encuentran en la **Figura 49**, en donde, se observa el cambio en la magnitud de la adsorción dependiendo de la concentración de nanopartícula tanto hidrofílica (Aerosil 380) como hidrofóbica (Aerosil R 812 S).

La **Figura 49** describe el comportamiento de la adsorción al incrementar la concentración de nanopartículas de cada tipo. Es interesante observar que a bajas concentraciones de nanopartícula la adsorción no presenta cambios significativos, no obstante, al incrementar la

concentración de estas se puede observar un mínimo de adsorción del surfactante para ambos tipos de nanopartícula Aerosil 380 (a 150 ppm) y Aerosil R 812 S (a 75 ppm).

Figura 49.

Adsorción estática de la mezcla binaria (50% SDBS- 50%Petrostep S13D) a 5000 ppm de concentración inicial en función de la concentración y tipo de nanopartículas



Esta disminución en la adsorción fue percibida a concentraciones cercanas a la máxima concentración del sistema que asegura la estabilidad del nanofluido (100 ppm para Aerosil R 812 S y 200 ppm para Aerosil 380).

Con base en lo anterior se puede inferir, que a medida que la concentración de nanopartículas incrementa, se favorece la adsorción de surfactantes en la superficie de las nanopartículas en vez de el sustrato sólido, debido a la formación de los puentes de hidrogeno

entre el tensoactivo y las nanopartículas en caso de las hidrofílicas (Suleimanov et al., 2011); mientras que para el Aerosil R 812 S son las fuerzas hidrófobas las que permiten la adsorción de la moléculas de surfactante en la superficie de la nanopartícula. De igual manera, la reducción en la adsorción para el caso de las nanopartículas hidrofóbicas deslumbrada en la **Figura 49**, puede ser explicada por la adsorción en el medio poroso de nanopartículas individuales, las cuales tendrían una función de agente de sacrificio, debido a que su alta área superficial evitaría que las moléculas de surfactante en forma de monómeros y nanopartícula cubiertas de surfactante se ubicaran en el sustrato (Zargartalebi et al., 2014).

Otra explicación para el comportamiento de la adsorción del Aerosil R 812 S, es que a baja concentración, el surfactante satura la nanopartícula formando una doble capa que migra a la roca por fuerzas de atracción de Van der Waals. Posteriormente, a mayor concentración de nanopartícula, la superficie de esta tendrá cada vez menos surfactante y habrá tendencia a que las moléculas de tensoactivo se adsorban en las nanopartículas del medio acuoso en mayor proporción que las que se adsorben sobre la roca. A concentraciones de 100 ppm, efectivamente aparece precipitación de las nanopartículas al estar cerca al límite de estabilización de estas.

En el caso de las nanopartículas hidrofílicas, este fenómeno ocurre a mayores concentraciones porque las nanopartículas no tienen grupos hidrofóbicos adsorbidas en su superficie, por lo que saturar su superficie requiere una mayor cantidad de surfactante

En la **Tabla 5**, se resume el efecto en la reducción en la adsorción estática, en donde los valores negativos indican un incremento porcentual con respecto al sistema sin presencia de

nanopartículas. Los resultados muestran que a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas hay un punto de máxima reducción de 98.23% para la nanopartícula hidrofílica (a 150 ppm) y del 85.15% para la hidrofóbica (a 75 ppm).

Tabla 5

Cambios en la adsorción estática de la mezcla binaria a 5000 ppm en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S y Aerosil 380

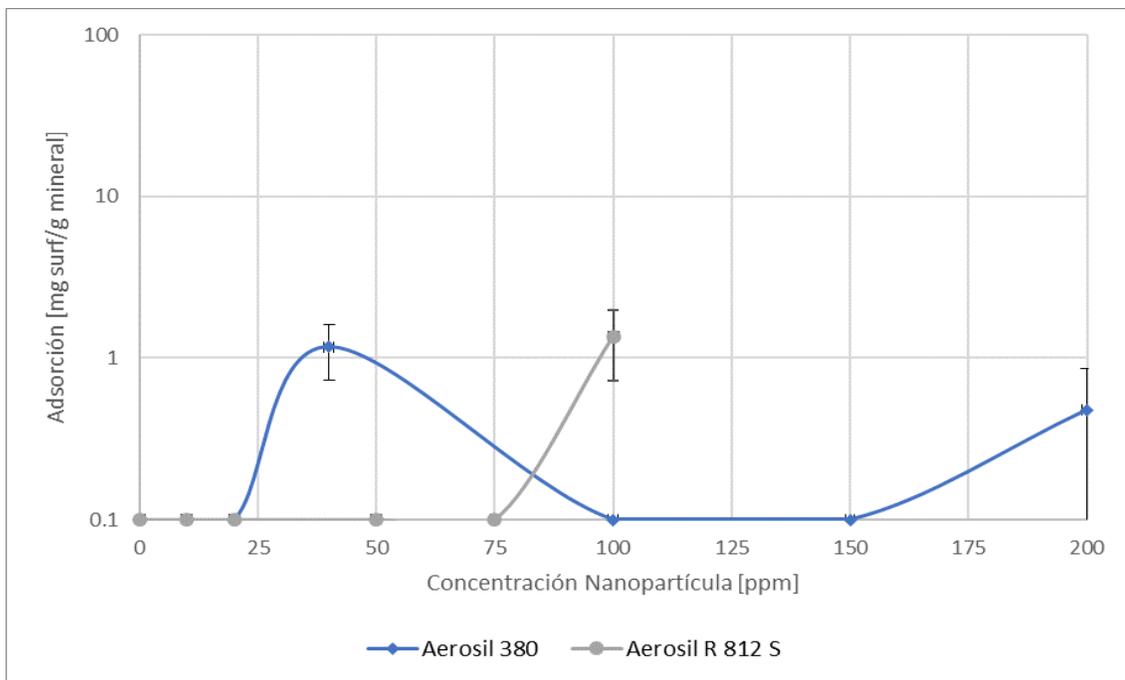
Concentración de Nanopartícula [ppm]	Tipo de Nanopartícula	Cambio Adsorción [mg surf/g mineral]	Cambio Porcentual [%]
0	-	0	0
20	Aerosil 380	0.24	3.87
40	Aerosil 380	-3.01	-47.74
100	Aerosil 380	4.56	72.257
150	Aerosil 380	6.20	98.23
200	Aerosil 380	-0.89	-14.19
10	Aerosil R812S	-3.34	-52.90
20	Aerosil R812S	-4.32	-68.38
50	Aerosil R812S	-1.79	-28.38
75	Aerosil R812S	5.38	85.15
100	Aerosil R812S	-3.34	-52.90

Esta información nos demuestra que efectivamente la adición de nanopartículas en ambos casos conlleva a una reducción en la adsorción, debido a que existe un incremento entre la sinergia del tensoactivo con la nanopartícula, en vez que con el sustrato. Aunque la reducción fue significativa para ambas nanopartículas, en el caso de la nanopartícula Aerosil 380 se obtuvieron valores de adsorción cercanos al 0, evidenciando su naturaleza polar le permite ubicarse mucho más fácil en la solución acuosa y no migrar a la interfase sólida.

De igual forma se cuantifica la magnitud de la adsorción de cada uno de los surfactantes que conforman la mezcla binaria. En las **Figuras 50 y 51** se observa el comportamiento de la adsorción estática para cada surfactante que conforma la mezcla binaria.

Figura 50

Adsorción estática de SDBS a 2500 ppm de concentración inicial en función de la concentración de nanopartículas

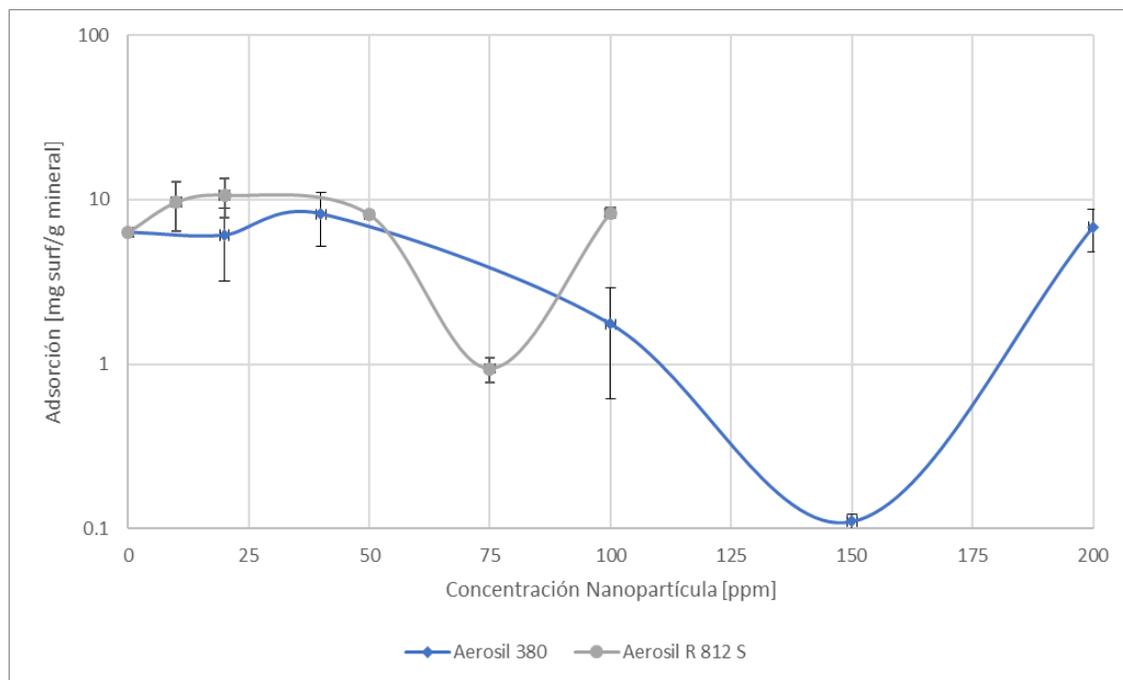


Los resultados evidencian que el SDBS a condiciones estáticas, presenta adsorción casi nula para el sistema con nanopartícula hidrofóbica, mostrando solo un incremento a 100 ppm. En el caso de los sistemas con nanopartícula hidrofílica la adsorción también fue despreciable y solo se mostraron aumentos de esta a 40 ppm y 200 ppm.

Para el Petrostep S13D la adsorción fue significativa en todo el barrido experimental para ambos tipos de nanopartículas, lo que muestra que existe una fuerte afinidad entre el surfactante extendido y el sustrato; esto cobra sentido teniendo en cuenta que el Petrostep al tener una cadena hidrocarbonada tan larga (16-17 Carbonos) (Paternina et al., 2020) evita que sea tan afín al medio acuoso (Phan et al., 2011), permitiéndole que tenga una mayor afinidad sobre el sustrato mineral.

Figura 51

Adsorción estática de Petrostep S13D a 2500 ppm de concentración inicial en función de la concentración de nanopartículas



5.3.2 Adsorción Dinámica

En el caso de las pruebas de adsorción dinámicas, se selecciona como medio poroso un empaque de arena formado por arena Ottawa 80-100 y caolín con una proporción de arcilla mucho

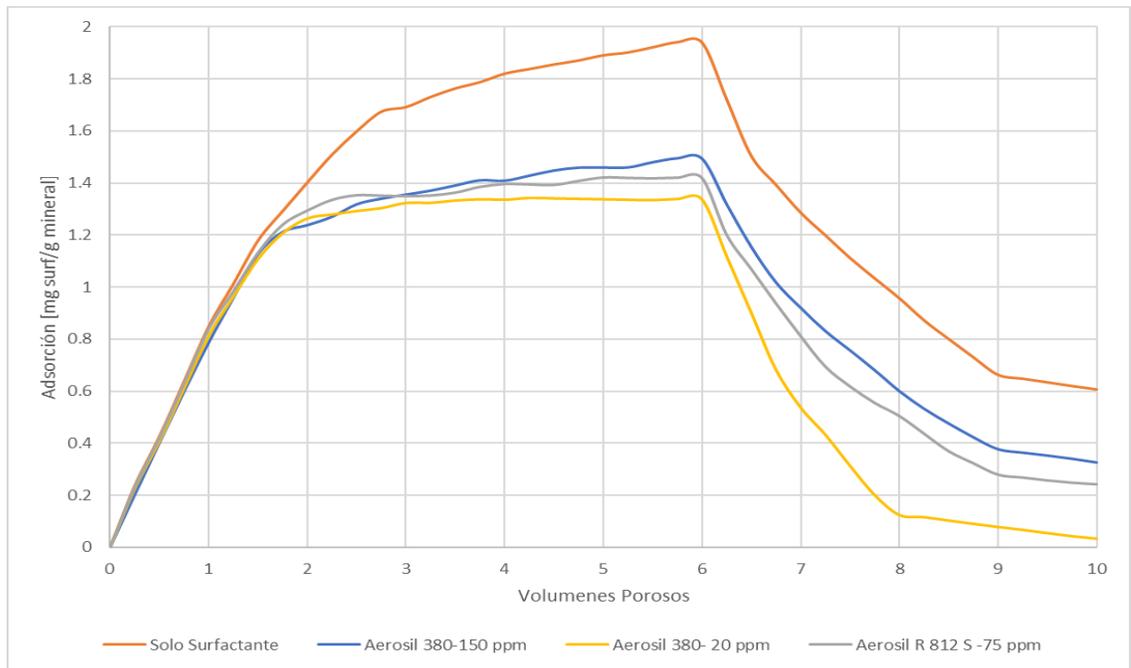
menor que la usada en las pruebas estáticas, para garantizar una permeabilidad lo suficientemente alta para el paso del fluido.

Para el caso de las pruebas dinámicas se seleccionan las concentraciones de nanopartícula (Aerosil 380 y Aerosil R 812 S) que obtuvieron la mayor reducción de tensión interfacial y adsorción, de las pruebas estáticas. Estos ensayos se evalúan con el propósito de estudiar el efecto de flujo de la solución en el proceso de adsorción; ya que, si bien las pruebas de adsorción estáticas brindan una mayor rapidez y rango de preparación de muestras, no tienen en cuenta el movimiento de fluidos en el medio poroso, el cual, es siempre es un parámetro constante en cualquier proceso de extracción de crudo a escala real. Las pruebas de adsorción dinámicas se realizan a un caudal de 0.36 ml/min en un empaque de 15 cm de largo y 0.75 in de diámetro interno, en el cual se desplazaron 6 volúmenes porosos (VP) de formulación de nanofluido y 4 VP de salmuera para lavar el medio poroso y analizar el comportamiento de desorción del tensoactivo. En la **Figura 52**, se observa las curvas de adsorción en función de la cantidad de VP de fluidos inyectados.

Los resultados dinámicos corroboran que efectivamente la adición de nanopartículas evita que el tensoactivo quede atrapado en el medio poroso y se mantenga en solución acuosa, lo cual se traduce en un factor muy positivo al momento de implementar este tipo de materiales en procesos de recobro mejorado, puesto que las moléculas de surfactante no se quedarán en la interfase sólida, sino tendrán una mayor posibilidad de ubicarse en la interfase petróleo-agua.

Figura 52

Adsorción dinámica de la mezcla binaria a diferentes concentraciones de nanopartículas



En la **Figura 52**, es interesante observar que las curvas de adsorción se mantienen similares en los primeros 2 VP inyectados sin importar la concentración y tipo de nanopartícula, lo cual sugiere que el mecanismo de atrapamiento en todos los casos es el mismo. Con base en lo anterior, la formación de los agregados nanopartícula-surfactante no influye en la adsorción en un primer momento, puesto que inicialmente las fuerzas de atracción electrostáticas entre el sustrato y los monómeros de tensoactivo son las que mayor influyen en el proceso de adsorción (Somasundaran & Fuerstenau, 1966) (Cases et al., 2002). No obstante, posterior a los primeros 2VP inyectados, hay un cambio en la magnitud de la adsorción en todos los sistemas, en donde, los sistemas con nanopartículas estabilizan la cantidad de surfactante adsorbido y el sistema sin nanopartículas incrementa la magnitud de la adsorción, lo que se puede explicar por un cambio en

el mecanismo de adsorción por la formación de hemimicelas en la superficie de la roca cuando no hay presencia de nanopartículas. (Atkin et al., 2003).

La falta o poca de presencia de hemimicelas en la superficie del sustrato en los demás sistemas debido a la presencia de las nanopartículas genera una reducción de la adsorción de tensoactivo en la superficie del medio poroso, ya que es muy probable que las nanopartículas cubiertas con tensoactivo que hayan sido atrapadas en el medio poroso (Esmailzadeh et al., 2013), no forme estructuras hemimicelares complejas, evitando así que una gran cantidad de surfactante quede atrapado en el medio poroso.

Es interesante apreciar que las pruebas dinámicas no mantuvieron las tendencias mostradas en las estáticas a lo relacionado con la eficiencia del tipo y concentración de nanopartícula en la reducción de la adsorción. En las pruebas dinámicas se seleccionaron los mejores escenarios de tensión interfacial y adsorción estáticas; para el caso de la nanopartícula Aerosil 380 se seleccionaron los valores de 20 ppm (menor tensión interfacial) y 150 ppm (menor adsorción estática), mientras que para el Aerosil R 812 S la concentración seleccionada fue 75 ppm (este fue el punto de menor tensión interfacial y adsorción estática).

