Evaluación del efecto de la inclusión de una nanopartícula hidrofílica en la formulación de una mezcla binaria de surfactante en el recobro de petróleo

Angie Fernanda Corzo Hernández, David Mauricio López Riaño

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

PH.D. en Procesos y Productos

Codirectores

Samuel Fernando Muñoz Navarro

M.SC. en Ingeniería de Hidrocarburos

Christian Alberto Paternina Ortiz

M.SC en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi madre Yolanda Riaño Torres, por acompañarme en todo momento, por su apoyo incondicional, por sus enseñanzas y guías que me inculcaron valores y me mostraron el camino para llegar ser quien soy. Porque ha sido ejemplo de trabajo duro, esfuerzo, constancia y amor. Por todo lo que me ha brindado, dedico este y todos mis triunfos pasados, presentes y futuros.

A mis tías Helena y Betty por creer en mí y brindarme su apoyo y compañía durante esta etapa de mi vida. A ellas porque siempre estuvieron conmigo cuando más las necesité y me ayudaron a afrontar momentos difíciles.

A mi madrina Janeth, aunque ya no nos acompañe físicamente, siempre estará en cada triunfo que obtenga.

A mi padre Harry López, pese a las dificultades, estuvo presente para ayudarme en cuando lo necesité.

A Ruth Flórez, por brindarme su cariño y compañía. Porque estuvo en momentos difíciles y siempre me tendió sus manos para ayudarme a afrontar aquellos inconvenientes que viví.

A mis compañeros, Johan Jaimes, Andrés Segura, Angie Corzo, por ser quienes hicieron que esta experiencia fuera más amena.

David López

Agradecimientos

A nuestras familias, que han sido nuestro pilar fundamental gracias a ese apoyo que brindaron desde el inicio hasta el fin de nuestra carrera.

A nuestro codirector de, el Magister Christian Alberto Paternina Ortiz, por guiarnos con sus conocimientos y experiencia, por tendernos la mano cada vez que lo necesitamos, dedicarnos tiempo y compartir con nosotros sus conocimientos.

A nuestro director de tesis, doctor Ronald Alfonso Mercado Ojeda, que nos acompañó durante esta última etapa de nuestra carrera de ingeniería y nos permitió trabajar con él.

Al **Grupo de Recobro Mejorado (GRM)** y de **Fenómenos Interfaciales, Reológicos y Simulación de Transporte (FIRST)** por acogernos, apoyarnos y brindarnos un espacio para realizar nuestro trabajo de grado.

A los profesores y trabajadores de la Escuela de Ingeniería de Petróleos y a la Universidad Industrial de Santander que nos enseñaros, guiaron y permitieron crecer como personas y profesionales.

Contenido

Pág.

Introducción....13

1. Objetivos....16

1.1 Objetivo General....16

1.2 Objetivos Específicos....16

2. Marco Referencial....17

2.1 Surfactantes....18

2.1.1 Clasificación de Surfactantes....18

2.1.1.1 Surfactantes aniónicos. 19

2.1.1.2 Surfactantes no iónicos. 20

2.1.1.3 Surfactantes Catiónicos....20

2.1.1.4 Surfactantes anfóteros (zwiteriónicos). 20

2.1.2 Proceso de Inyección de Surfactante....21

2.2 Nanopartícula....22

2.3 Surfactante con Nanopartícula....23

2.3.1 Factores que afectan al Nanofluido....24

2.3.1.1 Concentración de la Nanopartícula. 25

2.3.1.2 Tamaño de la Nanopartícula. 25

2.3.1.3 Salinidad. 25

2.3.1.4 Temperatura. 26

2.3.1.5 Tasa de inyección. S 26

2.4 Concentración Micelar Critica 27

2.5 Comportamiento de Fases.....28

2.6 Adsorción de Surfactante.....29

2.6.1 Mecanismos de Adsorción.....31

2.6.2 Isotermas de Adsorción 31

2.6.3 Factores que Afectan la Adsorción 34

2.6.4 Reducción de Adsorción de Surfactante.....34

2.6.5 Adsorción Estática.....35

2.7 Recobro Mejorado del Petróleo 35

3. Sección Experimental.....37

3.1 Materiales 37

3.1.1 Surfactante 38

3.1.2 Nanopartícula 38

3.1.3 Muestra de Crudo 38

3.1.4 Salinidad 38

3.1.5 Reactivos Químicos.....39

3.1.6 Equipos 39

3.2 Procedimiento Experimental.....41

3.2.1 Comportamiento de Fases.....41

3.2.2 Adsorción Estática.....42

3.2.3 Pruebas de Desplazamiento de Crudo 44

4. Resultados y Discusiones 47

4.1 Comportamiento de Fases.....47

4.1.1 Comportamiento de Fases para Soluciones de Surfactante sin Nanopartícula 47

4.1.2 Comportamiento de Fases en Soluciones con Surfactante y Nanopartícula Hidrofílica de Sílice.....48

4.2 Adsorción Estática.....50

4.2.1 Pruebas de Adsorción en Formulaciones de Surfactante sin Nanopartículas.....50

4.2.2 Pruebas de Adsorción en Formulaciones de Surfactante con Nanopartículas.....52

4.3 Desplazamiento de Crudo.....55

4.3.1 Inyección de Surfactantes 55

4.3.2 Inyección de Surfactantes con Nanopartículas de Sílice 57

4.3.3 Efecto de la Inclusión de Nanopartículas sobre el Recobro de Petróleo 58

5. Conclusiones.....63

6. Recomendaciones.....64

Referencias 65

Apéndices 72

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. *Configuración de las formulaciones estudiadas durante las pruebas de desplazamiento* 45

Tabla 2. *Configuraciones Estudiadas durante la Prueba de Adsorción Estática de Surfactante por el Método de Azul de Metileno* 51

Tabla 3. *Configuraciones Estudiadas durante la Prueba de Adsorción Estática de Surfactante con Agregado de Nanopartícula por el Método de Azul de Metileno.* 52

Tabla 4. *Resultados Obtenidos en las Pruebas de Desplazamiento* 62

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. *Tipos de tensioactivos según la carga del grupo de cabeza: (a) tensioactivos no iónicos, (b) catiónicos, (c) aniónicos y (d) zwiteriónicos (anfóteros).* 19

Figura 2. *Reducción de la Tensión Interfacial como Mecanismo de Recobro Mejorado por Inyección de Surfactantes.*.....22

Figura 3. *Ilustración Esquemática de la "Micela Análoga" Formada por Tensioactivos Iónicos Absorbidos en la Superficie de la Nanopartícula*.....24

Figura 4. *Micelizacion*.....27

Figura 5. *Clasificación de Microemulsiones de Winsor* 28

Figura 6. *Ilustración Esquemática de la Adsorción de Tensioactivo Aniónico en Superficies Minerales a través de Puentes de Cationes.*.....30

Figura 7. *Representación Esquemática de la Isoterma de Adsorción Típica de Cuatro Regiones (tipo S). Reproducido de Somasundaran y Zhang* 32

Figura 8. *Esquema de Adsorción de las Nanopartículas y Surfactantes* 35

Figura 9. *Mecanismos de Recobro Mejorado con Nanopartícula.*.....37

Figura 10. *Representación Esquemática del Sistema de Desplazamiento Empleado para el Desarrollo de las Pruebas*.....45

Figura 11. *Comportamiento de fases para soluciones de surfactante sin nanopartícula a diferentes concentraciones: A) 200 ppm de surfactante. B) 500 ppm. C) 1000 ppm. D) 2000 ppm. E) 5000 ppm*.....47

Figura 12. *Comportamiento de Fases de Soluciones de Surfactante con Nanopartícula a Concentración Constante de 20 ppm Mientras que la del Tensioactivo Varía así: A) 200 ppm. B) 500 ppm. C) 1000 ppm. D) 2000 ppm. E) 5000 ppm* 49

Figura 13. *Gráfica de resultados obtenidos en las pruebas de adsorción estática, Adsorción vs Concentración.*.....51

Figura 14. *Gráfica de resultados obtenidos en las pruebas de adsorción estática, Adsorción vs Concentración.*.....53

Figura 15. *Comparación del Crudo Recuperado entre las Formulaciones 1 y 2*.....57

Figura 16. *Comparación del Crudo Recuperado entre las Formulaciones 3 y 4*.....58

Figura 17. *Comparación entre el Factor de Recobro obtenido para las Formulaciones de 2000 ppm de Surfactante con y sin Presencia de Nanopartículas.* 59

Figura 18. *Comparación entre el Factor de Recobro obtenido para las Formulaciones de 5000 ppm de Surfactante con y sin Presencia de Nanopartículas* 61

Figura 19. *Factor de Recobro para todas las Inyecciones de Surfactante y Surfactante-Nanopartícula Realizadas* 62

Lista de Apéndices

Pág.

Apéndice A. Propiedades petrofísicas del empaque de arena 72

Apéndice B. Desplazamientos 73

Resumen

Título: Evaluación del efecto de la inclusión de una nanopartícula de sílice hidrofílica en la formulación de una mezcla binaria de surfactantes en el recobro de petróleo[*]

Autor: Angie Fernanda Corzo Hernández, David Mauricio López Riaño[**]

Palabras Clave: Surfactantes, nanopartículas, recobro mejorado (EOR), comportamiento de fases, adsorción.

Descripción:
Con el crecimiento de la demanda energética, el declive en la producción que ha vivido la industria petrolera y los pocos hallazgos de nuevos yacimientos con alto potencial se ha dado lugar a la implementación de diferentes mecanismos dirigidos hacia el recobro mejorado de petróleo (EOR). Entre estos mecanismos se encuentra la inyección de surfactantes, que recientemente se ha vuelto más atractiva debido a que ha demostrado ser eficiente para extraer el crudo atrapado en el medio poroso; sin embargo, existen diferentes problemáticas al momento de su aplicación, lo que ocasiona que su rendimiento disminuya. Por ejemplo, se ha encontrado que los surfactantes se adsorben con facilidad a la superficie de la roca lo que genera pérdidas del químico. Considerando lo anterior, diferentes autores han descubierto que incluir nanopartículas (NPs) es una técnica que puede ser implementada para mejorar la eficiencia de los fluidos de inyección y sus aditivos. Considerando lo anterior, en este trabajo se estudia el efecto de incluir nanopartículas hidrofílicas de sílice (Aerosil 380) a una mezcla binaria de surfactantes SDBS (50%) + Petrostep S13D (50%). Se evalúa la influencia de las NPs sobre el comportamiento de fases del sistema agua/surfactante/crudo, la adsorción estática del surfactante y, finalmente, se evalúa el efecto de las NPs sobre el desplazamiento del petróleo residual. Con esto, se verifica su efecto sobre la formulación y se comprueba su efectividad en la disminución de la adsorción de surfactante y durante su potencial aplicación.

[*] Trabajo de Grado

[**] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. En Procesos y Productos. Codirectores: Christian Alberto Paternina Ortiz. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos, Samuel Fernando Muñoz Navarro, M.SC. en Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Evaluation of the effect of the inclusion of a hydrophilic silica nanoparticle in the formulation of a binary mixture of surfactants in oil recovery[*]

Autor: Angie Fernanda Corzo Hernández, David Mauricio López Riaño[**]

Palabras Clave: Surfactants, nanoparticles, enhanced oil recovery (EOR), phase behavior, adsorption.

Description:
The growth of world energy demand, the decline in production and the few discoveries of new fields with high potential, has led to the implementation of different mechanisms aimed at enhanced oil recovery (EOR). Among these mechanisms is the injection of surfactants, which has recently become more attractive because it has been shown to be efficient in extracting the oil trapped in the porous medium. However, there are different problems at the time of its application, which causes it performance to decrease. For example, surfactants have been found to adhere easily to the rock surface resulting in chemical losses. Considering the above, different authors have discovered that including nanoparticles (NPs) is a technique that can be implemented to improve the efficiency of injection fluids and their additives. In accordance with this fact, in this work the effect of including hydrophilic silica nanoparticles (Aerosil 380) in a binary mixture of surfactants SDBS (50%) + Petrostep S13D (50%) is studied in order to evaluate the influence of NPs on the phase behavior between the fluid containing surfactants and the crude oil trapped in the porous media, the efficiency in the static adsorption of the surfactant, which allows showing that there is less chemical loss and, finally, evaluating the performance of the nanoparticles at the time of displacing the residual oil that is retained in the rock.

[*] Degree Work

[**] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. En Procesos y Productos. Codirectores: Christian Alberto Paternina Ortiz. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos, Samuel Fernando Muñoz Navarro, M.SC. en Ingeniería de Hidrocarburos.

Introducción

Con el paso del tiempo, la demanda de petróleo se ha mantenido en constante crecimiento mientras que los descubrimientos de nuevos yacimientos con alto potencial han ido disminuyendo (Jiang, Li, & Horne, 2017). Por este motivo, ha sido necesario aumentar la capacidad de producción existente en los campos petroleros en lugar de desarrollar nuevos yacimientos con bajo rendimiento (Cheraghian, Kiani, Nassar, Alexander, & Barron, 2017).

Considerando que, los mecanismos de recobro primario y secundario pueden producir, de manera económicamente favorable, alrededor de un tercio del crudo inicial in situ de los yacimientos conocidos, el petróleo remanente requiere de tecnologías diferentes que permitan reducir las fuerzas capilares que previenen el movimiento del aceite atrapado en los poros de la roca (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2011), (Kazemzadeh, Shojaei, Riazi, & Sharifi, 2019). Estas tecnologías aplican diferentes métodos físicos y químicos para mejorar la extracción del crudo. Estas técnicas también son conocidas como recobro terciario o recobro mejorado de crudo (EOR) (Cheraghian, Kiani, Nassar, Alexander, & Barron, 2017).

La inyección de surfactantes es considerada un subconjunto del recobro mejorado. También, ha sido una forma de solución para mejorar el desplazamiento de petróleo debido a su capacidad de reducir la tensión interfacial (IFT) entre el crudo y el agua, emulsificar el aceite y por alterar la mojabilidad de la roca a mojada por agua (Ahmadi, Ahmad, Phung, Kashiwao, & Bahadori, 2016), (Wu, y otros, 2017)

La aplicación de surfactantes en el área de recobro se ha enfocado en el incremento del número capilar entre el fluido inyectado y el que se desplazará por medio del mecanismo de

reducción de tensión interfacial (Mohajeri, Reza Rasaei, & Hekmatzadeh, 2019). Sin embargo, el desempeño de los tensioactivos se ve afectado por diferentes factores, por ejemplo, para una inyección exitosa de surfactantes es necesario que este reduzca la tensión interfacial hasta valores ultrabajos. También, el efecto de la pérdida del químico debido a la adsorción del surfactante en la superficie de la roca. Además , alterar la mojabilidad del medio poroso es un elemento importante a considerar para conseguir un recobro eficiente (Betancur, y otros, 2019) (Mohajeri, Reza Rasaei, & Hekmatzadeh, 2019).

