

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA EL USO DE  
NANOCOMPUESTOS EN EL PROCESO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS  
DURANTE EL TRATAMIENTO DE CRUDO EN SUPERFICIE**

**OSCAR DAVID MOSCOSO ACERO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA EL USO DE  
NANOCOMPUESTOS EN EL PROCESO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS  
DURANTE EL TRATAMIENTO DE CRUDO EN SUPERFICIE**

**OSCAR DAVID MOSCOSO ACERO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:  
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**DIRECTOR:**

**M.Sc EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*A mí papá por todo su esfuerzo y apoyo incondicional durante este camino, es sin duda mi ejemplo a seguir.*

*A mí mamá por su cariño y ardua labor de madre, ha sido pieza fundamental para mi crecimiento.*

*A mi familia que siempre me ha acompañado y es sin duda mi motor y máximo tesoro.*

*A Juliana, la mujer que me ha acompañado estos años y me ha brindado su confianza, apoyo y amor sincero.*

*A mi hermosa hija Laura Valentina.*

*A los compañeros que estuvieron a mi lado durante la carrera y que compartieron las alegrías y tristezas del desafío al que nos enfrentamos.*

Oscar Moscoso

## AGRADECIMIENTOS

El autor de este trabajo de grado agradece sinceramente a:

**M.Sc Edison Odilio**, director de este proyecto, por apoyar mi propuesta de investigación y ser una persona comprometida y responsable al brindar toda su colaboración y tiempo para hacer esto posible.

A la **Universidad Industrial de Santander** y a todo el personal de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por ayudarnos en nuestro crecimiento personal y profesional.

A **ECOPETROL S.A** por brindarme los beneficios de salud y educación a lo largo de todos estos años, ha sido pieza clave en mi crecimiento como persona al darme todo el bienestar necesario para salir adelante.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	13
1. NANOTECNOLOGÍA .....	14
2. NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS.....	16
2.1 ALTA DENSIDAD SUPERFICIAL DE MASA .....	16
2.2 EQUILIBRIO META-ESTABLE .....	20
3. PROPIEDADES DE LAS NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS .....	27
3.1 DEPENDENCIA DEL TAMAÑO EN LAS PROPIEDADES .....	27
3.2 REACTIVIDAD.....	28
3.3 CONDUCTIVIDAD .....	30
3.3.1 Propiedades eléctricas:.....	31
3.3.2 Propiedades térmicas .....	31
3.3.3 Difusión .....	32
3.4 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS NANOESTRUCTURAS .....	33
3.4.1 Resistencia a la tensión .....	33
3.4.2 Elasticidad.....	33
4. EMULSIONES .....	35
4.1 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES .....	35
4.1.1 Relación de fases .....	36
4.1.2 Temperatura .....	36
4.1.3 Agitación .....	38
4.1.4 Contenido de sólidos .....	38
5. FACILIDADES DE SUPERFICIE PARA SEPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE CRUDO.....	39
5.1 PROCESOS DE SEPARACIÓN .....	40
5.1.1 Componentes de un separador gas-aceite .....	41
5.1.2 Separadores bifásicos .....	42
5.1.3 Separadores trifásicos .....	44
5.2 DESHIDRATACIÓN.....	45
5.3 DESALACIÓN.....	47
6. NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA PETROLERA COLOMBIANA .....	49
6.1 NANOTECNOLOGÍA PARA REMEDIACIÓN DE DERRAMES .....	50
6.1.1 Aerogeles.....	50
6.1.2 Aeroarcillas .....	51
6.1.3 Nano dispersantes .....	52
6.1.4 Materiales magnéticos .....	53

6.1.5 Membranas nanocables.....	53
6.2 NANOTECNOLOGÍA APLICADA A PERFORACION DE POZOS .....	54
6.3 NANOTECNOLOGÍA APLICADA A YACIMIENTOS Y PRODUCCIÓN.....	55
6.4 PROYECCIÓN A FUTURO.....	57
7. USO DE NANOCOMPUESTOS PARA FIJACION DE SÓLIDOS FINOS EN EL YACIMIENTO.....	59
7.1 CASO DE ESTUDIO FIJACIÓN DE FINOS USANDO DIFERENTES NANOPARTÍCULAS .....	60
7.2 CASO DE ESTUDIO NANOPARTÍCULAS DE MgO: .....	61
7.3 SELECCIÓN DE NANOCOMPUESTOS .....	63
8. CAMBIOS EN EL CRUDO DURANTE EL TRATAMIENTO.....	67
8.1 CONTENIDO DE AGUA Y SEDIMENTO.....	68
8.2 GRAVEDAD API .....	70
8.3 VISCOSIDAD.....	70
9. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	72
9.1 PUNTOS DE APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MgO .....	74
9.1.1 Balance de materiales .....	75
9.1.2 Velocidad de asentamiento.....	76
9.1.3 Aplicación.....	76
9.1.4 Ventajas .....	78
9.1.5 Dosificación.....	79
10. CONCLUSIONES .....	80
11. RECOMENDACIONES .....	82
BIBLIOGRAFÍA.....	83

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Densidad másica superficial vs tamaño para el manganeso cristalino SC. .....	18
<b>Figura 2.</b> Densidad másica superficial vs tamaño para nanopartículas de aluminio FCC. ....	19
<b>Figura 3.</b> Modelo bidimensional de un material nanoestructurado. ....	23
<b>Figura 4.</b> Modelos estructurales del óxido de magnesio MgO. ....	29
<b>Figura 5.</b> Comportamiento de la viscosidad cinemática vs temperatura para diferentes tipos de crudo.....	37
<b>Figura 6.</b> Componentes de un separador gas-aceite. ....	41
<b>Figura 7.</b> Separador horizontal.....	42
<b>Figura 8.</b> Separador vertical.....	43
<b>Figura 9.</b> Separador esférico.....	43
<b>Figura 10.</b> Separador centrífugo. ....	44
<b>Figura 11.</b> Aerogeles de sílice hidrofóbico. ....	51
<b>Figura 12.</b> Micela nanocoloidal.....	52
<b>Figura 13.</b> Nanopartículas hidrofóbicas de núcleo cubierto magnético de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	53
<b>Figura 14.</b> Membranas nanocables.....	54
<b>Figura 15.</b> Medio poroso artificial mojado por nanofluido de MgO. ....	65
<b>Figura 16.</b> Sólidos finos adsorbidos en la superficie del medio.....	65
<b>Figura 17.</b> Vista más lejana de finos adsorbidos y nanopartículas de MgO.....	66
<b>Figura 18.</b> Muestras de agua con efluentes caso de referencia vs aplicacion de NP. .....	69
<b>Figura 19.</b> Efecto de nanofluidos en la viscosidad de la emulsión. ....	71
<b>Figura 20.</b> Metodología de aplicación de nanopartículas. ....	73
<b>Figura 21.</b> Puntos de aplicación de nanopartículas de MgO.....	77

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Porcentaje másico superficial de cristales SC.....	17
<b>Tabla 2.</b> Resultados experimentales. ....	63
<b>Tabla 3.</b> Eficiencias de adsorción.....	64
<b>Tabla 4.</b> Requisitos mínimos de venta de crudo en Colombia.....	68

## RESUMEN

**TÍTULO:** “ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA EL USO DE NANOCOMPUESTOS EN EL PROCESO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS DURANTE EL TRATAMIENTO DE CRUDO EN SUPERFICIE” \*

**AUTOR:** OSCAR DAVID MOSCOSO ACERO \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Nanocompuestos, nano, productos químicos, compuestos, facilidades de superficie, separación, tratamiento, reología, crudo, factibilidad.

### DESCRIPCIÓN:

Teniendo en cuenta que los contaminantes sólidos presentes en el crudo son fuente potencial de corrosión, daño en los equipos de refinación y modificadores de la reología de los fluidos producidos, muchas empresas petroleras, especialmente las que refinan, han enfocado sus esfuerzos en la búsqueda de la forma más rentable y efectiva para la reducción casi total de los contaminantes asociados al crudo, sin embargo estas soluciones se han dado a nivel de yacimientos con nuevas técnicas como uso de nanocompuestos, desestimando a un alto nivel su posible uso en las facilidades de superficie.

La factibilidad del uso de nanocompuestos en las facilidades de superficie, es una alternativa no explorada pero con la ventaja de ser una solución de mayor tecnología. Por muchos años la industria se ha limitado al uso de productos químicos para alterar las emulsiones entre el aceite y agua en superficie, sin embargo esta adición de químicos no cambia por mucho el contenido de sólidos en el crudo. La norma pone un límite a estos contaminantes con un porcentaje %SW (sedimentos y agua), que obliga a aumentar los costos de tratamiento a expensas de bajar el contenido de sal y agua, pero no el de sólidos finos.

En este estudio se muestra un análisis en cuanto al uso histórico de nanocompuestos en la industria petrolera en Colombia, también los nanocompuestos que cumplen con mayor eficiencia la labor de separación de sólidos finos, así mismo, muestran los parámetros que se ven afectados en el fluido por el uso de estos nanocompuestos y por último se observa una metodología que ilustra desde la ingeniería conceptual la mejor forma de aplicar los nanocompuestos durante el proceso de separación y tratamiento en las facilidades de superficie.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director: M.Sc Edison Odilio García Navas

## ABSTRACT

**TITLE:** "TECHNICAL FEASIBILITY STUDY FOR THE USE OF NANOCOMPOSITES IN SOLIDS SEPARATION PROCESS DURING THE CRUDE OIL TREATMENT AT SURFACE FACILITIES" \*

**AUTHOR:** OSCAR DAVID MOSCOSO ACERO \*\*

**KEY WORDS:** Nanocomposites, nano, chemical products, compounds, surface facilities, separation, treatment, rheology, crude oil, feasibility.

### DESCRIPTION:

Given that solid contaminants that are present in the crude oil are corrosion potential source, damage refining equipment and rheology modifiers of produced fluids, many oil companies, especially those that refine, they have focused their efforts on the sought of the most profitable and effective way for the almost total reduction of pollutants in crude oil, but these solutions have especially been given for petroleum reservoirs with the use of new techniques like using nanocomposites, dismissing by far its possible use at surface facilities.

The feasibility of using nanocomposites at surface facilities, is an unexplored alternative but with the advantage of being a more high technology solution. For many years the oil industry has been limited to the use of chemicals to alter the oil emulsion between oil and water at surface, however this addition of chemicals does not change much the fine solids content in the crude oil. The API standard sets a limit to these pollutants with a percentage %SW (sediments and water), which requires an increased treatment costs at the expense of lowering the content of salt and water, but not the fine solids content.

In this feasibility study an analysis of the historical use of nanocomposites in the oil industry in Colombia is shown, also the nanocomposites that meet more efficient the work of separating fine solids. It sets the parameters that are affected in the fluid by the use of these nanocomposites and finally it shows a methodology from conceptual engineering as the best way to apply the nanocomposites during separation and treatment at surface facilities.

---

\* Degree work

\*\* Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director: M.Sc Edison Odilio García Navas

## INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la industria del petróleo las empresas han encontrado en los productos químicos una solución económica para el tratamiento del crudo debido a su gran desempeño y efectividad, pero toda aplicación de químicos se ha limitado a separar emulsiones directas e inversas que se generan en función del corte de agua asociada a la producción y que solo buscan separar el agua del aceite, sin embargo al momento de separar los sólidos presentes en el crudo, el estándar dicta que la especificación más importante a cumplir es el contenido de sal y agua asociada, y para cumplir con este, el tratamiento incluye un uso excesivo de agua y energía generando un alto costo económico y ambiental. Sin embargo, al eliminar la sal y el agua presente en el crudo, se producen problemas secundarios debido a la presencia de sólidos finos, los cuales incluyen: fenómenos de abrasión en las tuberías durante el transporte, alteración de la reología del fluido y disminución de la eficiencia y vida útil de los equipos de tratamiento y refinación.

La producción de sólidos finos asociados al crudo es variable de acuerdo a las zonas productoras de cada pozo, y para tratar de mitigar los impactos de este problema, convencionalmente se realiza un completamiento de pozo llamado empaquetamiento con grava, usado en los pozos con mayor aporte de sólidos, sin embargo, esta opción es costosa y no da una solución definitiva en el control de la producción de sólidos. Es por esto que se ha visualizado la posibilidad de tratar este tipo de problema en superficie en los distintos puntos de adición de químicos, pero no con tratamientos químicos convencionales. Gracias al avance de la ciencia y la tecnología es posible crear o sintetizar productos muy pequeños llamados nanocompuestos que pueden ayudar en la solución de estos problemas.

## 1. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es el estudio de sistemas funcionales a escala molecular. En su sentido original, la nanotecnología se refiere a la posibilidad proyectada para construir cualquier tipo de material o dispositivo completo con alto desempeño a partir de lo más pequeño hasta lo más grande usando técnicas y herramientas de avanzada tecnología. Para comprender un poco más su campo de estudio se debe nombrar su unidad de medida estándar; el nanómetro (nm), que significa una billonésima parte o  $10^{-9}$  de un metro. Para tener más clara esta medida podemos tomar como ejemplo la distancia típica de los enlaces carbono-carbono o el espacio entre estos átomos en una molécula, estos están alrededor de los 0,12–0,15 nanómetros o la doble hélice del ADN que tiene un diámetro de alrededor de 2 nanómetros. Por otra parte, la forma de vida celular más pequeña, la bacteria del género *Mycoplasma*, tienen alrededor de 200 nanómetros de largo. Por convención, la nanotecnología es medida en el rango de escala de entre 1 a 100 nanómetros de acuerdo a la definición usada por la Iniciativa Nanotecnológica Nacional en Estados Unidos. El límite inferior está dado por el tamaño de los átomos (el hidrógeno tiene los átomos más pequeños, que tienen un diámetro aproximado de un cuarto de nanómetro) dado que la nanotecnología debe fabricar sus dispositivos a partir de átomos y moléculas. El límite superior es más o menos arbitrario pero se encuentra alrededor del tamaño en que fenómenos que no pueden ser observados en estructuras más grandes comienzan a ser aparentes y pueden ser usados en un nano dispositivo.

Se usan dos aproximaciones o enfoques a la nanotecnología en base a la síntesis de sus estructuras. En la aproximación "desde el fondo hacia arriba", los materiales y dispositivos son construidos a partir de componentes moleculares que se ensamblan por sí mismos químicamente por los principios del reconocimiento molecular, mientras que en la aproximación "desde arriba hacia abajo", los nano

objetos son construidos a partir de entidades más grandes con un control a nivel atómico. El cambio de las propiedades de los materiales o dispositivos construidos a partir de nano partículas respecto a las propiedades de los materiales a mayor escala, hizo necesario un estudio desde diferentes nuevas áreas de la física tales como la nano electrónica, la nano mecánica, la nano fotónica y la nano iónica, las cuales han evolucionado durante estas últimas décadas para proporcionar un fundamento científico básico a la nanotecnología. Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos funcionales y estructuras de orden manométrica no lo es. De hecho este tipo de estructuras han existido en la tierra tanto como la vida misma, por ejemplo algunos moluscos construyen caparazones muy fuertes debido al ordenamiento interno del carbonato de calcio que crea una nano estructura soldada por un pegamento a base de una mezcla de proteínas y carbohidratos, como resultado de este tipo de estructura, las rupturas externas del caparazón no son capaces de atravesarlo. Este es un ejemplo que demuestra que las estructuras fabricadas de nano partículas pueden ser mucho más fuertes y funcionales.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> POOLE JR, Charles P.; OWENS, Frank J. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, 2003.

## 2. NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS

Una nanopartícula es un conglomerado de átomos o moléculas con un rango de tamaño de 1-100 nanómetros, limitado por un número aproximado de átomos o moléculas entre  $10^1$ - $10^6$ . A este nivel las propiedades físico-químicas de la materia difieren de las de sus contrapartes atómica (0.2–0.4 nm) y macroscópica. Debido a su tamaño, estos conglomerados o clusters presentan dos características claves que los distinguen de los materiales convencionales: alta densidad superficial de masa y equilibrio metaestable.

### 2.1 ALTA DENSIDAD SUPERFICIAL DE MASA




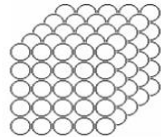
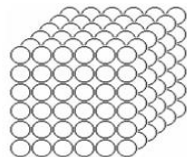
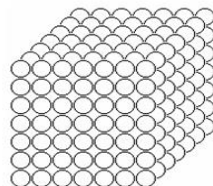
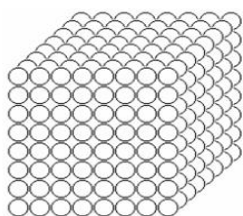
Un sólido cristalino está formado por estructuras ordenadas llamadas cristales, que son clusters compactos de átomos. Dependiendo de la naturaleza del material y de las condiciones de cristalización, estas unidades se presentan en formas, estructuras y tamaños diferentes que pueden alcanzar niveles macroscópicos. A medida que se reduce el tamaño, aumenta la relación entre la cantidad de átomos en la superficie y el número total de átomos que constituyen el cristal. Así también aumentan el área por unidad de volumen y la superficie específica o área superficial por unidad de masa. Por ejemplo, sea  $n+1$  el número de átomos enfilados en una de las aristas de una partícula cristalina SC (cúbica simple;  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ );  $n$  es el número de capas cristalinas, suponiendo igual velocidad de crecimiento en las tres direcciones, y el tamaño del cristal tridimensional está dado por la longitud de su arista,  $a = nd$ ;  $d$  es el diámetro atómico. El número total de átomos que conforman la estructura es  $N = (n + 1)^3$ . Y el número de átomos que constituyen la superficie está dado por:

$$N_{sup} = 6n^2 - 24n + 26 \quad (1)$$

El porcentaje de átomos del cristal cubico simple que forman parte de la superficie se puede expresar como:

$$\%Sup = \frac{N_{sup}}{N} \times 100 \quad (2)$$

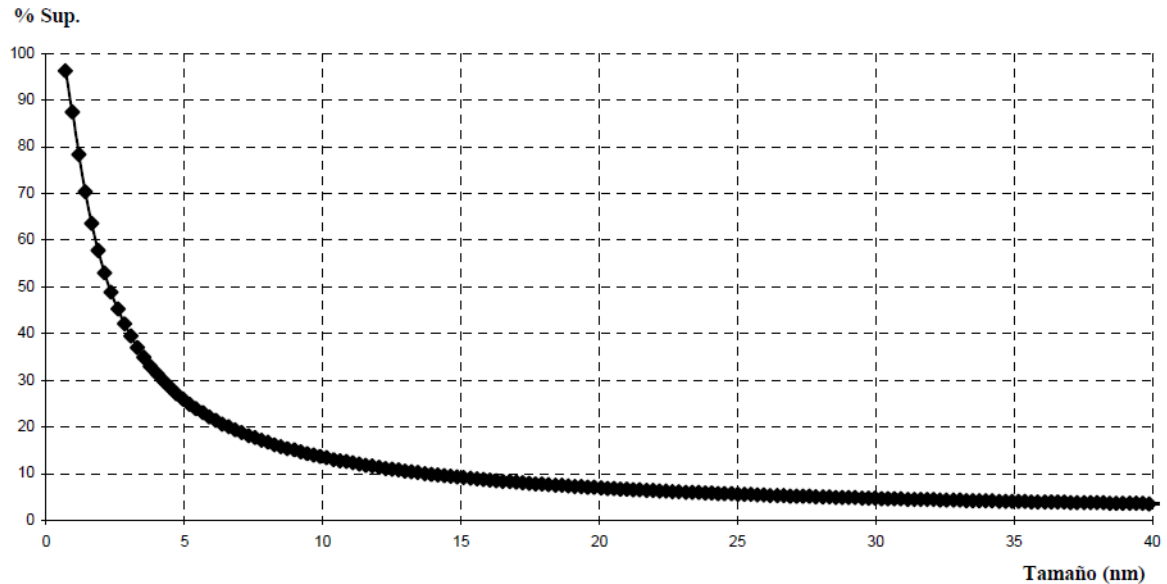
**Tabla 1.** Porcentaje másico superficial de cristales SC.