En las pruebas estáticas se mostró que la mayor reducción en la adsorción fue para el caso del sistema con Aerosil 380 a 150 ppm, seguido del sistema de Aerosil R 812 S a 75 ppm y finalmente Aerosil 380 a 20 ppm (ver **Figura 49**). No obstante, los resultados de adsorción dinámica difieren de estos hallazgos como se puede verificar en la **Figura 52**.

Los datos evidencian que la influencia del flujo de la solución de nanofluido, tiene un efecto significativo en el comportamiento de las nanopartículas cubiertas por surfactante, pues si bien el medio poroso fue modificado para que permitiera flujo continuo (con respeto al medio poroso usado en las pruebas estáticas), los minerales en ambos tipos de ensayos se mantuvieron en ambas pruebas, por lo que, si bien la magnitud de la adsorción podría ser alterada, no el comportamiento de esta.

El tiempo de contacto de las nanopartículas cubiertas con surfactante y el sustrato afecta las fuerzas de interacción del tensoactivo con el medio poroso. Lo cual reafirma el hecho que la adsorción de surfactantes con nanopartículas es muy compleja; y en aplicaciones a escala industrial, el uso exclusivo de pruebas estáticas para determinar la eficiencia de un tipo de nanopartícula sobre otra, no permite una estimación confiable, puesto que la estructura formada por la nanopartícula y surfactante no se comporta igual con el sustrato en condiciones sin fuerza de arrastre del fluido.

Otra variable que se puede observar en las pruebas dinámicas (y que no se cuantificó en las estáticas), es la desorción del surfactante por la inyección de la salmuera posterior a la inyección de químico. A partir de los 6 VP, se puede observar la disminución en la magnitud de la adsorción hasta los 10 VP. En la curva del sistema con solo surfactante (**Figura 52**), se observa que después de terminar la inyección de salmuera (6 wt%), el valor de adsorción cayó hasta 0.60 mg/g a 10 VP (sin nano partícula). Por otra parte, para el sistema con Aerosil 380 a 20 ppm (el cual mostró la mayor desorción), el valor final de adsorción fue de 0.03 mg/g, evidenciando que casi todo el surfactante entrampado en la roca migra hacia el medio acuoso. El hecho de que la inyección de

salmuera permita que la mayor parte de surfactante sea recuperado, es de gran utilidad en un proceso de recobro a escala de campo, pues posterior al bache de surfactante, el bache de agua de inyección recuperaría el tensoactivo de la superficie de la roca y este tendría oportunidad nuevamente de interactuar con la interfase agua-petróleo.

Por otra parte, la curva de adsorción de nanopartícula hidrofóbica a 75 ppm es menor que la hidrofílica a 150 ppm (**Figura 52**), puesto que hay un cambio asociado a la interacción de los componentes del sistema (surfactante, nanopartícula, sustrato), ya que en las pruebas dinámicas no se alcanza un equilibrio termodinámico como en el caso de las estáticas. Esto se puede deber a que la fuerza de arrastre del flujo (en las pruebas dinámicas), produce que una gran cantidad de nanopartículas queden sin asociarse al surfactante, llevando a que estas nanopartículas (sin surfactante adherido) se adsorban en el sustrato y eviten que los monómeros de tensoactivo queden atrapados en la roca. Este efecto es más importante para la nanopartícula hidrofóbica, ya que presenta una afinidad más alta al sustrato que la hidrofílica (Ahmadi & Shadizadeh, 2013). A lo relacionado al éxito en la reducción del sistema a 20 ppm de Aerosil 380, el cual en las pruebas estáticas apenas redujo la adsorción, resulta bastante inusual; por lo que es muy complicado únicamente con los resultados de adsorción de la mezcla binaria obtener una explicación para este hecho.

En la **Tabla 6** están cuantificados los cambios porcentuales en la adsorción dinámica de la mezcla binaria a 6 VP y 10 VP, los cuales son los puntos que representan la máxima cantidad de surfactante adsorbido y desorbido, respectivamente para este trabajo.

Tabla 6

Cambios en la adsorción dinámica de la mezcla binaria a 5000 ppm en presencia de nanopartículas Aerosil R 812 S y Aerosil 380

Concentración de Nanopartícula [ppm]	Tipo de Nanopartícula	VP (Volumen poroso)	Cambio Adsorción [mg surf/g mineral]	Cambio Porcentual [%]
0	-	6	0	0
20	Aerosil 380	6	0.60	31.12
150	Aerosil 380	6	0.44	22.93
75	Aerosil R812S	6	0.51	26.75
0	-	10	0	0
20	Aerosil 380	10	0.57	94.69
150	Aerosil 380	10	0.28	46.28
75	Aerosil R812S	10	0.36	60.11

Los resultados confirman que efectivamente la mejor formulación es la de nanopartícula Aerosil 380 a 20 ppm, la cual obtuvo la mayor reducción en la adsorción (31.12%) a los 6 VP y la mayor cantidad de surfactante desorbido a los 10 VP con una reducción del 94.69%, indicando que casi toda la formulación fue recuperada con la salmuera inyectada.

Para complementar el análisis es necesario estudiar la tendencia de la adsorción dinámica para cada uno de los surfactantes que componen la mezcla binaria. En las **Figuras 53 y 54** se muestran las curvas de adsorción para el SDBS y el Petrostep S13D respectivamente.

Figura 53

Adsorción dinámica de la SDBS a diferentes concentraciones de nanopartículas

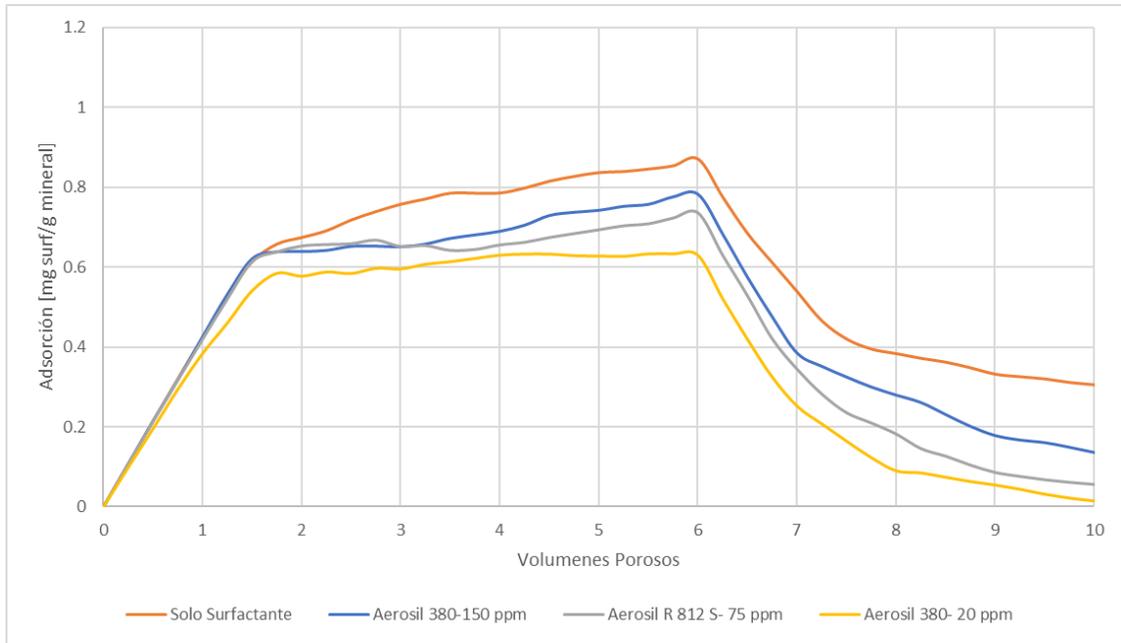
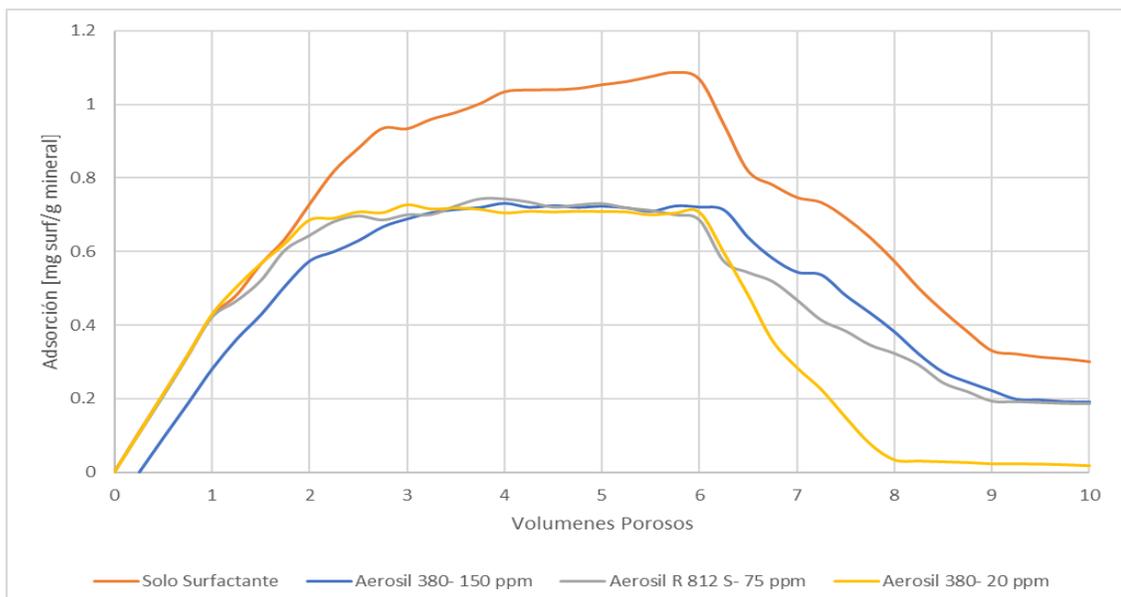


Figura 54

Adsorción dinámica del Petrostep S13D a diferentes concentraciones de nanopartículas



Se observa que para el caso de las pruebas dinámicas el efecto de las nanopartículas si afectaron el comportamiento del SDBS, lo cual no fue apreciable en las estáticas. Esto se debe a que a condiciones estáticas la alta hidrofiliicidad del SDBS, hace que las moléculas de surfactante se mantengan en el medio acuoso, estos sumado a la alta atracción del Petrostep S13D hacia el sustrato por la longitud de su cadena hidrocarbonada, produciría la discrepancia en la magnitud en la adsorción de cada uno de los componentes de la mezcla binaria mostrada en los ensayos estáticos. Sin embargo, a condiciones dinámicas, la interacción del SDBS con el sustrato fue más pronunciada, seguramente propiciada por su menor tamaño molecular, lo cual hace que migre más rápida y fácilmente al sustrato mineral, permitiendo que este se adsorbiera en el medio poroso.

En la **Figura 54** por su parte se muestra la adsorción del Petrostep S13D, en donde se evidencia que el comportamiento de la adsorción es reducido sustancialmente en cualquiera de los sistemas con nanopartículas ya sean de tipo hidrofílicas o hidrofóbicas. No obstante, resulta interesante observar que la máxima magnitud de la adsorción en todos los sistemas se mantiene relativamente constante, mostrando que a un volumen poroso inyectado superior a los 3, cualquier aumento adicional de la adsorción es causado por el entrapamiento del SDBS.

Adicionalmente detallando la **Figura 54** se puede ver que el comportamiento de las curvas de adsorción antes de los 3 VP se acopla con el mostrado en los resultados de adsorción estática (**Figura 49**), en donde el sistema con mayor adsorción es el de Aerosil 380 a 20 ppm y el de menor es de la misma nanopartícula, pero a 150 ppm. Estos resultados confirman la complejidad del uso de una mezcla binaria, pues es posible que solo una de las moléculas interactúe con el medio

poroso dependiendo de las condiciones del sistema en estudio. De igual forma, los resultados muestran que, aunque en los primeros 2 VP, la influencia de la nanopartícula no fue apreciable para la mezcla binaria (ver **Figura 52**), para cada uno de sus componentes si hay cambios en la magnitud de la adsorción dependiendo de la concentración y tipo de nanopartícula, demostrando que si bien la magnitud en la adsorción total no fue modificada en esta etapa, la distribución de cada molécula de tensoactivo si fue alterada por las nanopartículas en la solución de surfactantes.

En la **Figura 55**, se detallan las curvas de adsorción del SDBS y el PetroStep S13D para cada concentración y tipo de nanopartícula usada. En donde, si comparamos la **Figura 55.a** (solo surfactante) con el resto de las figuras, es evidente la reducción de la adsorción para cualquiera de los otros sistemas por el efecto de las nanopartículas.

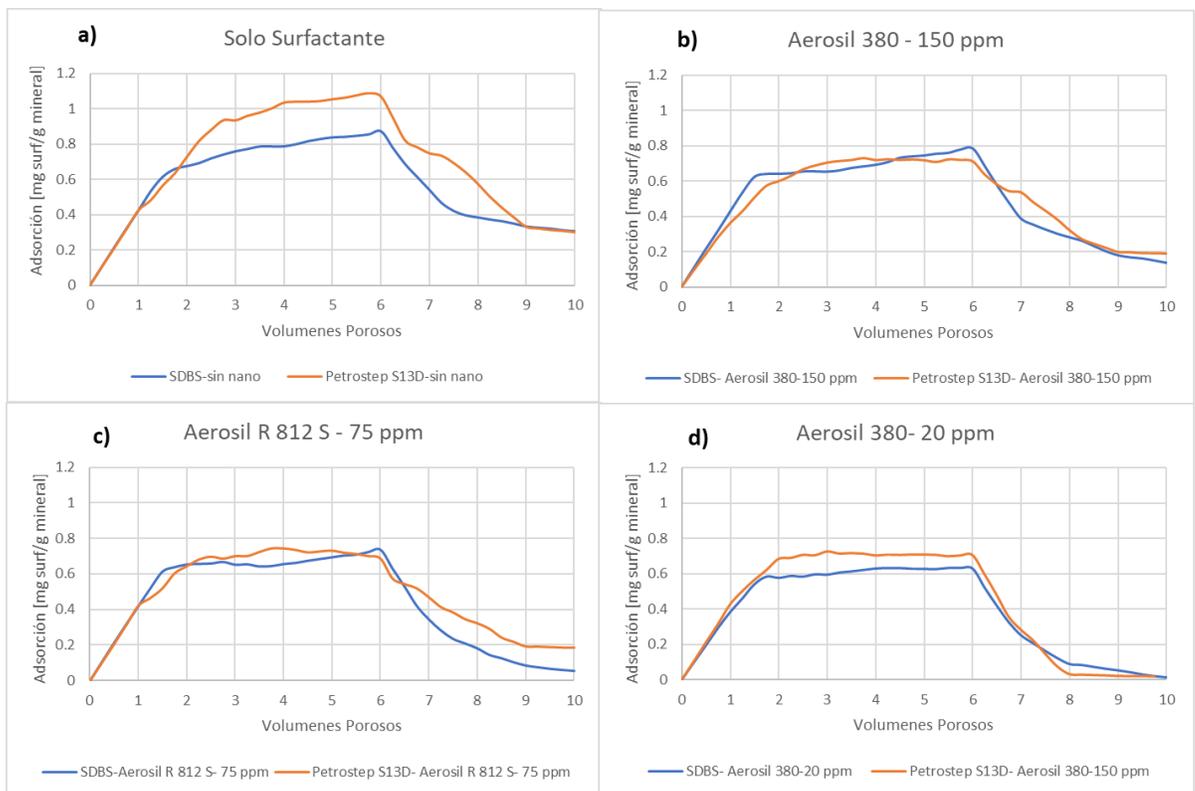
En la **Figura 55.c**, el sistema con nanopartícula hidrofóbica, es llamativo observar que posterior a la inyección de agua, el SBDS tuvo una mayor desorción que el Petrostep S13D.

Lo anterior puede deberse a que el Petrostep S13D y el Aerosil R 812 S, tienen fuertes interacciones hidrofóbicas que hacen queden atrapados o ligados más fuertemente en el sustrato sólido. Adicionalmente, la alta solubilidad del SBDS en la fase acuosa, le permite de sorberse más fácilmente que el surfactante extendido. En la **Figura 55.d**, el sistema de 20 ppm de Aerosil 380, muestra una reducción adicional en la magnitud de la adsorción máxima del SDBS (plateau), que no es apreciable en los otros sistemas (aproximadamente 0.2 mg/g); debido a que a esta concentración, las nanopartículas cubiertas de surfactante son más estables y mantienen una mayor

afinidad en la fase acuosa que a mayores concentraciones de Aerosil 380 (por ejemplo, comparado con el sistema a 150 ppm), probablemente por la formación de una doble capa de tensoactivo.