Considerando lo anterior, el uso de nanotecnología en combinación con diferentes mecanismos convencionales de EOR, como la inyección de polímeros, surfactantes, álcali/surfactante/polímero, incrementa su desempeño con respecto a la eficiencia de barrido, alteración de la mojabilidad y reducción de la IFT con el objetivo de mejorar el desplazamiento de crudo (Stefania Betancur et al., 2019). La nanotecnología se ha aplicado en la industria del petróleo por medio de nanofluidos que son creados agregando nanopartículas a los fluidos de inyección con el fin de intensificar sus propiedades (Cheraghian, 2016) (Cheraghian & Hendraningrat, 2016).

En este punto, cabe agregar que las nanopartículas (NPs) son partículas con un rango de tamaño que va desde 1 a 100 nanómetros. Además, debido a sus pequeñas dimensiones y mayor superficie por unidad de volumen poseen características únicas (Cheraghian & Hendraningrat, 2016). Entre estas características se ha encontrado que pueden plantear una nueva manera de controlar el proceso de recobro de crudo. Asimismo, pueden explotar sus cualidades para alcanzar resultados deseables (Kazemzadeh, Shojaei, Riazi, & Sharifi, 2019).

En resumen, las nanopartículas han mostrado ser capaces de incrementar significativamente la producción de crudo a través de una variedad de métodos, entre estos se encuentran:

- Mejorar la calidad del fluido de inyección.
- Cambiando la viscosidad del fluido de inyección.
- Cambian la densidad del fluido que se inyectará.
- Reducen la tensión interfacial.
- Mejorando la formación de emulsiones.
- Mejoran la conductividad y calor específico.
- Mejoran las interacciones entre la roca y el aceite.
- Cambian la mojabilidad.
- Alteran el coeficiente de transferencia de calor.
- Minimizan el daño a la formación reduciendo la cantidad de partículas descargadas en la superficie del poro (Kazemzadeh, Shojaei, Riazi, & Sharifi, 2019).

Considerando lo anterior, en este trabajo se estudiará el efecto de incluir una concentración constante de nanopartículas de sílice a mezclas binarias de surfactante con el fin de evaluar su efecto sobre el comportamiento de fases debido a que este tiene una relación con la IFT entre el agua de inyección y el crudo atrapado en el medio poroso. Asimismo, se analizará el impacto que tienen las NPs sobre la adsorción del tensioactivo en la roca. Finalmente, se harán pruebas que simulen el proceso de recobro inyectando nanofluidos y las formulaciones de surfactantes, esto con el objetivo de conocer la influencia de las nanopartículas como mecanismo de recobro mejorado.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la inclusión de una nanopartícula hidrofílica en la formulación de una mezcla binaria de surfactantes en el recobro de petróleo.

1.2 Objetivos Específicos

Elaborar un estado del arte del uso de nanopartículas en procesos de recobro mejorado de inyección de surfactantes

Analizar la influencia de nanopartículas de sílice en las propiedades interfaciales de un sistema surfactantes/crudo

Determinar el efecto de la inclusión de una nanopartícula hidrofílica a una formulación de surfactantes sobre la adsorción estática

Determinar el impacto en el recobro de petróleo al adicionar nanopartículas de sílice en un proceso de inyección de surfactantes

2. Marco Referencial

El declive actual en las reservas de petróleo y la alta demanda energética mundial ha llevado al continuo mejoramiento de los mecanismos convencionales de producción, en consecuencia, los métodos de recobro mejorado, como la inyección de químicos, han ganado gran importancia ya que su aplicación ha aumentado debido al alto impacto en el factor de recobro (Betancur, y otros, 2019). La inyección de químicos, más específicamente de surfactantes, consiste en inyectar tensioactivos con el objetivo de reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua. Cabe agregar que esta reducción de IFT favorece a la emulsificación o micro – emulsificación del crudo, lo cual facilita el desplazamiento microscópico y macroscópico del petróleo (Tichelkamp, y otros, 2016). Sin embargo, la aplicación de este método se encuentra muy limitada debido a que presenta varias desventajas, como lo son la falta de surfactantes de alta eficiencia, y de bajo costo, baja pérdida de viscoelasticidad o la adsorción del tensioactivo en la superficie de la roca puesto que reduce la eficiencia del surfactante e incrementa el costo del proceso (Betancur, y otros, 2019).

Debido a estas problemáticas los investigadores han encontrado que asistir la inyección de surfactantes con otros agentes químicos, como polímeros, puede aumentar la eficiencia del fluido inyectado, sin embargo, principalmente han recomendado la aplicación de materiales de tamaño nano para aumentar el desempeño de la inyección (Mobaraki, Khalilinezhad, & Sorkhabadi, 2018). Es así que la aplicación de nanopartículas ha mejorado las propiedades reológicas de la solución (Khalilinezhad, Cheraghian, Karambeigi, Tabatabaee, & Roayaei, 2016), puede reducir la adsorción del surfactante, favorece al cambio de mojabilidad y a la reducción de la tensión interfacial (Betancur, y otros, 2019).

Acorde con lo anterior, se puede evidenciar que se requiere conocer la definición de algunos términos antes de hablar de la inyección de surfactantes y nanopartículas simultáneamente y sus efectos sobre el factor de recobro.

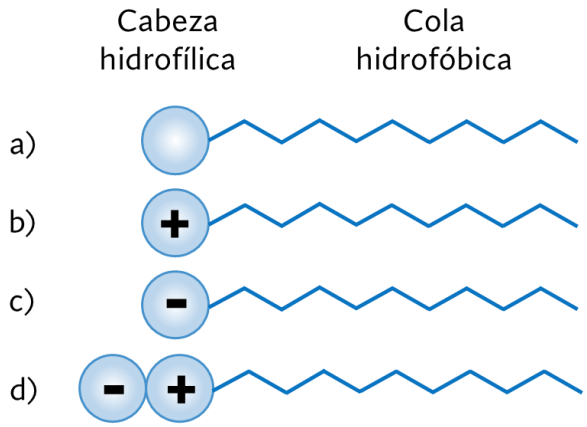
2.1 Surfactantes

Un surfactante es un químico cuya molécula posee un parte polar y una parte apolar que posee una actividad superficial o interfacial para un descenso de la tensión (Salager, 2002). Por esta razón se encuentra en general ubicado en una interfase aceite-agua, y son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera. (Salager, 1991)

2.1.1 Clasificación de Surfactantes

Desde este punto de vista comercial los surfactantes se clasifican según su aplicación. sin embargo, se prefiere clasificarlos de acuerdo con la estructura de su molécula (véase Figura 1), o más exactamente según la forma de disociación en el agua (Salager, 2002).

Figura 1. *Tipos de tensioactivos según la carga del grupo de cabeza: (a) tensioactivos no iónicos, (b) catiónicos, (c) aniónicos y (d) zwiteriónicos (anfóteros).*



Nota: Tomada Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, *6*, 3150–3178. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009

2.1.1.1 Surfactantes aniónicos. Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatados, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfanatos, etc. La producción de surfactantes aniónicos presenta alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo (Salager, 2002). Este tipo de surfactante viene combinado con una cadena hidrocarbonatada hidrófoba la cual si es corta indica que son solubles en agua, de lo contrario tendrá baja solubilidad y solo actuará en sistemas no acuosos como aceites lubricantes.

2.1.1.2 Surfactantes no iónicos. Los surfactantes no iónicos están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tomarse relativamente hidrófilos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo poli óxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquil o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad (Salager, 2002). Son compatibles con otros surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas, así mismo, son menos sensibles a los electrolitos en comparación con los surfactantes iónicos.

2.1.1.3 Surfactantes Catiónicos. Los surfactantes catiónicos se disocian en soluciones acuosas de un catión orgánico y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es mucho más costosa y por esta razón no se les utiliza a menos que sean casos especiales como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos e inhibidores de corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como uso doméstico (Salager, 2002).

2.1.1.4 Surfactantes anfóteros (zwiteriónicos). Son compuestos que contienen centros de carga positiva y negativa ubicados en el grupo de cabeza y separados por un segmento de metileno corto.

Este tipo de tensioactivos poseen largas cadenas hidrófobas que están conectadas al centro de carga positiva. Por otro lado, la micelizacion y adsorción de este tipo de tensioactivos se basan en aspectos específicos de su estructura las cuales incluyen naturaleza del grupo de cabeza, longitud entre las cargas y longitud de la cola de alquilo hidrófoba (Massarweh & Abushaikha, 2020).

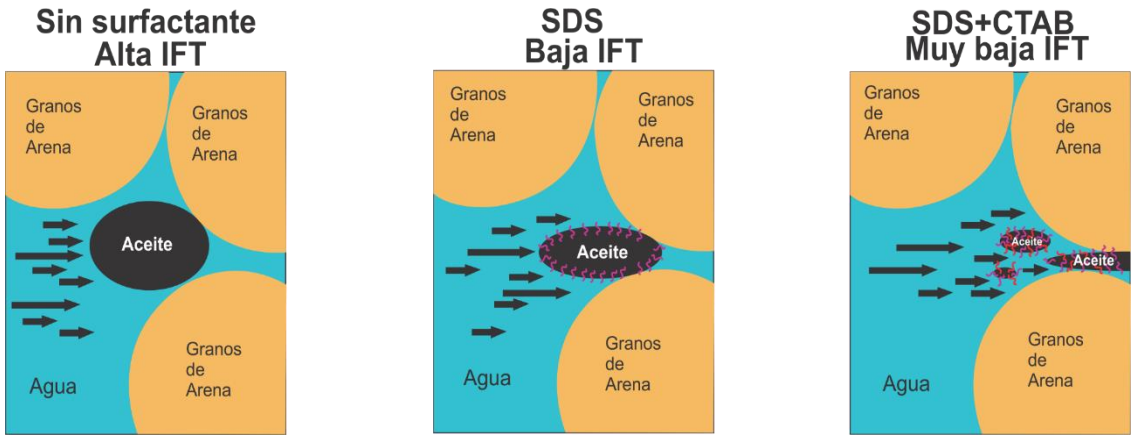
2.1.2 Proceso de Inyección de Surfactante

Este es un proceso que consiste en agregar concentraciones pequeñas del surfactante al agua de inyección, esto con el fin de movilizar el crudo que se encuentra atrapado en el medio poroso.

Este proceso se realiza de esta manera para que pueda ocurrir un desplazamiento miscible sin que haya una movilidad desfavorable o una segregación gravitacional, con el objetivo de que la extracción sea mucho más eficiente y así mejorar la producción.

Este proceso de recuperación mejorada para el crudo se hace con el objetivo de recuperar entre un 20 a un 40% del petróleo residual que se queda atrapado en el yacimiento. Sin embargo, existen diversos obstáculos para las aplicaciones en campo de este método siendo la pérdida de productos químicos el principal. Por otro lado, se ha tenido éxito en varios estudios de laboratorio para la inyección de químicos (álcalis, tensioactivo o AS) en sistemas de petróleo (véase la Figura 2) (Bryan, Mai, & Kantzas, 2008).

Figura 2. *Reducción de la Tensión Interfacial como Mecanismo de Recobro Mejorado por Inyección de Surfactantes.*



Nota: Tomado de: Kumari, R., Kakati, A., Nagarajan, R., & Sangwai, J. S. (2019). Synergistic effect of mixed anionic and cationic surfactant systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *40*(7), 969–981. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1489280

2.2 Nanopartícula

Las nanopartículas (NPs) son materiales de un tamaño cercano a la dimensión molecular, es decir, entre 1 – 100 nm, las cuales han dado solución a varios problemas. Es importante agregar que las NPs tienen la habilidad para cambiar algunas propiedades de la formación y en el aceite. Además, para su aplicación en procesos de EOR han sido diseñadas para promover el cambio de mojabilidad, reducir el radio de viscosidad, estabilización de emulsiones y reducir la tensión interfacial (Lee et al., 2019). Sin embargo, para inducir un cambio en la mojabilidad del medio, normalmente se necesita que ellas estén funcionalizadas químicamente, lo cual está fuera del alcance de este proyecto, de manera que se usan sólo nanopartículas hidrofílicas de sílice.

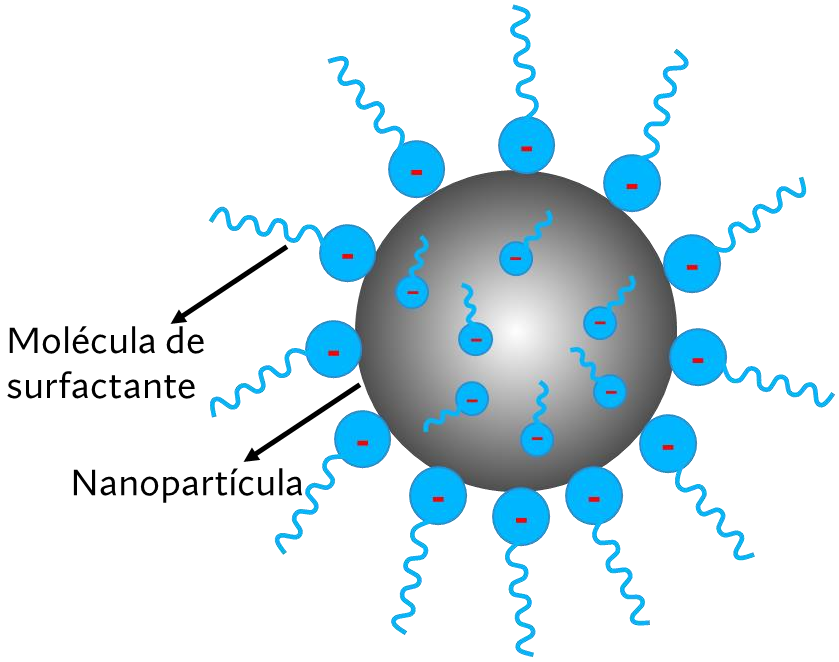
2.3 Surfactante con Nanopartícula

La recuperación mejorada de petróleo (EOR) está recibiendo una atención considerable en todo el mundo en todo el mundo debido a la importante disminución de los recursos de petróleo disponibles actualmente. Sin embargo, muchos de desafíos y limitaciones, como los altos costos, la baja eficiencia de desplazamiento y el posible daño de formación, dificultan la mejor de estas técnicas de EOR (Almahfood & Bai, 2018).

Además, las nanopartículas han demostrado contribuir en la búsqueda posibles soluciones o mejoras a los desafíos asociados con las técnicas tradicionales de EOR. Por otro lado, se añaden tensioactivos a las soluciones de nanopartículas para mejorar su estabilidad. En general, las nanopartículas recubiertas de surfactante son nanopartículas funcionalizadas físicamente que consisten en una parte a nano escala con sus grupos tensioactivos para realizar tareas específicas como adsorber en la interfaz aceite- agua para modificar algunas propiedades, incluida la mojabilidad de la roca y la tensión interfacial (IFT) (Almahfood & Bai, 2018).