<i>n</i>		<i>N</i>	<i>N<sub>Sup.</sub></i>	<i>% Sup.</i>
1		8	8	100
2		27	26	96.3
3		64	56	87.5
4		125	98	78.4
5		216	152	70.4
6		343	218	63.6
7		512	296	57.8

Fuente: MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

En la figura 1 se muestra la densidad másica superficial para el manganeso SC ( $d=0.236$  nm) como función del tamaño del cristal.

**Figura 1.** Densidad másica superficial vs tamaño para el manganeso cristalino SC.



Fuente: MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

Mediante un procedimiento similar se obtienen las expresiones para cristales FCC (cúbico centrado en las caras) encontradas en la literatura.<sup>2</sup>

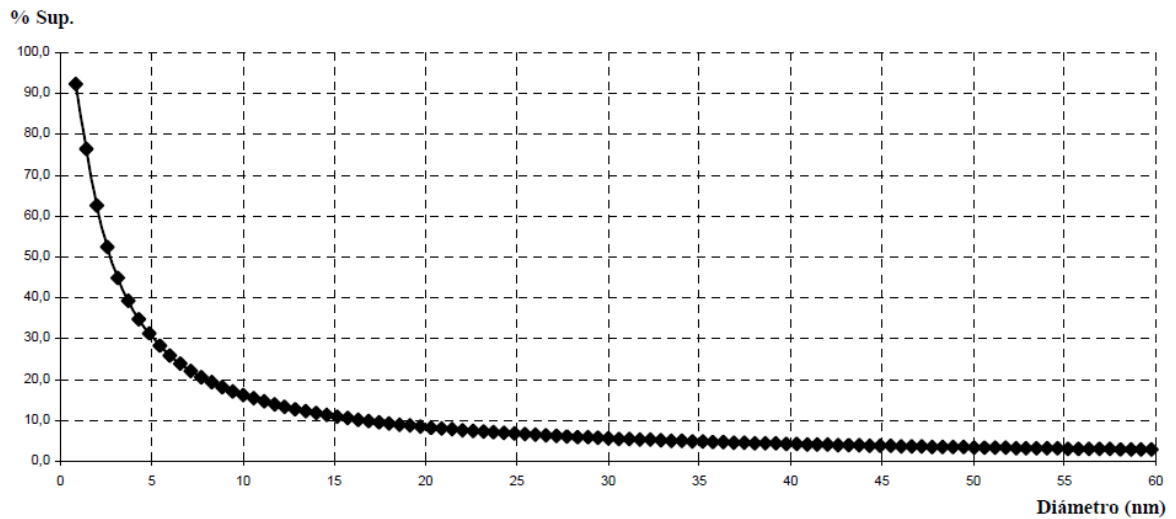
$$N = \frac{1}{3} (10n^3 - 15n^2 + 11n - 3) \quad (3)$$

$$N_{sup} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (4)$$

Para el aluminio, cuyo diametro atómico es 0.286 nm, se obtiene la figura 2. La densidad superficial es un parámetro importante en la determinación del comportamiento fisicoquímico y mecánico del sistema.

<sup>2</sup> Ibid.

**Figura 2.** Densidad másica superficial vs tamaño para nanopartículas de aluminio FCC.



Fuente: MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

En un cristal de tamaño convencional, la cantidad de átomos en la superficie es mucho menor que la cantidad de átomos en el interior, de manera que los efectos superficiales son poco importantes. Cuando el tamaño es muy pequeño, estas cantidades se hacen comparables y los átomos en la superficie inciden considerablemente en las propiedades del material.

La teoría clásica del estado sólido que permite la estimación teórica de propiedades macroscópicas a partir de la microestructura de un material no tiene en cuenta los efectos superficiales del cristal. En estos términos una nanopartícula puede entenderse como un pseudo-cristal (o mejor, nanocristal) cuyo tamaño nanométrico le confiere una alta concentración superficial de masa, comparada con la del cristal convencional.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

## 2.2 EQUILIBRIO META-ESTABLE

Las deformaciones elásticas de un cristal ocurren principalmente en la superficie porque los átomos allí tienen mayores posibilidades de fluctuar en comparación con los átomos en el interior del mismo. En términos generales, se puede decir que los átomos internos de un cristal son los responsables de la “solidez” o estabilidad del material, y que la actividad (interacciones con los alrededores) corresponde principalmente a los átomos que tienen menos restricciones de movimiento y que se hallan en contacto directo con los alrededores. Son estos, los átomos de la superficie y de las capas más próximas. Variando las proporciones de átomos internos y externos en un cristal se pueden modificar estas propiedades fundamentales. A menor tamaño, la proporción se desplaza hacia mayores concentraciones superficiales, mayor energía vibracional específica y mayor actividad, pero menor cohesión y menor estabilidad. Los átomos de la superficie poseen un número de coordinación menor que los átomos del interior, de manera que al aumentar la concentración superficial disminuye el número de coordinación promedio de la estructura. En consecuencia, sin dejar de ser enlaces, las interacciones entre los átomos de la superficie y los del interior se “debilitan” parcial y gradualmente con la reducción del tamaño. Lo anterior causa un reordenamiento electrónico, una redistribución de la energía y eventualmente para tamaños muy pequeños, un cambio en la geometría respecto del estado cristalino convencional. El oro, por ejemplo, cambia de FCC a icosaédrica entre 3 y 5 nm. Así mismo, se han demostrado cambios de estructura en nanopartículas BiN, PbN, InN y AgN al aproximarse a los 8-5 nm de tamaño.<sup>4</sup>

Se puede esperar que los cambios de forma que ocurren cuando el tamaño del cluster se reduce hasta dichos niveles induzcan un aumento en el volumen libre de la partícula, lo cual disminuye las restricciones de movimiento y aumenta las posibilidades de fluctuar. Si la estructura gana actividad y pierde estabilidad, el

---

<sup>4</sup> Ibid.

equilibrio se desplaza hacia un estado de pseudo-equilibrio caracterizado por cierto grado de energía libre en exceso, comparado con el estado cristalino ideal. Un incremento sustancial de la temperatura puede provocar un quiebre en la simetría de la nanopartícula y su eventual fusión. La estabilidad térmica de las nanopartículas de oro y cobre, por ejemplo, se ha estudiado por métodos de simulación molecular y se ha encontrado una reducción del 20 o 30% en la temperatura de fusión, comparado con el valor correspondiente al sólido cristalino convencional. Este fenómeno se ha confirmado experimentalmente para nanocristales de plomo.

Se puede concluir entonces que las nanopartículas son sólidos más activos y menos estables que sus cristales homólogos macroscópicos, como efecto de su tamaño. La baja estabilidad de algunas de estas nanopartículas produce tendencia a la agregación para formar partículas de mayor tamaño. Para determinados usos esta tendencia podría ser favorable. En los casos en que se requiere mantener un tamaño de partícula, se evita la interacción que provoca la agregación mediante el uso de algún recubrimiento. Esto da una idea acerca de la presentación de las nanopartículas. Algunas nanopartículas de metal vienen recubiertas de una capa de óxido (o mejor, vienen en forma de óxidos). Otras vienen en forma de sólidos compactados, pellets, o dispersas en sólidos porosos (agentes catalíticos). Pero la presentación más común es en dispersiones líquidas o coloidales en las que la fase dispersante funciona como medio ligante-estabilizante. Para nanopartículas metálicas las sustancias más utilizadas son tioles, fenantrolinas y matrices vítreas o poliméricas.<sup>5</sup>

El tamaño nanométrico representa un cambio en la dimensionalidad de las estructuras sólidas. Un nanocristal es una unidad particular en la conformación de estructuras sólidas macroscópicas. Desde este punto de vista, una nanopartícula es una pequeña estructura 0-dimensional que, dependiendo de la naturaleza y las

---

<sup>5</sup> POOLE, Op. cit.

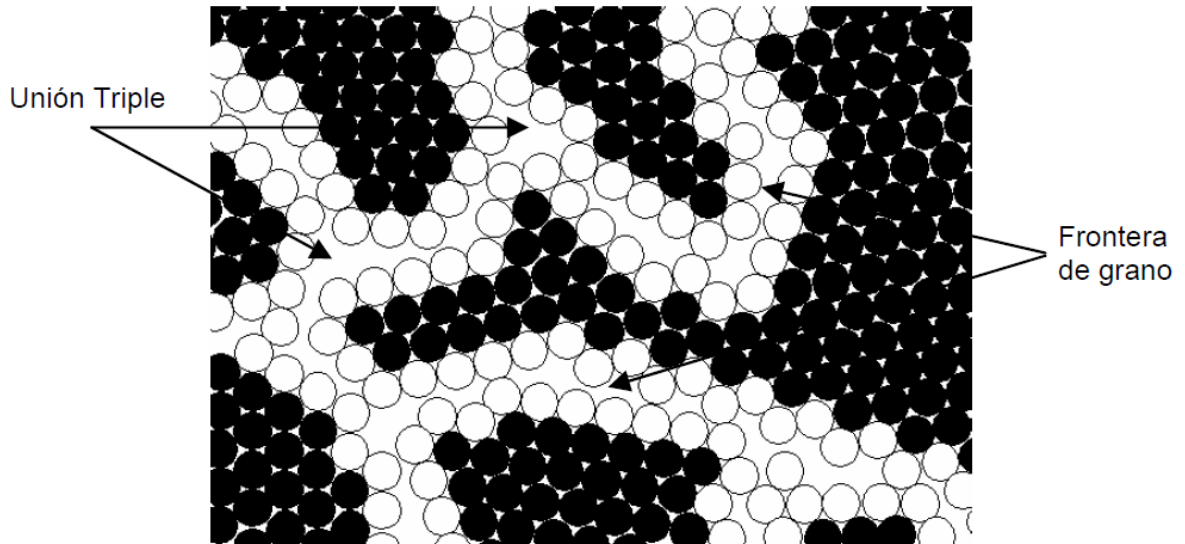
configuraciones electrónicas de los átomos que la constituyen, puede incrementar los efectos de confinamiento cuántico. El confinamiento cuántico ocurre cuando el tamaño de un sólido se hace comparable con la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones de conducción del mismo. Un quantum dot es una estructura que debido a su tamaño nanoscópico presenta efectos de confinamiento electrónico en las tres dimensiones. Se pueden obtener también estructuras unidimensionales (quantum wires), que son filamentos, cables, fibras o tubos que poseen una dimensión de tamaño apreciable y las otras dos de tamaño nanométrico. Ejemplo de estos quantum wires son los nanotubos de carbono.

Así mismo, las estructuras que poseen una dimensión nanométrica y dos macroscópicas se llaman quantum wells. En estas estructuras solo una dimensión se ve afectada por los efectos de tamaño. Las diversas combinaciones de estas nanoestructuras funcionales dan origen a materiales novedosos con propiedades también novedosas. Es bien sabido que las propiedades de los sólidos dependen de su microestructura, esto es, la composición química, la estructura atómica (configuración electrónica y geométrica) y el tamaño (dimensionalidad) de sus unidades constitutivas. De manera que la modificación de uno o más de estos parámetros significa la modificación de las propiedades del material. Un material nanoestructurado (NSM) es un sólido esencialmente policristalino cuya microestructura es de tamaño nanométrico. Las unidades constitutivas de estos materiales son nanocristales que pueden o no diferir en su estructura atómica, su orientación cristalográfica y/o su composición química.

Los átomos en la superficie de cada nanocristal pasan ahora a formar lo que se conoce como interfases cristalinas o fronteras de grano (GBs) que son, debido al tamaño anométrico de los cristalitos, más abundantes que en el sólido cristalino convencional. Por lo tanto, los materiales nanocristalinos poseen una

microestructura heterogénea, pues están constituidos de nanocristales y de interfases en proporciones comparables.<sup>6</sup>

**Figura 3.** Modelo bidimensional de un material nanoestructurado.



Fuente: MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

En la figura 3 los círculos negros representan átomos en el interior de los cristales y los círculos blancos son los átomos que constituyen interfases cristalinas. La composición química, la estructura atómica y las dimensiones de las fronteras de grano son factores determinantes de las propiedades de los nanomateriales, y dichas características dependen y pueden ser manipuladas por medio de las condiciones de preparación del material.

En general, los resultados experimentales muestran que la estructura de las fronteras de grano de los nanomateriales, presenta baja periodicidad. Esto quiere decir que es muy poco probable encontrar orientaciones similares (o con desviaciones periódicas), de manera que el grado de desorden en materiales nanocristalinos es mayor que en materiales policristalinos convencionales. A

---

<sup>6</sup> MANTILLA, Op. cit.

continuación se discuten algunas razones e implicaciones de este hecho. En un material policristalino convencional, los cristales presentan gran cohesión y las fronteras de grano poca actividad; de modo que tales fronteras se pueden minimizar por una simple relajación de cuerpo rígido, que consiste en un desplazamiento o movimiento de translación relativo de los cristales con respecto a sus vecinos, inducido mediante la aplicación de algún tratamiento mecánico o térmico. En materiales nanocristalinos las deformaciones elásticas de los átomos en la superficie de cada cristal limitan tanto este tipo de relajación cuanto más pequeños son los cristalitas. En consecuencia, el espaciamiento interatómico en las fronteras de grano aumenta con la reducción del tamaño de los cristales al tiempo que disminuye la coordinación (cantidad de enlaces con átomos vecinos) de los átomos fronterizos; esto, a su vez, conlleva efectos sobre la direccionalidad y el tipo de hibridación presentes en los enlaces entre átomos en las fronteras de grano. El tipo de enlace químico es también determinante de las propiedades del material. Así, las fronteras de grano constituyen sitios de defecto (vacancias y “disclinaciones” o defectos lineales) que le confieren volumen en exceso al material: mayor porosidad y menor densidad. Se puede decir, entonces, que si se reduce el tamaño de las unidades constitutivas de un material hasta el tamaño nanométrico se obtiene una nanofase con cierto grado de separación del equilibrio observado para el material policristalino convencional, esto es, un incremento en la energía libre provocado por la alta concentración y “extraña” estructura de las fronteras de grano, donde se almacena este exceso energético.

Los efectos de la temperatura sobre la estructura de los nanomateriales ha sido estudiada para algunos casos particulares y los resultados son todavía controversiales, es decir, difíciles de generalizar. La temperatura afecta a la estructura de un nanomaterial de dos maneras: Aumenta el exceso de energía almacenada en las fronteras de grano, lo que constituye la fuerza impulsora del proceso de crecimiento de grano; y aumenta la movilidad de los átomos en las fronteras de grano, lo cual, como se vio antes, dificulta la relajación de cuerpo rígido.

De manera que un aumento en la temperatura favorece dos procesos contrarios. Se ha encontrado que, en ciertos casos específicos, la dinámica de estos procesos depende de la porosidad del material. Para muestras con una porosidad alta (alrededor del 25%), se inhibe el crecimiento de grano y la estructura nanométrica se mantiene durante más tiempo bajo calentamientos severos. Si se reduce la porosidad (alrededor del 10%), un calentamiento similar acelera el crecimiento de grano hasta alcanzar escalas submicrocristalinas (300 – 700 nm). Los resultados experimentales han mostrado un proceso “anormal” de crecimiento de grano en materiales nanocristalinos, cuyo mecanismo no ha podido ser determinado por las consideraciones teóricas clásicas. Sin embargo, se ha sugerido que dicho comportamiento anómalo se debe a la no-uniformidad de la distribución del tamaño de grano y a la segregación no-uniforme de impurezas.

Si el crecimiento de grano es un proceso desfavorable para la estabilidad de la nanoestructura de un material y la porosidad no es deseable, las estructuras se pueden estabilizar introduciendo pequeñas cantidades de solutos (dopantes), que se difunden hacia el interior de las fronteras de grano. La presencia de estas impurezas crea mínimos locales de energía libre que previenen la agregación; un proceso análogo a la estabilización de nanopartículas en medios ligantes-estabilizantes. La reducción del tamaño de los cristales constitutivos de un material hasta la escala nanométrica abre la posibilidad de mezclar elementos inmiscibles en estado sólido o fundido, como en el caso de la plata y el hierro. Algunos átomos del componente menos abundante se segregan hacia los sitios de defecto estabilizando el material. Los anteriores procesos de aleación y adición de dopantes representan un cambio en la composición química del material y, por ende, en sus propiedades. El creciente y actual interés científico por las nanopartículas y las nanoestructuras está ampliamente precedido de un proceso milenario de construcción natural de estas entidades.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> Ibid.