Figura 55

Curvas de adsorción dinámica del SDBS y Petrostep S13D a las concentraciones de nanopartículas específicas



6. Conclusiones

La estabilidad de las nanopartículas en la solución de surfactantes es el primer parámetro que se debe garantizar para poder estudiar sus efectos de mejoramiento, mediante el uso del Turbiscan, fue posible determinar que los sistemas con nanopartículas hidrofílicas tienen un mayor límite de estabilidad (200 ppm) que las hidrofóbicas (100 ppm) debido a su naturaleza, en donde las últimas necesitaban la presencia del tensoactivo para mantenerse en solución acuosa.

Las propiedades interfaciales de los tensoactivos son alteradas por la presencia de nanopartículas, es así como dependiendo de la hidrofobicidad de estas el comportamiento en la tensión interfacial es modificado. Las nanopartículas hidrofílicas (Aerosil 380), mostraron una mayor eficiencia en reducción de tensión interfacial (80.96% a 20 ppm) que las hidrofóbicas, Aeroil R 812 S (35.32% a 75 ppm) en donde, fueron alcanzados valores del orden de 10^{-4} [mN/m], debido a la mojabilidad resultante de las nanopartículas hidrofílicas cubiertas de surfactante, permitiendo que se ubicaran con una mayor eficiencia en la interfase petróleo-agua.

Las pruebas de adsorción estáticas mostraron que la adsorción de surfactante en el sistema puede ser reducida al implementar nanopartículas a una concentración específica. Para el Aerosil R 812 S fue a 75 ppm y el Aerosil 380 de 150 ppm, en donde el primero obtuvo valores porcentajes de reducción de adsorción de 85.15% y el segundo de 98.23% comparado con el sistema sin nanopartículas; mostrando que hay una mejor interacción de la nanopartícula y el surfactante para mantenerse en la solución acuosa para el caso del Aerosil 380.

Las pruebas de adsorción dinámica confirmaron que la aplicación de nanopartícula reduce la magnitud de la adsorción del tensoactivo llegando a valores superiores al 30%, mas la eficiencia de cada tipo y concentración de nanopartícula contraste con los resultados obtenidos por los ensayos estáticos debido a la interacción del surfactante SDBS que en los ensayos estáticos fue despreciable. Demostrando que el rendimiento en la adsorción está ampliamente influenciado por los parámetros del sistema a estudiar como lo es el flujo en el medio poroso el cual siempre esta presente en procesos de recobro mejorado reales.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la implementación del Aerosil 380 obtuvo mejores resultados en todas las pruebas realizadas en esta investigación, obteniendo valores de tensión interfacial y adsorción más bajos, además de alcanzar valores de estabilidad superiores que los obtenidos por las nanopartículas hidrofóbicas. Siendo el sistema a 20 ppm el que mayor potencial tiene en aplicaciones de recobro mejorado al obtener reducciones del 80.96% en la magnitud de tensión interfacial y 31.12% en la adsorción a nivel dinámico; además de que la baja concentración de nanopartícula del sistema permite que se pueda ahorrar una mayor cantidad de químico, lo cual es muy importante cuando un proceso de este tipo se quiere llevar a campo.

7. Recomendaciones

Evaluar la eficiencia de otros tipos de nanopartículas diferentes a las de Óxido de Sílice (SiO_2) en reducción de la tensión interfacial, adsorción estática y dinámica.

Evaluar el efecto de la hidrofobicidad de las nanopartículas de Óxido de Sílice (SiO_2) en el cambio de mojabilidad de un sustrato.

Determinar la influencia del uso de nanopartículas con surfactantes en el factor de recobro en un proceso de inyección a escala de laboratorio, para alimentar las rutinas de softwares implementados en simulación numérica de yacimientos.

Preparar diferentes puntos de concentración de surfactante a diferentes cantidades de nanopartícula para generar isothermas de adsorción y ajustarlos a modelos matemáticos como el de Langmuir y Freundlich.

Calcular la adsorción de diferentes mezclas de surfactantes (aniónicos, catiónicos, no iónico y Zwitteriónicos) a concentraciones de nanopartículas constantes y compararla entre ellas, para evaluar el efecto de diferentes las nanopartículas sobre diferentes combinaciones de tensoactivos en la adsorción de los últimos.

Referencias Bibliográficas

- Ahmadall, T., Gonzalez, M. V., Harwell, J. H., & Scamehorn, J. F. (1993). Reducing Surfactant Adsorption in Carbonate Reservoirs. *SPE-24105-PA*, 8(02), 117-122. <https://doi.org/10.2118/24105-PA>
- Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2012). Adsorption of Novel Nonionic Surfactant and Particles Mixture in Carbonates: Enhanced Oil Recovery Implication. *Energy & Fuels*, 26(8), 4655-4663. <https://doi.org/10.1021/ef300154h>
- Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2013). Induced effect of adding nano silica on adsorption of a natural surfactant onto sandstone rock: Experimental and theoretical study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.010>
- Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2015). Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions. *Fuel*, 159, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.035>
- 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>
- 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>
- Alzahid, Y. A., Mostaghimi, P., Walsh, S. D. C., & Armstrong, R. T. (2019). Flow regimes during surfactant flooding: The influence of phase behaviour. *Fuel*, 236, 851-860. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.086>

- Amirianshoja, T., Junin, R., Idris, A. K., & Rahmani, O. (2013). A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *101*, 21-27.
- ASTM D2358 - 89. (2009). Standard Test Method for Separation of Active Ingredient from Surfactant and Syndet Compositions. *ASTM International*. <https://doi.org/10.1520/D6173-97R14>
- Atkin, R., Craig, V. S. J., Wanless, E. J., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, *103*(3), 219-304. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00002-2)
- 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>
- Ben-Naim, A. Y. (2012). *Hydrophobic interactions*. Springer Science & Business Media.
- 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>
- Bickel, K. R., Timm, A. E., Nattland, D., & Schuster, R. (2014). Microcalorimetric Determination of the Entropy Change upon the Electrochemically Driven Surface Aggregation of Dodecyl Sulfate. *Langmuir*, *30*(30), 9085-9090. <https://doi.org/10.1021/la404692u>
- Cases, J. M., Villiéras, F., Michot, L. J., & Bersillon, J. L. (2002). Long chain ionic surfactants: The understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(1), 85-99.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01151-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01151-7)
- Chang, Z., Chen, X., & Peng, Y. (2018). The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*, 121, 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.002>
- Chauhan, P. D. (2014). *Data analysis and summary for surfactant-polymer flooding based on oil field projects and laboratory data*.
- Chávez, G. (2006). *Reparto Preferencial de Alcoholes Polietoxilados*. Universidad de Zulia.
- Dang, C. T. Q., Chen, Z. J., Nguyen, N. T. B., Bae, W., & Phung, T. H. (2011). Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. *SPE-147872-MS*, 10. <https://doi.org/10.2118/147872-MS>
- Desmet, C., Valsesia, A., Oddo, A., Ceccone, G., Spampinato, V., Rossi, F., & Colpo, P. (2017). Characterisation of nanomaterial hydrophobicity using engineered surfaces. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(3), 117. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3804-z>
- Ding, B., Yu, L., Dong, M., & Gates, I. (2019). Study of conformance control in oil sands by oil-in-water emulsion injection using heterogeneous parallel-sandpack models. *Fuel*, 244, 335-351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.021>
- Dong, L., & Johnson, D. (2003). Surface Tension of Charge-Stabilized Colloidal Suspensions at the Water–Air Interface. *Langmuir*, 19(24), 10205-10209. <https://doi.org/10.1021/la035128j>
- Emegwalu, C. C. (2010). *Enhanced oil recovery for Norne Field's E-segment using surfactant flooding*. Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Fakultet for
- Esmailzadeh, P., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., & Arya, S. (2013). Influence of ZrO₂ Nanoparticles including SDS and CTAB Surfactants Assembly on the Interfacial

- Properties of Liquid-Liquid, Liquid-Air and Liquid-Solid Surface Layers. *Journal of Nano Research*, 21, 15-21.
- Farn, R. J. (Ed.). (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants* (Edición: 1). Wiley-Blackwell.
- Fernández-Castro, B., Méndez-Morales, T., Carrete, J., Fazer, E., Cabeza, O., Rodríguez, J. R., Turmine, M., & Varela, L. M. (2011). Surfactant Self-Assembly Nanostructures in Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(25), 8145-8154. <https://doi.org/10.1021/jp203204c>
- Figdore, P. E. (1982). Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl₂ salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 500-517. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90347-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90347-2)
- Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced oil recovery* (Vol. 6). Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128-138. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.003>
- Hendraningrat, L., & Torsæter, O. (2014, marzo 25). *Unlocking the Potential of Metal Oxides Nanoparticles to Enhance the Oil Recovery*. Offshore Technology Conference-Asia. <https://doi.org/10.4043/24696-MS>
- Johannessen, A. M., & Spildo, K. (2013). Enhanced Oil Recovery (EOR) by Combining Surfactant with Low Salinity Injection. *Energy & Fuels*, 27(10), 5738-5749. <https://doi.org/10.1021/ef400596b>
- Katime, I., Quintana, J., & Villacampa, M. (2003). MICELAS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4, 2.

- Kazemzadeh, Y., Shojaei, S., Riazi, M., & Sharifi, M. (2018). Review on application of nanoparticles for EOR purposes; a critical review of the opportunities and challenges. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.05.022>
- Kim, H.-S., Park, W.-I., Kang, M., & Jin, H.-J. (2008). Multiple light scattering measurement and stability analysis of aqueous carbon nanotube dispersions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(5-6), 1209-1212.
- Kölbel, H., & Kühn, P. (1959). Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe I. Messungen an p-n-Alkyl-Benzolsulfonaten. *Angewandte Chemie*, 71(6), 211-215.
- Law Jr, J. P., & Kunze, G. W. (1966). Reactions of surfactants with montmorillonite: Adsorption mechanisms. *Soil Science Society of America Journal*, 30(3), 321-327.
- Lefevre, Y., Fleury, M., Tisserand, C., Brunel, L., & Meunier, G. (2011). *Physical Stability of Nanoparticle Dispersion*. Nanotech 2011.
- Liu, G., Wei, Y., Gao, F., Yuan, S., & Liu, C. (2016). Origins of entropy change for the amphiphilic molecule in micellization: A molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(16), 11357-11361. <https://doi.org/10.1039/C6CP01042C>
- Lv, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., & Wu, K. (2011). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(2), 209-218. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.03.006>
- Menger, F. M., & Littau, C. A. (1993). Gemini surfactants: A new class of self-assembling molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 115(22), 10083-10090. <https://doi.org/10.1021/ja00075a025>
- Mengual, O., Meunier, G., Cayre, I., Puech, K., & Snabre, P. (1999). Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: The TURBISCAN MA 1000.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 152(1), 111-123.

[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00680-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00680-3)

Muller, N., Pellerin, J. H., & Chen, W. W. (1972). Investigation of micelle structure by fluorine magnetic resonance. VI. Quaternary ammonium salts. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(21), 3012-3017.

Myers, D. (2006). *Surfactant science and technology*. Wiley Online Library.

Nevskaia, D. M., Guerrero-Ruiz, A., & de D. López-González, J. (1998). Adsorption of Polyoxyethylenic Nonionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1), 97-105. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5617>

Orrego-Ruiz, J. A., Medina-Sandoval, C. F., Hinds, C. C., Álvaro Villar-García, & Rojas-Ruiz, F. A. (2019). FT-ICR MS determination of the role of naphthenic acids on the stabilization of alkali/surfactant/polymer emulsified effluents: A field study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.047>

Paria, S., & Khilar, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Advances in colloid and interface science*, 110(3), 75-95.

Paternina, C. A., Londoño, A. K., Rondon, M., Mercado, R., & Botett, J. (2020). Influence of salinity and hardness on the static adsorption of an extended surfactant for an oil recovery purpose. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107592. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107592>

Phan, T. T., Attaphong, C., & Sabatini, D. A. (2011). Effect of Extended Surfactant Structure on Interfacial Tension and Microemulsion Formation with Triglycerides. *Journal of the*

American Oil Chemists' Society, 88(8), 1223-1228. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1784-1>

Pipeta de Laboratorio. (2020). *Materiales de Laboratorio*.
<https://materialesdelaboratorio.info/pipeta>

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>

Rico-Rico, Á., Temara, A., Behrends, T., & Hermens, J. L. M. (2009). Effect of sediment properties on the sorption of C12-2-LAS in marine and estuarine sediments. *Environmental Pollution*, 157(2), 377-383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.008>

Rodríguez-Ruiz, J., Meza-Fuentes, E., & Esperidião, M. C. A. (2012). Propiedades interfaciales del surfactante pdms-peganhídrido maléico-ácido fumárico (pdms-peg-am-af) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*, 41(1), 61-74.

Romero-Zeron, L. (2012). Advances in Enhanced Oil Recovery Processes, University of New Brunswick. *Chemical Engineering Department. Canada*.

Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena* (Vol. 82). Wiley Online Library.

Roustaei, A., Moghadasi, J., Bagherzadeh, H., & Shahrabadi, A. (2012, enero 1). *An Experimental Investigation of Polysilicon Nanoparticles's Recovery Efficiencies through Changes in Interfacial Tension and Wettability Alteration*. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/156976-MS>

Rupprecht, H., & Liebl, H. (1972). INFLUENCE OF TENSIDES ON COLLOID CHEMICAL BEHAVIOR OF HIGHLY DISPERSE SILICIC ACIDS IN POLAR AND NONPOLAR

SOLVENTS. *KOLLOID-ZEITSCHRIFT AND ZEITSCHRIFT FUR POLYMERE*, 250(7), 719-+.

Salager, J. (2002). Surfactantes-Tipos y Usos (Cuaderno FIRP S300-A). *Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los Andes*, 3, 1-54.

Salager, J. L. (1998). FORMULACION HLB, PIT, R de Winsor. *UNIVERSIDAD DE LOS ANDES*, 1-18.

Salager, J. L., Anton, R., Anderez, J., & Aubry, J. M. (2015). FORMULACION de MICROEMULSIONES por el METODO del HLD. *UNIVERSIDAD DE LOS ANDES*.

Saxena, N., Kumar, A., & Mandal, A. (2019). Adsorption analysis of natural anionic surfactant for enhanced oil recovery: The role of mineralogy, salinity, alkalinity and nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 173, 1264-1283. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.002>

Schramm, L. L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press.

Schroth, B. K., & Sposito, G. (1997). Surface Charge Properties of Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 45(1), 85-91. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450110>

Shamsijazeyi, H., Hirasaki, G., & Verduzco, R. (2013, abril 8). *Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants*. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. <https://doi.org/10.2118/164061-MS>

Snyder, L. R. (1968). Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. Comparisons with adsorption on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(2), 489-494.

- Solairaj, S., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2012, enero 1). *Measurement and Analysis of Surfactant Retention*. SPE Improved Oil Recovery Symposium. <https://doi.org/10.2118/154247-MS>
- Somasundaran, P., Amankonah, J. O., & Ananthapadmabhan, K. P. (1985). Mineral—Solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. *Colloids and Surfaces*, *15*, 309-333. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80081-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80081-0)
- Somasundaran, P., & Fuerstenau, D. W. (1966). Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interfase. *The Journal of Physical Chemistry*, *70*(1), 90-96. <https://doi.org/10.1021/j100873a014>
- Somasundaran, P., & Huang, L. (2000). Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid–liquid interfases. *Advances in Colloid and Interfase Science*, *88*(1-2), 179-208.
- Stockham, J. D., & Fochtman, E. G. (1977). *Particle Size Analysis* (1 edition). CRC Press.
- 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, Y., Deac, A., & Zhang, G. G. Z. (2019). Assessing Physical Stability of Colloidal Dispersions Using a Turbiscan Optical Analyzer. *Molecular Pharmaceutics*, *16*(2), 877-885. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.8b01194>
- Tay, A., Oukhemanou, F., Wartenberg, N., Moreau, P., Guillon, V., Delbos, A., & Tabary, R. (2015). Adsorption inhibitors: A new route to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. *SPE Asia Pacific enhanced oil recovery conference*.
- Thomas, S. (2008). Enhanced oil recovery-an overview. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, *63*(1), 9-19.