La relación de concentración relativa entre los tensioactivos y las nanopartículas definen las propiedades de las nanopartículas modificadas revestidas con el tensioactivo. Si la relación de concentración entre estos dos es baja, solo una pequeña parte de la nanopartícula se recubrirá de tensioactivo (ver Figura 3). Por el contrario, las relaciones de concentraciones grandes significan que los tensioactivos pueden formar una capa de doble superficie de la partícula (Almahfood & Bai, 2018).

Figura 3. *Ilustración Esquemática de la "Micela Análoga" Formada por Tensioactivos Iónicos Absorbidos en la Superficie de la Nanopartícula*



Nota: Tomado de: Zhou, J., Hu, M., & Jing, D. (2019). The synergistic effect between surfactant and nanoparticle on the viscosity of water-based fluids. *Chemical Physics Letters*, *727*(February), 1–5. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.052

2.3.1 Factores que afectan al Nanofluido

Revisando los factores que afectan el proceso de inyección de nano fluidos se concluyó que el yacimiento se le debe realizar una prueba de análisis de sensibilidad específica, esto dependiendo de sus características para la optimización de la composición del nano fluido a inyectar (El-Diasty & Aly, 2015).

2.3.1.1 Concentración de la Nanopartícula. Uno de los mayores factores que afectan el nano fluido de inyección en el medio poroso para el desplazamiento del crudo atrapado es la concentración de nanopartícula. Este factor afecta el cambio de mojabilidad cuando la nanopartícula se encuentra en una mayor concentración, también, la retención de la nanopartícula en el medio poroso hace que la porosidad y la permeabilidad del yacimiento se reduzca, lo cual no es favorable para el desplazamiento (El-Diasty & Aly, 2015). Sin embargo, se ve una notable mejora en la eficiencia del crudo desplazado al aumentar la concentración debido al aumento de la viscosidad y dispersión del nano fluido en la superficie de la roca, pero la recuperación final de crudo disminuye a causa del bloqueo del medio poroso por las nanopartículas allí atrapadas (El-Diasty & Aly, 2015).

2.3.1.2 Tamaño de la Nanopartícula. El tamaño de la partícula que es asociado a la densidad de carga, afecta la presión de separación, cuanto menor sea el tamaño de la partícula, mayor será la densidad de carga y mayor su repulsión electrostática entre las partículas. El tamaño de las partículas debe estar en un rango no muy grande para ser atrapada mecánicamente por exclusión de tamaño y ni muy pequeña para causar un atasco adicional de troncos (El-Diasty & Aly, 2015)

2.3.1.3 Salinidad. Normalmente las nanopartículas se vuelven menos estables con el aumento de la salinidad, haciendo que la potencial zeta disminuya a medida que aumenta la salinidad y formando aglomeramiento de nanopartículas.

Debido a la falta de estabilidad de los entornos la modificación de las nanopartículas fue necesaria para mantener su funcionalidad, de esta manera, se logró una estabilidad mediante la

manipulación de la densidad, realizándose al modificar la superficie de la partícula con la combinación de tensioactivos. El aumento de la salinidad no impide el transporte de la nanopartícula, sin embargo, aumenta la retención de ésta en la roca (El-Diasty & Aly, 2015).

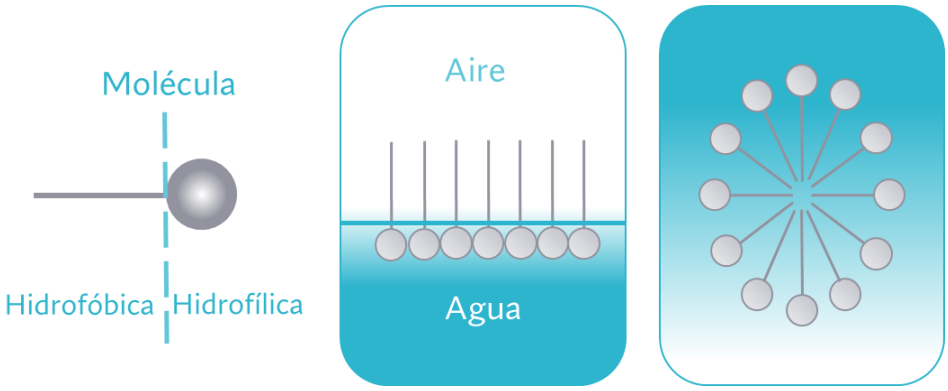
2.3.1.4 Temperatura. La temperatura del yacimiento es normalmente mayor que la de superficie, por ende, la solución de nano fluidos a inyectar debe ser evaluada a una temperatura más alta antes de probarla a condiciones de yacimiento. A medida que se va elevando la temperatura se observa que el potencial zeta desaparece y los coloides se van aglomerando. Los coloides de nanopartícula se vuelven más inestables a media que la temperatura aumenta. Sin embargo, la literatura muestra que el aumento de la temperatura es beneficiario en el momento del desplazamiento y recuperación de crudo al inyectar nano fluidos (El-Diasty & Aly, 2015).

2.3.1.5 Tasa de inyección. Se sabe que para la deposición de partículas en la superficie existe una velocidad critica, por debajo de la cual la retención y arrastre de la partícula ocurre simultáneamente. La retención de las nanopartículas en el medio poroso se puede representar en una función lineal de la velocidad de flujo, de modo que al aumentar la velocidad aumentan tanto como la deposición como el bloqueo de la garganta de los poros con la nanopartícula. Al aumentar la tasa de inyección, las moléculas de agua se aceleran más rápido que la de nanopartículas por lo que éstas se aglomeran y causan los bloqueos. Por lo tanto, se espera que al aumentar la tasa de inyección del nano fluido, se reduzca la recuperación, causando reducción de la permeabilidad absoluta llevando a que el factor de recuperación disminuya (El-Diasty & Aly, 2015).

2.4 Concentración Micelar Critica

Los medios micelares se han utilizado ampliamente en la ciencia a la hora de la separación debido a las propiedades de las micelas para disociar analitos altamente hidrófobos o alterar la selectividad de los sistemas cromatográficos (Fuguet, Ràfols, Rosés, & Bosch, 2005). En soluciones diluidas, los surfactantes actúan como electrolitos en forma de monómeros, guiados por la interfaz y de esta manera lograr reducir la tensión interfacial. La cantidad de surfactante disuelto en un solvente, tiene un valor limite que determina la concentración de saturación en la interfase y a partir de este punto se encuentra la concentración micelar critica (CMC), donde comienza el proceso de formación de agregados llamados micelas (véase Figura 4) (Pena, 2015).

Figura 4. ***Micelizacion***



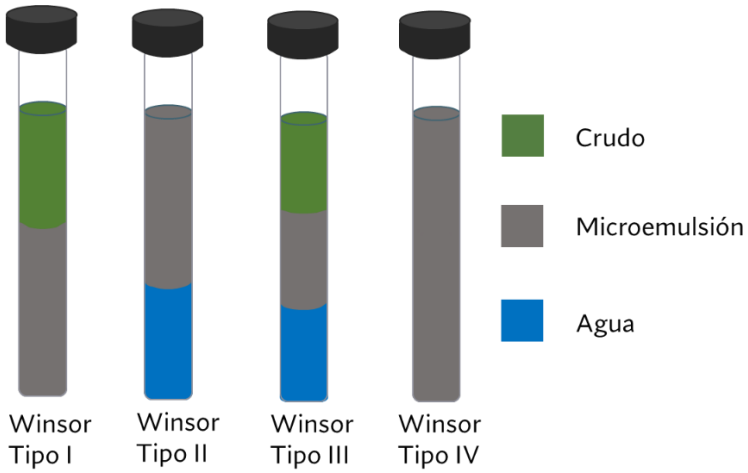
Nota: Tomado de: Pena, A. L. M. L. (2015). Experimental evaluation of linear alkylbenzene sulphonates for Enhanced Oil Recovery. *Instituto Superior Técnico*, 1–9.

Por otro lado, se sabe que los valores de CMC de los tensioactivos varía cuando se utilizan diferentes métodos de determinación. Esto se debe a la interacción entre los monómeros y los diversos procesos lo que altera el proceso de micelización (Fuguet, Ràfols, Rosés, & Bosch, 2005).

2.5 Comportamiento de Fases

En sistemas heterogéneos, en especial donde hay presencia de grupos alquilo, es muy común encontrar emulsiones. Estas emulsiones pueden mostrar cuatro tipos diferentes de equilibrio de fases (véase Figura 5) (Winsor, 1948):

Figura 5. *Clasificación de Microemulsiones de Winsor*



Nota: Tomado de: Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, *6*, 3150–3178. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009

Tipo I (Winsor I): el surfactante tiene preferencia al agua, por lo tanto, se forman microemulsiones de aceite en el agua (o/w) en la fase acuosa. Este comportamiento no es favorable para alcanzar valores bajos de tensión interfacial (Winsor, 1948), (Winsor Phase Behavior, 2020)

Tipo II (Winsor II): el surfactante tiene preferencia al aceite, este comportamiento forma microemulsiones de agua en petróleo en la fase de crudo, por lo tanto, el surfactante es retenido en la fase de petróleo, lo cual es desfavorable para procesos de recobro mejorado (Winsor, 1948), (Winsor Phase Behavior, 2020)

Tipo III (Winsor III): este comportamiento se caracteriza por que se evidencia una tercera fase entre la fase acuosa y la del crudo. Esta tercera fase es una capa continua que contiene agua, surfactante e hidrocarburos. Este comportamiento permite alcanzar valores ultra-bajos de tensión interfacial (Winsor, 1948), (Winsor Phase Behavior, 2020)

Tipo IV: se caracteriza por ser una solución de una sola fase (Winsor, 1948).

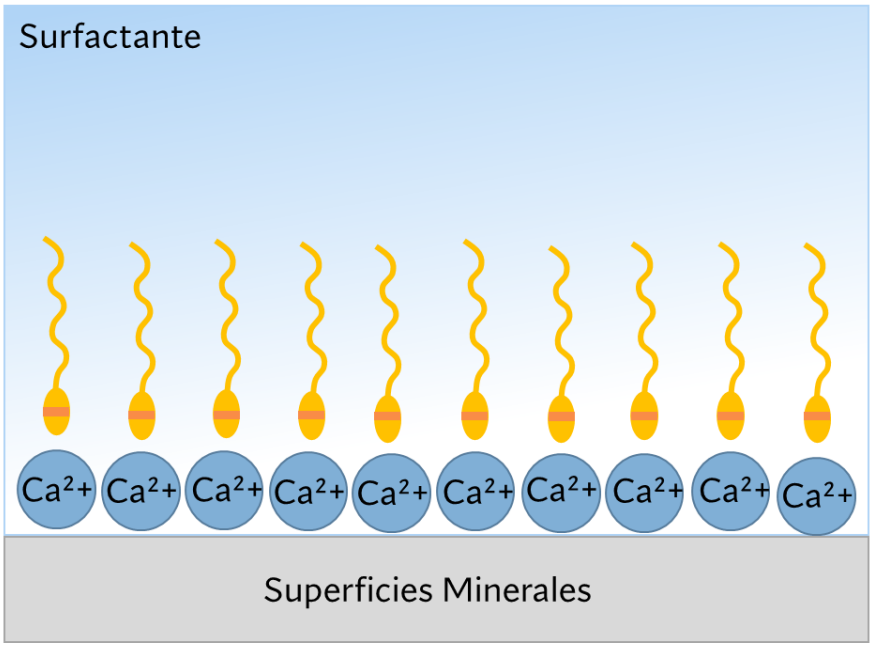
Los factores más comunes que afectan él comporta-miento de fases en un sistema aceite-agua-surfactante pueden ser la estructura molecular del tensioactivo, los grupos propoxi (PO)/ etoxi (EO), la naturaleza iónica del surfactante, el (los) cosolvente (s), co-surfactante, salinidad, temperatura, la natura-leza del aceite, radio agua-aceite (Kamal, Hussein, & Sultan, 2017).

2.6 Adsorción de Surfactante

La adsorción de surfactante en la roca del yacimiento es uno de los parámetros más importantes para la inyección química. La adsorción implica la pérdida de un componente químico valioso de la solución y, como consecuencia, una reducción significativa de la concentración de este mismo en la formulación química a inyectar.

Por lo tanto, la eficiencia de inundación de surfactante se reducirá sustancialmente no solo en los puntos de vista técnicos, sino también en términos de viabilidad económica. Para obtener buenos resultados, se debe cumplir con los requisitos de baja adsorción sobre la roca de formación (<0.2 mg/g de roca) e IFT ultra bajo (10^{-3}-10^{-2} mN/m). En el sistema surfactante- agua- mineral, se han discutido números aspectos del proceso de adsorción de surfactante con especial énfasis en los mecanismos de adsorción, isotermas, cinética, termodinámica y estructuras de adsorción. (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021) (véase la Figura 6)

Figura 6. *Ilustración Esquemática de la Adsorción de Tensioactivo Aniónico en Superficies Minerales a través de Puentes de Cationes.*



Nota: Tomado de: Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E. J. R. (2021). Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, *294*(May). https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467

2.6.1 Mecanismos de Adsorción

La adsorción de tensioactivo es un proceso en el cual las moléculas de tensioactivo se transfieren del seno de la solución a la interfase solido- líquido a través de interacciones complejas entre el tensioactivo y la superficie de la roca. En general los tensioactivos se adsorben en la superficie de la roca como monómeros en un lugar de micelas. La adsorción se rige por una serie de mecanismos, es decir, interacciones electroestáticas (intercambio / puente iónico), interacciones de van der Waals (fuerzas de dispersión de London), interacciones ácido-base (puentes de hidrógeno, reacciones ácido- base Lewis), interacciones hidrofóbicas, polarizaciones de electrones π, enlaces covalentes y solvatación de especies adsorbidas. De lo anterior, se deduce que, dependiendo del tipo de mecanismo de adsorción, la composición de la roca, concentración del tensioactivo, fuerzas iónicas y la temperatura, contribuyen al proceso de adsorción (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021).