Existen algunos ejemplos de lo que se conoce como nanocristales naturales. La nanopartícula B12 (12 átomos de boro) de estructura icosaédrica se ha encontrado en el interior de ciertas fases cristalinas de boro sólido. El fullereno C60 (partícula esférica conformada por 60 átomos de carbono) es otro ejemplo. Las zeolitas, ampliamente utilizadas como soportes catalíticos en la segunda mitad del siglo XX, son materiales inorgánicos natural y comunmente nanoporosos. En realidad, muchas estructuras naturales pueden ser catalogadas como nanopartículas y nanoestructuras: moléculas orgánicas e inorgánicas de formas y tamaños diversos (dentro del intervalo nanométrico) y algunas cadenas poliméricas cristalizadas, dobladas o empaquetadas constituyen lo que se conoce como materiales nanoestructurados en equilibrio. El criterio del tamaño permite clasificar a las bacterias (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) en la escala mesoscópica y a los virus (10 – 200 nm) en la escala nanométrica. Algunas nanoestructuras naturales se encuentran formando parte de células, tejidos y estructuras biológicas complejas. Las proteínas se encuentran ordinariamente en tamaños de 5 a 40 nm; sus unidades constitutivas son aminoácidos (0.6 nm) que se enlazan formando cadenas polipeptídicas que pueden ser catalogadas como nanowires. Estas cadenas se enrollan y se tuercen formando las proteínas (nanopartículas). El ADN es también un nanowire compactado. Sus unidades constitutivas son cuatro nucleótidos que se enlazan en un nanowire de doble hélice para formar los cromosomas que, en seres humanos, contienen alrededor de 140 millones de nucleótidos en secuencia. Estas estructuras tienen unos 2 nm de diámetro. La evolución de los mecanismos vivos ha desarrollado complejas y diminutas estructuras que, con el surgimiento de la nanotecnología, el hombre ha comenzado a detallar, entender y utilizar. El estudio de las nanoestructuras biológicas y de las nanoestructuras artificiales diseñadas y/o construidas con base en mecanismos biológicos se conoce con el nombre de bionanotecnología.<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup> POOLE, Op. cit.

### **3. PROPIEDADES DE LAS NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS**

Las propiedades descritas anteriormente en el capítulo 2, hacen referencia dos tipos de comportamientos que son característicos de los nanomateriales y por este motivo no están incluidos en las propiedades convencionales de los materiales. Sin embargo, las nanoestructuras también exhiben propiedades típicas que se pueden estudiar desde el punto de vista físico y químico. En este capítulo se analiza de manera general otro nivel de propiedades que son base de las características fundamentales descritas en el capítulo anterior y que constituyen una herramienta para definir las áreas y rangos de aplicación de las nanopartículas y nanoestructuras.

#### **3.1 DEPENDENCIA DEL TAMAÑO EN LAS PROPIEDADES**

Muchas propiedades de los sólidos dependen del rango de tamaño en que son medidos. Los detalles microscópicos son promediados en la investigación de materiales granulares, mientras que a mayor escala en campos tradicionales de la física, como: la mecánica, la electricidad, el magnetismo y la óptica, los tamaños que son objeto de estudio van desde milímetros hasta kilómetros. Para todos los materiales, las propiedades que se asocian con estos son propiedades promedio, como la densidad y el módulo de elasticidad en la mecánica, la resistividad y magnetización en la electricidad y magnetismo y la constante dieléctrica en la óptica. Cuando las medidas son tomadas en un rango micrométrico o nanométrico, muchas propiedades de los materiales cambian, como las mecánicas, ferroeléctricas y ferromagnéticas. Con el fin de entender las propiedades a una nano escala, es necesario conocer acerca de las propiedades correspondientes a los niveles macroscópicos. Muchas nano estructuras importantes están compuestas por los elementos silicio o germanio del grupo IV-A, compuestos semiconductores del grupo III-A y V-A como ástato de galio (GaAs), o semiconductores del grupo II-A y VI-A

como sulfuro de cadmio (CdS). Estas estructuras sirven de ejemplo para ilustrar el cambio de las propiedades a escala nano.<sup>9</sup>

### 3.2 REACTIVIDAD

La química superficial es clave en los procesos de corrosión, adsorción, oxido reducción y catálisis. La alta actividad y la alta concentración másica de la superficie de las partículas en el de tamaño 1 – 10 nm causan altísimos rendimientos en las interacciones superficie-reactivo, pudiéndose alcanzar conversiones muy cercanas al 100%. En otras palabras, un reactivo nanoparticulado puede consumirse rápida y completamente a temperaturas moderadas. Esto se conoce como “economía” atómica, las proporciones en que ocurre la reacción se acercan a la exactitud estequiométrica y los requerimientos energéticos se reducen considerablemente. Los cambios de forma (estructura geométrica) que ocurren a ese nivel provocan un incremento de la reactividad intrínseca: por ejemplo, el cambio de estructura cúbica a poliédrica, que ocurre en muchos metales y óxidos cristalinos, aumenta considerablemente la concentración de esquinas y bordes, donde la coordinación de los átomos es menor y la reactividad es aún mayor (figura 4).<sup>10</sup>

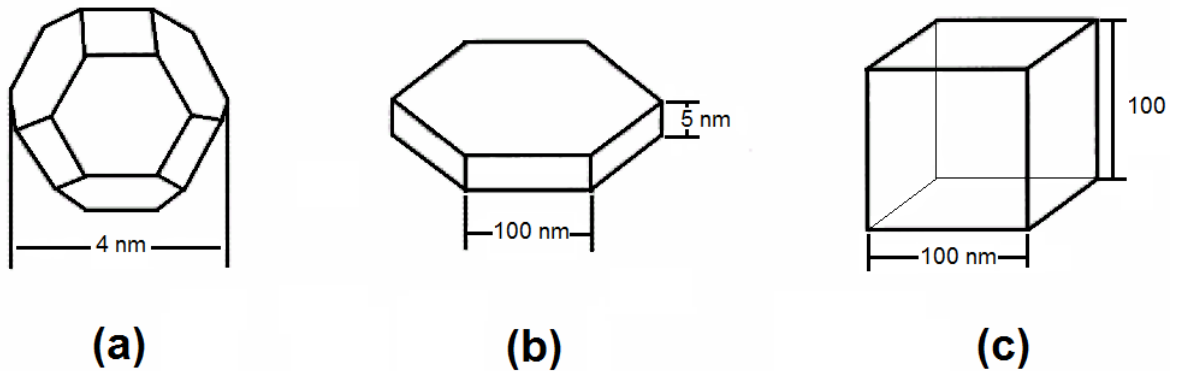
En la figura 4 las letras representan los siguientes modelos estructurales; (a) Nanocristalino, (b) Microcristalino nanolaminar, (c) Comercial. Las nanopartículas metálicas pueden dispersarse con mayor facilidad en soportes porosos (catalizadores), al tiempo que cambian el ordenamiento electrónico de los sitios activos (enriquecimiento, empobrecimiento o sinergia). Los efectos electrónicos, de forma y del soporte no son todavía bien entendidos, pero los cambios en la actividad y la selectividad de los catalizadores ya han sido evidenciados.

---

<sup>9</sup> Ibid.

<sup>10</sup> MANTILLA, Op. cit.

**Figura 4.** Modelos estructurales del óxido de magnesio MgO.



Fuente: MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005.

Los nanotubos de carbono (CNTs), en particular los de capa simple (una de las nanoestructuras con mayor espectro de aplicaciones tecnológicas y científicas en la actualidad), las películas delgadas (primordialmente las monocapas) y los fullerenos presentan también alta superficie específica (interna y externa), y la capacidad de almacenar, encapsular o soportar otros materiales. Estas son características especiales, deseables en la catálisis.

Otro efecto de la reducción de tamaño ocurre sobre las propiedades ópticas del material que tienen aplicación en la tecnología de dispositivos optoelectrónicos, en fotocatalisis y en la modificación de materiales para captación (paneles) y reflexión (protectores) de energía solar. Cuando un sólido se forma, los niveles energéticos u orbitales moleculares en que están distribuidos originalmente los electrones de los átomos o moléculas se recombinan para formar bandas energéticas. Las propiedades eléctricas del material dependen de la cantidad de electrones que puedan alcanzar la banda de conducción (banda energética más externa y donde adquieren movilidad) desde la banda de valencia (penúltima). Así, un aislante tiene su banda de valencia llena y banda de conducción vacía, y la separación entre ellas (bandgap) es grande. Su única diferencia con un semiconductor es que, en éste, la separación entre las bandas es menor, tal que un número apreciable de electrones

de la banda de valencia puede ser excitado por la energía térmica del sistema (semiconductor intrínseco) hacia la banda de conducción. En un conductor la banda de conducción está parcialmente llena de electrones y éstos se conocen como electrones libres.

El bandgap corresponde exactamente a la energía que un electrón absorbe o emite cuando ocurre una transición entre las dos bandas. Cuando el tamaño se reduce al punto que se hace comparable con la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones de la banda de conducción, las bandas se desdoblán en sub-bandas aproximándose a la estructura atómica de niveles discretos de energía. El bandgap aumenta debido a la interacción coulombiana entre los electrones en la banda de conducción y los huecos (cargas positivas por ellos dejadas) en la banda de valencia. Este aumento del bandgap se conoce como efecto de tamaño cuántico. Un bandgap mayor implica que la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción es mayor, de manera que el material absorberá radiaciones de mayor frecuencia y menor longitud de onda. Este fenómeno cambia el espectro de absorción del material y, eventualmente, su color mismo. Las nanopartículas presentan una distribución electrónica intermedia entre los sistemas atómicos y moleculares (niveles y orbitales) y los sólidos cristalinos convencionales (bandas). Y las propiedades químicas de un material están determinadas por su configuración electrónica.

### **3.3 CONDUCTIVIDAD**

Un grupo de propiedades importantes que se modifican con la reducción del tamaño de la microestructura del material están asociadas con los fenómenos de transporte eléctrico, de calor y de masa. Las conductividades eléctrica y térmica y la difusividad son las propiedades medidas, en cada caso.<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup> Ibid.

**3.3.1 Propiedades eléctricas:** Los electrones son las partículas encargadas del transporte eléctrico (materiales conductores y semiconductores). El camino libre medio se define como la distancia que recorre un electrón antes de chocar con átomos vibrantes o con las impurezas del material. El incremento en la vibración de los átomos en las fronteras de grano y demás sitios de defecto sumado al incremento en la concentración de dichos sitios cuando el material se hace nanocrystalino provoca una reducción en el camino libre medio de los electrones. En consecuencia, la resistividad aumenta y la conductividad eléctrica de los metales disminuye con la reducción del tamaño de grano. Se han evidenciado también cambios en la temperatura a la cual se alcanza la fase superconductora de algunos metales nanocrystalinos, así como nuevos fenómenos de transporte eléctrico en nanoestructuras debidos al efecto de tamaño cuántico en una, dos y tres dimensiones y a las interacciones de espín, que en la nanoescala se hacen más importantes.

**3.3.2 Propiedades térmicas:** La conductividad térmica se afecta aproximadamente de la misma manera que la conductividad eléctrica en metales, puesto que en ambos casos los entes encargados de transportar la energía (eléctrica o térmica) son los electrones libres. Sin embargo, en materiales nanoestructurados hay que tener en cuenta otros factores que se modifican también, como la porosidad, la estabilidad y la composición química. Puede esperarse que la conductividad térmica disminuya con la porosidad porque los átomos están, en promedio, más separados que en materiales policristalinos convencionales y, con esto, existe una resistencia mayor opuesta al proceso de transferencia. Las mediciones clásicas de conductividad térmica muestran que, en general, los sólidos son mejores conductores que los líquidos y éstos, a su vez, son mejores conductores que los gases; igualmente muestran que, entre sólidos, conducen mejor los cristalinos que los amorfos, de manera que la conducción térmica se ve principalmente afectada por el orden de los átomos en el interior del material. Como se vio en el primer capítulo, los sólidos nanocrystalinos son más desordenados que los sólidos

policristalinos convencionales y, en consecuencia, se espera que la conductividad térmica sea menor en los nanocristalinos. La capacidad calorífica es otra propiedad térmica que puede ser asociada al orden de la estructura. A mayor orden, menor capacidad calorífica y viceversa. Puesto que los nanocristales son estructuras de mayor espaciamiento interatómico promedio, baja coordinación en las fronteras de grano y alta porosidad, es decir, estructuras menos ordenadas en comparación con estructuras cristalinas convencionales, es de esperarse que tengan mayor capacidad calorífica. Los resultados experimentales confirman lo anterior.

**3.3.3 Difusión:** La difusión es un fenómeno clave en materiales nanoestructurados, porque incide determinantemente en propiedades como la estabilidad (relajación, crecimiento de grano), la reactividad, la corrosividad, la interacción con gases y el comportamiento mecánico. Además, los estudios sobre difusión en nanomateriales permiten sacar conclusiones sobre la estructura de las interfases. El transporte atómico en materiales policristalinos puede ocurrir en tres tipos de sitios diferentes: el interior de los cristales, las fronteras de grano y las uniones triples. En la práctica, predomina el transporte a través de las interfases cristalinas (GBs). A bajas temperaturas se puede decir que el transporte en el interior de los cristales no ocurre o, más exactamente, que el coeficiente de difusividad en esos sitios ( $D_v$ ) es mucho menor que el de las fronteras de grano ( $D_B$ ). Las uniones triples (defectos puntuales donde confluyen tres cristalitos con orientaciones diferentes) han sido recientemente propuestas y proporcionan buenas correcciones a los modelos de transporte a través de interfases cristalinas. Las fronteras de grano, entonces, constituyen los “cortos circuitos” de la difusión. Por lo tanto, en materiales nanocristalinos, dicho proceso se ve altamente favorecido, como lo demuestran los resultados experimentales.

### 3.4 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS NANOESTRUCTURAS

La existencia o carencia de mecanismos de almacenamiento y disipación de energía determina el comportamiento mecánico de un material. La capacidad de almacenamiento de energía se manifestará en un comportamiento elástico. La capacidad de disipación de energía se manifestará en un comportamiento plástico. Los materiales constituidos por nanocristales son estructuras desordenadas en comparación con la contraparte convencional y por consiguiente podría esperarse un comportamiento típico de baja capacidad de almacenamiento de energía y alta capacidad de disipación de energía.<sup>12</sup>

**3.4.1 Resistencia a la tensión:** En consecuencia con lo anterior es de esperarse que los materiales nanocristalinos exhiban bajo límite de fluencia, ductilidad y baja resistencia a la tensión. Sin embargo, la relación empírica de Hall-Petch predice que la resistencia de un material es mayor en cuanto se reduce el tamaño de los cristales que lo constituyen.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{d} \quad (5)$$

$\sigma_y$  es el esfuerzo de cedencia, al cual la curva de esfuerzo/deformación se desvía de la linealidad,  $\sigma_0$  es el valor de  $\sigma_y$  para un material de cristales infinitos (ausencia de fronteras de grano),  $k$  es una constante y  $d$  es el tamaño de grano. Efectivamente, las mediciones muestran que la resistencia a la tensión aumenta al disminuir el tamaño de grano hasta un cierto tamaño; por debajo de unos 10 nm la tendencia se invierte. Se ha propuesto que, para bajos tamaños de grano, el factor  $k$  toma valores negativos.

**3.4.2 Elasticidad:** Los estudios sobre el comportamiento elástico de metales nanocristalinos indican reducciones sustanciales del módulo de Young. La explicación más consistente con los resultados experimentales involucra a la

---

<sup>12</sup> Ibid.

porosidad como factor determinante, de modo que si se reduce la porosidad y se incrementa la densidad por algún tratamiento mecánico-térmico, se recuperan los valores usuales. El autor sugiere a manera de hipótesis, que dicho tratamiento provoca un crecimiento de grano sustancial y, con ello, la estabilización de la microestructura del material. La obtención de mejores propiedades mecánicas, con tamaños de grano muy pequeños, está supeditada a cambios en la composición química del material: estabilización y refuerzo por aleación con otros materiales. Los nanotubos de carbono también son utilizados en dichos procesos de refuerzo mecánico.

## 4. EMULSIONES

Dos tipos de agua están asociadas con la producción de petróleo, definidas como agua libre y agua emulsionada.

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos mutuamente inmiscibles, uno de estos está disperso en finas gotas en el otro. El líquido presente como pequeñas gotas es la fase dispersa o interna, mientras que el líquido que lo rodea es la fase continua o externa. Las emulsiones son causadas por turbulencia o agitación, ya que el movimiento dispersa una de las fases en gotas pequeñas. Dos líquidos inmiscibles no pueden formar una emulsión estable si no hay presencia de fuerzas estabilizadoras dentro de la emulsión, lo que permitirá que las pequeñas gotas se unan de nuevo. Una tercera sustancia denominada agente emulsificante, debe estar presente para estabilizar la emulsión. Los surfactantes estabilizan las emulsiones por migración hacia la interfase aceite-agua, además, forman una película interfacial alrededor de las gotas de aceite. La película estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- Reduce las fuerzas de tensión superficial que se requieren para la coalescencia de las gotas.
- Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- Si el surfactante es polar, al alinearse en la superficie de las gotas de agua, su carga eléctrica provoca que se repelan unas con otras.