- WAKAMATSU, T., & FUERSTENAU, D. W. (1968). The Effect of Hydrocarbon Chain Length on the Adsorption of Sulfonates at the Solid/Water Interface. En *Adsorption From Aqueous Solution* (Vol. 79, pp. 161-172). AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <https://doi.org/10.1021/ba-1968-0079.ch013>
- Wennerstrom, H., Khan, A., & Lindman, B. (1991). Ionic surfactants with divalent counterions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 34, 433-449. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80054-N](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80054-N)
- Winsor, P. A. (1968). Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chemical Reviews*, 68(1), 1-40. <https://doi.org/10.1021/cr60251a001>
- Wu, Yining, Chen, W., Dai, C., Huang, Y., Li, H., Zhao, M., He, L., & Jiao, B. (2017). Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 153, 283-287. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.04.015>
- Wu, Yongfu, Shuler, P. J., Blanco, M., Tang, Y., & Goddard, W. A. (2008). An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates With Model Compounds. *SPE Journal*, 13(01), 26-34. <https://doi.org/10.2118/99612-PA>
- 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>
- Yekeen, N., Padmanabhan, E., Idris, A. K., & Ibad, S. M. (2019). Surfactant adsorption behaviors onto shale from Malaysian formations: Influence of silicon dioxide nanoparticles,

surfactant type, temperature, salinity and shale lithology. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179, 841-854. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.096>

Zargartalebi, M., Barati, N., & Kharrat, R. (2014). Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 119, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.04.010>

Zargartalebi, M., Kharrat, R., & Barati, N. (2015). Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. *Fuel*, 143, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.040>

Zhao, M., Lv, W., Li, Y., Dai, C., Wang, X., Zhou, H., Zou, C., Gao, M., Zhang, Y., & Wu, Y. (2018). Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.034>

Zhou, W., Dong, M., Liu, Q., & Xiao, H. (2005, enero 1). *Experimental Investigation of Surfactant Adsorption on Sand and Oil-Water Interface in Heavy Oil/Water/Sand Systems*. Canadian International Petroleum Conference. <https://doi.org/10.2118/2005-192>

Apéndice A. Gráficas de Transmisividad y Retrodispersión del Turbiscan

1. Gráficas de Estabilidad de la Segunda Metodología

1.1. Aerosil R 812 S

1.1.1. Aerosil R 812 S a 20 ppm

Figura 1

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 20 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

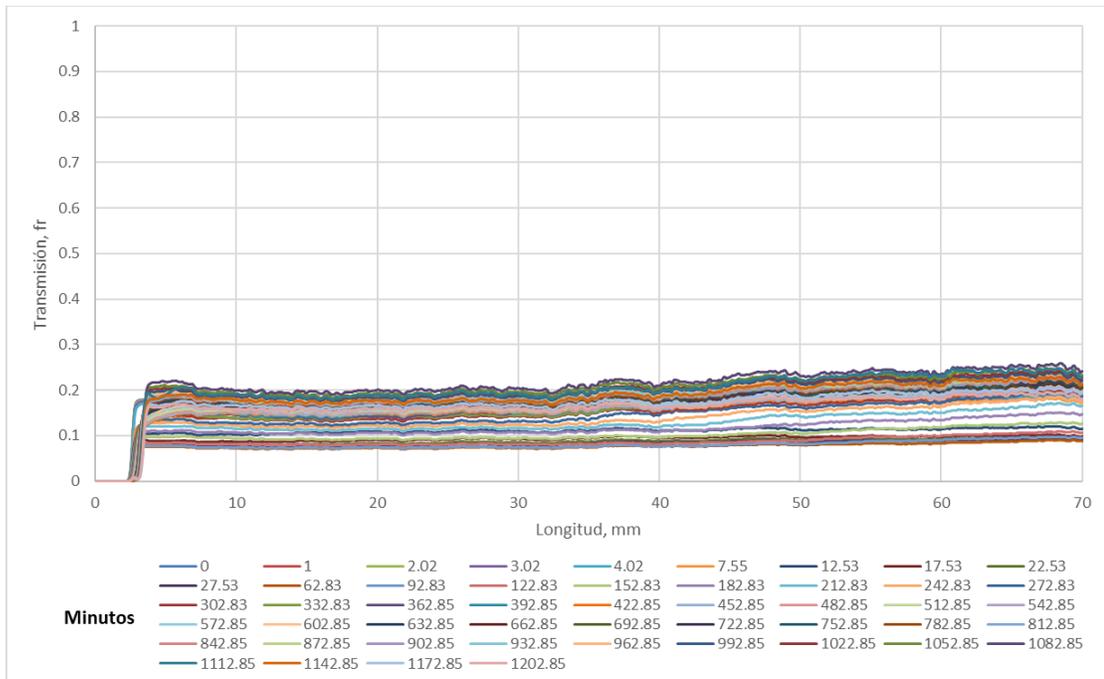
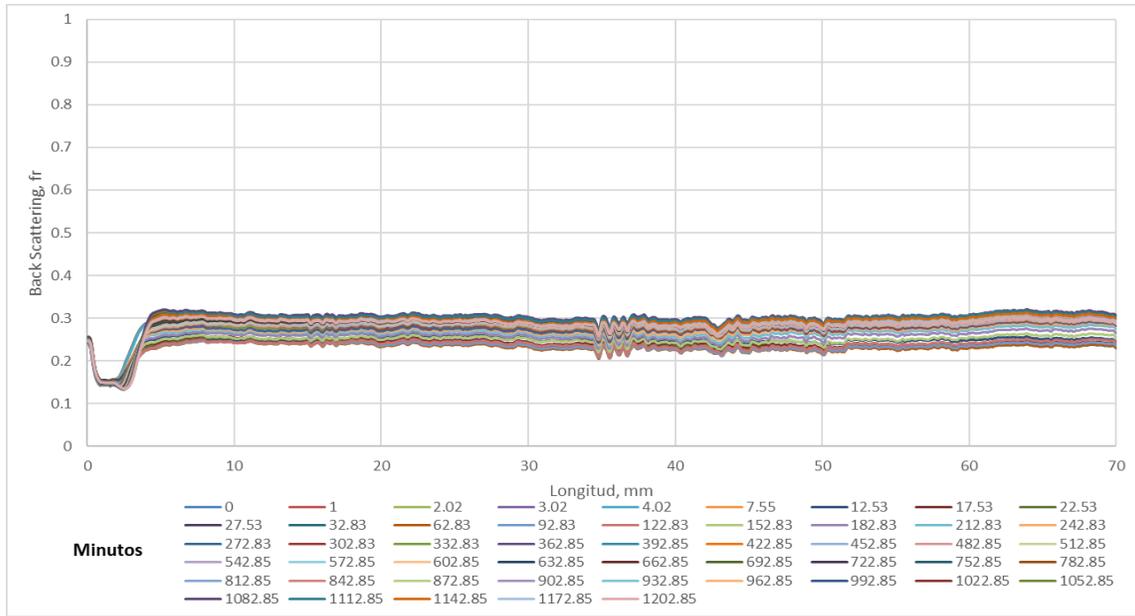


Figura 2

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 20 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



1.1.2. Aerosil R 812 S a 50 ppm

Figura 3

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

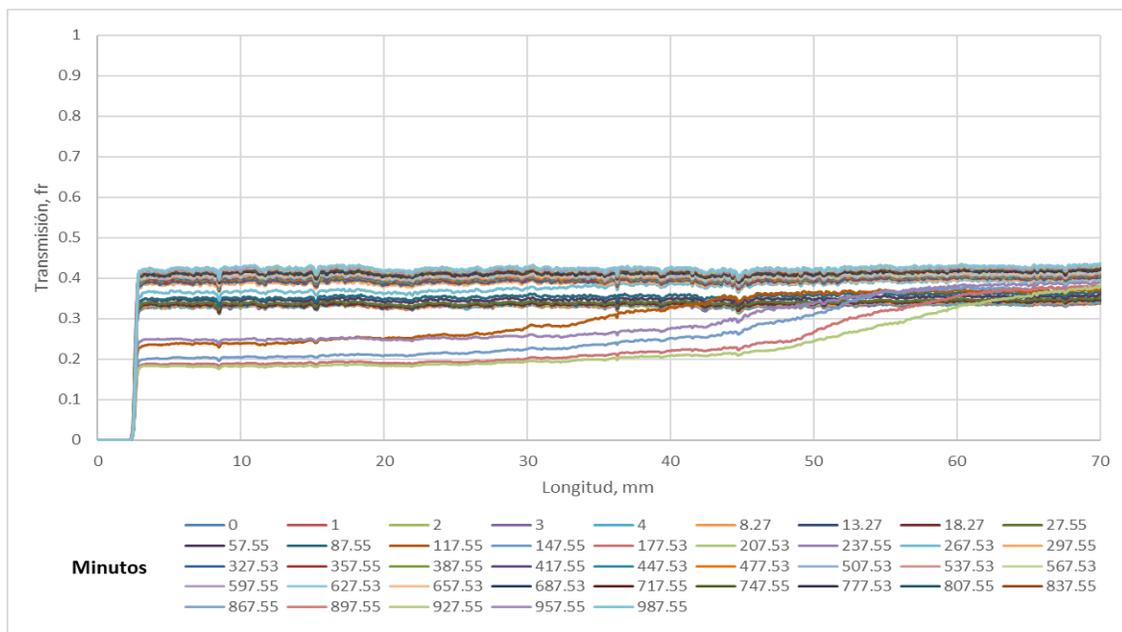
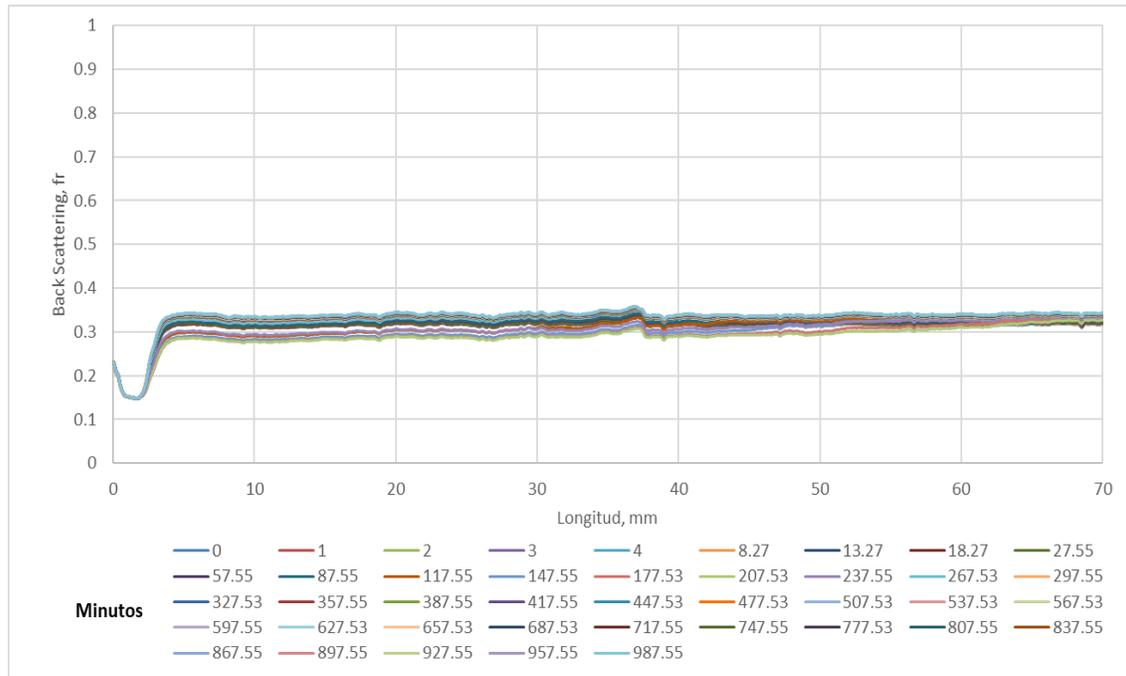


Figura 4

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



1.1.3. Aerosil R 812 S a 100 ppm

Figura 5

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

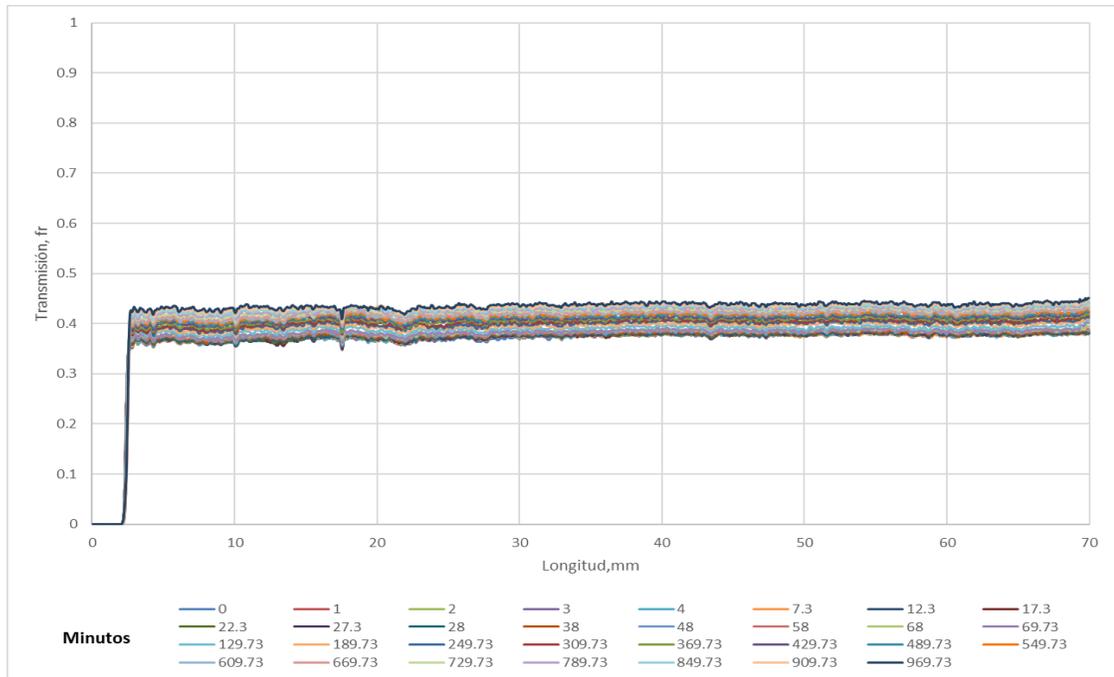
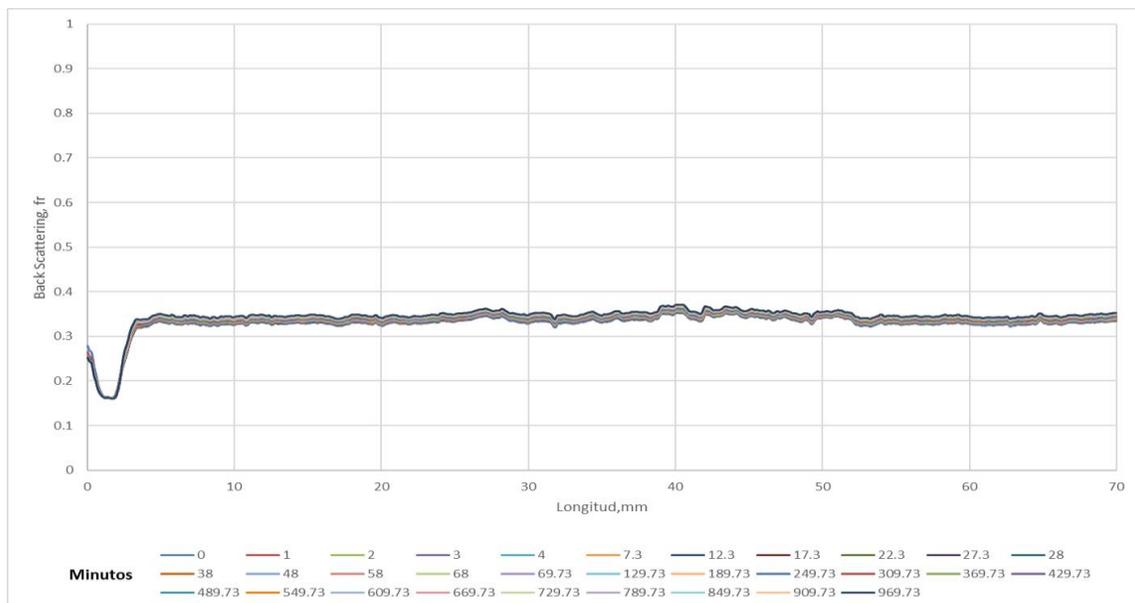