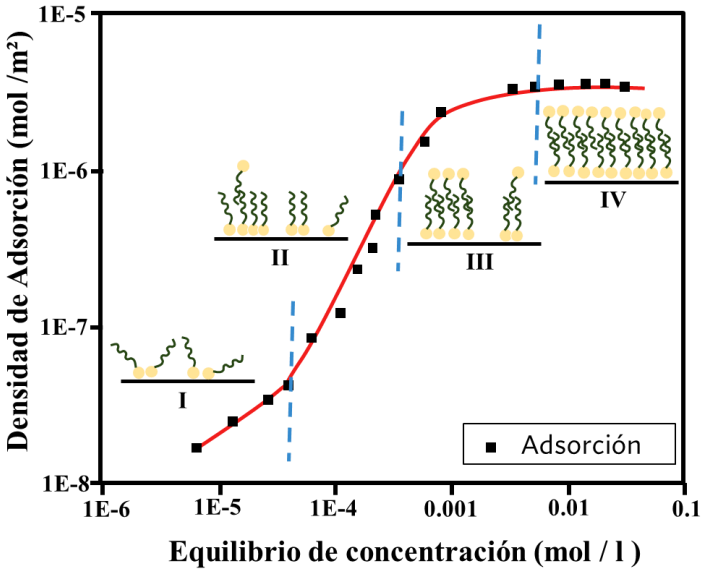
2.6.2 Isotermas de Adsorción

En la mayoría de los estudios de adsorción estática se ha empleado el método de agotamiento de tensioactivo y los resultados se presentan como isotermas que son simplemente gráficos de la cantidad de tensioactivo adsorbido por gramo de sólido o por área superficial de sólido frente a la concentración de equilibrio de tensioactivo a temperatura constante (Lv et al., 2011) Así mismo, la isoterma de adsorción se aplica para evaluar la relación entre la cantidad de tensioactivo adsorbido en una interfaz solido- líquido y la concentración inicial de tensioactivo en la solución después de que se alcanza el equilibrio. Esto es importante para evaluar la cantidad de surfactante que se pierde por adsorción a la superficie de la roca. Se han utilizado comúnmente cuatro isotermas de adsorción bien conocidas para caracterizar el comportamiento de equilibrio de

adsorción de los tensioactivos. (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021). Por otro lado, el objetivo de construir isotermas de adsorción es evaluar la interacción entre las nanopartículas utilizadas, el sustrato sólido y el surfactante (Taborda, y otros, 2021).

Para la adsorción de tensioactivos iónicos en superficie con carga opuesta, la isoterma de adsorción representada en una escala logarítmica, se caracteriza típicamente por cuatro regiones, un ejemplo se ilustra en la Figura 7. (Zhang & Somasundaran, 2006)

Figura 7. *Representación Esquemática de la Isoterma de Adsorción Típica de Cuatro Regiones (tipo S). Reproducido de Somasundaran y Zhang*



Nota: Tomado de: Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E. J. R. (2021). Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, *294*(May). https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467

Región I: La adsorción de tensioactivo es principalmente por interacciones electroestáticas por los grupos de cabeza de monómeros de tensioactivos en contacto con las superficies minerales y sus colas de alquilo apuntando hacia afuera (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021). A bajas concentraciones de surfactante, la cantidad adsorbida aumenta linealmente con la concentración de tensioactivo (Zhang & Somasundaran, 2006).

Región II: Al inicio de esta región, las especies de surfactantes comienzan a formar agregados superficiales solidos (coloides superficiales), incluyendo hemimicelas, admicelas, entre otras, debido a la interacción lateral entre las cadenas de los monómeros adsorbidos. (Zhang & Somasundaran, 2006)

Región III : La adsorción adicional se debe a la superficie sólida es neutralizada eléctricamente por los iones tensioactivos adsorbidos, (Zhang & Somasundaran, 2006), lo que muestra una tasa de adsorción más lenta que en la región II porque hay menos sitios de adsorción presentes (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021).

Región IV: Cuando la concentración de tensioactivo alcanza la concentración micelar crítica, la actividad del monómero tensioactivo se vuelve constante y cualquier aumento adicional de concentración contribuye solo a la micela en solución y no cambia la densidad de adsorción (Zhang & Somasundaran, 2006).

2.6.3 Factores que Afectan la Adsorción

La adsorción de tensioactivos es considerada un impacto negativo que no es eficiente para la inyección de químicos como mecanismo de recobro y puede reducir la competitividad técnica y económica del uso de los tensioactivos. Por lo tanto, un conocimiento completo de los factores que afectan la adsorción de surfactantes es muy significativo.

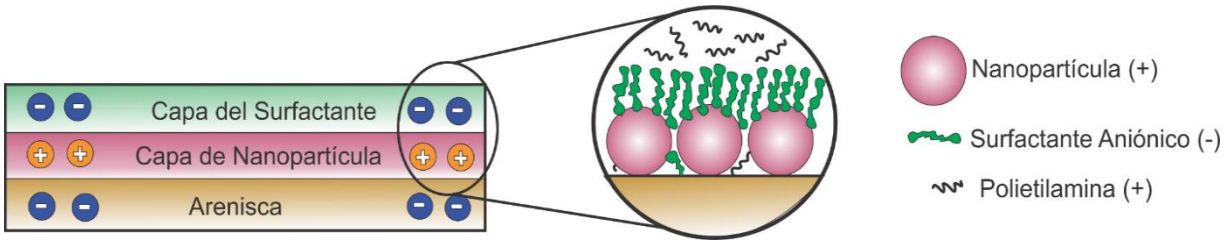
En los sistemas surfactantes- agua- roca, los factores principales incluyen las características del surfactante (es decir, estructura, concentración), química de la solución (salinidad, composición iónica y pH), química de la roca (tipo de roca, impurezas, rugosidad), y la temperatura de yacimientos (que va aumentando con la profundidad), todo esto lleva que a tener un impacto serio en la adsorción de surfactante (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021).

2.6.4 Reducción de Adsorción de Surfactante

Reducir la adsorción de surfactante es uno de los principales problemas para una inyección de surfactante rentable en procesos EOR. Se han discutido aplicaciones recientes de inhibidores de adsorción o agentes de sacrificio y formulaciones químicas para reducir la adsorción de tensioactivos.

La adición de NP a la solución de tensioactivo es beneficiosa para mantener las moléculas de surfactante en la solución química inyectada (véase Figura 8). Una forma para reducir la adsorción de surfactantes es disminuir el aérea de adsorción en las superficies rocosas usando NP. Como resultado, se puede obtener que la probabilidad de contacto entre los tensioactivos y la superficie de roca se reduce y habrá más tensioactivos en la solución inyectada (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021).

Figura 8. *Esquema de Adsorción de las Nanopartículas y Surfactantes*



Nota: Tomado de: Zhou, X., Liang, J. T., Andersen, C. D., Cai, J., & Lin, Y. Y. (2018). Enhanced adsorption of anionic surfactants on negatively charged quartz sand grains treated with cationic polyelectrolyte complex nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *553*(May), 397–405. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.079

2.6.5 Adsorción Estática

En la mayoría de los estudios de adsorción estática, se ha empleado el método de agotamiento de tensioactivo y los resultados se presentan como isotermas que son simplemente gráficos de la cantidad de tensioactivo adsorbido por gramo de sólido o por área superficial de solido frente a la concentración de equilibrio de tensioactivo a temperatura constante (Lv et al., 2011). Vale la pena mencionar que la adsorción dinámica de surfactante que ocurre durante los procesos de inundación es menor que la adsorción estática medida, todo esto debido a múltiples razones, como un periodo más corto de contacto del surfactante con la superficie disponible para las moléculas de surfactante y la presencia simultánea de dos fases en espacio poroso (Zargartalebi, Kharrat, & Barati, 2015).

2.7 Recobro Mejorado del Petróleo

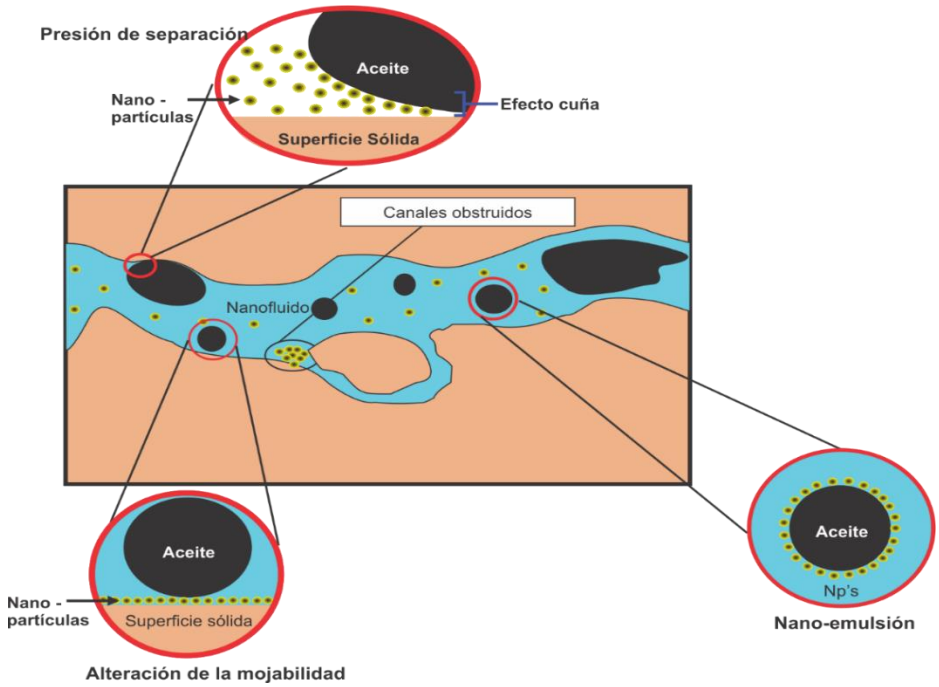
La nanotecnología se utiliza en una variedad de métodos en la industria del petróleo y gas, incluidas en las operaciones de perforación, seguramiento de flujo, cementación, fracturación

hidráulica y EOR. Las nanopartículas diseñadas se combinan con fluidos inyectados en el yacimiento para mejorar la producción de petróleo en el proceso EOR. Entonces, las aplicaciones de nanopartículas en diferentes métodos de EOR tiene muchos desafíos para diferentes mecanismos. Las nanopartículas son muy atractivas por sus características y comportamiento de transporte lo que muestra un gran interés en EOR.

La inundación química es una técnica de recuperación de petróleo que se realiza agregando varios productos químicos al agua inyectada. Los métodos químicos de EOR son polímeros, alcalino, surfactante, espuma y combinación de inundación (alcalina/ surfactante/ polímero). La EOR química es un método prometedor debido a su mayor eficiencia, tecnología, viabilidad económica y bajo costo de capital.

Por lo anterior mencionado la combinación de nanopartícula y tensioactivo, mejora la eficiencia del desplazamiento microscópico al reducir el IFT y alterar la mojabilidad (véase Figura 9). En el yacimiento, este nano fluido podría usarse para diversos propósitos como crear espumas y emulsiones más estables. Las emulsiones aseguran la eficiencia de la conformidad de los fluidos inyectados, mientras que las espumas estables permiten que el fluido se desvíe a través del yacimiento hasta las zonas de permeabilidad reducida. Después de la recuperación segundaria del petróleo parte de él queda atrapado debido a las fuerzas capilares en el yacimiento (Sircar, Rayavarapu, Bist, Yadav, & Singh, 2021).

Figura 9. *Mecanismos de Recobro Mejorado con Nanopartícula.*



Nota: Tomado de: Ali, J. A., Kolo, K., Manshad, A. K., & Mohammadi, A. H. (2018). Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. *Egyptian Journal of Petroleum*, *27*(4), 1371–1383. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.006

3. Sección Experimental

3.1 Materiales

Para esta el desarrollo de esta investigación, se hizo uso de diferentes reactivos, equipos e implementos de laboratorio. Asimismo, muestras de surfactante en solución binaria 50/50 a diferentes concentraciones y nanopartículas de sílice como se explicará a continuación.

3.1.1 Surfactante

Para el desarrollo de los experimentos se realizó una mezcla binaria con dos surfactantes aniónicos: el SDBS (*Sodium Dodecylbenzene Sulfonate*) y el Petrostep S13D en solución en una proporción 50/50 (wt%).

3.1.2 Nanopartícula

Las nanopartículas usadas para este estudio fueron de SiO_2 (óxido de silicio) hidrofílicas, de nombre comercial Aerosil 380 de la empresa Evonik. El tamaño promedio de las partículas es de aproximadamente 7 nm y área específica de 380 m^2/g (Khalilinezhad, Zakavi, Omidvar Sorkhabadi, Cheraghian, & Jarrahian, 2018).

3.1.3 Muestra de Crudo

El crudo implementado es de gravedad API de 21°, tomado del campo Casabe, ubicado en el municipio de Yondó, Antioquia, Colombia.

3.1.4 Salinidad

Se trabajó con salinidad del 6%wt de NaCl para todos los casos en estudio. Esta es la salinidad óptima para la concentración de 5000 ppm de surfactante implementado (Paternina Ortiz, 2021).

3.1.5 Reactivos Químicos

Para las pruebas de adsorción estática se requirieron reactivos químicos para la parte de la prueba de azul de metileno en la cual se hizo uso de cloroformo, azul de metileno y una solución de lavado de azul de metileno.

3.1.6 Equipos

Agitador shaker: Shaker thermo scientific de Equipos y Laboratorio de Colombia, Medellín – Colombia.

Espectrofotómetro: Espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10S, Thermo Scientific

Centrifuga: Maquina centrifuga 800-1, *Costway*, *Max Speed*: 4000 r/min, *Max* RCF: 1790 * g, capacidad 20 mL * 6.

Bomba de desplazamiento: Inovenso, referencia IPS-14-RS.

Empaque de arena: Dentro del tubo se introdujo arena Ottawa malla 80/100 en un 98% y caolín 2%. Las demás propiedades petrofísicas del empaque se encuentran en el anexo a.

3.2 Procedimiento Experimental

Para el desarrollo de este trabajo, se realizaron pruebas de comportamiento de fases, adsorción y desplazamiento de crudo con el objetivo de conocer que mezcla tiene mayor potencial para procesos de recobro mejorado. Considerando lo anterior, se planteó escoger las formulaciones que mostraran mayor eficiencia en cuanto a los estudios de comportamiento de fases y adsorción. Las selecciones tomadas serán llevadas a pruebas de desplazamiento de crudo.

3.2.1 Comportamiento de Fases

Las pruebas de comportamiento de fases fueron realizadas con un WOR (Water Oil Ratio) de 1, es decir, una relación aceite/solución 1:1. Dentro de pipetas de vidrio de 5 mL (± 0.03 mL) con el fondo sellado se introdujo el crudo y diferentes muestras de solución de surfactante a concentraciones (200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm y 5000 ppm) y salinidad constante al 6%wt de NaCl.

Posteriormente, se realizaron pruebas de los mismos sistemas incluyendo las nanopartículas. De manera tal que se identificara los efectos de incluir NPs hidrofílicas. Para esta segunda parte de la prueba se agregó crudo y solución de surfactante con nanopartículas a pipetas de 5 mL. Donde las concentraciones del tensioactivo variaron en las mismas proporciones

utilizadas en la primera parte de la prueba mientras que la concentración de NPs se mantuvo constante a 20 ppm. Después de incluir las respectivas soluciones dentro de las pipetas, se agitó manualmente durante 1 minuto para posteriormente dejar en reposo durante 1 semana para garantizar llegar al equilibrio entre las fases petróleo y agua.