### 4.1 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

La facilidad para el rompimiento de una emulsión depende de diversos factores asociados a los fluidos y a factores externos, referentes al medio en el cual éstos se encuentran. En el primer grupo se encuentran aspectos como la gravedad API

del crudo, el corte de agua y el contenido de asfáltenos, mientras que los factores externos incluyen la temperatura del proceso y la cantidad de productos químicos agregados. Los parámetros más importantes se presentan a continuación.<sup>13</sup>

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

**4.1.2 Temperatura:** Muchas personas dicen con total convicción que para poder romper las emulsiones es preciso calentarlas, porque incrementando la temperatura se reduce la viscosidad de la fase continua y se favorece el movimiento de las gotas dispersas y su separación. Pues bien, en la mayoría de los casos se cumple esta condición de desestabilización de emulsiones por medio del calentamiento. De allí que se esté presentando una masificación del uso de calentadores en los campos de producción del mundo. Ahora bien, es necesario realizar dos consideraciones importantes. En primer lugar, la variación de la viscosidad del crudo con la temperatura es muy grande para el caso de los crudos pesados, y pequeña para los livianos (ver figura 5). Es decir, que si un crudo pesado aumenta su temperatura 20°C su viscosidad cinemática se reduce en unos 150 centistokes, mientras que un

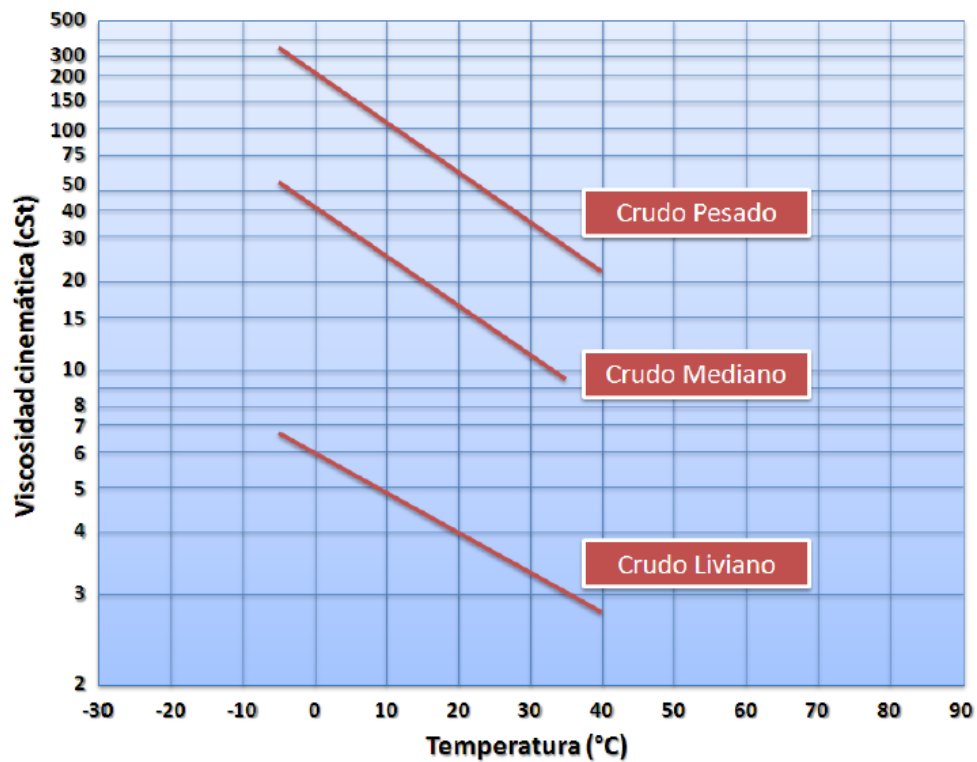
---

<sup>13</sup> MONTES, Erik. Tecnologías de tratamiento de emulsiones en campos petroleros. 2010.

crudo liviano con ese mismo incremento de temperatura sólo reducirá su viscosidad en menos de 5cSt. La conclusión de este análisis es muy sencilla. Si bien cualquier tipo de crudo verá reducida su viscosidad al incrementar la temperatura, no resulta viable el uso de procesos de calentamiento durante el tratamiento de emulsiones de crudo liviano. O, de otra forma, sólo se recomienda el tratamiento térmico para el tratamiento de crudo pesado.

La segunda consideración es la siguiente. Cuando las emulsiones se encuentran estabilizadas por sólidos (excepto parafinas), es decir, cuando el agente emulsificante es un asfálteno, alguna arcilla, etc., la emulsión se hace más estable al incrementar la temperatura, debido a que la solubilidad del sólido en el fluido se incrementa. En estos casos no es recomendable el uso de tratamiento térmico para romper las emulsiones, pues el efecto de la temperatura es nocivo para el proceso.

**Figura 5.** Comportamiento de la viscosidad cinemática vs temperatura para diferentes tipos de crudo.



Fuente: MONTES, Erik. Tecnologías de tratamiento de emulsiones en campos petroleros. 2010.

**4.1.3 Agitación:** Para que exista la emulsión se requiere de la agitación de los fluidos, con el fin de que se mezclen entre sí y ocurra la emulsión. La relación, pues entre la estabilidad de la emulsión y la agitación de la misma es directa. Para efectos del rompimiento de las emulsiones es necesario tener en cuenta que el diseño de los sistemas de levantamiento, recolección y tratamiento tenga la menor cantidad posible de puntos en los cuales se presenten esfuerzos cortantes fuertes, tales como bombas, accesorios y estranguladores.

**4.1.4 Contenido de sólidos:** Ya se ha dicho que algunos sólidos provenientes del yacimiento (o introducidos por otros medios al pozo) tienden a estabilizar las emulsiones al actuar como tenso activos, pues muchos de éstos son mojados tanto por el agua como por el crudo. Por tanto, al haber un mayor contenido de sólidos suspendidos en el fluido de producción, habrá también una mayor estabilidad de la emulsión formada.

## **5. FACILIDADES DE SUPERFICIE PARA SEPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE CRUDO**

El trabajo de las facilidades de superficie es separar la corriente de fluido del pozo en tres componentes, llamadas típicamente “fases” (aceite, gas y agua), y procesar estas fases para llevarlas a condiciones de venta o disposición en condiciones aceptables. En herramientas mecánicas llamadas separadores, el gas es separado de los líquidos y el agua libre es separada del aceite. Estos pasos separan suficiente hidrocarburos livianos para producir crudo estable con una presión de vapor que cumple con los requerimientos de venta. Los separadores pueden ser horizontales o verticales en su configuración. El gas que es separado debe ser comprimido y tratado para venta, la compresión se realiza típicamente por medio de compresores reciprocantes. En facilidades muy grandes o en estaciones de bombeo, se utilizan compresores centrífugos de turbina. El gas separado, usualmente está saturado por vapor de agua y debe ser deshidratado a un nivel aceptable de menos de 7lb/MMscf, este proceso se realiza mediante el uso de torres de deshidratación de glicol. En algunos lugares puede ser necesario remover los componentes pesados del hidrocarburo o también pueden ser sometidos a un proceso previo para eliminar contaminantes como el sulfuro de hidrogeno y el dióxido de carbono cuando están presentes en niveles más altos de lo aceptado por el comprador de gas. Si este es el caso, se hace necesario el uso de equipos adicionales para endulzar el gas.

El aceite y la emulsión de los separadores deben ser tratados para remover el agua. La mayoría de los contratos especifican un porcentaje máximo de agua y sedimentos (%SW) que pueden estar presentes en el crudo. Este porcentaje varía entre 0.5% y 3% dependiendo de la ubicación. Algunas refinerías tienen un límite de contenido de sal en el crudo, lo cual requiere múltiples etapas de dilución con

agua fresca y otros tratamientos para remover el agua. Los límites típicos de contenido de sal varían entre 10 y 25 libras de sal por mil barriles.<sup>14</sup>

## 5.1 PROCESOS DE SEPARACIÓN

Debido a la naturaleza multi componente del fluido producido, a mayor presión en el separador, mayor cantidad de líquido se obtendrá en el separador. Este líquido contiene algunos componentes livianos que se vaporizan en el tanque de almacenamiento aguas abajo del separador. Si la presión para la separación inicial es muy alta, muchos componentes livianos permanecerán en fase líquido dentro del separador y se perderán como gas en el tanque. Es importante entender este fenómeno cualitativamente, la tendencia de cualquier componente en el proceso de separación a vaporizarse depende de su presión parcial.

### Ley de Stokes:

Caracteriza el movimiento vertical de objetos esféricos en el seno de un fluido

$$V = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\Delta\rho)}{\mu_f} [ft/s] \quad (6)$$

Donde:

V= es la velocidad de asentamiento de la partícula

g= fuerza de gravedad

r= radio de la partícula.

Delta densidades= diferencia entre la densidad de la partícula y la del fluido

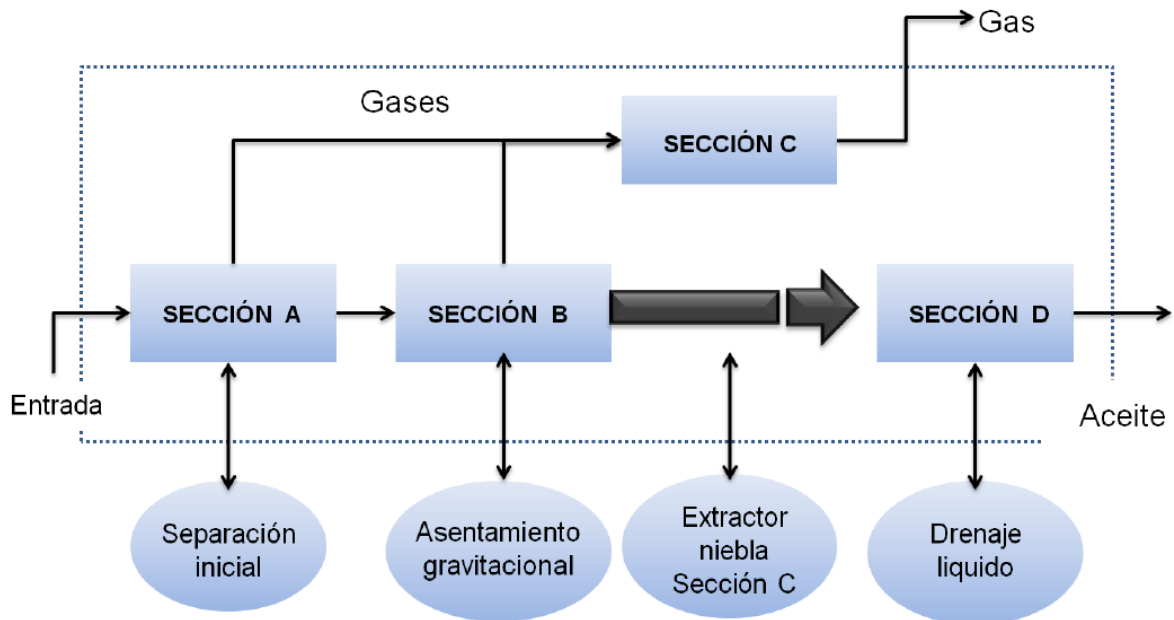
Uf= viscosidad del fluido

---

<sup>14</sup> ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.

**5.1.1 Componentes de un separador gas-aceite:** Independiente de su configuración, los separadores gas-aceite, usualmente consisten de cuatro secciones funcionales como se muestra en la figura 6.

**Figura 6.** Componentes de un separador gas-aceite.



Fuente: GÓMEZ, Mauricio. Desarrollo de una herramienta informática para el dimensionamiento de facilidades de superficie en los procesos de separación, deshidratación y desalado de crudo. 2012.

a) Sección A: Separación inicial del volumen de gas y aceite tomo lugar en esta sección. La mezcla de líquido que entra llega a la entrada del desviador. Esto provoca un cambio repentino en el momento y, debido a la diferencia de gravedad produce la separación de la mayor parte de los gases del aceite. Luego, el gas fluye a través de la parte superior del separador y el aceite por la parte inferior.

b) Sección B: El asentamiento gravitacional y la separación se lleva a cabo en esta sección del separador. Debido a la reducción sustancial de la velocidad del gas y la diferencia de densidad, gotas de aceite se asientan y son separadas del gas.

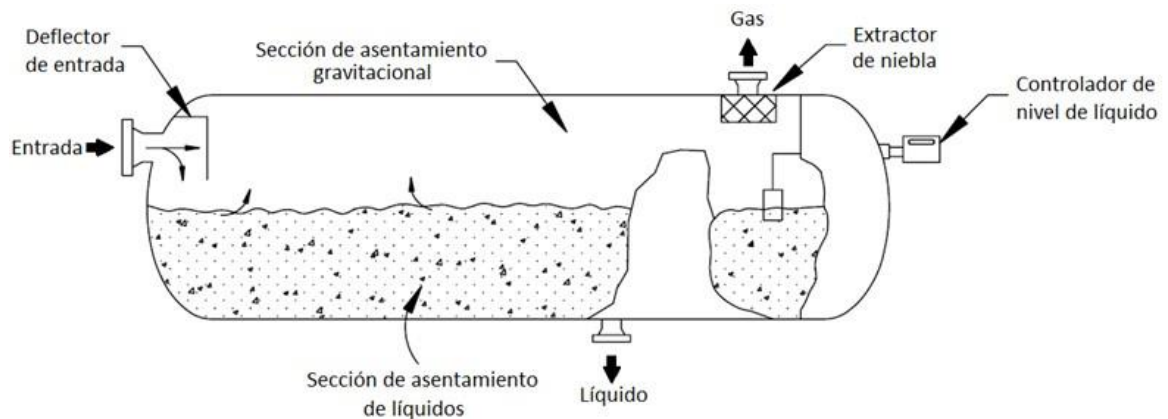
c) Sección C: Conocida como la sección de extracción de vapor, es capaz de eliminar las gotas más finas de aceite que no se asentaron en la sección de asentamiento por gravedad de la corriente de gas.

d) Sección D: esta se conoce como el sumidero de líquido o sección colectora de líquido. Su función principal es recoger el aceite y retenerlo por un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio con el gas antes de que se descargue del separador.

**5.1.2 Separadores bifásicos:** Como su nombre lo indica estos separadores se utilizan para remover dos fases, es decir para separar el líquido de una corriente de gas o viceversa, estos se pueden clasificar según su construcción o aspecto físico en verticales, horizontales y esféricos, según su dedicación en general, de prueba, en serie o paralelo y en torres de destilación.

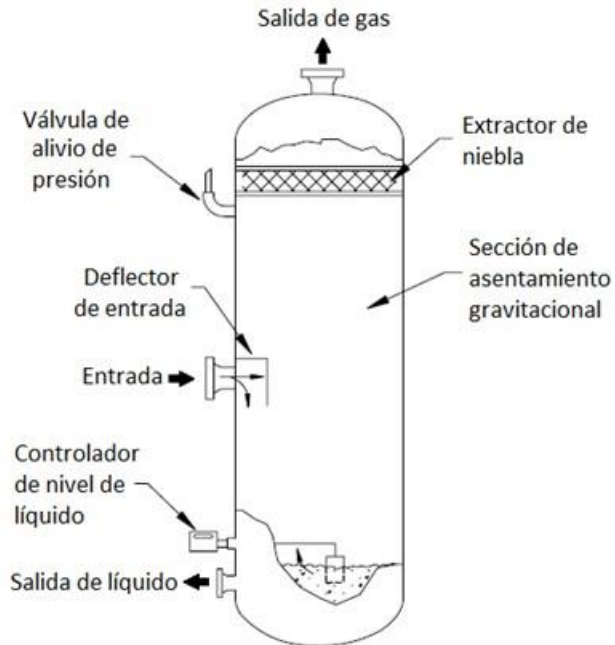
Las funciones principales de un separador bifásico consisten en hacer una primera separación, separar el líquido de la corriente de gas, poder liberar gas de la corriente de líquido y descargar por separado la fase líquida y gaseosa. A continuación se presentan cuatro esquemas de diseño de separadores con sus accesorios externos y secciones internas.

**Figura 7.** Separador horizontal.



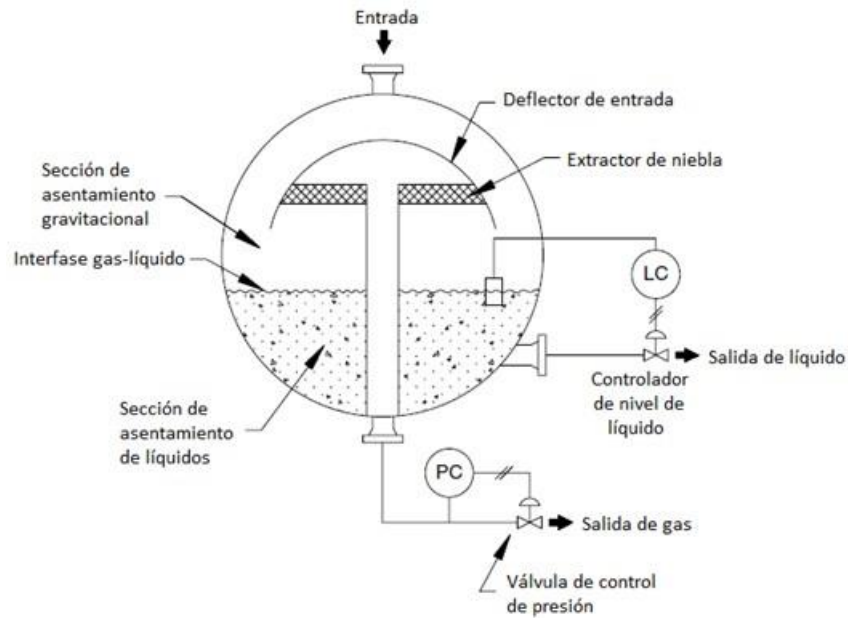
Fuente: ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.

**Figura 8.** Separador vertical.



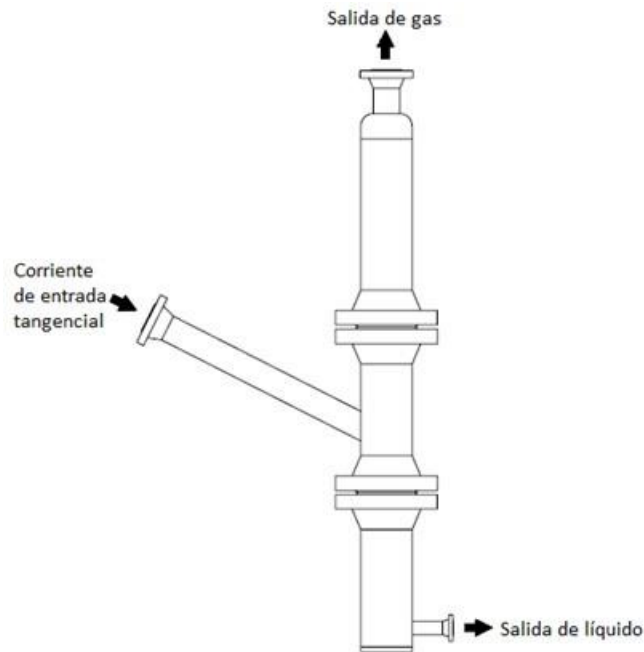
Fuente: ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.

**Figura 9.** Separador esférico.



Fuente: ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.

**Figura 10.** Separador centrífugo.



Fuente: ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.