Figura 6

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



1.1.4. Aerosil R 812 S a 200 ppm

Figura 7

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

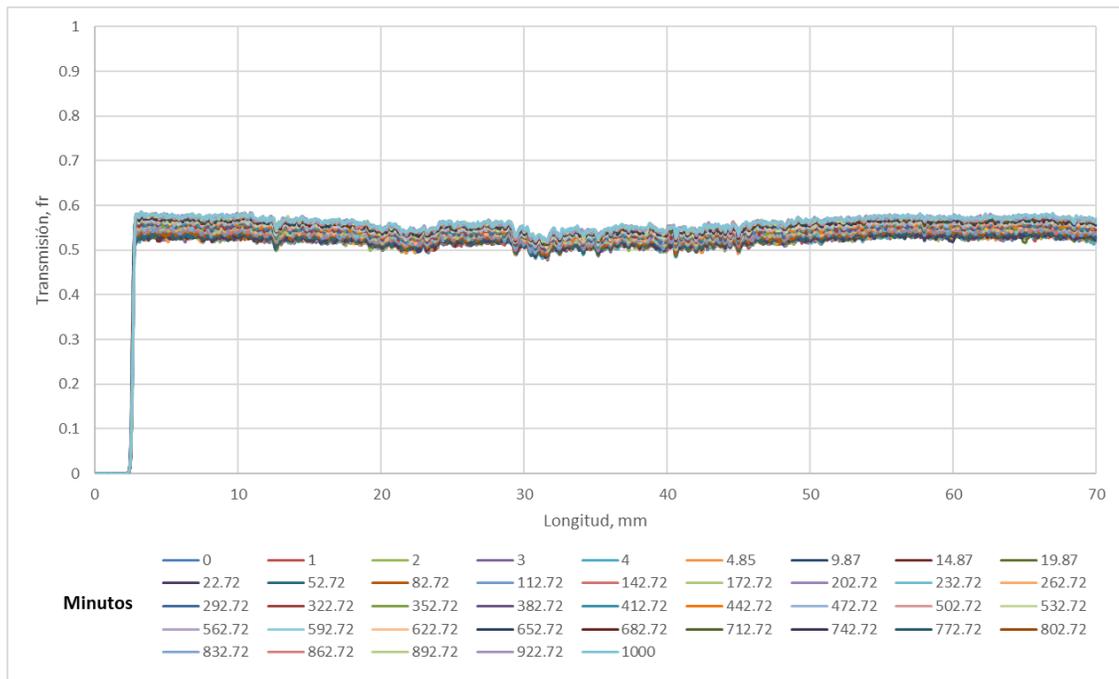
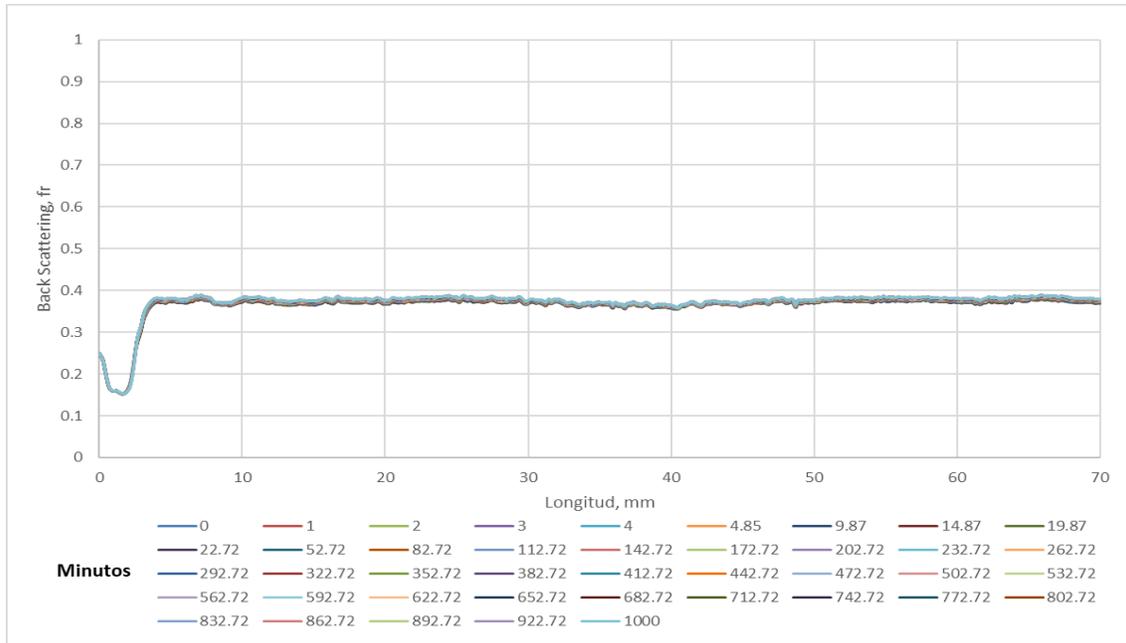


Figura 8

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



1.1.5. Aerosil R 812 S a 500 ppm

Figura 9

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

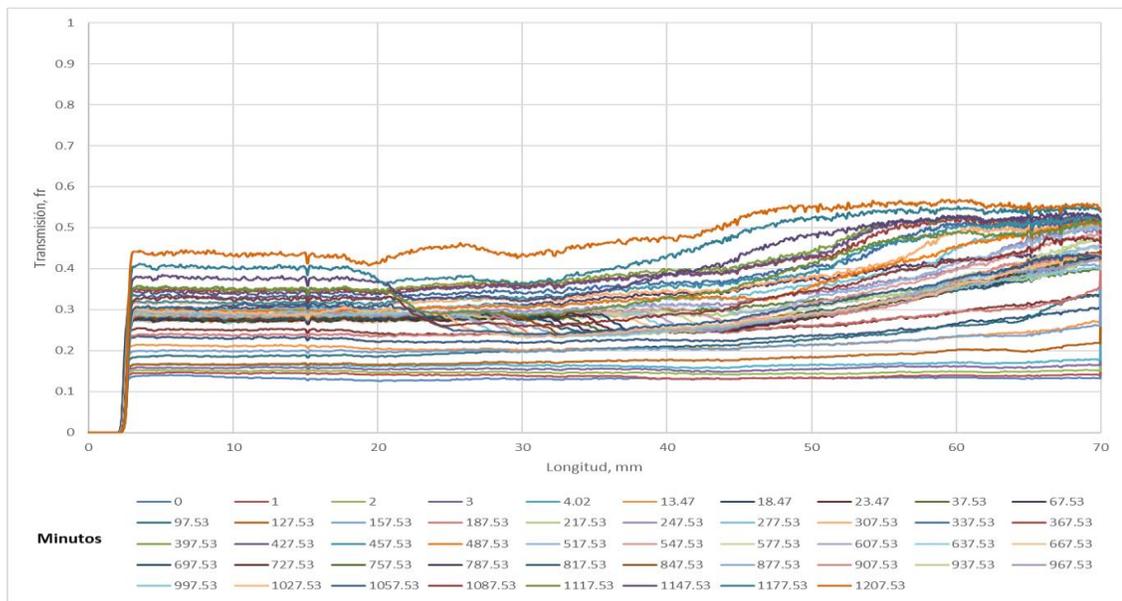
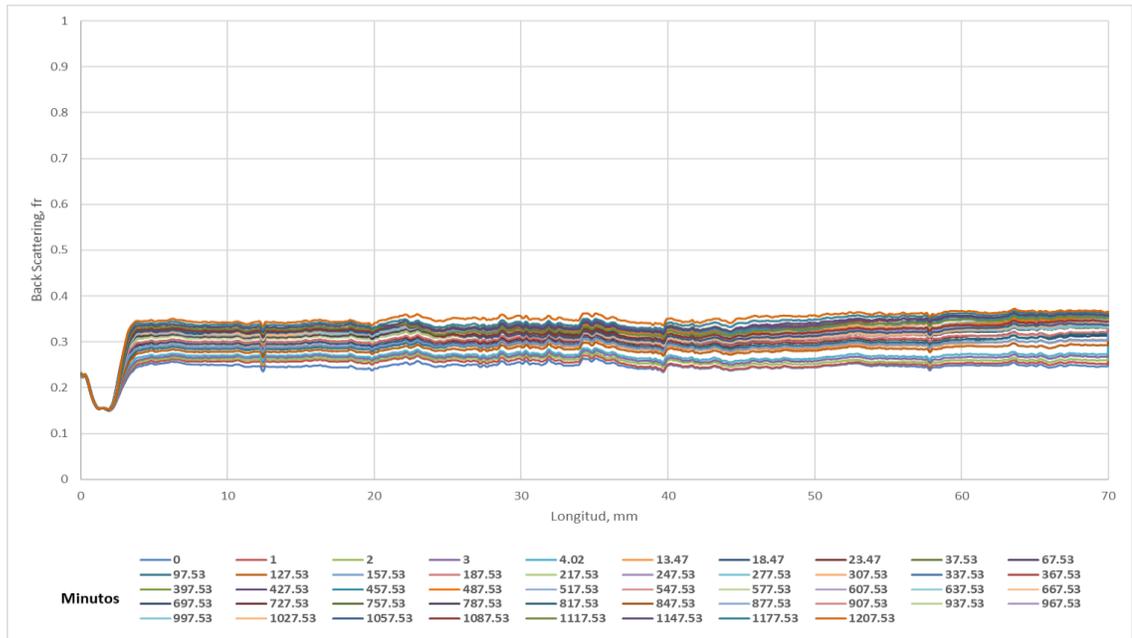


Figura 10

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



1.2. Aerosil 380

1.2.1. Aerosil 380 a 50 ppm

Figura 11

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil 380

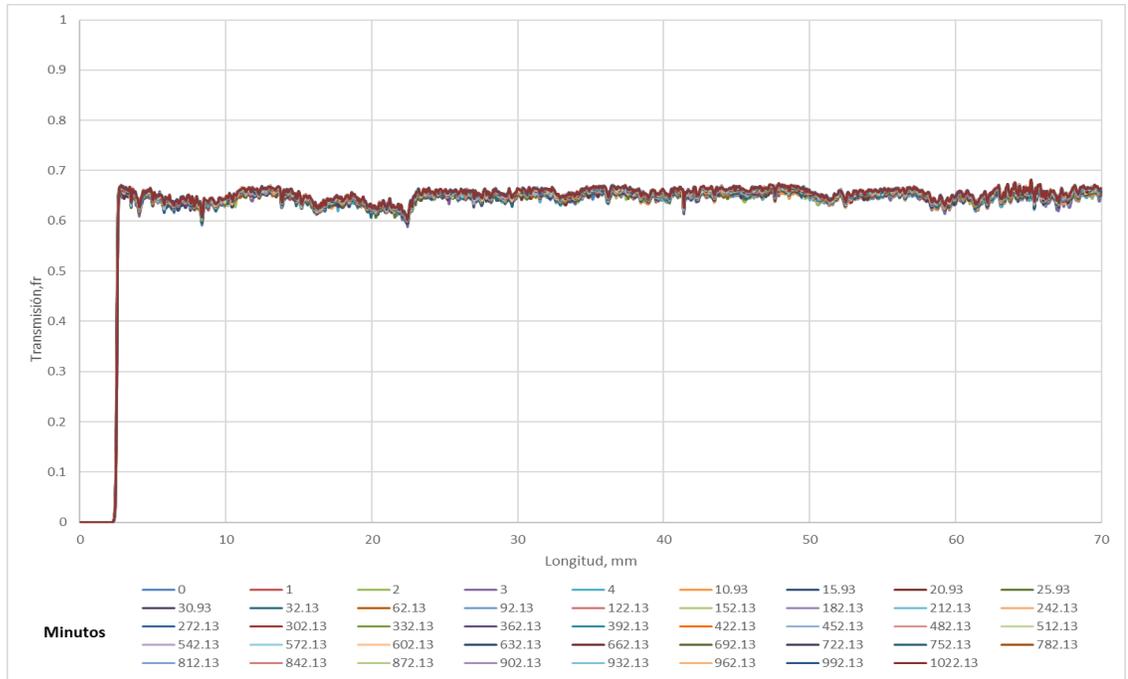
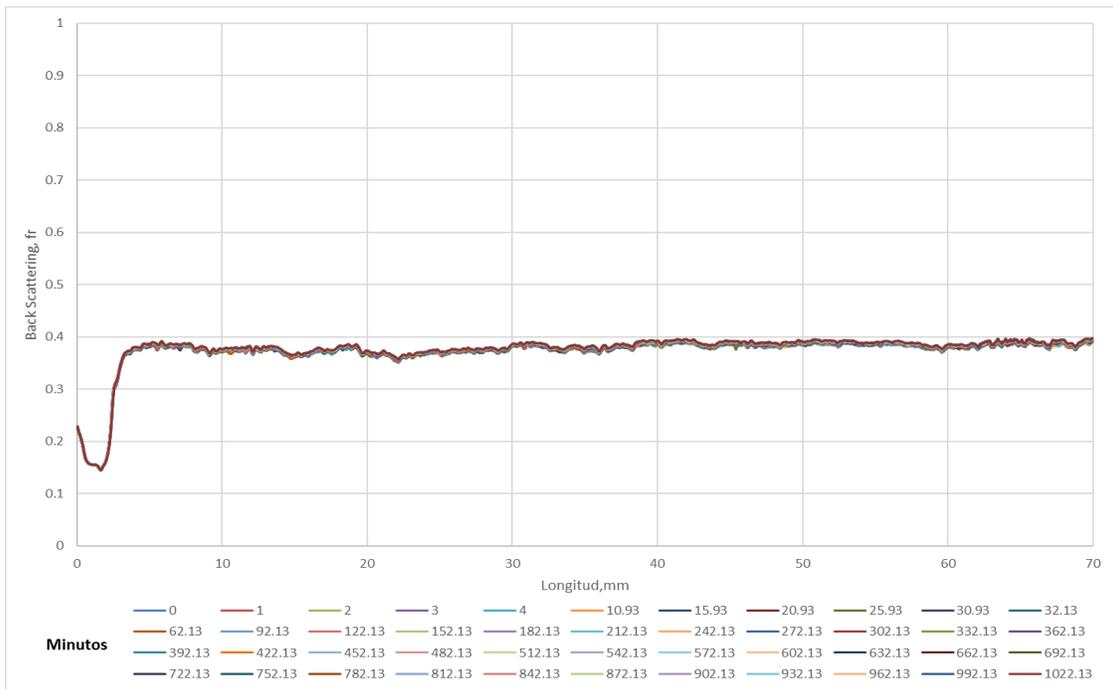


Figura 12

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil 380



1.2.2. Aerosil 380 a 100 ppm

Figura 13

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380

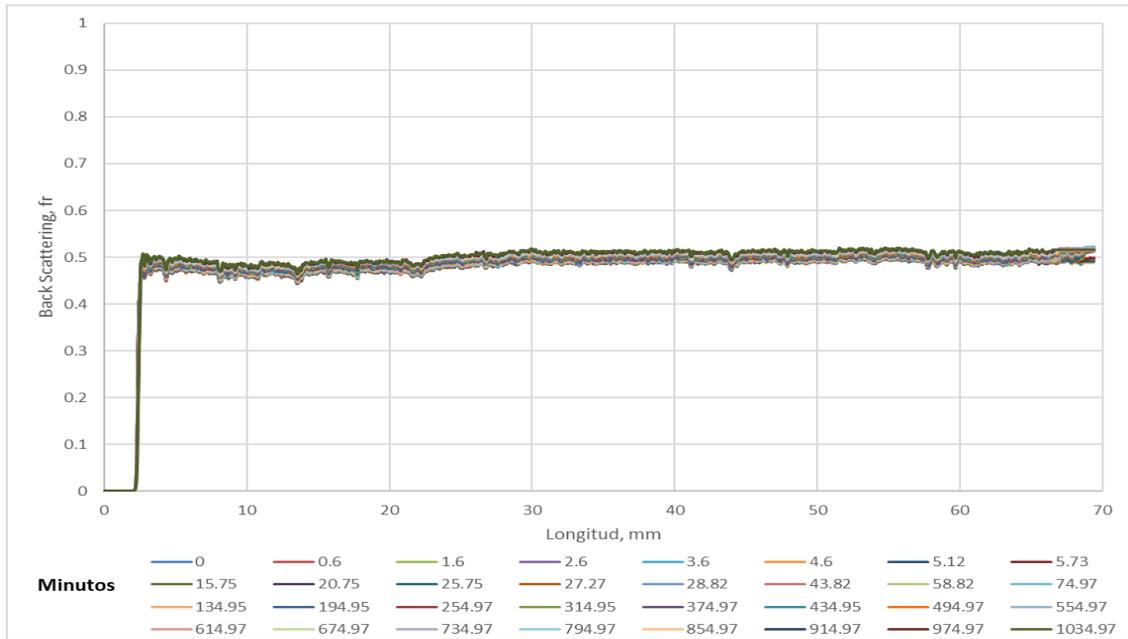
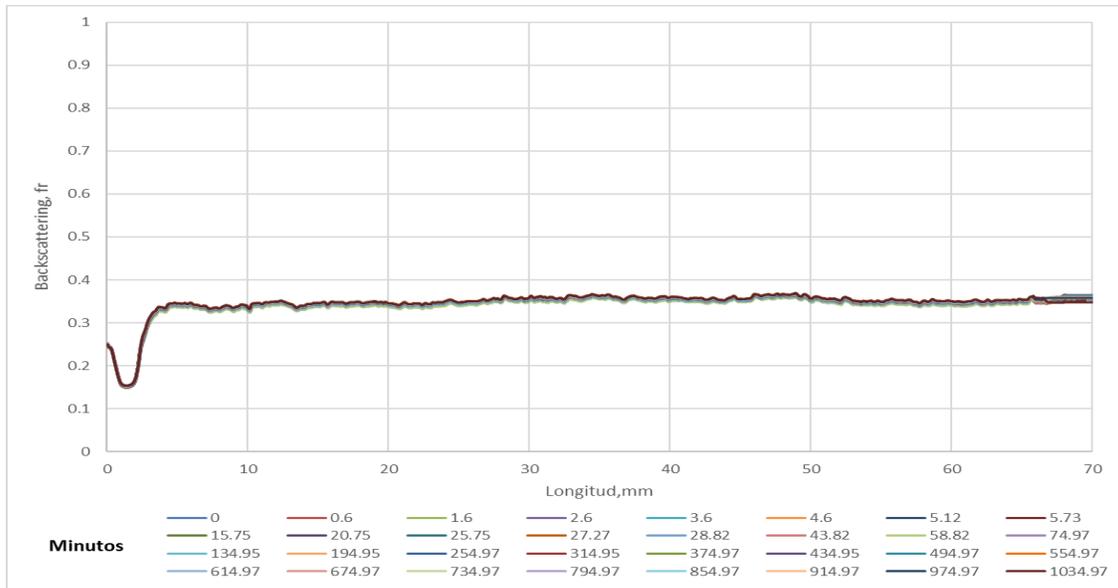