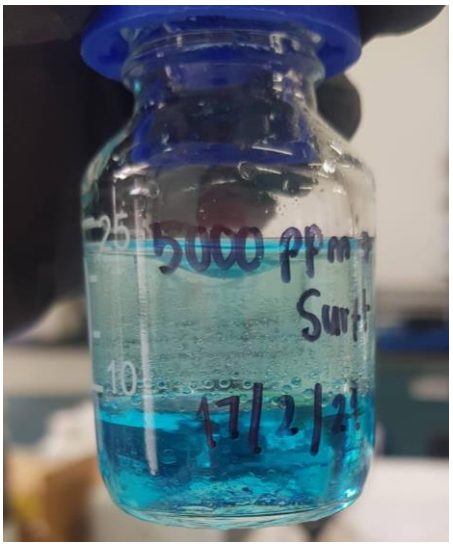
3.2.2 Adsorción Estática

Las pruebas experimentales se iniciaron haciendo una formulación binaria de surfactante en recipientes de vidrio donde la concentración variaba de 200 ppm, 500 ppm, 1000ppm, 2000 ppm y 5000 ppm. Cabe recalcar, que la formulación binaria está compuesta por 50% SDBS y 50% Petrostep S13D. Ahora bien, se hizo otra formulación igual a la anterior con diferencia en que a esta se le agregó nanopartícula de sílice a concentración constante de 20 ppm. De esta manera se trabajó con 10 muestras diferentes cada una de 10 mL. A continuación, se preparó 1 gramo de arena (98% arena Ottawa y 2% caolín) para cada recipiente, seguido se vertió las formulaciones anteriormente mencionadas. Después, se llevó al shaker para agitar a una velocidad de 50 rpm durante 12h aproximadamente. Esto con el fin de lograr que las mezclas interactúen con el sólido agregado y de esta manera el sistema llegue al equilibrio.

Pasado el tiempo de agitación, cada muestra es llevada a la centrifuga. Las soluciones en la centrifuga se colocan a 3000 rpm durante 30 minutos; ya finalizado este proceso se decantó el sobrenadante y separó del sustrato precipitado en el fondo del tubo por lo cual se procede a iniciar el siguiente paso.

Las pruebas de azul de metileno se iniciaron basándonos en las normas Standard Methods 5540 C/92, ASTM D2358-89 y D2380-88. Se inició construyendo una curva de calibración con las mezclas de surfactante Petrostep S13D dodecilbencen sulfonato de sodio preparando 25 mL de

solución acuosa conteniendo 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0 ppm de soluciones de surfactante a evaluar. Posteriormente se colocaron 12,5 mLde cada muestra en frascos de vidrio a los cuales se les adicionó 3,5 mL de azul de metileno y 7,5 mL de cloroformo. Seguidamente, se agitó vigorosamente durante ± 30 s. y luego se esperó alrededor de 2 min a que las fases se separaran.



Cuando se logró observar las dos fases separadas, se extrajo y descartó la fase acuosa (capa superior). Después se adicionó 12,5 mL de solución lavadora de azul de metileno a cada una de las muestras. tras agitar vigorosamente durante 30 s se esperó cerca de 2 min para permitir la separación de las dos fases. Dejando que se separen las capas nuevamente y a continuación, se extrajo el cloroformo (capa inferior) con ayuda una micropipeta evitando extraer gotas de la capa acuosa (capa superior) y descartamos.

Con ayuda del espectrofotómetro se determinó la absorbancia al cloroformo de los estándares a 652 nm, usando como blanco el cloroformo puro. Se elaboró una curva de calibración de absorbancia vs ppm de surfactante.

Asimismo, conociendo los pasos para el método de azul de metileno, se tomaron las muestras realizadas en un inicio las cuales se diluyeron tantas veces hasta llegar al rango de 0-2ppm. De esta manera, se obtuvo muestras de 12,5 mL de cada formulación. Con las muestras diluidas anteriormente se repitió el proceso realizado para la curva de calibración.

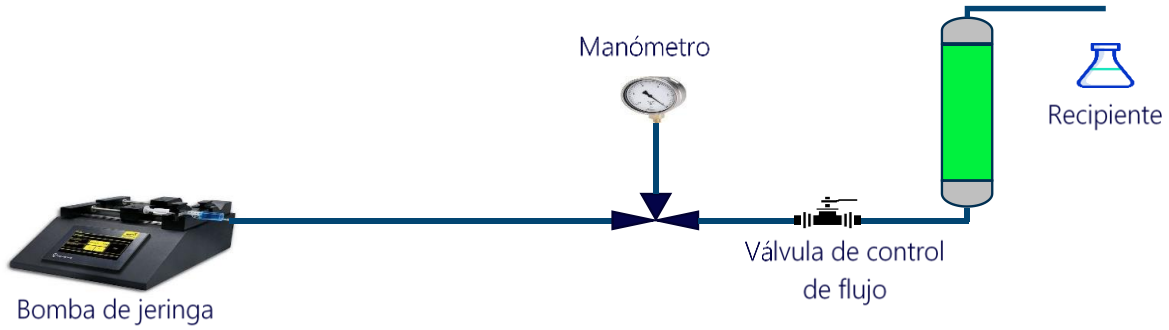
Terminado este proceso, las muestras fueron llevadas al espectrofotómetro para medir su absorbancia a la misma longitud de onda de 652 nm y determinar su concentración a partir de la curva de calibración.

3.2.3 Pruebas de Desplazamiento de Crudo

Para estudiar el desplazamiento de crudo fueron llevadas a cabo pruebas que simulaban el proceso de recobro por medio de la inyección de químicos.

La representación esquemática del sistema se encuentra en la Figura 10. Este está conformado por una bomba de jeringa de la marca Inovenso, referencia IPS-14-RS, ligada a un manómetro y una válvula de regulación de flujo por medio de mangueras unidas a un conector en T. Al final del sistema se encuentra el empaque de arena y un recipiente recolector de los fluidos producidos.

Figura 10. *Representación Esquemática del Sistema de Desplazamiento Empleado para el Desarrollo de las Pruebas*



Para realizar esta prueba, se usaron 4 empaques diferentes, esto debido a que se compararon 4 formulaciones distintas donde se varió las concentraciones de surfactante y nanopartícula (véase Tabla 1).

Tabla 1. *Configuración de las formulaciones estudiadas durante las pruebas de desplazamiento*

Formulación	Concentración Surfactante	Concentración Nanopartícula
1	2000 ppm	0
2	5000 ppm	0
3	2000 ppm	20 ppm
4	5000 ppm	20 ppm

Los pasos que se explicarán a continuación fueron hechos para los 4 empaques.

Primero, fue saturado el medio poroso con agua destilada a una tasa de 1 mL/min. Luego, fueron pesados los empaque para conocer el volumen de agua dentro del empaque. Con el dato anterior, es calculado el volumen poroso (VP) de los empaques. Seguido, fue inyectada salmuera

al 6%wt NaCl. Se tomó la presión y se calculó el valor de permeabilidad del medio poroso (véase anexo a).

A continuación, se inyectó un promedio de 4 VP de petróleo a los empaque de arena a una tasa de 0,3 mL/min para saturar con crudo y conseguir presión constante.

Una vez finalizado el paso anterior, se procedió a desplazar el crudo usando como mecanismo la inyección de agua (waterflooding) empleando salmuera al 6%wt de NaCl a una tasa de 1 mL/min hasta alcanzar la saturación de aceite residual (SOR) que es cuando no se produce más petróleo (Izadi, Koochi, Amrollahi, & Pourkhalil, 2019). Este valor de Sor se calculó en promedio de 0,31 para cada empaque (véase anexo b).

Una vez superada la etapa anterior, se inició el proceso de recuperación terciario inyectando al medio poroso las respectivas formulaciones de surfactante y nanopartícula. Para esta parte del proceso, de las formulaciones 2 y 4 se suministró 0.5 VP mientras que de las formulaciones 1 y 3, 1,25 VP. Lo anterior, debido a que se buscó cargar el empaque con cantidades similares de tensioactivo.

La inyección de los nanofluidos y surfactantes fue hecha a un caudal 0,3 mL/min, la salinidad se mantuvo al 6%wt. Finalizada la etapa de inundación con las formulaciones, se siguió inyectando salmuera hasta que la producción de crudo fue cero.

4. Resultados y Discusiones

4.1 Comportamiento de Fases

4.1.1 Comportamiento de Fases para Soluciones de Surfactante sin Nanopartícula

Debido a que el propósito de la investigación es hallar una formulación que permita desplazar el mayor volumen de crudo atrapado en el medio poroso, se estudió el comportamiento de fases en un sistema surfactante-crudo-salmuera para determinar las concentraciones de surfactante en las cuales se alcanza un comportamiento Winsor Tipo III.

Figura 11. *Comportamiento de fases para soluciones de surfactante sin nanopartícula a diferentes concentraciones: A) 200 ppm de surfactante. B) 500 ppm. C) 1000 ppm. D) 2000 ppm. E) 5000 ppm*

Alcanzar tensiones interfaciales bajas o ultra-bajas es esencial para movilizar el crudo residual en procesos de recobro mejorado usando surfactantes (Anderson, Bidner, Davis, Manning, & Scriven, 1976). Para lograr lo anterior, es necesario que el comportamiento de fases muestre una tercera capa ubicada en el medio de la fase acuosa y de crudo (Anderson, Bidner, Davis, Manning, & Scriven, 1976), (Bellocq, Bourbon, Lemanceau, & Fourche, 1982), (Wang, y otros, 2018). Esta tercer fase es una microemulsión que contiene crudo y salmuera (Bera, Ojha, Mandal, & Kumar, 2011).

De acuerdo con lo expuesto previamente, podemos notar que de la Figura 11 A, B, C Y D no muestran un comportamiento Winsor Tipo III. Esto se debe a que al tener muy baja concentración de surfactante la fase de crudo y salmuera pueden coexistir en equilibrio (Anderson, Bidner, Davis, Manning, & Scriven, 1976).

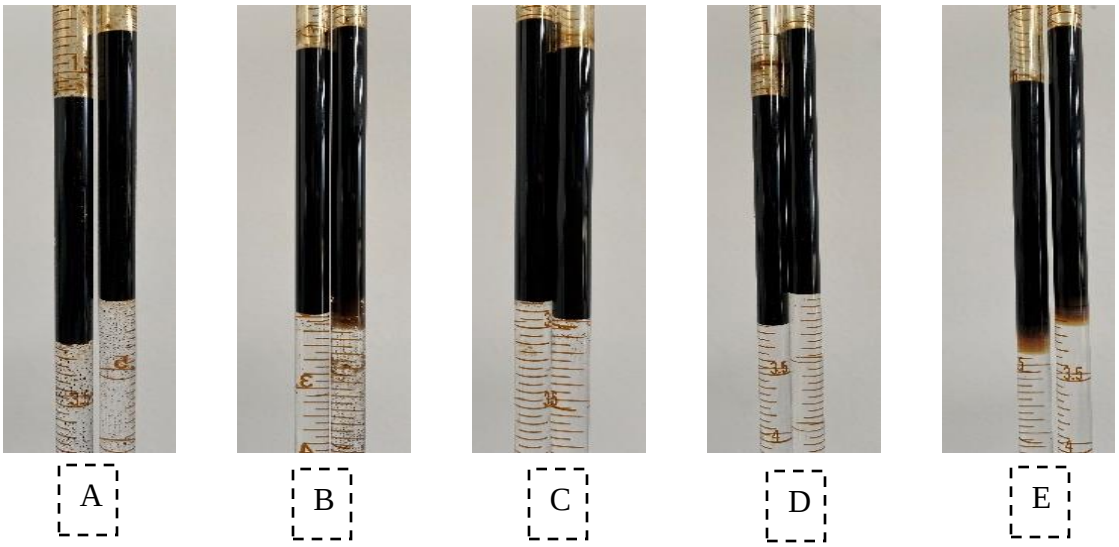
Por el contrario; al observar la Figura11 E que muestra una solución de surfactante a 5000 ppm se puede evidenciar tres fases: una acuosa, una de microemulsión y la de crudo. Esto indica que a partir de esta concentración se logra obtener un comportamiento de fases Winsor Tipo III. En la microemulsión se concentra el surfactante que permite obtener un sistema bicontinuo aceite/surfactante/agua. Aunque no se hicieron mediciones de tensión interfacial, se sabe que este punto de formulación corresponde los valores más bajos de tensión interfacial (Anderson, Bidner, Davis, Manning, & Scriven, 1976) (Bera, Ojha, Mandal, & Kumar, 2011).

4.1.2 Comportamiento de Fases en Soluciones con Surfactante y Nanopartícula Hidrofílica de Sílice.

Después de analizar el comportamiento de sistemas surfactante-salmuera-crudo, se examinó el efecto que tiene incluir nanopartículas de sílice hidrofílicas a las formulaciones. Para

ello, a las soluciones que antes sólo contenían surfactante y sal al 6%wt de NaCl se les agregó una concentración constante de NPs de 20 ppm.

Figura 12. *Comportamiento de Fases de Soluciones de Surfactante con Nanopartícula a Concentración Constante de 20 ppm Mientras que la del Tensioactivo Varía así: A) 200 ppm. B) 500 ppm. C) 1000 ppm. D) 2000 ppm. E) 5000 ppm*



De la Figura 12 se observa que, al igual que en las pruebas anteriores, el comportamiento de fases Winsor Tipo III sólo se alcanza cuando la concentración de surfactante es de 5000 ppm, incluso, tras incluir 20 ppm de nanopartícula de sílice hidrofílica.

No obstante, bajo estas condiciones de concentración de surfactante, nanopartícula y salinidad suceden diferentes fenómenos. Esto indica que cuando se alcanza el comportamiento de tres fases habrán valores bajos de IFT y una alta solubilización de crudo y salmuera en la fase de microemulsión (Bera, Ojha, Mandal, & Kumar, 2011).

Además, se puede evidenciar que la tercera fase, formada en el medio de las fases acuosa y de crudo, en esta prueba es mucho más clara y tiene mayor volumen en comparación con los resultados de la formulación que no contiene nanopartículas. Mientras que de la prueba anterior se obtuvo un aproximado de 1,5 mL, al agregar nanopartículas hidrofílicas este volumen fue de 2 mL para la muestra y su duplicado. Esto se debe a que adicionar NPs a soluciones de SDS puede impulsar la capacidad de emulsificación del tensioactivo y proporcionar un IFT deseado para movilizar el crudo atrapado (Mobaraki, Khalilinezhad, & Sorkhabadi, 2018).