**5.1.3 Separadores trifásicos:** En casi todas las operaciones de producción la corriente de fluidos proveniente del pozo consiste de tres fases: aceite, agua y gas. Generalmente el agua producida con el aceite existe en parte como agua libre y en parte como agua en emulsión con el aceite, en los casos en los que la relación agua-aceite (GOR, por sus siglas en inglés) es muy alto es más factible encontrar emulsiones de aceite en agua, es decir emulsiones inversas, que emulsiones de agua en aceite. Junto con el agua y el aceite, el gas siempre estará presente y por lo tanto debe ser separado de líquido. El volumen del gas presente dependerá en gran medida de las condiciones de producción y separación.

Al dejarse en reposo durante un lapso de tiempo la mezcla formada entre el aceite y el agua permite que una cantidad considerable de agua se asiente en el fondo de un recipiente, el crecimiento inicial de la columna de agua es rápido y va disminuyendo con el tiempo, después de un período de 3 a 30 minutos, el cambio

en la altura del agua permanece prácticamente constante. La fracción de agua obtenida por efecto de la separación gravitacional se llama agua libre.

Es recomendable separar el agua libre contenida antes de iniciar el tratamiento del aceite remanente de las capas emulsionadas, recipientes presurizados diseñados para separar o remover el agua libre de una mezcla de crudo y agua son llamadas separadores trifásicos o “Free Water Knockout tanks” y se usan para separar o remover cualquier cantidad de agua libre que se pueda presentar. El término separador de tres fases es utilizado cuando se espera separar una gran cantidad de gas del líquido, en este caso las dimensiones del recipiente están determinadas por las ecuaciones de la capacidad de gas que se discutirán más adelante. La expresión “Free Water Knockout” o FWKO es empleada cuando la cantidad de gas a remover es muy pequeña en comparación con la cantidad de agua y crudo, en este caso las dimensiones de la vasija están determinadas por las ecuaciones de separación de agua-crudo.

Los separadores de tres fases son tanto horizontales como verticales, la selección de uno u otro va a depender de variables tales como condiciones de operación (caudales, presión, temperatura, etc.), regímenes de flujo, entre otros. Normalmente un separador horizontal (convencional o alterno) es utilizado cuando se manejan grandes caudales de flujo. En caso de presentarse flujo por baches se recomienda disminuir el tiempo de retención e incrementar el nivel de líquido.<sup>15</sup>

## **5.2 DESHIDRATACIÓN**

Después del proceso de separación el crudo tiene todavía que atravesar diversos procesos de tratamiento (deshidratación, desalado y estabilización) antes de que pueda ser enviado a las refinerías. El objetivo de este tratamiento es primero

---

<sup>15</sup> GÓMEZ, Mauricio. Desarrollo de una herramienta informática para el dimensionamiento de facilidades de superficie en los procesos de separación, deshidratación y desalado de crudo. 2012.

remover el agua libre y después romper la emulsión para reducir el remanente emulsionado en el petróleo. El agua libre, es definida por el Instituto Americano del Petróleo como el agua que puede separarse en un lapso no mayor de cinco minutos, como consecuencia del asentamiento gravitacional. El resto del agua presente se considera como emulsionada y requiere de un proceso de tratamiento para ser removida. Dependiendo del contenido original de agua en el crudo así como de su salinidad y del proceso de deshidratación utilizado, el tratamiento del crudo en el campo puede producir un aceite con un contenido de agua remanente entre 0.2 y 1 %. El agua remanente es normalmente llamada sedimentos de fondo y agua (BS&W.). El proceso de tratamiento y las facilidades deben ser escogidos cuidadosamente y diseñados para cumplir los requerimientos de contrato para BS&W. Teniendo especial cuidado en no exceder el objetivo de sequedad. Remover más agua remanente de la establecida en el contrato cuesta más dinero mientras genera menos ingresos porque el volumen de crudo vendido estará basado en el valor de contrato de BS&W. Un sistema de deshidratación se compone generalmente por varios tipos de equipo. Comúnmente los siguientes:

- Tanque FWKO ( free water knockout)
- Gun barrel
- Tratador de flujo ( calentador/tratador)
- Inyector químico
- Deshidratador electrostático

Generalmente un tratador eficiente y un bajo contenido de agua libre hacen que no sea necesaria la utilización de los tanques de segregación gravitacional. El método de tratamiento de un crudo “húmedo” para la separación de agua asociada con el varía dependiendo la forma en que el agua es encontrada con el crudo. La remoción del agua libre viene primero en el proceso de tratamiento seguido de la separación

del agua emulsionada junto con cualquier materia extraña como arena y otros sedimentos.<sup>16</sup>

### **5.3 DESALACIÓN**

El proceso de eliminación de sales solubles en agua de una corriente de crudo es llamado desalado. La mayoría del crudo se produce con un poco de agua la cual normalmente contiene sales disueltas, principalmente cloruros de sodio, calcio y magnesio. La mayoría de esta sal producida es removida en el proceso de separación y tratamiento, sin embargo después de la deshidratación o del rompimiento de la emulsión, el petróleo crudo todavía contiene un pequeño porcentaje de agua remanente con contenido de sal. Los tratamientos típicos anteriormente mencionados (adición de desemulsionante, calentamiento, sedimentación y tratamiento electrostático) pueden reducir el porcentaje de agua del crudo a rangos de 0,2-1 % volumen. La eliminación de la sal de petróleo crudo para alimentar las existencias de la refinería, ha sido y seguirá siendo un paso obligatorio. Esto es particularmente cierto si el contenido de sal es superior a 20 PTB (libras de sal. expresado como cloruro de sodio equivalente, por mil barriles de petróleo). El lugar más económico para el proceso de desalado es por lo general en la refinería. Sin embargo, cuando se imponen los requisitos de comercialización o de transporte en la tubería, se necesita el uso de plantas de campo para procesar el aceite salado antes de su envío. Los principios involucrados son los mismos si la desalación se lleva a cabo en la refinería o en el campo. La sal en el petróleo crudo es, en la mayoría de los casos, encontrada disuelta en la salmuera remanente dentro del petróleo. La salmuera remanente es esa parte del agua salada que no se puede reducir más por cualquiera de los métodos de deshidratación. Es comúnmente descrita como sedimentos básicos y agua. (B.S. & W.). Se entiende que esta agua remanente existe en el petróleo crudo como una dispersión muy fina de gotas emulsionadas en la mayor parte del petróleo. Las sales minerales de esta

---

<sup>16</sup> Ibid.

salmuera consisten principalmente de cloruros de sodio, calcio y magnesio. La cantidad de sal en el petróleo crudo es una función de la cantidad de la salmuera que queda en el aceite WR (%SW) y de la salinidad SR en partes por millón (ppm).

El método para reducir las PTB es mediante la reducción de agua remanente WR que normalmente se conoce como el proceso de tratamiento de la deshidratación del petróleo. Que ya ha sido analizado. La otra alternativa de la reducción del PTB es reducir sustancialmente el contenido de sal disuelta en el agua remanente (concentración SR). Esta práctica es la que se conoce como desalado. El desalado del crudo puede eliminar o minimizar problemas derivados por la presencia de sales minerales en el petróleo. Estas sales suelen depositar a menudo cloruros en los equipos de transferencia de calor de la destilación y producir efectos de suciedad. Además, algunos cloruros se descomponen a altas temperaturas, formando ácido clorhídrico corrosivo. La eliminación de estas sales tiene por objeto proporcionar un ciclo de operación económico en los procesos de refinación de petróleo. La reducción del contenido de sal a 5 PTB es factible. A pesar de este bajo contenido de sal, se ha informado de que el tratamiento de 25000 bbl/día de petróleo podría resultar una cantidad de HCL igual a 65lb/día.<sup>17</sup>

---

<sup>17</sup> Ibid.

## 6. NANOTECNOLOGÍA EN LA INDUSTRIA PETROLERA COLOMBIANA

Es innegable que el petróleo constituye hoy en día el motor de la economía colombiana, por ser el principal generador de renta externa por encima incluso del café y por ser la fuente principal de rentas para las regiones, ya sea debido a regalías por su explotación o bien, por contribuciones fiscales en las distintas fases de su proceso.

La industria petrolera, sin embargo, sufrió a lo largo del siglo XX una serie de dificultades, las unas propias del arduo trabajo para encontrar petróleo y otras muchas de carácter jurídico, político, económico e incluso de orden público: no puede olvidarse que desde 1985 a la fecha la industria de hidrocarburos en su fase de transporte ha sufrido numerosos ataques, los que sin embargo no han desanimado a los buscadores de ese precioso elemento, cuyos más remotos registros históricos nos llevan al siglo XVI, momento durante el cual la hueste comandada por Gonzalo Jiménez de Quesada llegó al lugar conocido con el nombre de La Tora, sobre el río Magdalena, donde habitaba la comunidad de los Yariguíes. En este sitio, en donde se encuentran hoy Barrancabermeja y las instalaciones industriales más importantes de Ecopetrol, la expedición española encontró un líquido negruzco que brotaba de la tierra y que los indígenas usaban a manera de ungüento corporal, con propósitos medicinales.<sup>18</sup>

La nanotecnología es una rama de la ciencia que tiene su énfasis de estudio en el desarrollo tecnológico a escala nano, denotada por la abreviación en notación científica  $10^{-9}$  lo cual en términos comparativos equivale al ancho de 10 átomos de hidrogeno. El problema fundamental de esta ciencia radica en la manipulación de la materia a este nivel, su síntesis se puede dar por varios métodos como; métodos

---

<sup>18</sup> MAYORGA, Fernando. La industria petrolera en Colombia. En: Credencial Historia. Julio, 2002. Edición 151.

químicos (reacciones controladas), electroquímicos (reacciones inducidas por voltaje externo), solidificación rápida de líquidos y vapores, y cristalización controlada de fases vítreas. En la tarea de síntesis se hace indispensable el uso de herramientas como; el láser, las fuentes de radio frecuencia (alta potencia) y los espectrómetros de masas. Por otro lado, cuando se logra sintetizar una nanoestructura o nanocompuesto, es necesaria una caracterización, la cual se realiza mediante el uso de la microscopia de efecto túnel (STM) que sirve como herramienta de observación a escala nano pero con baja resolución, teniendo como fin el estudio del comportamiento y propiedades de los nanomateriales como las mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas, ópticas y magnéticas.

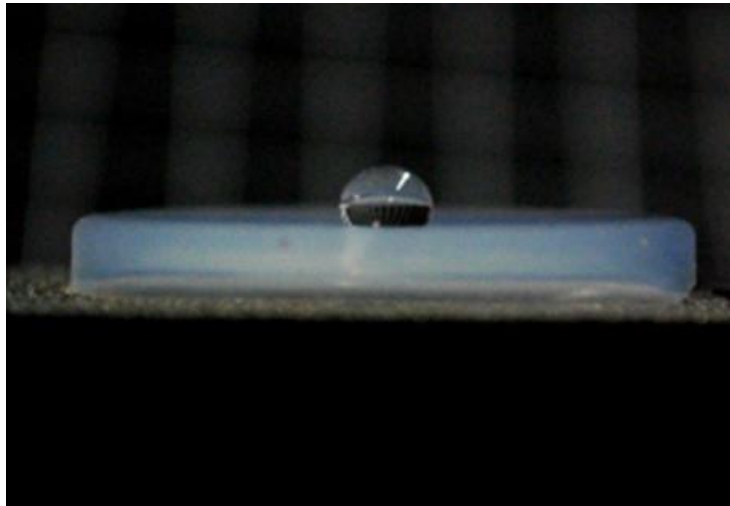
## **6.1 NANOTECNOLOGÍA PARA REMEDIACIÓN DE DERRAMES**

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

**6.1.1 Aerogeles:** Los de mayor uso son de sílice, se caracterizan por ser muy livianos, con gravedades específicas de hasta  $0.025 \text{ g/cm}^3$ , con la menor conductividad térmica conocida de cualquier material sólido, alta área superficial y

alta porosidad (90-95%). Su rango de aplicación es amplio, incluyendo la aplicación para la separación agua-aceite. Cuando una emulsión agua-aceite entra en contacto con un aerogel, el aceite es absorbido y separado del agua, esto debido a la naturaleza hidrofóbica del producto. Su costo de fabricación es elevado debido a la síntesis de las nanopartículas de sílice y el proceso de secado de las mismas, por lo que no son ampliamente utilizados en la industria. Sus propiedades hacen de estos una alternativa llamativa, por este motivo se han explorado otras alternativas en cuanto al material nanopartículado que lo compone.

**Figura 11.** Aerogeles de sílice hidrofóbico.



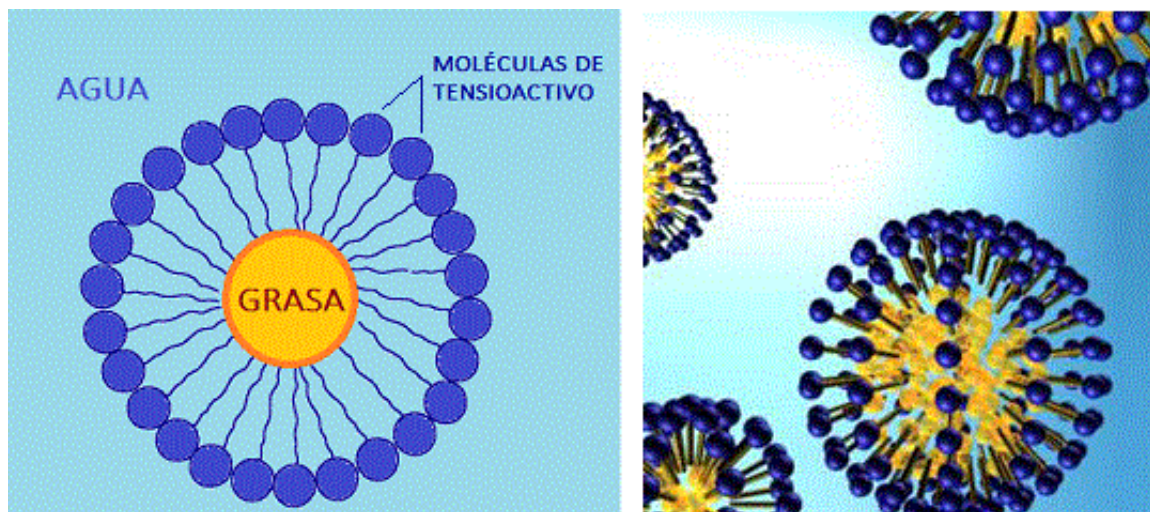
Fuente: CAÑIZALES, Christian. Remediación de derrames de hidrocarburos utilizando la tecnología de nanopartículas. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2014.

**6.1.2 Aeroarcillas:** Son un tipo de esponja liviana, producida por la mezcla de arcilla, polímeros y agua en un mezclador, luego se congela hasta obtener una esponja ultraliviana con 90% de porosidad, 3% de arcilla y 2% de polímero. Por la naturaleza oleofílica de la esponja, esta tiende a absorber fácilmente el aceite en una mezcla agua-aceite dejando el agua por fuera de su estructura, el aceite contenido en esta puede ser removido fácilmente con solo oprimirla. En comparación con los aerogeles de sílice que necesitan un secado supercrítico con

CO<sub>2</sub>, las aeroarcillas necesitan un secado por congelación que en términos económicos significa un bajo costo de producción y una mayor rentabilidad.

**6.1.3 Nano dispersantes:** Es uno de los productos más usados en la atención de derrames, los dispersantes químicos contienen moléculas surfactantes que actúan como agente tenso activo, disminuyendo la tensión interfacial entre el aceite y el agua, su función principal es atrapar en su interior las gotas de aceite gracias a su pared oleofílica interna con forma de esfera, mientras en su exterior se comporta como hidrofóbico impidiendo el paso de agua a su interior. Una vez la mancha de aceite se ha reducido a pequeñas gotas, se puede usar microorganismos o algas que digieran el aceite. Su versión nano se llama G-MARINE OSC 1809 y tiene gran aplicación en limpieza de derrames de crudo en mar abierto, las partículas o micelas nanocoloidales tienen tamaños de entre 1-4 nm, y su función es romper la cadena del hidrocarburo, mantener el aceite en suspensión y repelerse entre sí.

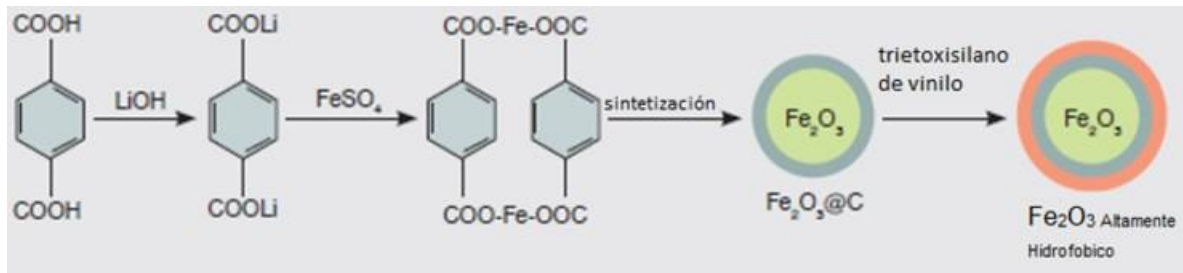
**Figura 12.** Micela nanocoloidal.



Fuente: ALARCON, Mariana. Superpoderes encapsulados, 2015, <https://bchymici.wordpress.com/2015/01/07/superpoderes-encapsulados> [Consulta: Miércoles, 11 de mayo de 2016].

**6.1.4 Materiales magnéticos:** Esta tecnología tiene gran aplicabilidad a remediación ambiental y preservación de la fauna y flora. Dentro de los productos sorbentes más conocidos se encuentran; los recubiertos con compuestos ferromagnéticos con poli estireno, los compuestos de vermiculita de hierro revestido de un polímero, los nanotubos de carbono con multipared con compuestos de óxido de hierro, entre otros. Su mayor ventaja es que los nanocompuestos magnéticos tienen propiedades de absorción de aceite, comportamiento súper hidrofóbico y gracias a su magnetismo es posible recuperar el aceite mediante la aplicación de un campo magnético externo. Estos materiales están hechos de un componente no magnético poroso y en la parte interna de partículas de un material ferromagnético (hierro, óxidos de hierro, magnetita, ferritas de estroncio, entre otros).