Figura 14

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380



1.2.3. Aerosil 380 a 200 ppm

Figura 15

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380

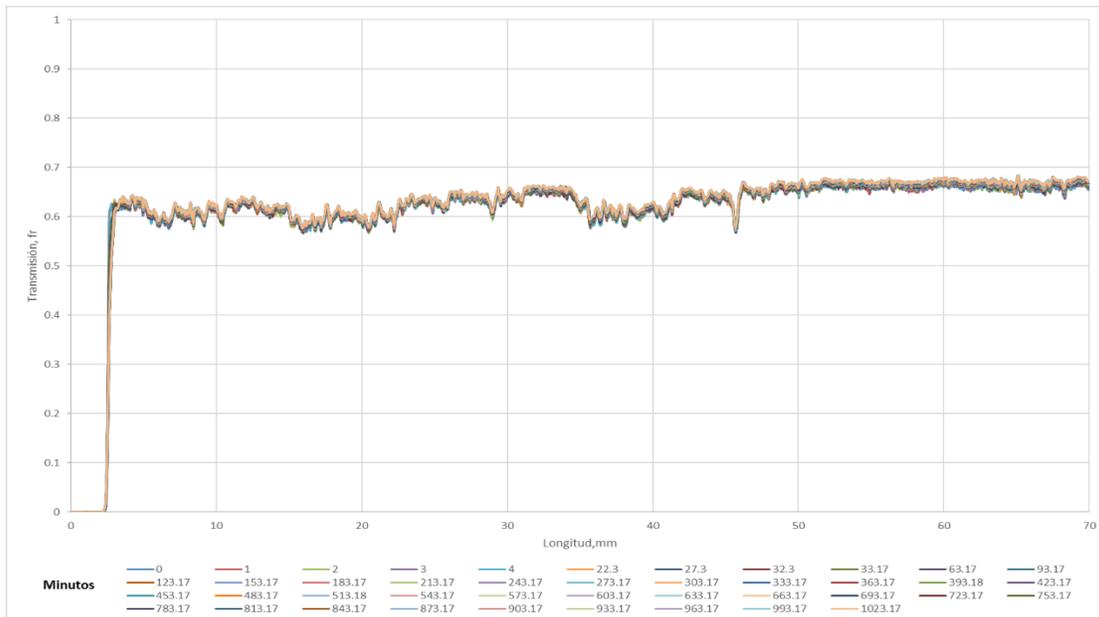
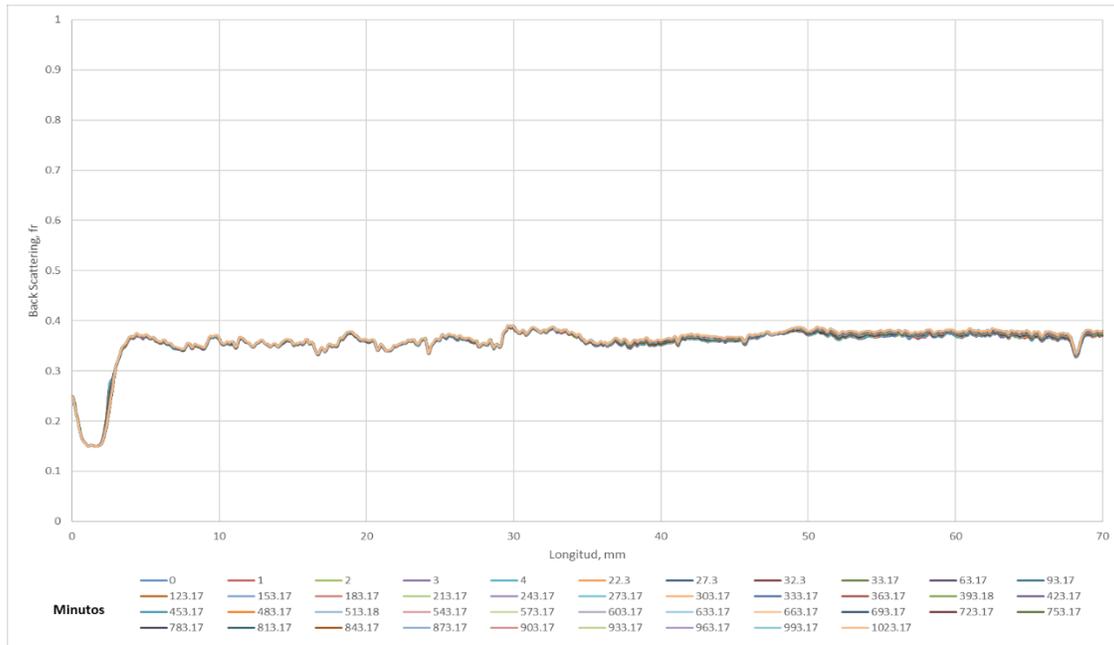


Figura 16

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380



1.2.4. Aerosil 380 a 500 ppm

Figura 17

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380

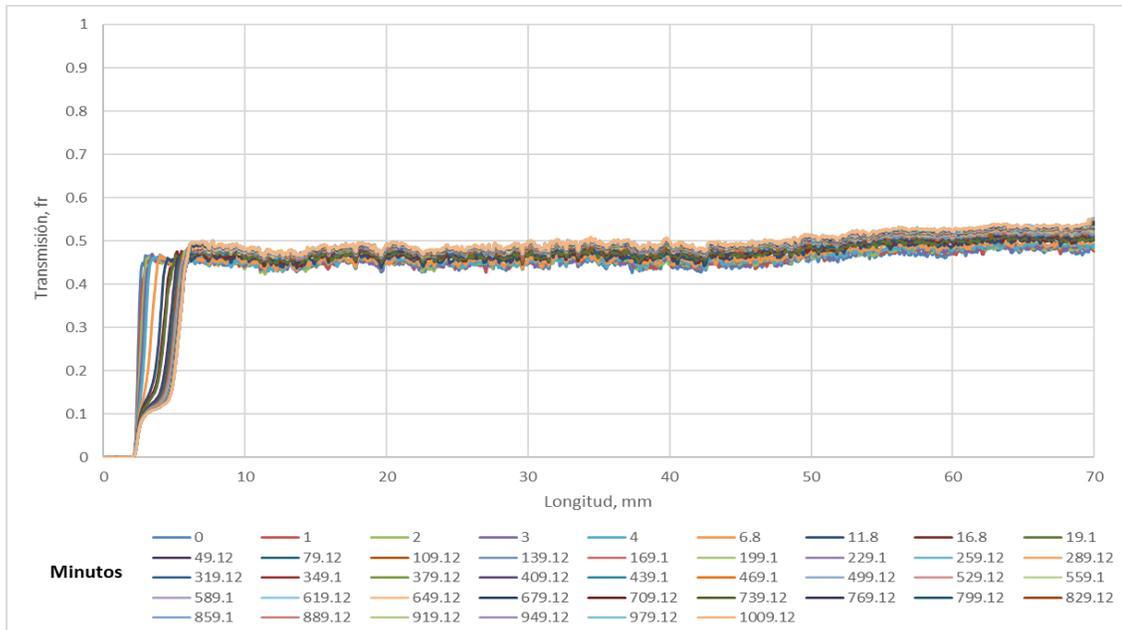
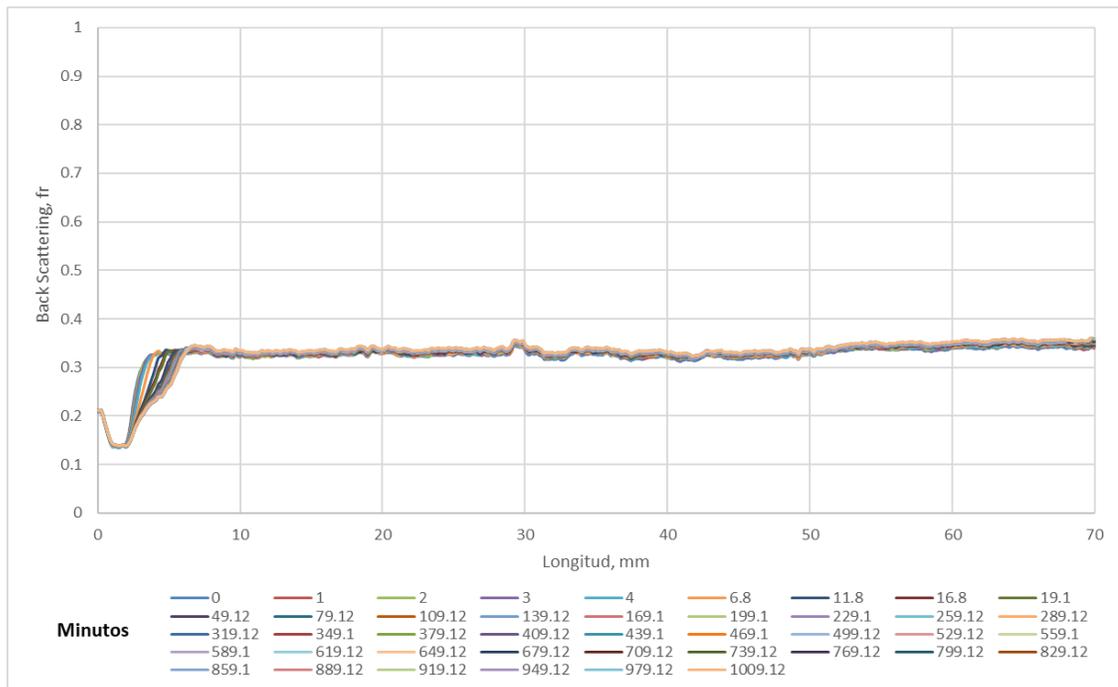


Figura 18

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380



2. Gráficas de Estabilidad de la Tercera Metodología

2.1. Aerosil R 812 S

2.1.1. Aerosil R 812 S a 50 ppm

Figura 19

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

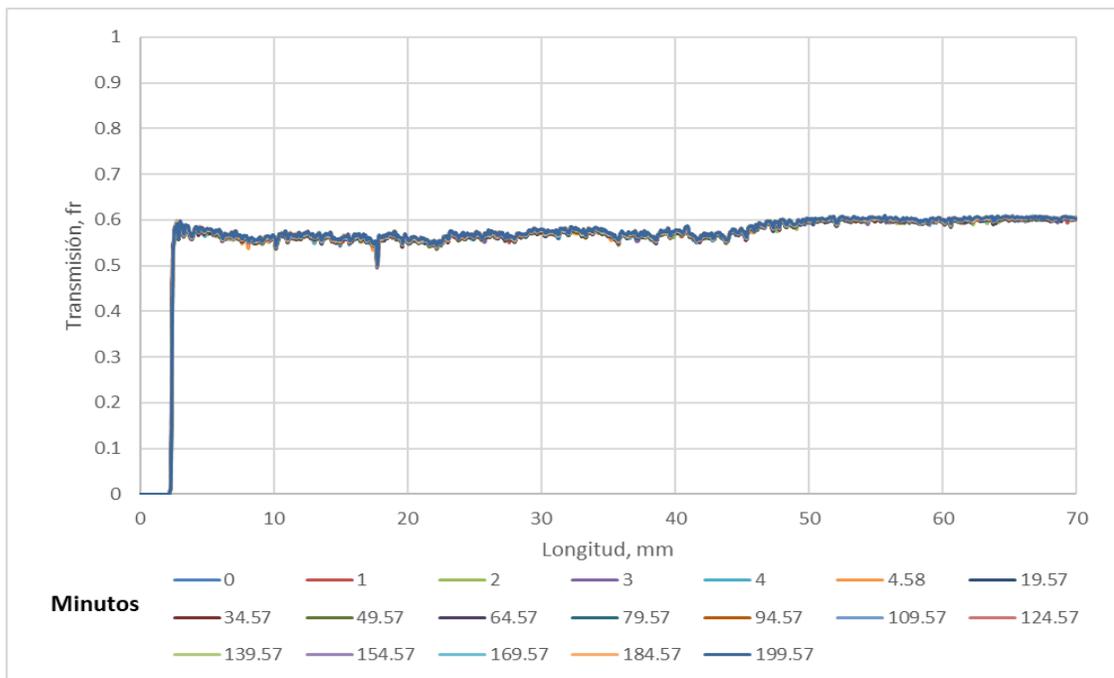
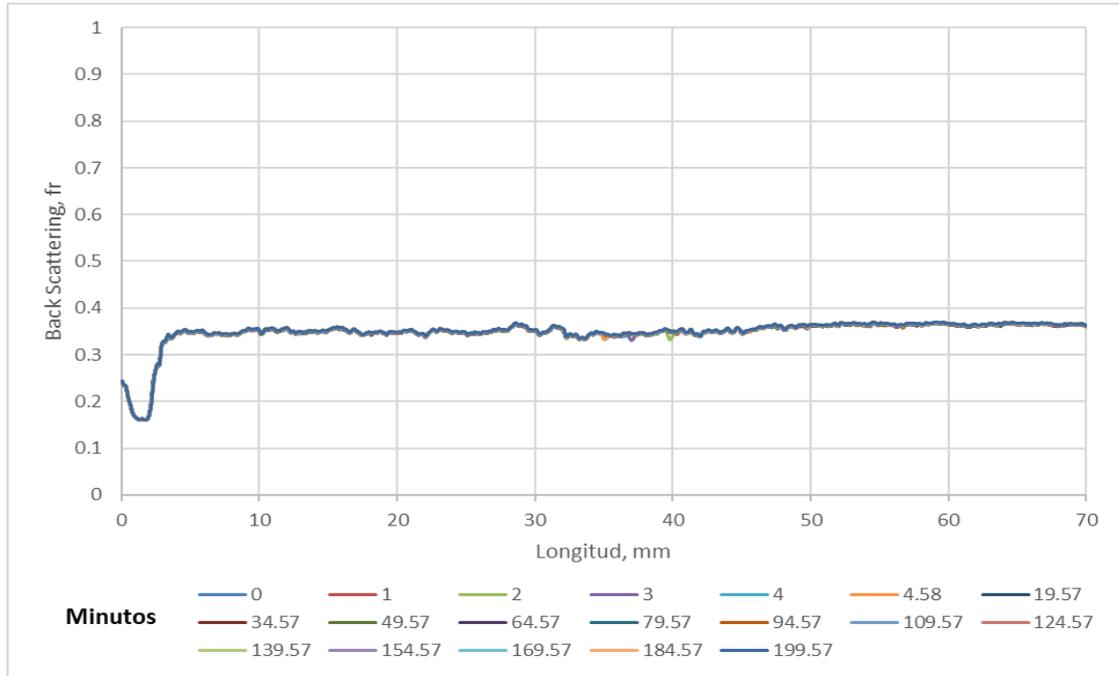