4.2 Adsorción Estática

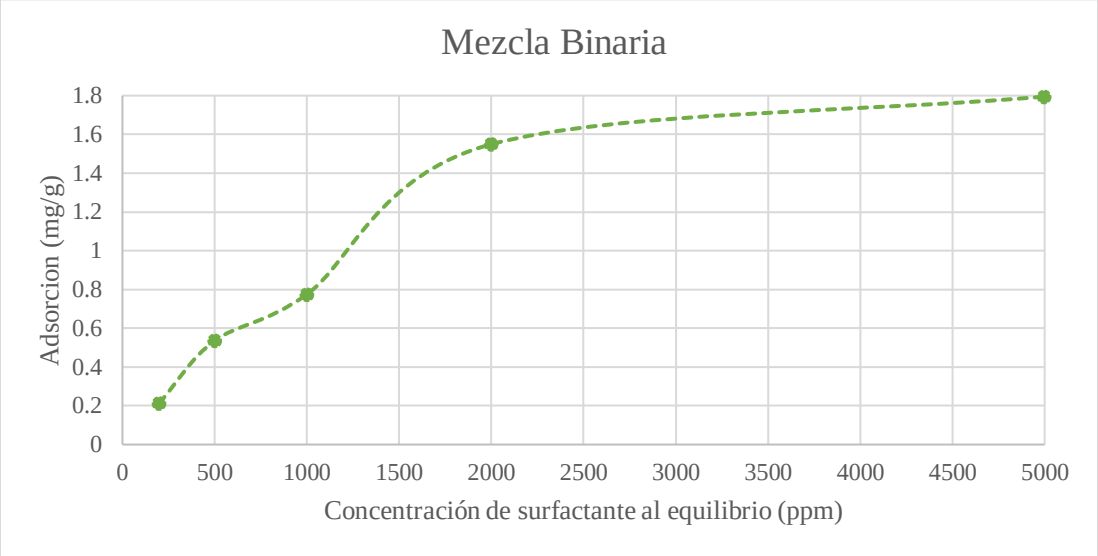
4.2.1 Pruebas de Adsorción en Formulaciones de Surfactante sin Nanopartículas

Considerando el propósito de realizar mediciones de adsorción estática, la cual es estudiar la interacción del surfactante con el sustrato, esta se realiza por medio de la prueba de azul de metileno. Por consiguiente, encontrar una formulación de la mezcla binaria (50% SDBS y 50% petrostep) empleada que sea más eficiente y tenga menor adsorción de surfactante en la superficie del sustrato. Por ello se evalúan inicialmente 5 formulaciones (véase Tabla 2) las cuales después de pasarlas por el espectrofotómetro a una longitud de onda de 652 nm, arrojaron los resultados de la Figura 13, curva color verde.

Tabla 2. *Configuraciones Estudiadas durante la Prueba de Adsorción Estática de Surfactante por el Método de Azul de Metileno*

Formulación	Concentración de Surfactante
1	200 ppm
2	500 ppm
3	1000 ppm
4	2000 ppm
5	5000 ppm

Figura 13. *Gráfica de resultados obtenidos en las pruebas de adsorción estática, Adsorción vs Concentración.*



Como se logra apreciar en la Figura 13, resultados obtenidos en las pruebas realizadas en laboratorio, el comportamiento de adsorción con surfactante nos deja ver que a mayor concentración de surfactante la adsorción va aumentando hasta llegar a la CMC (La concentración micelar critica del sistema se encuentra alrededor de los 2000 ppm) y desde allí la curva de

adsorción sigue aumentando levemente. Cualquier aumento a partir de este punto contribuye solo a la micela en solución (Zhang & Somasundaran, 2006).

Podemos observar en la Figura 13 que los valores de concentración de surfactante empiezan a tener valores de adsorción desde 200 ppm y desde allí el aumento es de 0 mg /g hasta 1.6 mg /g en 2000 ppm, pero después de este punto de análisis de la prueba llega hasta una adsorción máxima de 1.8 mg/g a los 5000 ppm. Por otro lado, cabe resaltar que la adsorción de tensioactivos aniónicos es mayor en superficies cargadas positivamente que en superficies con carga negativa. De igual manera, la estructura molecular del tensioactivo influye notablemente en su comportamiento de adsorción (Zhang & Somasundaran, 2006).

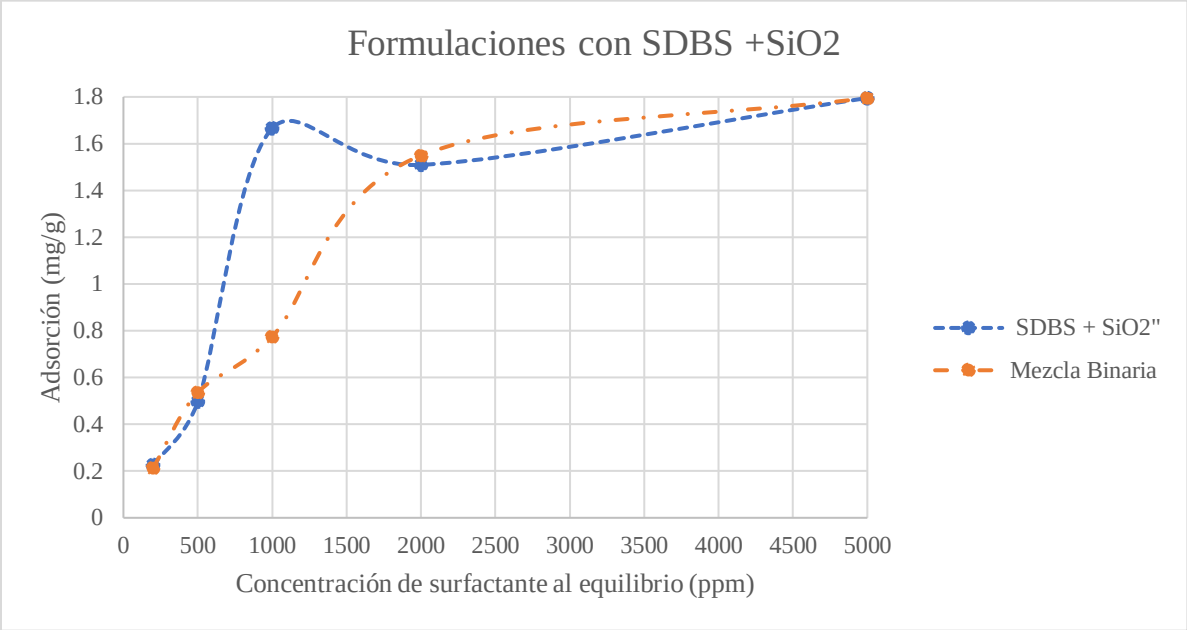
4.2.2 Pruebas de Adsorción en Formulaciones de Surfactante con Nanopartículas

Después de evaluar la adsorción estática en un sistema salmuera-surfactante-sustrato, se realiza la prueba nuevamente, pero esta vez a la formulación se le adiciona nanopartículas hidrofílicas de sílice (véase Tabla 3). Se evalúa en el espectrofotómetro a la misma longitud de onda de 652 nm, para hacer la comparación del efecto de incluir una nanopartícula al sistema.

Tabla 3. *Configuraciones Estudiadas durante la Prueba de Adsorción Estática de Surfactante con Agregado de Nanopartícula por el Método de Azul de Metileno.*

Formulaciones	Concentración de surfactante	Concentración de nanopartícula
1	200 ppm	20 ppm
2	500 ppm	20 ppm
3	1000 ppm	20 ppm
4	2000 ppm	20 ppm
5	5000 ppm	20 ppm

Figura 14. *Gráfica de resultados obtenidos en las pruebas de adsorción estática, Adsorción vs Concentración.*



En la Figura 14, la curva color azul obedece al comportamiento de adsorción que presenta la mezcla binaria (50% SDBS y 50% petrostep) en presencia de nanopartícula de sílice donde se puede apreciar que los puntos de 500 ppm y 5000 ppm tiene valores similares de adsorción en comparación con los resultados arrojados donde se estudió solo la adsorción del surfactante.

Por otro lado, a una concentración de 1000 ppm el comportamiento de la adsorción aumenta hasta un punto de adsorción aproximado de 1,7 mg/g, comparando este valor con la formulación del 1000 ppm que solo contenía la mezcla binaria y salmuera, la adsorción es menor a 1 mg/ g. Por lo mencionado anteriormente, puede ser que, a bajas concentraciones de surfactante, el sistema sea inestable, lo que puede indicar que la nanopartícula es muy inestable y lo poco de surfactante que se pueda adsorber allí se va a unir con la nanopartícula. Sin embargo, existen otras posibilidades como presencia de impurezas, algún cambio en la concentración del monómero de

tensioactivo o expulsión o precipitación micelar por lo que se observa un máximo alrededor del punto CMC (Zhang & Somasundaran, 2006).

Por otro lado, se observa en el punto de concentración de 2000 ppm es menor su comportamiento de adsorción a comparación del punto donde la formulación solo contiene la mezcla binaria, de esta manera y teniendo en cuenta la literatura podemos encontrar varios experimentos de adsorción estática y dinámica, los cuales revelaron que la adición de NP de sílice hidrófila (SNP) redujo la adsorción de tensioactivo en la roca (Liu, Zhao, Brewer, Lv, & Sudhölter, 2021). Sin embargo, cabe destacar que se observa que los puntos donde se tiene un comportamiento similar al ya mencionado son los valores inferiores a 500 ppm y en los valores que comprenden desde el 1900 ppm y 4200 ppm.

Por otro lado, Wu y colaboradores investigaron el efecto de la concentración de SNP sobre el comportamiento de adsorción estática del surfactante en la superficie de la arena de cuarzo. A una misma concentración de SDBS, la adición de nanopartículas de sílice puede restringir en gran medida la adsorción de SDBS en el medio. Esto sucede porque algunas moléculas de surfactante colisionan en la superficie de la nanopartícula en lugar de la pared del sustrato, por lo tanto, disminuirá la adsorción de tensioactivo (Wu, y otros, 2017). Teniendo en cuenta esto, se analiza el punto de 2000 ppm teniendo en cuanta que la adsorción disminuyo a 1,55 mg /g con la adición de la nanopartícula. Por lo tanto se corrobora que la adición de SNP a la formulación hace que la adsorción del surfactante sea menor (Wu, y otros, 2017), por la precipitación de las nanopartículas en ciertos rango de concentración, por lo que en otras concentraciones, ellas quedan bien dispersas y además reteniendo surfactante lo cual hace que no se adsorba en la arena Ottawa. Todo esto debido a la atracción de las nanopartículas en función de su recubrimiento, por lo que podemos

esperar que a la hora de una inyección de químicos para el desplazamiento de crudo obtendremos resultados favorables.

4.3 Desplazamiento de Crudo

Para el desarrollo de esta parte del proyecto, se escogió trabajar con cuatro formulaciones diferentes. Estas fueron escogidas en base a los resultados obtenidos de las pruebas anteriores. Primero, se decidió estudiar la formulación de 5000 ppm de mezcla binaria de surfactante debido a su capacidad de alcanzar un comportamiento de fases Winsor Tipo III. Lo anterior, conllevó a analizar el efecto de incluir nanopartículas, por tanto, para realizar una comparación, fue estudiada la formulación de 5000 ppm SDBS + PetroStep S13D y 20 ppm SiO_2.

Por otro lado, después de analizar los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción estática, se encontró que la formulación de 2000 ppm de surfactante + 20 ppm de nanosílice demostraba una reducción en la adsorción del tensioactivo en el sustrato; por lo tanto, fue tomada para estudiar su eficiencia al desplazar hidrocarburos. Al igual que el caso anterior, para poder comparar el efecto de incluir nanopartículas de sílice, se analizó la misma concentración de surfactante, pero sin agregar NPs.

Teniendo en cuenta lo anterior, se obtuvo 4 formulaciones diferentes que fueron estudiadas para analizar su desempeño al desplazar crudo.

4.3.1 Inyección de Surfactantes

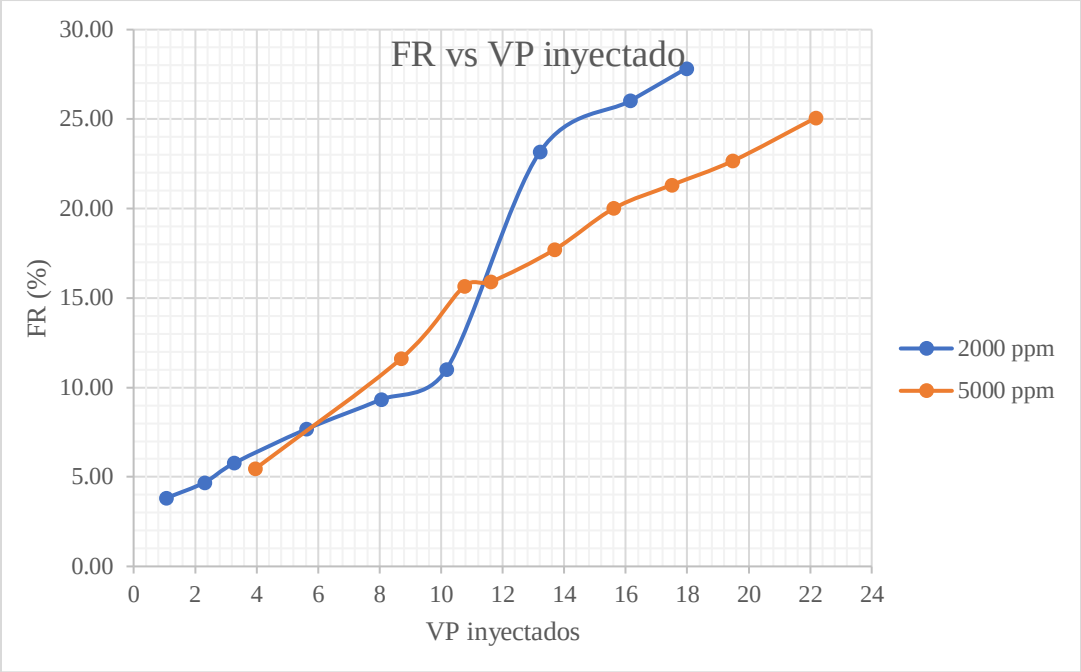
Lo primero que se realizó al llevar a cabo los experimentos de inyección de surfactantes, fue inundar dos empaques con las formulaciones que no contenían nanopartículas (1 y 2, véase Tabla 1) con el fin de analizar el desempeño de cada formulación de manera individual.

Cabe recordar, que inicialmente se inyectan las formulaciones y posteriormente salmuera (chase water). Para estas pruebas, de la formulación 1 se inyectó 1,5 VP de mientras que de la formulación 2, 0,5 VP. Seguido, se inundó con salmuera hasta que la producción de petróleo fuese cero.

En la Figura 15 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que antes de los 12 VP inyectados, la formulación de 5000 ppm había desplazado mayor cantidad de crudo fuera del empaque, sin embargo, después de este punto se ve un abrupto cambio donde el fluido que contiene surfactante a 2000 ppm aumenta considerablemente el petróleo producido. Este comportamiento puede darse debido a que se espera que el surfactante sea adsorbido en las interfases arena/crudo y aceite/agua durante este proceso, lo cual alterará la IFT (reduciéndola) entre ellos y favorecerá al desplazamiento de petróleo. (Kumari, Kakati, Nagarajan, & Sangwai, 2019). Ahora bien, en vista de que hay menor concentración de tensioactivo en la formulación 1, el proceso de disminuir la tensión interfacial requirió de inyectar mayor cantidad de VP para lograr solubilizar el aceite y agua en exceso dentro del empaque y movilizar el petróleo.