**Figura 13.** Nanopartículas hidrofóbicas de núcleo cubierto magnético de  $Fe_2O_3$ .

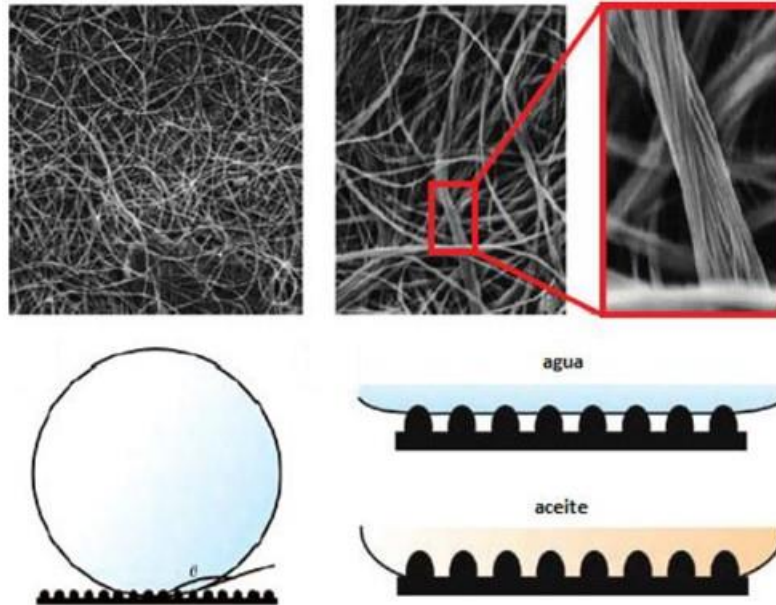


Fuente: CAÑIZALES, Christian. Remediación de derrames de hidrocarburos utilizando la tecnología de nanopartículas. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2014.

**6.1.5 Membranas nanocables:** Esta tecnología fue desarrollada por el instituto de tecnología de Massachusetts (MIT), la cual consiste en membranas nanocables absorbentes súper hidrofóbicas para atrapar el aceite en una emulsión agua-aceite. El método de sintetización de la membrana es llamado auto ensamble, la estructura formada contiene nanocables inorgánicos de  $MnO_2$  comprimidos en su interior con una capacidad de absorción de hasta 20 veces su propio peso. Estos son preparados para la tarea de recolección de derrames por medio de un proceso

hidrotermal, están unidos con silicona y entretejidos de forma automática por medio de una técnica por deposición de vapor. La apariencia de la membrana es de una hoja muy delgada. La regeneración de estas se realiza por medio de limpieza ultrasónica.<sup>19</sup>

**Figura 14.** Membranas nanocables.



Fuente: CAÑIZALES, Christian. Remediación de derrames de hidrocarburos utilizando la tecnología de nanopartículas. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2014.

## 6.2 NANOTECNOLOGÍA APLICADA A PERFORACION DE POZOS

Para 2012 la industria petrolera colombiana tuvo un pico de 131 pozos A3 y A2 perforados según cifras y estadísticas de la ANH durante el transcurso del año, tiempo atrás ya se había empezado a explorar el uso de aditivos a base de orgánicos que solucionaron problemas de perdida de fluidos, pero en ese camino

---

<sup>19</sup> CAÑIZALES, Christian. Remediación de derrames de hidrocarburos utilizando la tecnología de nanopartículas. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2014.

también se implementó la tecnología de nano polímeros y surfactantes anfifílicos (moléculas con un extremo hidrofóbico y otro hidrofílico) con el fin de mejorar la eficiencia al momento de perforar. Por otro lado, también se utilizó materiales con nanopartículas y nanocompuestos con el fin de aumentar la velocidad de perforación y disminuir el desgaste y las fallas por ruptura de partes sensibles del equipo de perforación. Estos avances tecnológicos, la implementación de torres más tecnológicas y la experiencia aumentada de las empresas perforadoras fueron cruciales para la reducción de tiempo de operación para el año 2012, llegando a operaciones en tiempo record de 4 días por pozo con profundidades medias como en el caso de los pozos productores de casabe sur perforados por la empresa aliada de Slumberger Ltda, SAXON en Yondo, Antioquia en 2014.

### **6.3 NANOTECNOLOGÍA APLICADA A YACIMIENTOS Y PRODUCCIÓN**

Para 2009 con la bonanza y el aumento del precio del barril de crudo, se afianzaron los esfuerzos en cuanto a investigación, nacieron proyectos de recobro mejorado que elevaron el costo de levantamiento y lo llevaron por las nubes, era tal el margen de maniobra debido al precio, que fue posible inyectar millonarias sumas de vapor como energía a los yacimientos y volúmenes inmensos de químicos, y aun así obtener ganancias, pero en ese afán de mejorar se afectaron de varias formas las reservas de crudo por daño a la formación, como en el caso de los proyectos de combustión in-situ. Sin embargo, hubo otros proyectos que obtuvieron resultados positivos a largo plazo y mejoras en la producción y vida del yacimiento. En Colombia por ejemplo, se ha implementado el uso de nanopartículas de poli silicio en procesos de inyección de agua, con el fin de mejorar el recobro de hidrocarburos, otro ejemplo ha sido el uso de surfactantes como método químico EOR con tecnología nano, y por último el caso más llamativo debido a sus resultados, un proyecto pionero que marcó un hito positivo en la aplicación de nanocompuestos a yacimientos en Colombia. Este proyecto consistía en la inhibición de asfáltenos

mediante la aplicación de nanocompuestos. Por otro lado, en la parte de producción de petróleo, se ha implementado la aplicación de químicos con nanopartículas para la inhibición de escamas que se generan en la sarta de producción, con este producto se mitigan los procesos de taponamiento de tuberías y corrosión, adicionalmente se disminuye la frecuencia de intervención de pozos para mantenimientos o limpieza, eliminando tiempo perdido de producción y mejorando la rentabilidad.

Un ejemplo de aplicación es el del Cupiagua, Cupiagua sur es un campo productor colombiano cercano a los campos Floreña, Pauto, Volcanera, Recetor, Cupiagua y Cusiana. Este produce de un yacimiento de aceite volátil con crudo de 38 °API, sin capa de gas, una permeabilidad de 21 md y 6,5% de porosidad. Después de 15 años de producción los pozos de Cupiagua sur presentaron un aumento de CO<sub>2</sub>, cambios en la composición del crudo, pérdida de presión y la re vaporización causada por la inyección de gas, obteniendo un escenario perfecto para la precipitación de asfáltenos. Como única opción para el control de los asfáltenos se utilizan polímeros que actúan como resinas. Sin embargo, este campo sería pionero en el uso de nanocompuestos a nivel de yacimiento en Colombia.

La idea central era usar un nano fluido con base alúmina (nanopartículas) con el fin de aumentar la vida de las estimulaciones orgánicas. Para lograrlo se llevó a cabo el siguiente proceso; el primer paso fue la extracción de asfáltenos de una muestra de aceite usando el método de floculación de asfáltenos por adición de n-heptano, un centrifugado y filtración posterior (4 micrómetros) y un proceso de secado al vacío por 24 horas. El segundo paso fue la preparación de una solución de 1g de asfálteno en 1 litro de tolueno, se realizaron diferentes diluciones para obtener una curva de calibración y se caracterizaron mediante el uso del espectrómetro. Para probar la eficiencia en el proceso de inhibición, se prepararon soluciones en concentraciones de 25, 750 y 1500 ppm de asfáltenos y se agregó 0.1 mg de

nanopartículas por cada 10 ml de solución, luego se agito mediante el uso de un mezclador magnético por 15 minutos, se dejó reposar durante 5 minutos y se realizó una prueba de absorbencia mediante espectrofotómetro, con los resultados se obtuvo una curva de absorción vs tiempo para el nanomaterial. Cabe resaltar que el nanofluido se preparó utilizando una mezcla de solventes como fluido de carga para la alúmina, las propiedades de este fluido eran; una alta viscosidad para mantener las nanopartículas en suspensión y una baja tensión superficial para tener una buena dispersión del material. Al finalizar la prueba se evaluó la efectividad en un núcleo de Cupiagua sur.

El resultado obtenido de la prueba experimental encontró que el n-heptano causa 99% de daño a la formación en su permeabilidad, la limpieza con diesel, alcohol y xileno (DAX) reduce el daño hasta llegar a 37% y después de aplicar el nanofluido se llegó a 34% de daño. Además se realizó prueba de permeabilidad circulando el núcleo 50 veces y se determinó que era estable, concluyendo así que se aumentó la permeabilidad relativa al aceite después del tratamiento.<sup>20</sup>

#### **6.4 PROYECCIÓN A FUTURO**

Nuevamente a final de 2014 la industria se vio afectada fuertemente por la caída del precio de referencia del barril de petróleo, toda iniciativa en el campo del recobro mejorado se aplaco debido a la reducción de presupuesto para la investigación, sin embargo, el uso de químicos durante el proceso de separación y tratamiento del crudo continua, con la fortuna que durante la bonanza se desarrollaron químicos compuestos de nanopartículas que hoy por hoy son el factor diferencial de la empresa NANOSHEL, pionera en la síntesis y producción de nanocompuestos. En la búsqueda de soluciones de fondo e integrales a través de la nanotecnología, se

---

<sup>20</sup> CARPENTER, Chris, et al. Application of a Nanofluid for Asphaltene Inhibition in Colombia. Journal of Petroleum Technology, 2014, vol. 66, no 02, p. 117-119.

encontró en el camino que aparte de ser una buena alternativa, también contaban con propiedades sumamente beneficiosas como su alta ligereza, capacidad de soportar altos esfuerzos mecánicos y en algunos casos dependiendo de su estructura y composición, presentaban resistencia a la corrosión. Esta serie de propiedades pueden adicionar una mayor vida útil a los materiales que se usan actualmente en la industria del petróleo, reducir costos y tiempo en procesos, como por ejemplo en la perforación, obteniendo menos desgaste en brocas, mejor rendimiento en la operación, y aumento del ciclo de vida de la tubería drill pipe.

Es tanto el avance en esta materia que a futuro será posible mejorar el monitoreo e inspección de las operaciones con nano sensores, cámaras y robots. Por otra parte no solo será posible el monitoreo a través de dispositivos, también se implementara el uso de nano fluidos inteligentes donde las nanopartículas puedan modificar las propiedades de este según disponga su operador.

## **7. USO DE NANOCOMPUESTOS PARA FIJACION DE SÓLIDOS FINOS EN EL YACIMIENTO**

Los sólidos finos son partículas débiles presentes en el medio poroso del yacimiento, las cuales pueden desprenderse y moverse fácilmente debido al flujo de fluidos. Aparte de ser una fuente de daño a la formación y declinación en la producción, estos también aumentan el porcentaje de agua y sedimentos (%SW) del crudo en superficie, afectando la calidad del hidrocarburo y haciendo más complicado llevarlo a condiciones de venta. Aunque existen varios casos y ejemplos a nivel mundial de trabajo experimental y aplicaciones a campo de nanofluidos para fijación de sólidos finos en el yacimiento, no existe aún aplicación alguna de los mismos en superficie. Sin embargo, esta es una alternativa totalmente viable y podría funcionar como un tratamiento químico complementario en superficie, tal cual como funcionan los aditivos para inhibir espumas en los separadores o cómo funcionan los surfactantes para romper emulsiones.

A raíz de la alta demanda energética mundial del presente siglo, las empresas productoras de petróleo se han visto en la necesidad de aumentar la velocidad crítica de flujo en los yacimientos mediante la alteración de los sistemas de levantamiento artificial instalados en los diferentes pozos de cada campo, ignorando factores físicos como las fuerzas hidrodinámicas y coloidales del sistema que son responsables del arrastre de finos y por supuesto de la principal razón del daño a la formación; la disminución de la permeabilidad por taponamiento de las gargantas de los poros.

Al ser la migración de finos uno de los problemas más desafiantes en el día a día de la industria petrolera, las diferentes sociedades, institutos y laboratorios de petrofísica se han visto obligados a desarrollar alternativas que mitiguen este problema sin tener que disminuir la producción diaria de crudo. Un caso particular

es el propuesto por la facultad de ingeniería química de la universidad de Teherán en Irán, en el que buscan modelar matemáticamente la fijación de finos en núcleos de arenisca utilizando un nanofluido con partículas de Oxido de magnesio MgO.

La tesis principal en la que se basa este estudio de factibilidad radica en la posibilidad de aplicar la tecnología de nanofluidos que ya se ha usado a nivel de yacimiento como posible alternativa para complementar el tratamiento de crudo en superficie teniendo en cuenta que las condiciones han sido alteradas y el nuevo escenario puede cambiar el comportamiento de los nanofluidos, nano partículas y sólidos finos en superficie.

## **7.1 CASO DE ESTUDIO FIJACIÓN DE FINOS USANDO DIFERENTES NANOPARTÍCULAS**

Los sólidos finos son partículas sueltas no consolidadas (<37 micrómetros) producto del movimiento y esfuerzos por flujo de fluidos, estos causan daño a la formación debido a que taponan el medio poroso o reducen la permeabilidad, las nanopartículas gracias a su tamaño (1-100 nm), alta área superficial y propiedades únicas como un alto potencial de adsorción y conductividad de calor han sido designadas para diferentes aplicaciones en la industria del petróleo como mejorar el daño a la formación, proyectos de recobro mejorado y para alterar la mojabilidad de la roca.

Por otro lado, se debe destacar que los nanofluidos son buenos candidatos para inyección en zonas cercanas a la cara del pozo debido a su tamaño tan pequeño. Para este caso de estudio, el autor realizo un montaje experimental utilizando núcleos sintéticos de arenisca con el fin de analizar diferentes tipos de nanopartículas candidatas para reducir la migración de finos en medios porosos. Los tres tipos de nanopartículas; MgO, SiO<sub>2</sub>, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utilizan para investigar sus

efectos en el movimiento de sólidos finos. A parte del modelo teórico que se empleó para calcular la energía total de interacción para las superficies, también se verificó mediante el uso de imágenes SEM (microscopía electrónica de barrido) para las muestras de núcleos sintéticos. Los resultados determinaron que la adición de 0.1% en peso de nanopartículas de MgO y SiO<sub>2</sub> pueden reducir la migración de finos en un 15% comparado con la prueba de control o núcleo de referencia. Sin embargo al final se determinó que las nanopartículas de MgO son aún más efectivas a altas tasas de flujo cuando se usan a una mayor concentración, esto se pudo evidenciar en los resultados macro y microscópicos.

Durante estas pruebas, el autor determinó que las principales fuerzas que hacían que se desprendieran los sólidos finos eran las fuerzas coloidales e hidrodinámicas. Sin embargo, existen otras fuerzas que se deben considerar, como las fuerzas eléctricas de doble capa que generan repulsión, las fuerzas de van der Waals que generan atracción, las fuerzas de Born que generan repulsión, la interacción ácido base que genera atracción y las fuerzas potenciales hidrodinámicas que generan repulsión. Todas estas interactúan en el medio poroso y en la superficie de los sólidos finos y paredes.<sup>21</sup>

## **7.2 CASO DE ESTUDIO NANOPARTÍCULAS DE MgO:**

Como se vio en la tecnología de remediación de derrames, toda aplicación de nanofluidos y nanocompuestos tiene su potencial enfocado en la alteración de la mojabilidad que este puede otorgar al material que recubre, para el caso de la aplicación de nanopartículas de MgO en un nanofluido a yacimiento se espera lo mismo. El trabajo experimental presentado en la conferencia técnica internacional del petróleo en Bangkok, Tailandia en 2011 consistía en la aplicación de un

---

<sup>21</sup> HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

nanofluido de óxido de magnesio a núcleos de arenisca que pudieran desprender finos, el objetivo era claro, se buscaba mejorar la fijación de finos en el medio poroso de la roca.

La selección del MgO como el nanocompuesto que pudiera llevar a cabo la tarea de mejorar la fijación de sólidos finos, se dio debido a un estudio previo que mostraba las propiedades específicas que tenía un nanofluido con nanopartículas óxido-metálicas, del anterior caso de estudio se estableció que el MgO podría catalogarse como el mejor adsorbente de finos en medios porosos sintéticos. Como elemento de control para el experimento de la aplicación de nanofluido se utilizó un balance de materiales para establecer el porcentaje de material fino que salía del núcleo en estudio. Los resultados obtenidos mostraron que saturar el núcleo por 24 horas con 0.1% en peso de nanofluido de MgO y una posterior inyección de agua con 800 cc/hora puede fijar los sólidos finos con la mejor eficiencia, esto se logró determinar mediante indicadores como las tasas de liberación de finos en el medio poroso gracias al balance de masas y a un método de modelamiento de finos llamado Unit bed element (UBE) que muestra el desprendimiento y depositación de los sólidos finos en el medio poroso basado en la técnica de filtración granular. Al contrastar el modelo matemático con el modelo experimental se estableció que este último era confiable.

En el trabajo del autor se explica el procedimiento experimental para la fijación de finos en un vidrio con granos empaquetados que contiene los sólidos finos originales en su medio poroso. Al finalizar las pruebas de laboratorio cambiando la concentración de nanopartículas de MgO y la tasa de inyección para cada experimento y contrastando con resultados en cuanto a concentración de finos efluentes y medidas de potencial Z, se generó la Tabla 2.<sup>22</sup>

---

<sup>22</sup> HABIBI, Ali, et al. Mathematical modeling of fines fixation in the sandstone cores soaked by MgO nanofluid. En International Petroleum Technology Conference. International Petroleum Technology Conference, 2011.

**Tabla 2.** Resultados experimentales.

Experimento	Concentracion de NP (% en peso de NP)	Tasa de flujo (cc/h)	Conc. De finos efluentes (gr/cc)	Potencial Z (mV)
1 (Prueba de ref)	0	800	0.005333	-34
2	0.1	800	0.000001	+12.8
3	0.1	1300	0.000667	+12.8
4	0.05	800	0.002000	+10.2
5	0.05	1300	0.002667	+10.2
6	0.1	1000	0.000667	+12.8
7	0.2	800	0.000001	+14.2
8	0.2	1000	0.000001	+14.2
9	0.2	1300	0.000001	+14.2
10	0.05	1000	0.002667	+10.2

Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

### **7.3 SELECCIÓN DE NANOCOMPUESTOS**

Partiendo de la premisa que es posible seleccionar nanocompuestos que cumplen funciones de atrapar sólidos finos en yacimiento para cumplir la misma tarea en superficie, se utilizó los anteriores casos de estudio que exponían el uso de nanocompuestos a nivel de yacimiento y su respectivo análisis petrofísico para entender el comportamiento de los mismos. La siguiente selección de nanocompuestos se hace en base a las propiedades específicas que exhiben estos para cumplir el objetivo de atrapar los sólidos finos que están libres y viajan en el hidrocarburo, además se observa según los anteriores estudios que tienen la capacidad de agruparse y formar aglomeraciones o sólidos más consolidados, lo cual haría más sencilla la labor de recuperación de estos sedimentos no deseados.