Figura 20

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



2.1.2. Aerosil R 812 S a 100 ppm

Figura 21

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

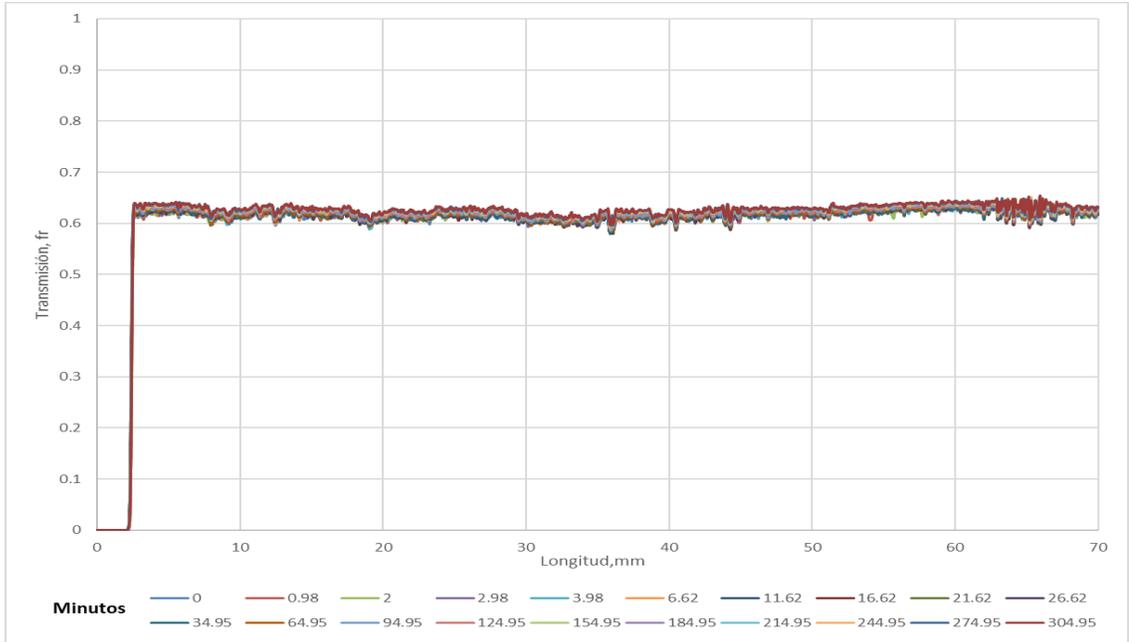
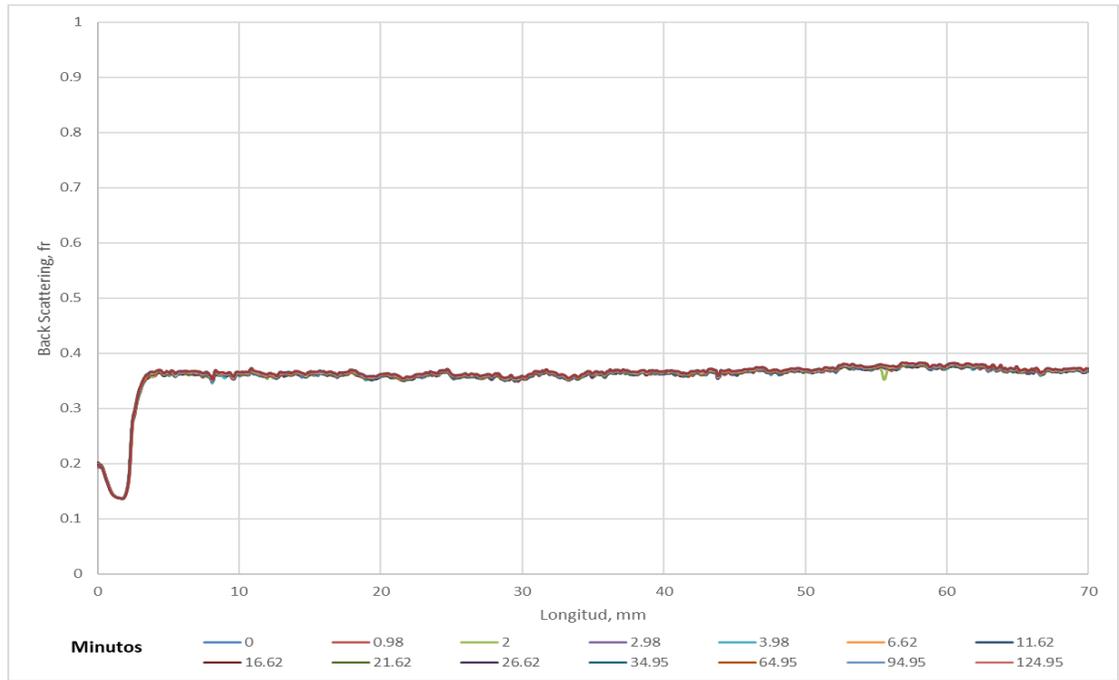


Figura 22

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



2.1.3. Aerosil R 812 S a 200 ppm

Figura 23

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

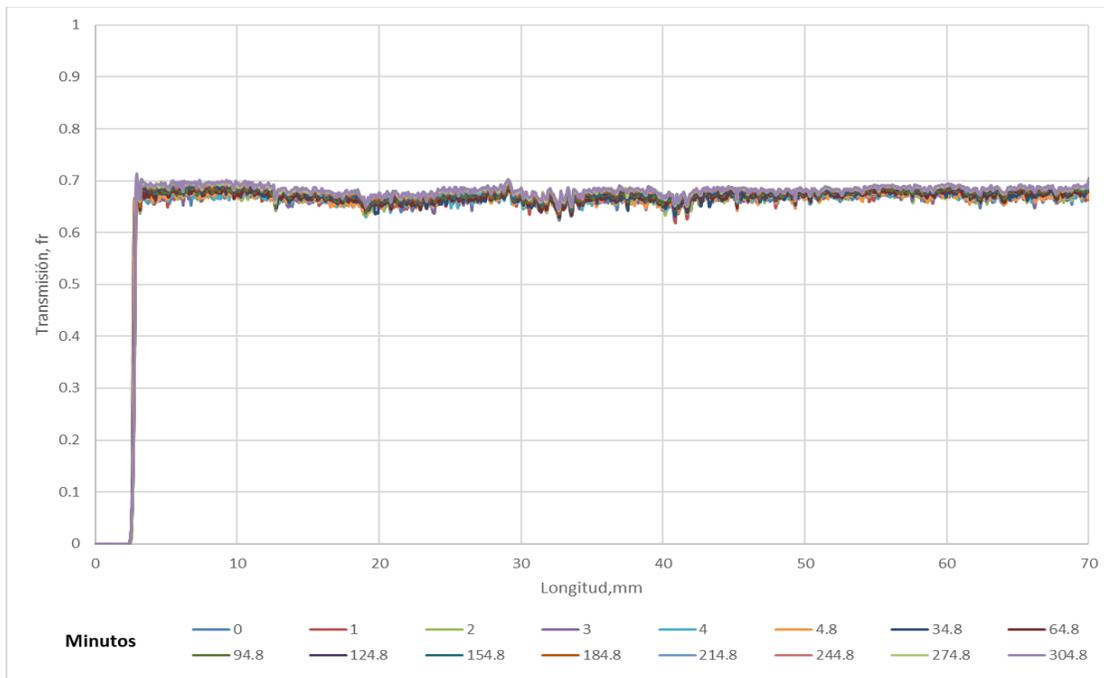
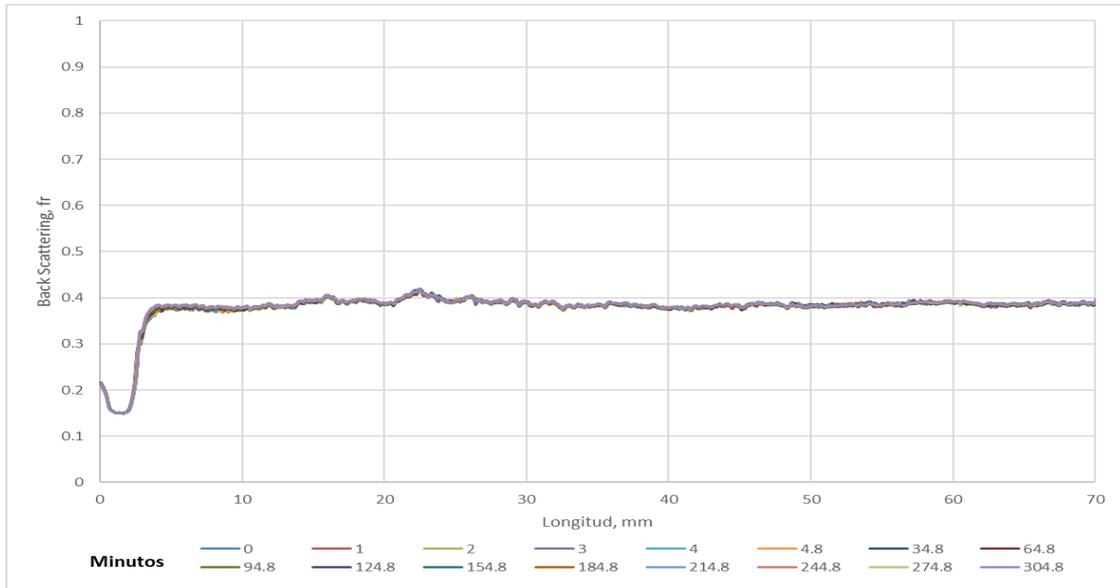


Figura 24

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil R 812



2.1.4. Aerosil R 812 S a 500 ppm

Figura 25

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S

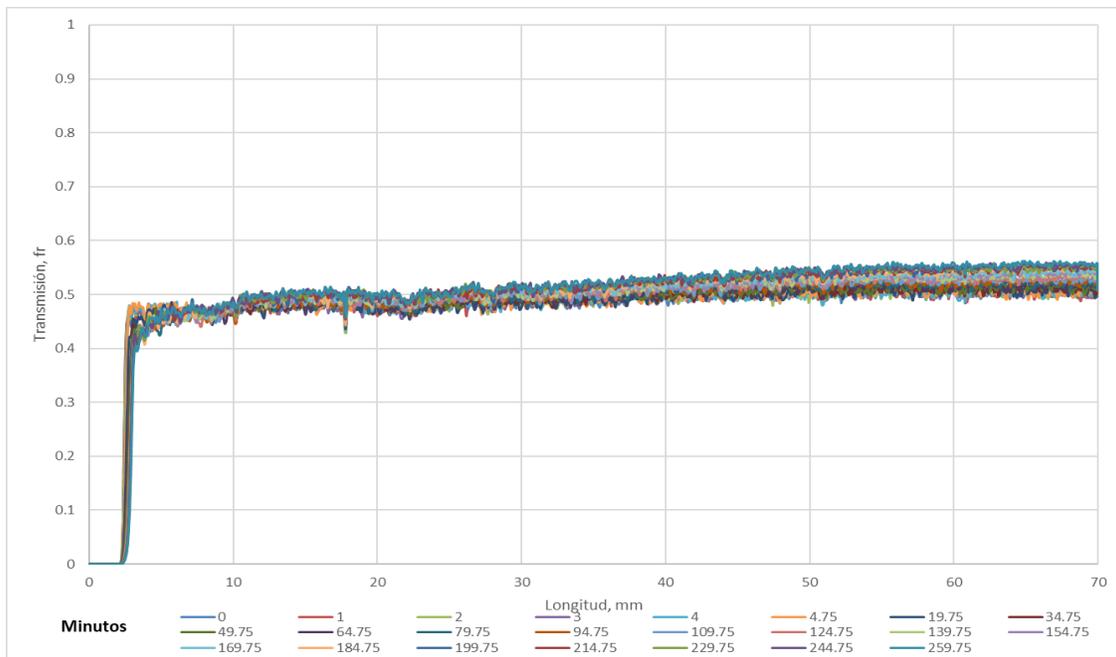
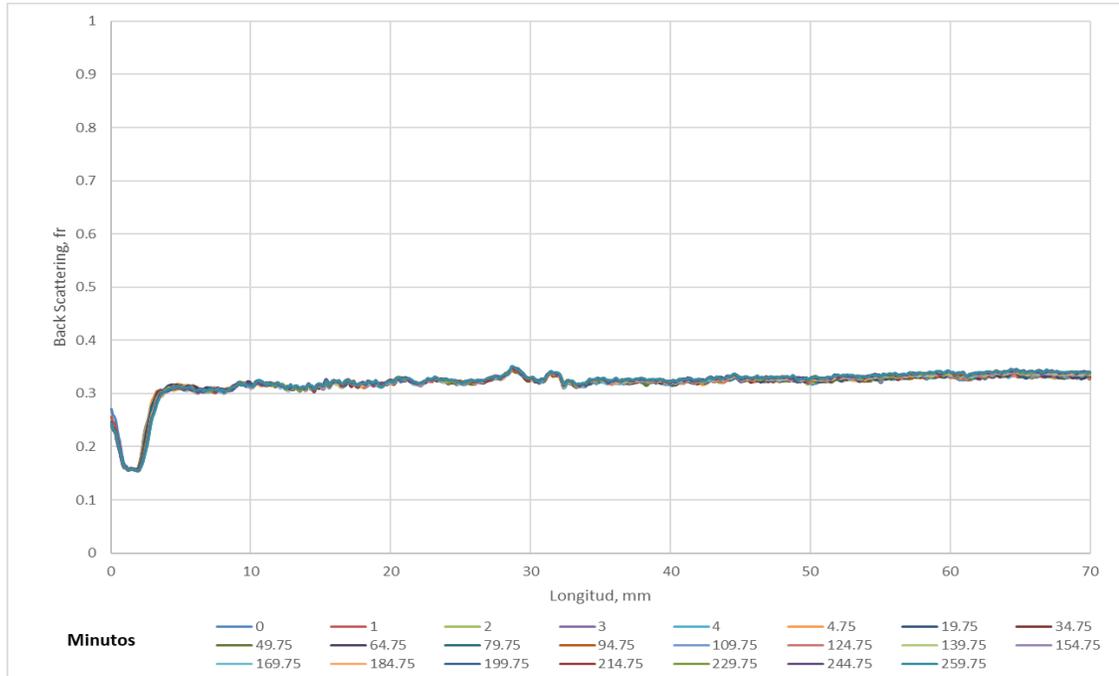


Figura 26

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil R 812 S



2.2. Aerosil 380

2.2.1. Aerosil 380 a 50 ppm

Figura 27

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil 380

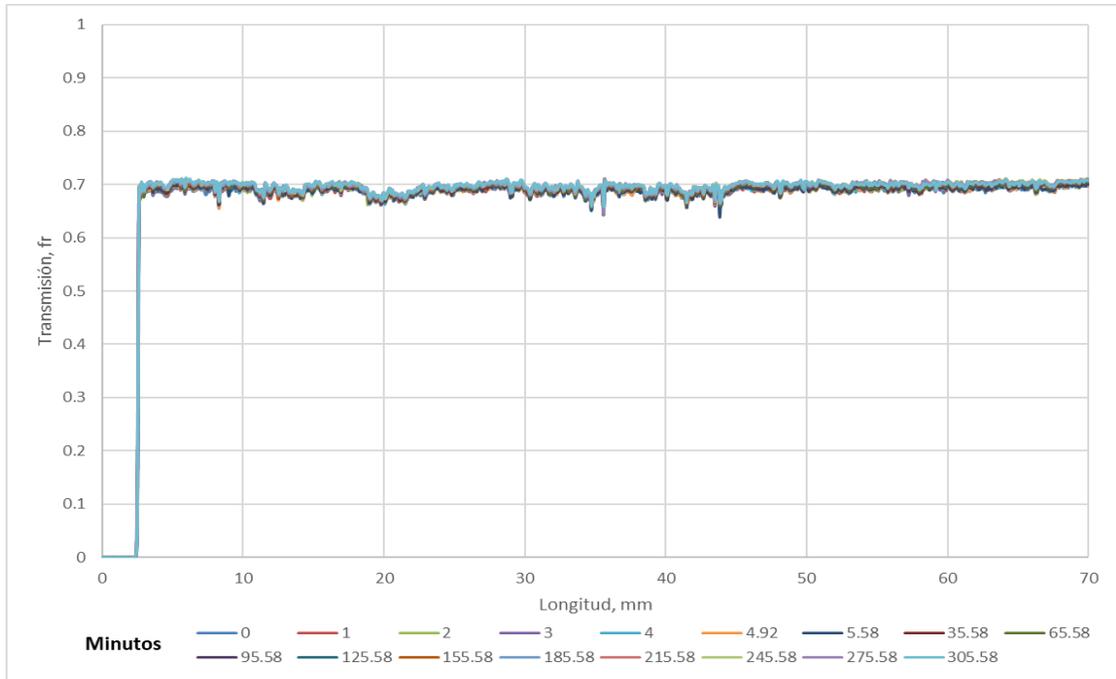
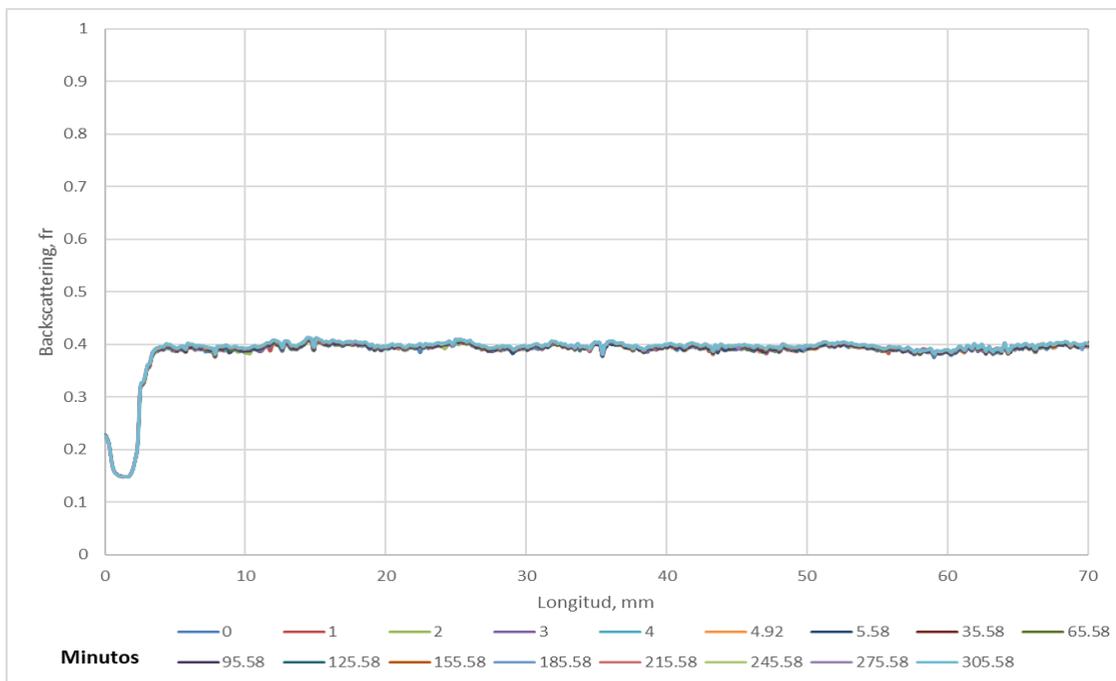


Figura 28

Escaneo de retrodispersion de solución de surfactante-nanopartícula a 50 ppm de nanopartícula Aerosil 380