Por otro lado, para la concentración de 5000 ppm de surfactante, el cambio abrupto se da en una etapa muy temprana del proceso (antes de los 11 VP). La razón de este comportamiento es que entre mayor sea la concentración de surfactante más crudo y agua en exceso se solubiliza, lo que forma una solución Winsor Tipo III la cual lleva a un mayor recobro (Negin, Ali, & Xie, 2017). Lo anterior nos permite explicar dos puntos importantes de estos resultados; lo primero: el cambio abrupto, puesto que nos da a entender que la reducción de IFT se da de manera más eficiente a altas concentraciones y, segundo: el mayor porcentaje de crudo producido, debido a que el comportamiento de fases Winsor Tipo III conlleva a extraer mayores volúmenes de petróleo.

Figura 15. *Comparación del Crudo Recuperado entre las Formulaciones 1 y 2.*



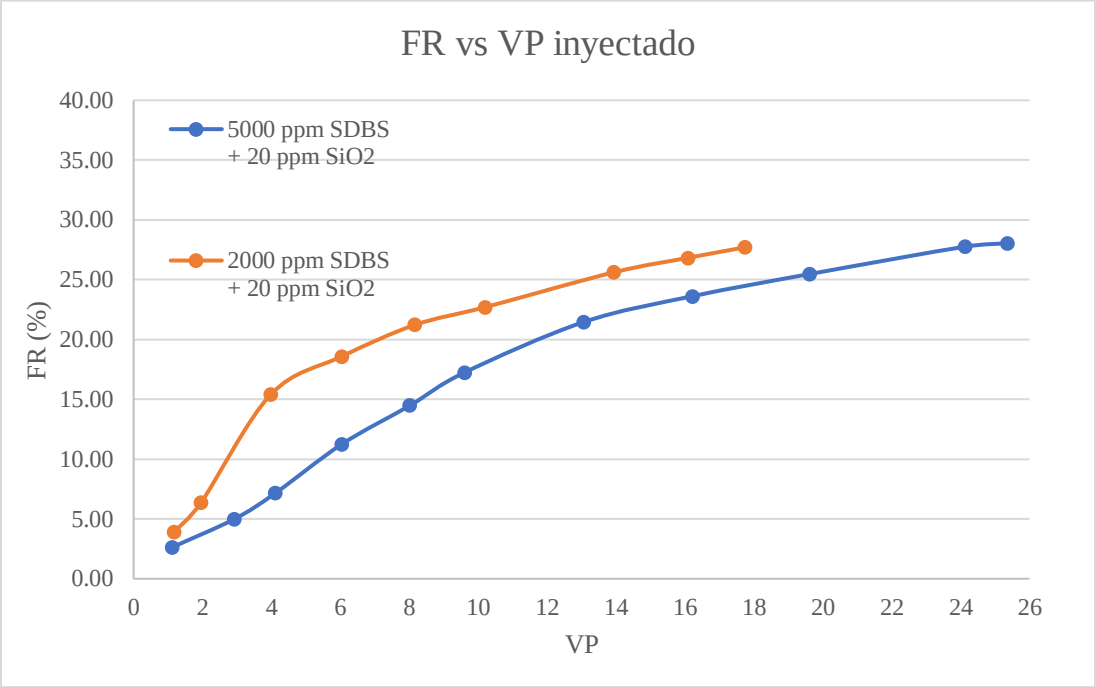
4.3.2 Inyección de Surfactantes con Nanopartículas de Sílice

Para la segunda etapa de las pruebas de desplazamiento se inyectó a dos empaques de arena formulaciones que incluían surfactante y nanopartículas (3 y 4, ver Tabla 1).

En la Figura 16 se pueden observar los resultados obtenidos para esta parte del experimento. Lo primero a recalcar es que, similar a los casos donde no hay presencia de nanopartículas, se evidencia un aumento abrupto en la formulación de 2000 ppm de surfactante; sin embargo, este fenómeno ocurre tras inyectar pocos VP al empaque (menos de 6 VP). Este aumento en la cantidad de petróleo recuperado ocurre debido a la reducción de IFT producidos por la sinergia entre el tensioactivo libre y las nanopartículas con surfactante adsorbido en su superficie. También, este comportamiento puede indicar que la adsorción del químico en el sustrato disminuyó (Betancur, y otros, 2019) (Ahmadi & Shadizadeh, 2017).

Por otro lado, la formulación de 5000 ppm de SDBS y 20 ppm de nanosílice demuestra un alto desempeño respecto al factor de recobro. Además, a diferencia de los demás experimentos, el aumento del crudo recuperado no es tan abrupto, lo anterior se debe a las interacciones fisicoquímicas entre las nanopartículas y el empaque de arena, lo cual requiere cierto periodo de tiempo para desplazar crudo adicional durante la inundación .

Figura 16. *Comparación del Crudo Recuperado entre las Formulaciones 3 y 4.*

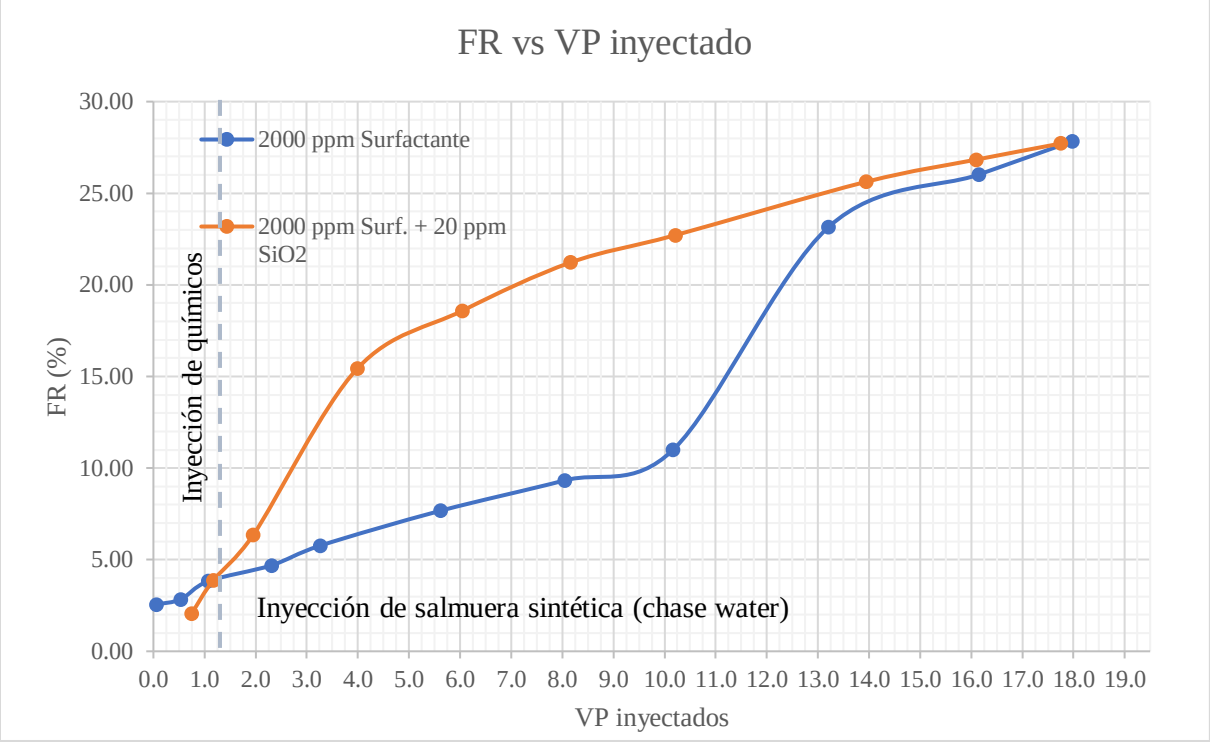


4.3.3 Efecto de la Inclusión de Nanopartículas sobre el Recobro de Petróleo

Como se pudo observar del análisis anterior, incluir nanopartículas en procesos de recobro mejorado por inyección de surfactantes, mejora considerablemente la eficiencia del fluido inyectado y, por tanto, el volumen de crudo desplazado. No obstante, se evidencian comportamientos particulares en los resultados obtenidos de las pruebas de desplazamiento.

En la Figura 17 se observa el petróleo desplazado por las formulaciones 1 y 3. En un inicio, durante la inyección del químico (antes de 1,25 VP) hasta 10 VP el aumento en el recobro para la mezcla que no incluía nanopartículas es bajo al contrario de la formulación que contiene nanosílice. Este comportamiento puede darse debido a la reducción del surfactante adsorbido en el sustrato como resultado de introducir NPs, este comportamiento garantiza que haya más surfactante en la interfase aceite/agua lo cual mejora la solubilización de las fases (Negin, Ali, & Xie, 2016), (Negin, Ali, & Xie, 2017). De acuerdo con lo anterior, conllevaría a una aceleración en el desplazamiento del crudo hacia afuera del empaque.

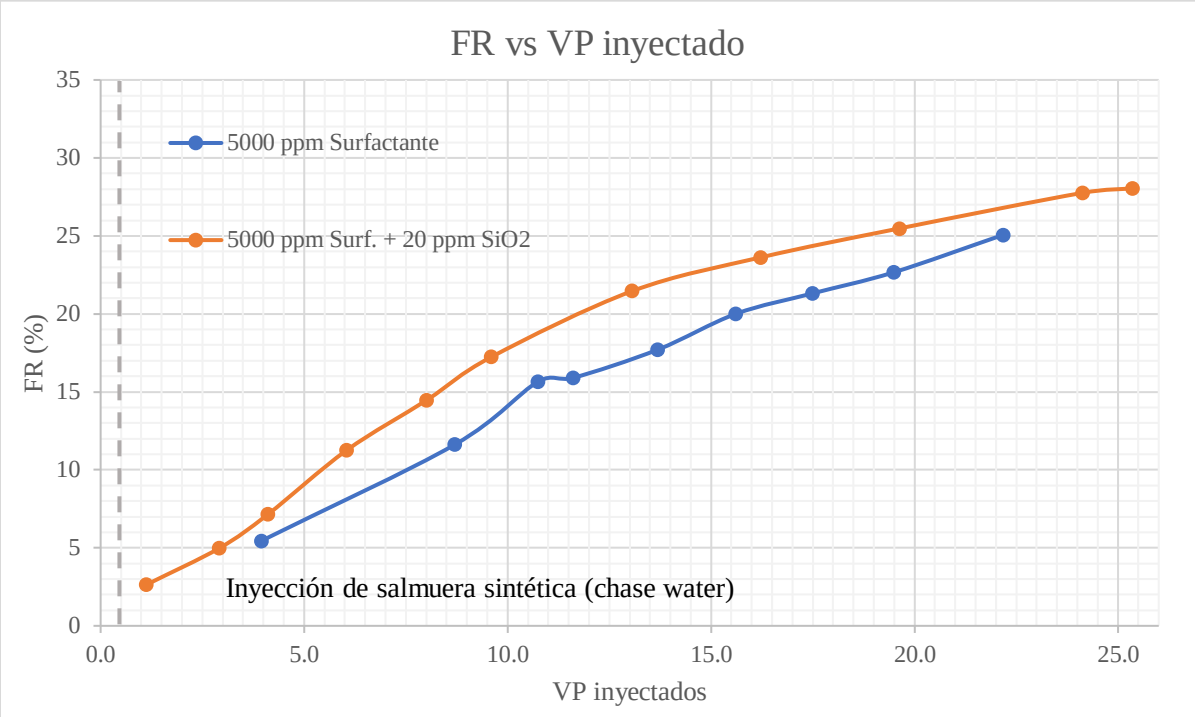
Figura 17. *Comparación entre el Factor de Recobro obtenido para las Formulaciones de 2000 ppm de Surfactante con y sin Presencia de Nanopartículas.*



Por otro lado, se evidencia que, tras inyectar más de 10 VP, el empaque que fue inundado con la formulación que no contiene nanopartículas acelera el desplazamiento de crudo y termina alcanzando un mayor FR. Teniendo en cuenta que esta mezcla de surfactantes demostró tener mayor tendencia de adsorberse en el sustrato (véase Figura 13), el químico que quedó en el medio poroso pudo ser movilizado por el *chase water* y desplazado a la interfase aceite/agua permitiendo la interacción entre el tensioactivo/salmuera/crudo, en consecuencia, se evidencia el aumento en la producción del crudo.

Con respecto a las formulaciones que contienen 5000 ppm de tensioactivo, en la Figura 18 se encuentra la comparación de los resultados obtenidos. Para este caso, el efecto de la nanopartícula fue más evidente. Como se explicó anteriormente, este comportamiento puede ser debido a la reducción de la adsorción como resultado de agregar nanopartículas a la mezcla. Además, se debe considerar que para esta formulación el comportamiento de fases que se alcanzó fue el deseado (Winsor Tipo III), es decir, para esta concentración de surfactantes y nanopartículas se puede conseguir una tensión interfacial suficientemente baja para lograr movilizar un mayor volumen de petróleo.

Figura 18. *Comparación entre el Factor de Recobro obtenido para las Formulaciones de 5000 ppm de Surfactante con y sin Presencia de Nanopartículas*



En general, la formulación 4 demostró el mejor desempeño (véase Figura 19) en cuanto a recuperación de crudo comparado con las otras tres formulaciones. Alcanzó a producir un 99,8% (en Tabla 2) del crudo inicial en el empaque de arena. Este resultado demuestra un efecto claro de incluir nanopartículas de sílice hidrofílicas sobre el factor de recobro. Algunas de las razones por las cuales fue desplazada una gran cantidad de crudo ya han sido expuestas; sin embargo, todavía cabe agregar que existe otro efecto que permite el incremento en el FR y es a causa del crecimiento en la viscosidad de la solución con surfactante y NP que reduce el radio de movilidad entre el aceite y la solución (Ahmadi & Shadizadeh, 2017).