De acuerdo a los anteriores casos de estudio, es posible seleccionar tres nanocompuestos que cumplirán con el objetivo de atrapar los sólidos finos y hacerlos precipitar durante el proceso de separación en las facilidades de superficie. Cabe resaltar que estos nanocompuestos son afines con el hidrocarburo y el medio, como lo evidencian los anteriores casos, su efecto sobre el crudo es nulo ya que su función principal es la de atrapar los sólidos finos. De las pruebas previas simulando condiciones de yacimiento se determinó la eficiencia de adsorción para los tres nanocompuestos seleccionados, reafirmando una vez más la afinidad de las nanopartículas de MgO con los sólidos finos, como lo muestra la siguiente tabla.

**Tabla 3.** Eficiencias de adsorción.

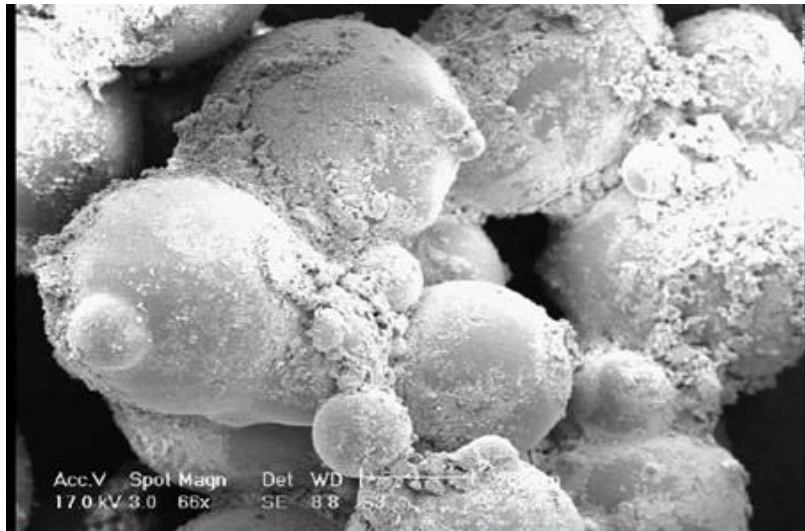
Experimento	Eficiencia de adsorción	Cambios comparados con el estado de referencia (%)
Referencia	57.16	0
Mojado con Alúmina	61.46	4.3
Mojado con Silica	66.43	9.27
Mojado con MgO	69.96	12.8

Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

A simple vista y de manera casi determinante se puede concluir que las nanopartículas de MgO son la mejor opción a tener en cuenta para la separación de sólidos finos en las facilidades de superficie, sin embargo, toda selección debe tener en cuenta diversos factores, como el factor económico, por lo que no se puede desestimar el uso de la alúmina y la silica como alternativas para separar los sólidos finos en superficie.

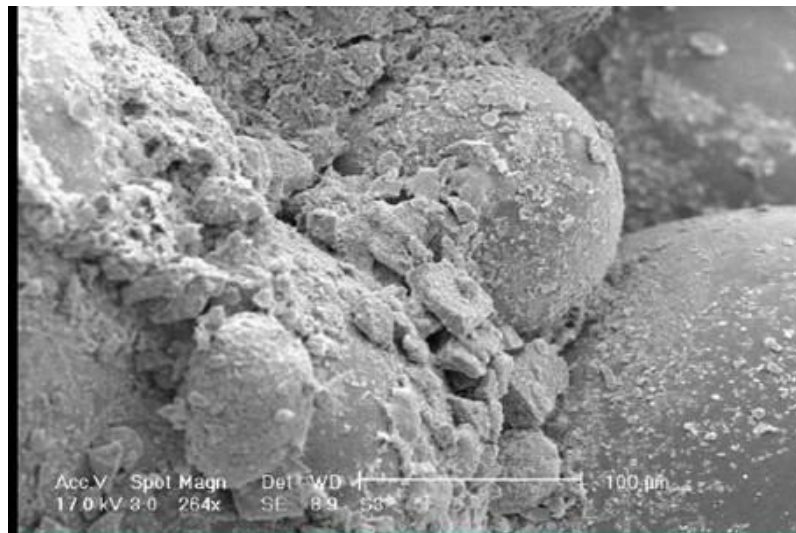
Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) son prueba del resultado obtenido de la aplicación de MgO como adsorbente en el proceso de atrapamiento y fijación de finos.

**Figura 15.** Medio poroso artificial mojado por nanofluido de MgO.



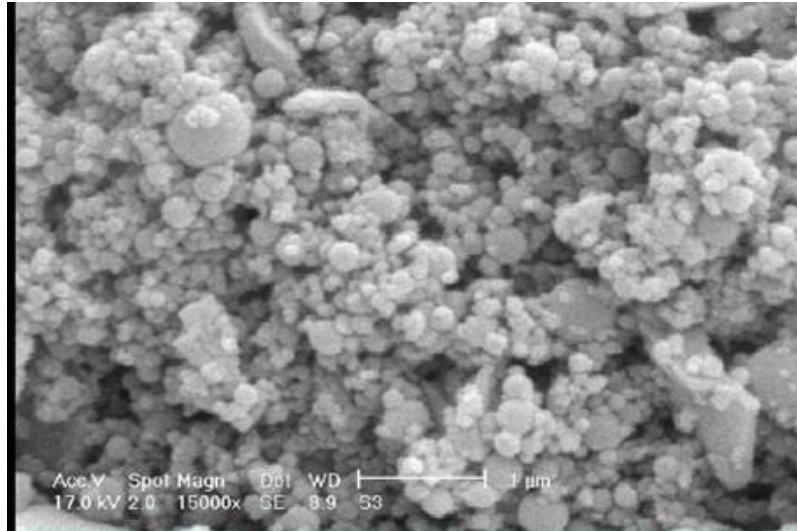
Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

**Figura 16.** Sólidos finos adsorbidos en la superficie del medio.



Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

**Figura 17.** Vista más lejana de finos adsorbidos y nanopartículas de MgO.



Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

Las anteriores figuras indican que las nanopartículas de MgO en la superficie del medio son las causantes del aumento en el área superficial y cambios en las fuerzas superficiales principales dando como resultado la remediación a la migración de finos y el óptimo atrapamiento de los sólidos desprendidos.

## 8. CAMBIOS EN EL CRUDO DURANTE EL TRATAMIENTO

Para la determinación de los cambios en el crudo por aplicación de nanopartículas, se realizó un análisis teórico, estos cambios que se reportan a continuación tienen como base los resultados de proyectos correlacionados, información del fabricante y el estudio de las propiedades de los fluidos hidrocarburos en superficie.

Las nanopartículas de MgO fabricadas por NANOSHEL tienen un tamaño 20 nanómetros, una pureza del 99.9%, densidad de 0.18 g/cm<sup>3</sup> equivalente a 180 Kg/m<sup>3</sup>, gracias a su forma poliédrica, tiene un área de superficie grande, adicionalmente cuenta con alta dureza y alto punto de fusión. Externamente tiene coloración blanca, no tiene olor, y no es tóxico. Es ampliamente usado en electrónica, catálisis, cerámicos, productos de aceite, recubrimientos, entre otros. En aplicaciones como el combustible, el MgO tiene una fuerte habilidad para limpiar e inhibir corrosión, y es muy buen prospecto de aplicación en revestimientos. En sus diversas aplicaciones, el fabricante recomienda aplicar cantidades en el rango de 0.5-5% en peso de MgO<sup>23</sup>.

Según el ministerio de minas y energía de Colombia, los requerimientos mínimos para la venta de crudo o la calidad del mismo están asociados al cumplimiento de varios parámetros (Tabla 4), dichos parámetros son de obligatorio cumplimiento en la industria y son los valores objetivo cuando se realiza el diseño de las facilidades de superficie en las estaciones de tratamiento en los campos de producción. El propósito de identificar los cambios que se generan en el crudo por la adición de nanopartículas de MgO en superficie es verificar que no se presenten problemas derivados por el uso de estas y que impidan que se cumpla con los requerimientos de venta del crudo. A continuación se analiza con detenimiento algunos de los parámetros y el efecto de las nanopartículas.

---

<sup>23</sup> NANOSHEL LLC. Certificate of analysis NS6130-03-331.

**Tabla 4.** Requisitos mínimos de venta de crudo en Colombia.

Parámetro	Estándar	Valor
Cont. de agua y sedimento	ASTM D-4377/API Cap. 10 Sec. 7	< 0.5% Vol
Gravedad API a 60F	ASTM D1298-99 (2005)	> 18 °API
Viscosidad	ASTM D-445	< 250 cSt
Presión de vapor	ASTM D-323	< 103 Kpa
Cont. de sal	ASTM D-3230	< 20 PTB
Cont. de azufre	ASTM D-4294	< 1.2% en peso

## 8.1 CONTENIDO DE AGUA Y SEDIMENTO

El contenido de agua y sedimentos o %SW representa las impurezas propias del petróleo. Para cumplir con este parámetro, las estaciones donde se realiza la separación y tratamiento de crudo, utilizan emulsificantes o surfactantes, los cuales tienen agentes tenso-activos que reducen la tensión interfacial entre el agua y el aceite, estabilizando la mezcla y favoreciendo su separación por gravedades. A pesar que el objetivo principal del emulsificante es separar la emulsión, muchas veces también presenta precipitación de sedimentos dependiendo de la dosificación. Sin embargo este procedimiento en materia de sedimentos, solo favorece la precipitación de los más grandes y los que están disueltos en agua, haciendo que en el crudo tratado permanezcan impurezas en forma de sólidos finos que debido a su bajo peso se mantienen en suspensión y no sienten efecto alguno de la gravedad.

**Figura 18.** Muestras de agua con efluentes caso de referencia vs aplicacion de NP.



Fuente: HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.

En la figura 18 se muestra los resultados comparativos visibles en cuanto a la turbidez de las muestras por la presencia de efluentes, a la izquierda se encuentra la muestra para una prueba de flujo en la que se usó nanopartículas de MgO para fijación de finos y a la derecha se observa la prueba de referencia. La adición de nanopartículas de MgO en superficie se ve beneficiada por la existencia de las fuerzas de London, ya que mientras mayor sean estas, mayor es el potencial de adsorción del nanomaterial. Gracias a sus propiedades específicas, como su afinidad con los sólidos finos y la capacidad de alterar la doble capa repulsión en la superficie de los granos por una de atracción<sup>24</sup>, su capacidad de aglomerarlos para una posterior precipitación es totalmente efectiva y puede ser una práctica complementaria al tratamiento convencional ya que técnicamente puede reducir la

---

<sup>24</sup> HABIBI, Ali, et al. Mathematical modeling of fines fixation in the sandstone cores soaked by MgO nanofluid. Op. cit.

dosificación de surfactante en superficie<sup>25</sup> y ayudar en la obtención de la meta de %SW < 0.5% en volumen más fácilmente. Además de su viabilidad técnica también es una buena solución para mitigar los daños debido a la abrasión en tuberías de transporte y aumentar la vida útil de las facilidades de superficie.

## **8.2 GRAVEDAD API**

La gravedad API del crudo es una medida de densidad, que precisa que tan pesado o liviano es el crudo dentro de un rango definido por el American Petroleum Institute. Índices superiores a 10 implican que son más livianos que el agua y por lo tanto flotarían sobre esta. Este parámetro es inversamente proporcional a la densidad y gravedad específica, a medida que se aumenta la temperatura del crudo, la densidad de este disminuye y la gravedad API aumenta. Por otro lado, el valor de la gravedad API a una temperatura de referencia está directamente relacionado con la composición del crudo, por lo que puede cambiar a lo largo del tratamiento. Al estar directamente relacionada con la densidad, la viscosidad también se ve afectada por la viscosidad del crudo, el efecto esperado es el de aumento de la gravedad API a medida que se disminuye la viscosidad y viceversa. Como se observa en la figura 19.<sup>26</sup>

## **8.3 VISCOSIDAD**

La viscosidad es una medida de la resistencia interna al flujo, producto de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia; también puede definirse como la resistencia de un fluido a las deformaciones tangenciales. Un fluido sin viscosidad se considera un fluido ideal, por lo que se espera que todos los fluidos presenten viscosidad. Al ser una propiedad relacionada con el movimiento del crudo, es de

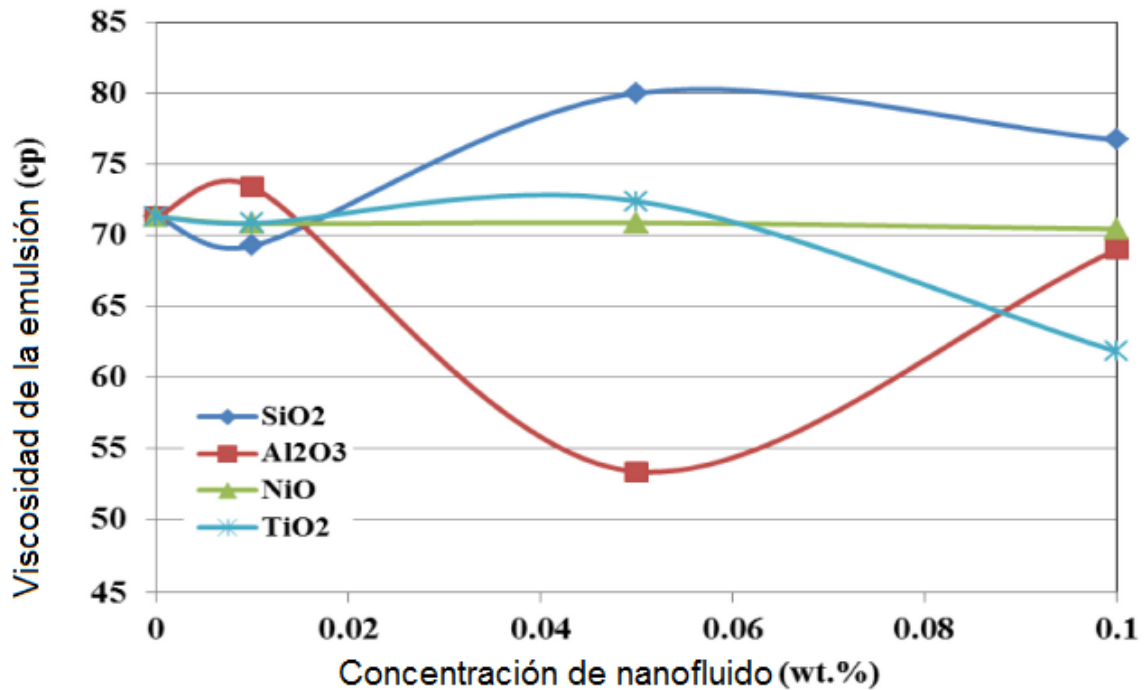
---

<sup>25</sup> ALOMAIR, Osamah Ali, et al. Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery. En SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2014.

<sup>26</sup> HABIBI, Ali, et al. Mathematical modeling of fines fixation in the sandstone cores soaked by MgO nanofluid. Op. cit.

resaltar que depende mayormente de la temperatura, su comportamiento es mucho más fluido a medida que esta aumenta debido al incremento de la velocidad de las moléculas y por ende, la disminución de la fuerza de cohesión.

**Figura 19.** Efecto de nanofluidos en la viscosidad de la emulsión.



Fuente: ALOMAIR, Osamah Ali, et al. Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery. En SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2014.

Estudios demostraron que el efecto de nanofluidos con características similares de adsorción a las del nano MgO pueden generar un efecto tanto positivo como negativo en la viscosidad del fluido. Los resultados de las pruebas en viscosímetro de dicho estudio determinaron que para una emulsión de 70 cp con concentraciones entre 0.04 y 0.06 porcentaje en peso de nanopartículas de alúmina la viscosidad puede llegar a los 54 cp, mientras que para las nanopartículas de silica en el mismo rango de concentración se puede llegar a aumentar la viscosidad hasta 80 cp.<sup>27</sup>

<sup>27</sup> ALOMAIR, Op. cit.