2.2.2. Aerosil 380 a 100 ppm

Figura 29

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380

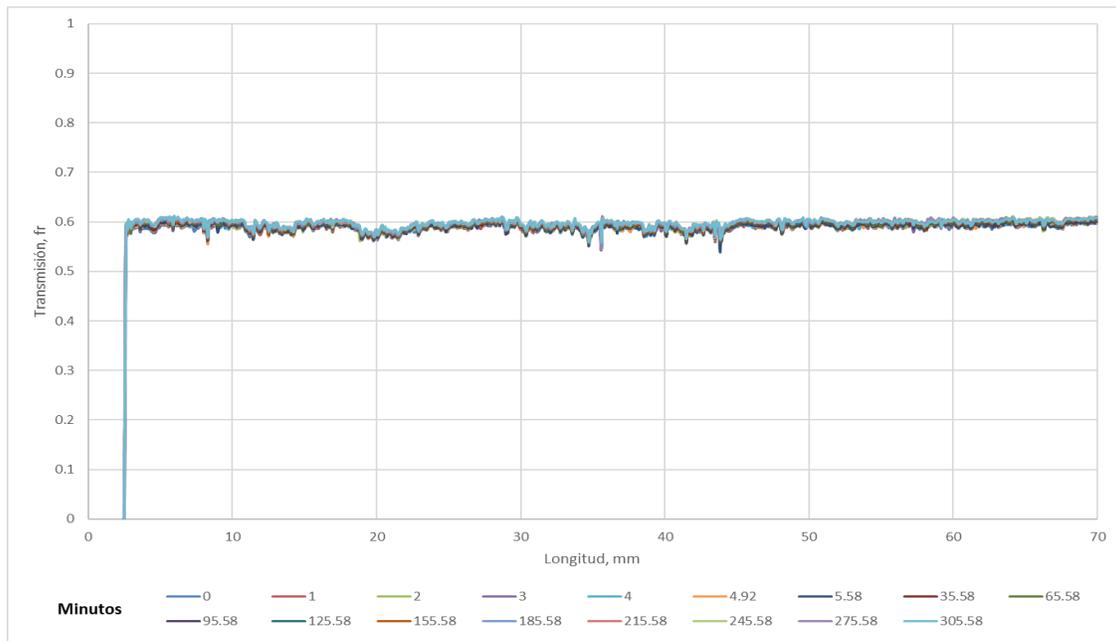
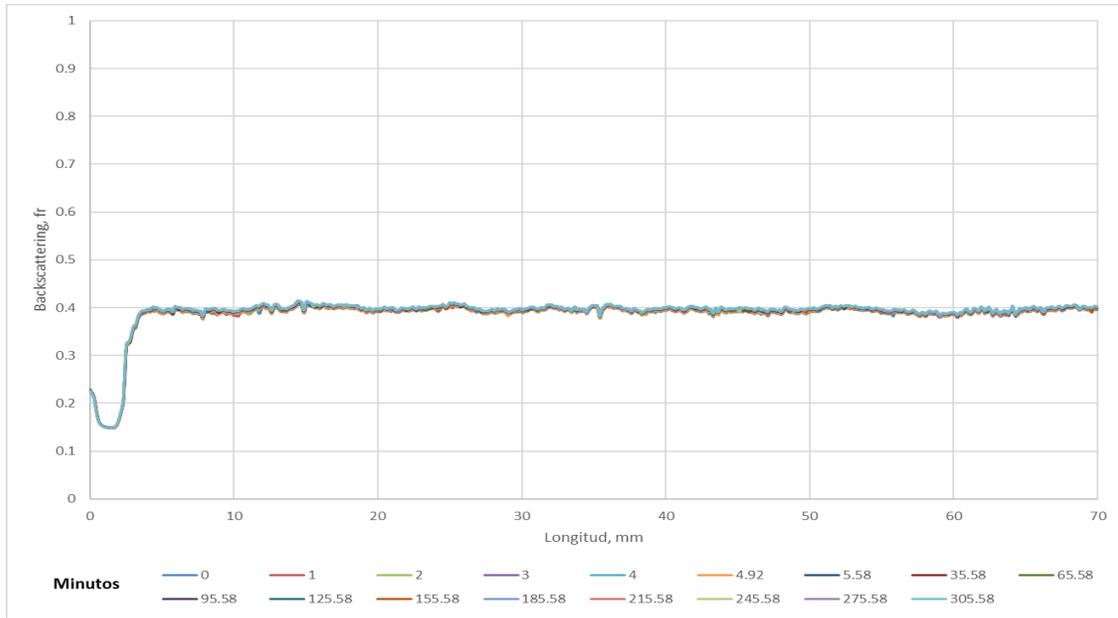


Figura 30

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 100 ppm de nanopartícula Aerosil 380



2.2.3. Aerosil 380 a 200 ppm

Figura 31

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380

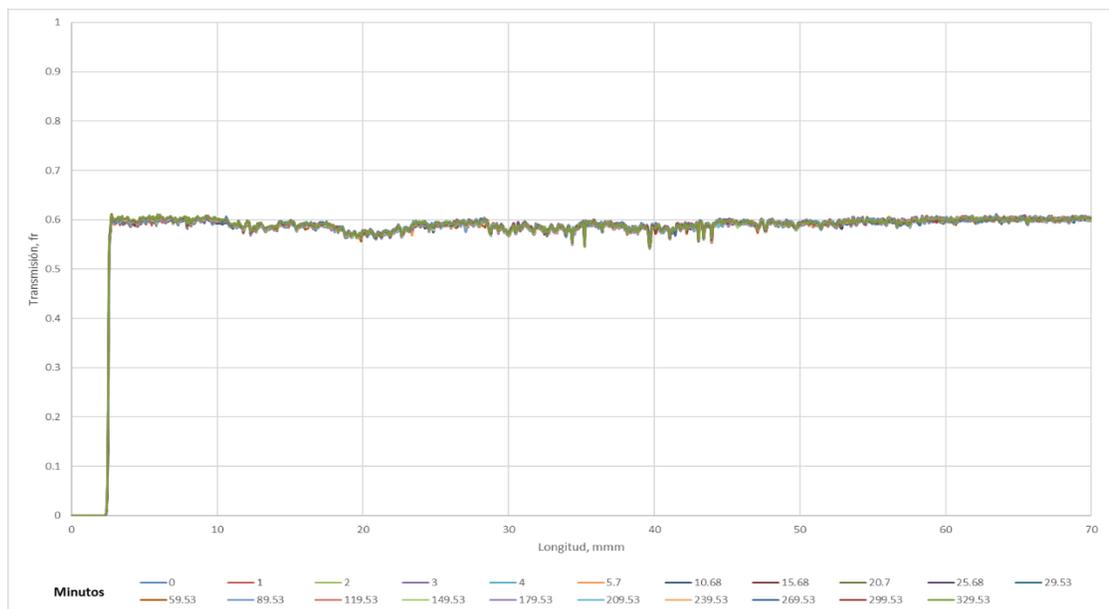
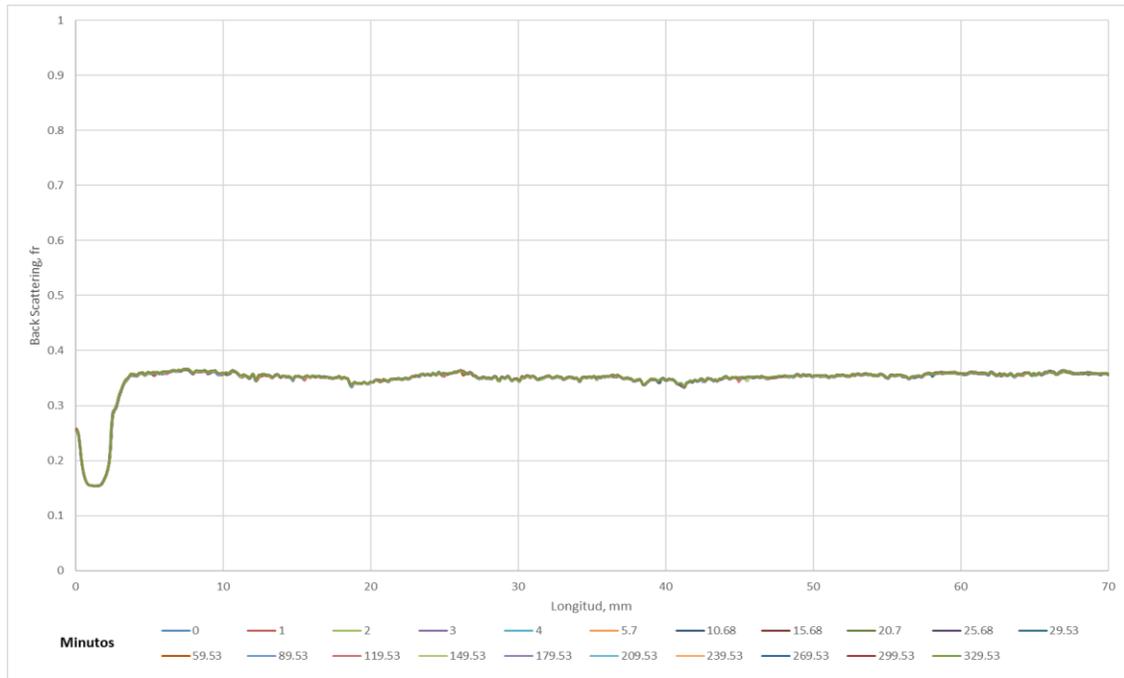


Figura 32

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 200 ppm de nanopartícula Aerosil 380



2.2.4. Aerosil 380 a 250 ppm

Figura 33

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 250 ppm de nanopartícula Aerosil 380

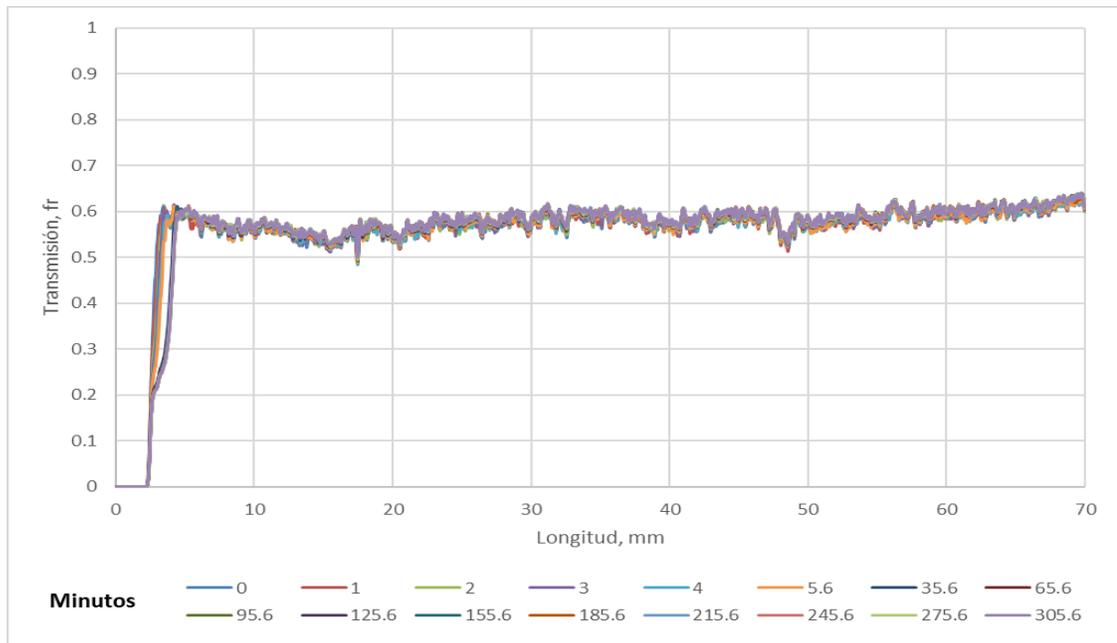
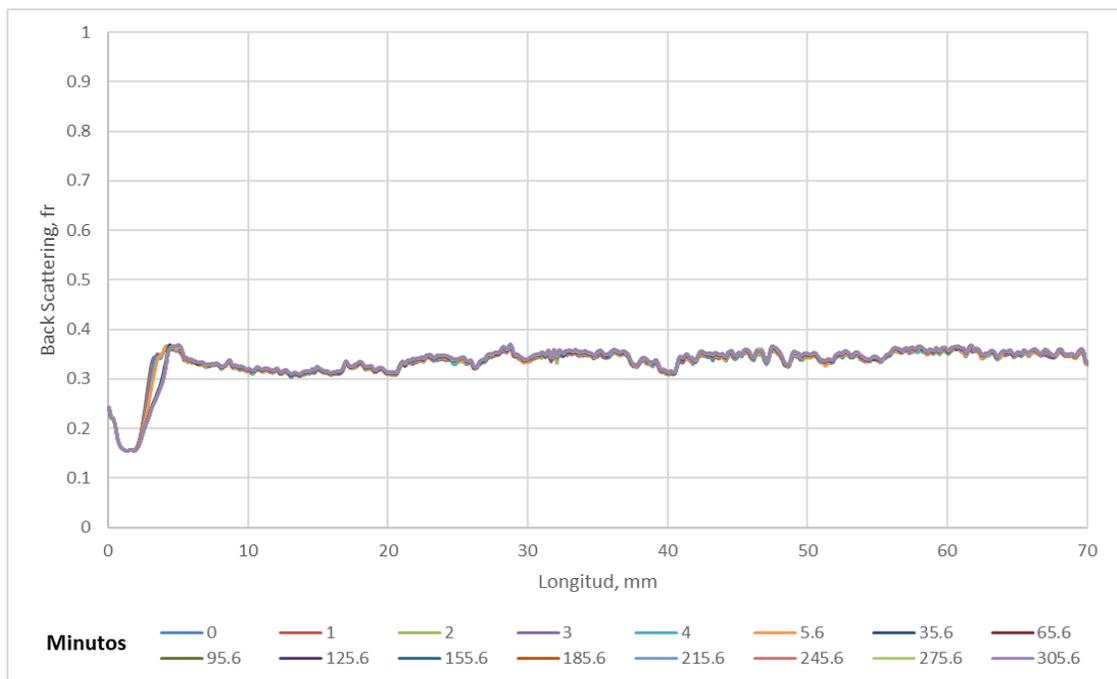


Figura 34

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 250 ppm de nanopartícula Aerosil 380



2.2.5. Aerosil 380 a 500 ppm

Figura 35

Escaneo de transmisividad de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380

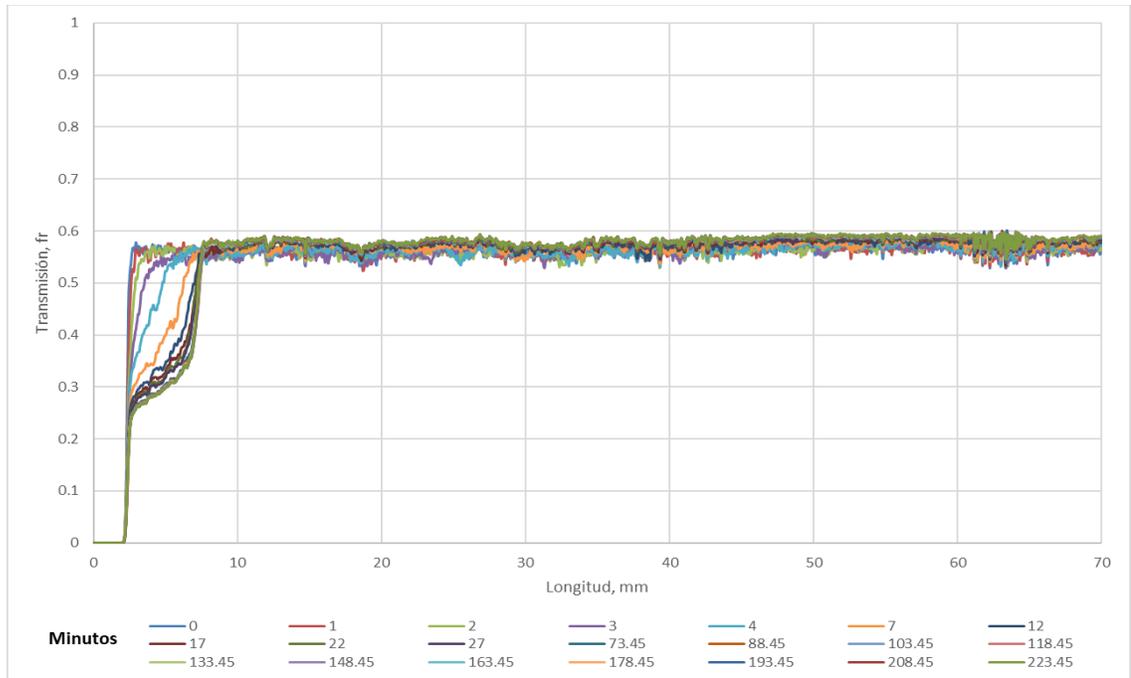


Figura 36

Escaneo de retrodispersión de solución de surfactante-nanopartícula a 500 ppm de nanopartícula Aerosil 380