Figura 19. *Factor de Recobro para todas las Inyecciones de Surfactante y Surfactante-Nanopartícula Realizadas*

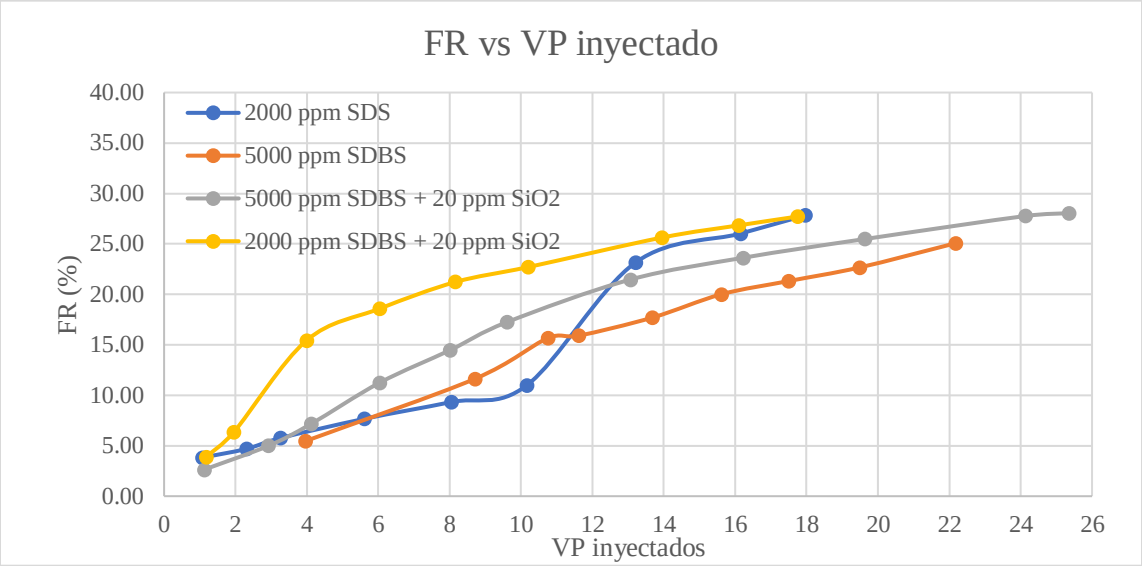


Tabla 4. *Resultados Obtenidos en las Pruebas de Desplazamiento*

Formulación	Factor de recobro por inyección de salmuera (recobro secundario)	Factor de recobro por inyección de químicos (EOR)	Factor de recobro
2000 ppm Surfactante	68,09%	27,83%	95,92%
5000 ppm Surfactante	71,11%	25,01%	98,12%
2000 ppm Surf + 20 ppm SiO_2	71,79%	27,70%	93,56%
5000 ppm Surf + 20 ppm SiO_2	65,85%	28,05%	99,84%

5. Conclusiones

Mediante las pruebas realizadas, se encontró que es necesario usar altas concentraciones de tensioactivo para lograr visualizar un comportamiento de fases Winsor Tipo III, en el presente estudio fue requerido 5000 ppm de tensioactivo para una salinidad del 6%wt de NaCl. Aunque en presencia de nanopartículas fue requerida la misma concentración de tensioactivos, el volumen de la microemulsión fue mayor. Esto nos permite entender que incluir nanopartículas a altas concentraciones de surfactante, el crudo y el agua se solubilizan con mayor facilidad, formando así, una tercera fase intermedia.

Las pruebas de adsorción estática permitieron observar que el comportamiento de adsorción en altas concentración de surfactante solo y con nanopartícula eran similares, lo que permite entender que la disminución de adsorción es muy mínima; sin embargo, en el punto de 2000 ppm con y sin nanopartícula se alcanza a ver una diferencia en la reducción de la adsorción dando a entender que puntos intermedios podrían tener un mejor comportamiento y a la hora de inyectarlos en un sistema de recuperación podríamos obtener factores de recobro mucho mayor.

La inclusión de nanopartículas hidrofílicas de sílice demostró mejorar la eficiencia del fluido inyectado. Aunque las formulaciones de 2000 ppm y 5000 ppm de mezcla binaria tuvieron un alto rendimiento para desplazar el crudo. Agregar nanosílice aceleró el proceso de producir crudo. Este comportamiento se puede atribuir al efecto de la NP sobre la adsorción debido a que se reduce la cantidad de surfactante que se pierde en el sustrato y le permite interactuar con el petróleo, solubilizarse y formar microemulsiones más fáciles de movilizar.

6. Recomendaciones

Estudiar el efecto de la concentración de la nanopartícula de sílice sobre el comportamiento interfacial, adsorción estática y el recobro de crudo.

Evaluar el efecto de incluir nanopartículas hidrofílicas en formulaciones de surfactantes sobre el cambio de mojabilidad de la roca y la adsorción dinámica con el objetivo de conocer su efecto sobre la recuperación de petróleo.

Referencias

Adil, M., Lee, K., Zaid, H. M., Latiff, N. R. A., & Alnarabiji, M. S. (2018). Experimental study on electromagnetic-assisted ZnO nanofluid flooding for enhanced oil recovery (EOR). *PLoS ONE*, *13*(2), 1–18. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193518

Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2017). Nano-surfactant flooding in carbonate reservoirs: A mechanistic study. *European Physical Journal Plus*, *132*(6). https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11488-6

Ahmadi, M. A., Ahmad, Z., Phung, L. T. K., Kashiwao, T., & Bahadori, A. (2016). Experimental investigation the effect of nanoparticles on micellization behavior of a surfactant: Application to EOR. *Petroleum Science and Technology*, *34*(11–12), 1055–1061. https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1148051

Ali, J. A., Kolo, K., Manshad, A. K., & Mohammadi, A. H. (2018). Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. *Egyptian Journal of Petroleum*, *27*(4), 1371–1383. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.006

Almahfood, M., & Bai, B. (2018). The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *171*(July), 196–210. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.030

Anderson, D. R., Bidner, M. S., Davis, H. T., Manning, C. D., & Scriven, L. E. (1976). *Interfacial Tension and Phase Behavior in Surfactant-Brine-Oil Systems*. https://doi.org/10.2118/5811-ms

Bellocq, A. M., Bourbon, D., Lemanceau, B., & Fourche, G. (1982). Thermodynamic, interfacial, and structural properties of polyphasic microemulsion systems. *Journal of Colloid And Interface Science*, *89*(2), 427–440. https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90194-1

Bera, A., Ojha, K., Mandal, A., & Kumar, T. (2011). Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *383*(1–3), 114–119. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.035

Betancur, Stefanía, Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A. F., Franco, C. A., Jiménez, J., Manrique, E. J., … Cortés, F. B. (2019). Effect of Magnetic Iron Core-Carbon Shell Nanoparticles in Chemical Enhanced Oil Recovery for Ultralow Interfacial Tension Region. *Energy and Fuels*, *33*(5), 4158–4168. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00426

Betancur, Stefania, Giraldo, L. J., Carrasco-Marín, F., Riazi, M., Manrique, E. J., Quintero, H., … Cortés, F. B. (2019). Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant-Nanoparticle-Brine System Interaction. *ACS Omega*, *4*(14), 16171–16180. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02372

Bryan, J., Mai, A., & Kantzas, A. (2008). Investigation into the processes responsible for heavy oil recovery by alkali-surfactant flooding. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, *3*, 1416–1428.

Cheraghian, G. (2016). Effects of titanium dioxide nanoparticles on the efficiency of surfactant flooding of heavy oil in a glass micromodel. *Petroleum Science and Technology*, *34*(3), 260–267. https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1132233

Cheraghian, G., & Hendraningrat, L. (2016). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *International Nano*

Letters, *6*(1), 1–10. https://doi.org/10.1007/s40089-015-0170-7

Cheraghian, G., Kiani, S., Nassar, N. N., Alexander, S., & Barron, A. R. (2017). Silica Nanoparticle Enhancement in the Efficiency of Surfactant Flooding of Heavy Oil in a Glass Micromodel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(30), 8528–8534. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01675

El-Diasty, A. I., & Aly, A. M. (2015). Understanding the mechanism of nanoparticles applications in enhanced oil recovery. *Society of Petroleum Engineers - SPE North Africa Technical Conference and Exhibition 2015, NATC 2015*, *000*, 944–962. https://doi.org/10.2118/175806-ms

Fuguet, E., Ràfols, C., Rosés, M., & Bosch, E. (2005). Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta*, *548*(1–2), 95–100. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.069

Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent advances in surfactant EOR. *SPE Journal*, *16*(4), 889–907. https://doi.org/10.2118/115386-PA

Izadi, N., Koochi, M. M., Amrollahi, A., & Pourkhalil, M. (2019). Investigation of functionalized polyelectrolyte polymer-coated Fe3O4 nanoparticles stabilized in high salinity brine at high temperatures as an EOR agent. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *178*(September 2018), 1079–1091. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.074

Jiang, R., Li, K., & Horne, R. (2017). A mechanism study of wettability and interfacial tension for EOR using silica nanoparticles. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, *0*, 1–17. https://doi.org/10.2118/187096-ms

Kamal, M. S., Hussein, I. A., & Sultan, A. S. (2017). Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. *Energy and Fuels*, *31*(8), 7701–7720.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353

Kazemzadeh, Y., Shojaei, S., Riazi, M., & Sharifi, M. (2019). Review on application of nanoparticles for EOR purposes: A critical review of the opportunities and challenges. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 237–246. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.05.022

Khalilinezhad, S. S., Cheraghian, G., Karambeigi, M. S., Tabatabaee, H., & Roayaei, E. (2016). Characterizing the Role of Clay and Silica Nanoparticles in Enhanced Heavy Oil Recovery During Polymer Flooding. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *41*(7), 2731–2750. https://doi.org/10.1007/s13369-016-2183-6

Khalilinezhad, S. S., Mobaraki, S., Zakavi, M., Omidvar Sorkhabadi, M., Cheraghian, G., & Jarrahian, K. (2018). Mechanistic Modeling of Nanoparticles-Assisted Surfactant Flood. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *43*(11), 6609–6625. https://doi.org/10.1007/s13369-018-3415-8

Kumari, R., Kakati, A., Nagarajan, R., & Sangwai, J. S. (2019). Synergistic effect of mixed anionic and cationic surfactant systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *40*(7), 969–981. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1489280

Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E. J. R. (2021). Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, *294*(May). https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467

Lv, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., & Wu, K. (2011). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *77*(2), 209–218.

https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.03.006

Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, *6*, 3150–3178. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009

Mobaraki, S., Khalilinezhad, S. S., & Sorkhabadi, M. O. (2018). *Performance Evaluation of Surfactant and Hydrophilic Nanoparticles Assembly for Enhnaced Oil Recovery*. (May).

Mobaraki, S., Zakavi, M., Mahmoodi, O., Omidvar Sorkhabadi, M., Khalilinezhad, S. S., & Shiri Torkmani, R. (2018). An experimental study on the mechanisms of enhancing oil recovery by nanoparticles-assisted surfactant flood. *Geosystem Engineering*, *00*(00), 1–17. https://doi.org/10.1080/12269328.2018.1515670

Mohajeri, M., Reza Rasaei, M., & Hekmatzadeh, M. (2019). Experimental study on using SiO2 nanoparticles along with surfactant in an EOR process in micromodel. *Petroleum Research*, *4*(1), 59–70. https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2018.09.001

Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2016). Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. *Petroleum*, *2*(4), 324–333. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.10.002

Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, *3*(2), 197–211. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007

Paternina Ortiz, C. A. (2021). *Evaluación de nanopartículas en adsorción de surfactantes*. Industrial University of Santander.

Pena, A. L. M. L. (2015). Experimental evaluation of linear alkylbenzene sulphonates for Enhanced Oil Recovery. *Instituto Superior Técnico*, 1–9.

Rahimi, K., & Adibifard, M. (2015). Experimental study of the nanoparticles effect on surfactant absorption and oil recovery in one of the Iranian oil reservoirs. *Petroleum Science and*

Technology, *33*(1), 79–85. https://doi.org/10.1080/10916466.2014.950382

Salager, J.-L. (1991). *Cuaderno FIRP S350A: Usos de los surfactantes en la industria petrolera*. 17. www.firp.ula.ve

Salager, J.-L. (2002). Surfactantes : tipos y usos. *Cuaderno FIRP S300-A. Módulo de Enseñanza En…*, *2*, 54. http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:SURFACTANTES+Tipos+y+Usos#0%5Cnhttp://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf

Sircar, A., Rayavarapu, K., Bist, N., Yadav, K., & Singh, S. (2021). Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. *Petroleum Research*, (xxxx). https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.08.004

Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Castro, R. H., Maya, G. A., Idrobo, E. A., & Cortés, F. B. (2021). Effect of surface acidity of SiO2 nanoparticles on thermal stability of polymer solutions for application in EOR processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *196*(June 2020). https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107802

Tichelkamp, T., Hosseinzade Khanamiri, H., Nourani, M., Åge Stensen, J., Torsæter, O., & Øye, G. (2016). EOR Potential of Mixed Alkylbenzenesulfonate Surfactant at Low Salinity and the Effect of Calcium on “optimal Ionic Strength.” *Energy and Fuels*, *30*(4), 2919–2924. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00282

Wang, Y., Hou, B., Cao, X., Zhang, J., Song, X., Ding, M., & Chen, W. (2018). Interaction between polymer and anionic/nonionic surfactants and its mechanism of enhanced oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(8), 1178–1184. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1386112

Winsor phase behavior | Oilfield Glossary. (n.d.). Retrieved November 5, 2020, from

https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/w/winsor_phase_behavior.aspx

Winsor, P. A. (1948). Hydrotropy, solubilisation and related Emulsification processes. Part I. *Transactions of the Faraday Society*, *44*(1942), 376–398. https://doi.org/10.1039/tf9484400376

Wu, Y., Chen, W., Dai, C., Huang, Y., Li, H., Zhao, M., … Jiao, B. (2017). Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *153*, 283–287. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.04.015

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

Zhang, R., & Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, *123–126*(SPEC. ISS.), 213–229. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004

Zhou, J., Hu, M., & Jing, D. (2019). The synergistic effect between surfactant and nanoparticle on the viscosity of water-based fluids. *Chemical Physics Letters*, *727*(April), 1–5. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.052

Zhou, X., Liang, J. T., Andersen, C. D., Cai, J., & Lin, Y. Y. (2018). Enhanced adsorption of anionic surfactants on negatively charged quartz sand grains treated with cationic polyelectrolyte complex nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *553*(May), 397–405. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.079

Apéndices

Apéndice A. (Propiedades petrofísicas del empaque de arena)

Las propiedades petrofísicas del empaque de arena son:

Propiedad	**Empaque 1 (2000 ppm)**	**Empaque 2 (5000 ppm)**	**Empaque 3 (5000 ppm + 20 ppm SiO_2)**	**Empaque 4 (2000 ppm + 20 ppm SiO_2)**
Peso con arena (gr)	480	486	487	477
Peso saturado con agua destilada (gr)	529	541	528	520
Longitud (cm)	24	24	24	24
Área (cm^2)	2,71	2,71	2,71	2,71
Volumen del empaque (cm^3)	65,04	65,04	65,04	65,04
VP (mL)	49	48	39	41
Porosidad (%)	75,3	73,8	59,96	63,04
Permeabilidad (D)	8,85	12,4	7,59	5,9

Apéndice B. Desplazamientos

Cada empaque fue saturado con crudo. Para desplazar el petróleo, inicialmente se inundó con salmuera al 6%wt en NaCl hasta alcanzar un Sor, es decir, hasta no producir más aceite a la salida del sistema de desplazamiento.

Inyección de salmuera (water flooding)					
	Volumen inyectado (mL)	Volumen Poroso inyectado	Crudo producido (mL)	FR	Sor
Empaque 1	200	4,1	32	68,09	0,32
Empaque 2	200	4,2	32	71,11	0,29
Empaque 3	250	6.1	28	71,79	0,28
Empaque 4	200	4,7	27	65,85	0,34