## 9. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

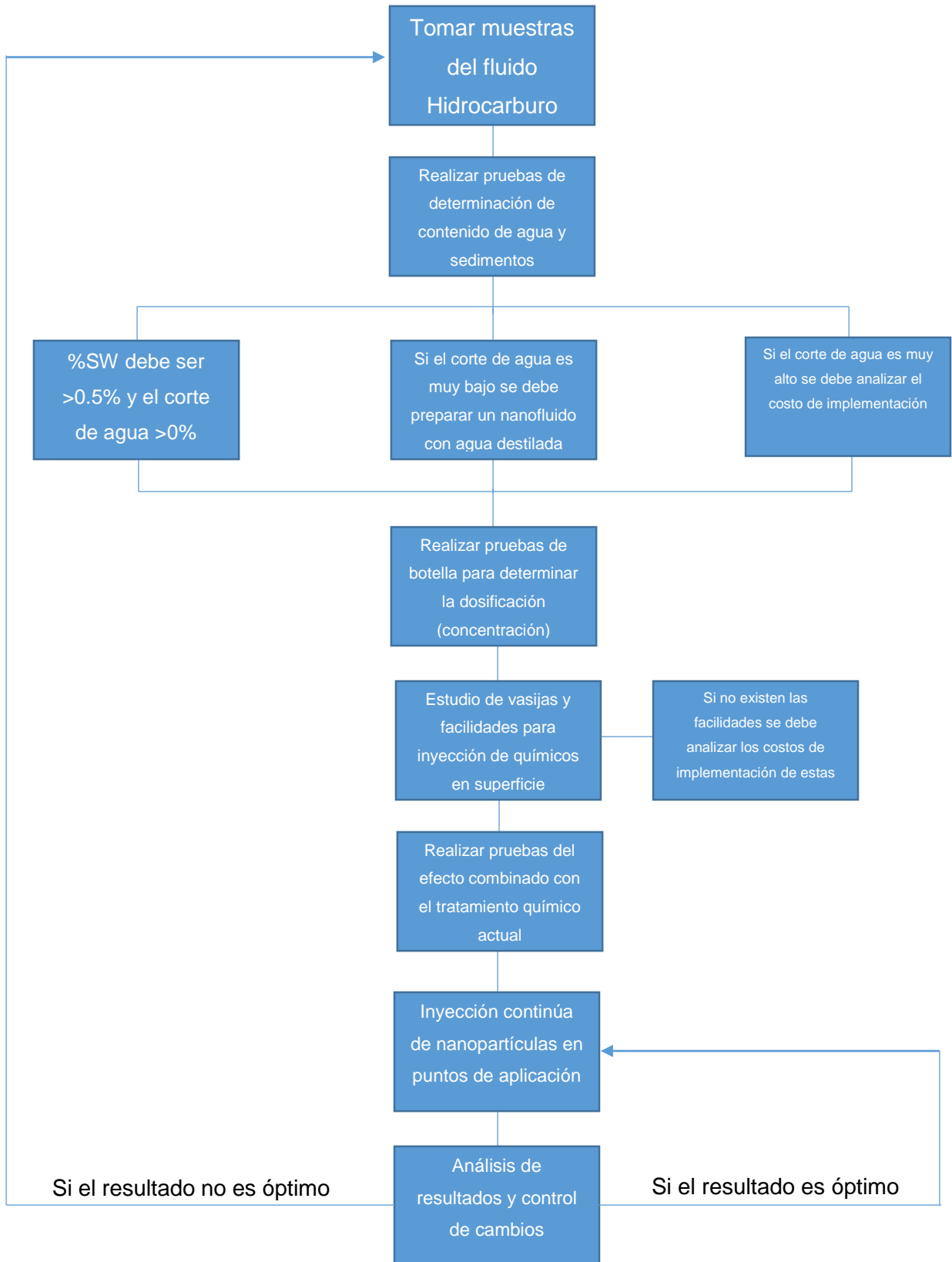
En este punto, se ha determinado que el uso de nanopartículas es un tema de actualidad, es un fenómeno visible mundialmente y que ya ha dado grandes pasos en la industria petrolera Colombiana. Se seleccionaron las nanopartículas de MgO por sus propiedades y aplicación como nano material para revestimientos y con la capacidad de adsorber sólidos e impurezas finas al punto de aglomerarlas, al hacer visible todas estas ventajas, se plantea su uso como tratamiento alternativo que complemente al tratamiento convencional del crudo en superficie. Sin embargo, todas estas bondades no pueden llegar de manera inherente al material, es preciso plantear una metodología de aplicación de las nanopartículas de tal manera que se pueda explotar todo su potencial sin ningún riesgo o pérdida.

Anteriormente se enfatizó en que la mayor eficiencia de adsorción lograda por las nanopartículas de MgO se obtuvo no solamente por las propiedades del nano material sino también por las condiciones en las que se aplicó. Para maximizar los beneficios que brinda el uso de este nanomaterial es necesaria la intervención de dos factores; la turbulencia y una baja dosificación del nanomaterial. Análogamente a la aplicación de nanocompuestos para precipitación de sólidos finos también existen evidencias de otros trabajos de aplicación de nanopartículas que ayudan en la separación de emulsiones<sup>28</sup>, sin embargo, su aplicación se ve afectada por la naturaleza tenso-activa de las nanopartículas, haciendo que esta sea viable solo para pozos con corte de agua > 60% o en el caso contrario, en los vasijas o tanques de asentamiento donde entra el agua después del tratamiento y separación de la emulsión en superficie. Se debe tener en cuenta que las nanopartículas que se analizan en este proyecto tienen como característica principal su capacidad de adsorción de sólidos finos, para las cuales se plantea la siguiente metodología.

---

<sup>28</sup> AMARFIO, Eric Mensah, et al. Effects of Nano-Particles (al, al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>, cu, cuo) in Emulsion Treatment and Separation. En SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2013.

**Figura 20.** Metodología de aplicación de nanopartículas.



## 9.1 PUNTOS DE APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MgO

Teniendo en cuenta que uno de los factores principales que afecta el funcionamiento óptimo de las nanopartículas es la agitación o turbulencia, y que estas no presentan afinidad con el crudo pero tienen la capacidad de mantenerse en suspensión en el agua, se determinó que los mejores puntos de inyección de las nanopartículas sin ningún fluido de carga debería ser en los puntos con mayor turbulencia en el proceso de producción de crudo, entre estos se encuentran; fondo de pozo, cabeza de pozo, codos y múltiples de producción. Cabe resaltar que para que el proceso de separación sea óptimo, la emulsión agua-aceite debe estar agitada al punto de parecer una mezcla homogénea. Su efecto de atrapamiento de los sólidos finos se logra con la ayuda de las gotas de agua que están dispersas en el aceite.

Para el propósito de atrapar los sólidos finos disueltos, los cuales presentan tamaños entre 420-590 micrómetros en comparación con las nanopartículas con tamaños inferiores a los 100 nanómetros, hay dos puntos considerados los más turbulentos; el primer punto es donde ingresa el crudo al pozo y es constantemente agitado por el sistema de levantamiento artificial gracias a los esfuerzos que genera su accionar en el fluido (cara del pozo o fondo de pozo). El segundo punto es donde el crudo es redirigido antes de ingresar a las líneas (múltiple de producción). Debido a que el agua es el fluido en el que las nanopartículas de MgO se mantienen en suspensión, se considera indispensable que exista un corte de agua  $> 0\%$ , en los casos en que el corte sea muy bajo se recomienda preparar un nanofluido con agua destilada a la concentración óptima obtenida por la prueba de botella del fluido. En los casos en que el corte de agua sea muy alto se debe analizar la relación costo-beneficio, ya que un corte de agua más alto implicaría un uso mayor de nanomaterial. En cualquier caso, la concentración de nanopartículas de MgO debe ser obtenida por la prueba de botella del fluido.

Al entrar en contacto las nanopartículas de MgO con la mezcla agua-aceite, estas viajarán a través de la mezcla y adsorberán los sólidos finos disueltos, sin embargo, todas estas partículas más grandes serán efectivamente encapsuladas por el agua sin inhibir su efectos y favoreciendo la coalescencia.

Casos de aplicación de otras nanopartículas con propiedades similares han demostrado el aumento de peso al agua para mejorar la separación por diferencia de densidades como en el artículo “Efectos de las nanopartículas (Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu, CuO) en el tratamiento y separación de emulsiones”<sup>29</sup>. Así mismo, el hecho de que las nanopartículas de MgO formen conglomerados más grandes entre ellas mismas y los sólidos finos, permite mejorar el efecto de precipitación tanto del agua, como de los sólidos más grandes que se forman, el análisis de estos dos cambios en el fluido se puede obtener mediante la aplicación de balance de materiales para el nuevo peso del agua, y la aplicación de la ley de Stokes para determinar la velocidad de precipitación de las nuevas partículas.

**9.1.1 Balance de materiales:** Como en el caso de aplicación de nanopartículas para la separación de emulsiones, en este caso también es posible utilizar la correlación de Pak and Cho para determinar el valor del agua asociada al tener en solución las nanopartículas de MgO.

$$\rho_{nf} = \rho_{bf}(1 - \Phi) - \rho_s\Phi \quad (7)$$

Donde;

$\rho_{nf}$ = Densidad del nanofluido (agua y nanopartículas)

$\rho_{bf}$ =Densidad del fluido base (agua de la emulsión)

$\Phi$ =Porcentaje en decimales de concentración de nanopartículas

---

<sup>29</sup> AMARFIO, Op. cit.

El balance entregara como resultado la comparación entre el valor de la densidad inicial del agua de la emulsión y el valor de la nueva densidad del agua con nanopartículas en solución.

**9.1.2 Velocidad de asentamiento:** Mediante la aplicación de la ley de Stokes es posible determinar la velocidad de asentamiento de las aglomeraciones de los sólidos finos que partieron de un tamaño original de 420-590 micrómetros y terminaron en un tamaño aproximado de casi un milímetro.

$$V = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\Delta\rho)}{\mu_f} [ft/s] \quad (6)$$

Donde:

V= es la velocidad de asentamiento de la partícula

g= fuerza de gravedad

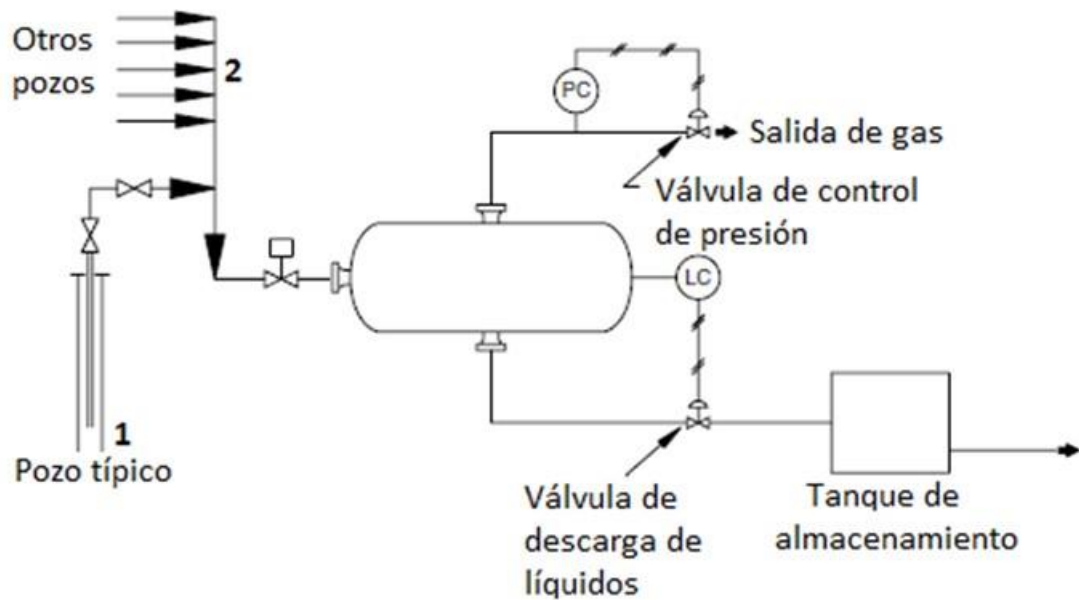
r= radio de la partícula.

Delta densidades= diferencia entre la densidad de la partícula y la del fluido

Uf= viscosidad del fluido

**9.1.3 Aplicación:** Como se dijo anteriormente, la aplicación de nanopartículas de MgO en los puntos de inyección 1 y 2 que se ven en la figura 21, se debe a los altos regímenes de flujo en estos puntos, los cuales favorecen el mezclado y contacto del nanocompuesto y mejoran la eficiencia del tratamiento. El agua libre en exceso puede representar un costo adicional por el uso excesivo de nanomaterial, y por último se desprecian los efectos de la temperatura debido a la estabilidad del nano material.

**Figura 21.** Puntos de aplicación de nanopartículas de MgO.



La aplicación de tratamientos químicos convencionales es un buen punto de partida para plantear una metodología de aplicación de nanocompuestos, ya que la presentación del nanomaterial viene en polvo y las vasijas utilizadas para la inyección de químicos también sirven para este propósito, cabe mencionar que los puntos de inyección de químicos son por lo general los mismos que se plantean para la inyección de nanocompuestos.

Algunas pautas en el procedimiento o metodología a seguir para la aplicación de las nanopartículas de MgO son las siguientes:

- a) Se deben tomar muestras de fluidos producidos por el pozo para determinar compatibilidades (roca-fluido y fluido-fluido), y realizar una prueba de botella donde se puedan determinar los tiempos de adsorción y dosificación de nanopartículas de MgO a utilizar. En el caso que el corte de agua del pozo sea

muy bajo, se sugiere utilizar agua destilada como fluido de carga antes de aplicar en los puntos de inyección.

- b) En el caso que los pozos estén bajo tratamiento químico, se deben realizar pruebas del efecto combinado de los tratamientos químicos junto con las nanopartículas de MgO. Aunque se espera que las nanopartículas no sean reactivas, el tratamiento químico puede atrapar las nanopartículas e inhibir su efecto.
- c) Debido a que en el proceso de aplicación de nanopartículas de MgO no es posible recuperar el nanomaterial para reutilizarlo y su efecto no es permanente en el tiempo, se debe utilizar un método de inyección continua controlada en el punto de inyección (no baches).
- d) En el caso que el fluido producido a tratar sea crudo pesado, se hace indispensable el uso de mezcladores estáticos, ya que los regímenes de flujo en fondo de pozo y en las tuberías no serán suficientes para el mezclado.
- e) Se espera una mayor cantidad de sólidos precipitados en las vasijas después de la descarga de agua del separador de entrada de la estación.

**9.1.4 Ventajas:** Aunque no se realizó un análisis económico, la baja dosificación podría suponer un ahorro a largo plazo, su aplicación no requiere de facilidades adicionales, solo de zonas de preparación en los puntos de inyección, los equipos a utilizar serían barriles de mezclado con conexión a fondo de pozo o entrada a los múltiples de producción. Es posible aplicar en procesos a pequeña y gran escala, y la separación supone una mejora en el parámetro de porcentaje de agua y sedimentos %SW.

**9.1.5 Dosificación:** Sabiendo que NANOSHEL LLC recomienda una aplicación no superior al 5% en peso de nanopartículas de MgO<sup>30</sup> y que las pruebas de laboratorio de investigaciones de uso de nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para tratamiento de emulsiones y recobro mejorado<sup>31</sup> demuestran su efectividad a bajas concentraciones, se podría partir de valores tan pequeños como 0.1% en peso hasta lograr el ajuste óptimo para una mayor adsorción de sólidos finos utilizando pruebas de botella. El resultado de estas pruebas tendrán en cuenta el agua asociada y no podrá ser la misma para otros casos ya que la concentración de nanopartículas de MgO a usar está estrechamente ligada al tipo de fluidos producidos, por lo tanto cualquier valor dado teóricamente o como resultado de comparación con los casos de aplicación a yacimiento sería tan solo una aproximación.

---

<sup>30</sup> NANOSHEL LLC. Certificate of analysis NS6130-03-331.

<sup>31</sup> ALOMAIR, Op. cit.

## 10. CONCLUSIONES

- En la industria petrolera Colombiana es viable la aplicación de nuevas tecnologías en el campo de los nanomateriales gracias a la experiencia de su implementación en las diferentes partes del proceso de explotación de petróleo.
- La nanotecnología aplicada a perforación y recobro mejorado presenta el mayor grado de desarrollo a nivel de la industria petrolera colombiana, al punto que serán las primeras ramas de la industria en poder monitorear con imágenes en tiempo real los procesos que se dan en el subsuelo.
- Los nanocompuestos MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son buenos candidatos en procesos de adsorción de sólidos finos en superficie, el uso de cada uno dependerá de los costos del nanomaterial y el efecto en la viscosidad e la emulsión.
- Las nanopartículas de MgO son afines con la mayoría de sólidos finos que migran del yacimiento y están asociados al crudo. Su capacidad de Adsorción de finos es muy alta comparada con otras nanopartículas.
- Adicional al efecto positivo en la calidad del crudo por parte de los nanocompuestos, también tienen la capacidad de aumentar la velocidad de separación de los sólidos finos y mejorar la separación por diferencia de densidades entre el agua y el aceite, esta última característica se ve representada especialmente por el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Los puntos de aplicación son los más acordes al momento del suministro de las nanopartículas al sistema de recolección de crudo ya que la condición

indispensable es el alto régimen de flujo en estos puntos para favorecer el mezclado.

- Las nanopartículas de MgO se mantienen en suspensión en el agua, por lo que la corriente de agua producida tendrá una alta recuperación de nanopartículas en su corriente. La mayor parte de la pérdida de nanomaterial es producto de la remoción de sólidos en el lavado de los separadores.
- Las nanopartículas de MgO aparte de mostrar beneficios en cuanto al tratamiento de crudo también aumentan la vida útil de las facilidades de superficie y líneas de flujo gracias a sus propiedades antibacterianas, anticorrosivas y de revestimiento.

## 11. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar pruebas de laboratorio, especialmente la prueba de botella para el fluido en los diferentes puntos de inyección para determinar la dosificación de las nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Se recomienda realizar un análisis económico del valor comparativo entre las nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus efectos en el tratamiento de crudo.
- Se recomienda verificar la calidad del crudo una vez se aplica el tratamiento y analizar una posible recuperación del nanomaterial en la corriente de agua producida.
- Antes de llevarse a campo se debería analizar el efecto de las nanopartículas con el tratamiento químico del campo, también determinar el efecto combinado con nano dispersantes y otras tecnologías aplicadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALOMAIR, Osamah Ali, et al. Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery. En SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- AMARFIO, Eric Mensah, et al. Effects of Nano-Particles (al, al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>, cu, cuo) in Emulsion Treatment and Separation. En SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2013.
- ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. Surface Production Operations, Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Professional Publishing, 1999.
- CAÑIZALES, Christian. Remediación de derrames de hidrocarburos utilizando la tecnología de nanopartículas. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2014.
- CARPENTER, Chris, et al. Application of a Nanofluid for Asphaltene Inhibition in Colombia. Journal of Petroleum Technology, 2014, vol. 66, no 02, p. 117-119.
- FAKOYA, Muili Feyisitan, et al. Rheological properties of surfactant-based and polymeric nano-fluids. En SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2013.
- GÓMEZ, Mauricio. Desarrollo de una herramienta informática para el dimensionamiento de facilidades de superficie en los procesos de separación, deshidratación y desalado de crudo. (Tesis para optar por el título de ingeniero de petróleos). Universidad Industrial de Santander. 2012.

- HABIBI, Ali, et al. Mathematical modeling of fines fixation in the sandstone cores soaked by MgO nanofluid. En International Petroleum Technology Conference. International Petroleum Technology Conference, 2011.
- HABIBI, Ali, et al. Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. SPE Journal, 2012, vol. 18, no 02, p. 309-318.
- KUMAR, Deepak, et al. Scale Inhibition using Nano-silica Particles. En SPE Middle East Health, Safety, Security, and Environment Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2012.
- MANTILLA, Iván. Exploración de la nanotecnología y perspectivas de investigación. (Tesis para optar por el título de ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. 2005
- MONTES, Erik. Tecnologías de tratamiento de emulsiones en campos petroleros. (Tesis para optar por el título de especialista en producción de hidrocarburos). Universidad Industrial de Santander. 2010.
- POOLE JR, Charles P.; OWENS, Frank J. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, 2003.
- SKAUGE, Tormod, et al. Nano-sized particles for EOR. En SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2010.