

Efecto de los Nanofluidos de Óxido de Grafeno y Óxido de Silicio Sobre la Acción de un Surfactante en la Mojabilidad y la Tensión Interfacial para Recobro Mejorado Químico

Nicolás Cárdenas Acevedo, Dayana Marcela Hernández Barajas

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Emiliano Ariza León

PhD Ingeniería Química

Codirectores

Enrique Mejía Ospino

PhD Ciencias Químicas

Fabián Andrés Tapias Hernández

Msc. Ingeniería de Petróleos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A mis padres, Fernando Alonso Cárdenas Rueda y Luz Carmen Acevedo Nieto, quienes me han apoyado en todos mis proyectos a lo largo de mi vida, y se esfuerzan día a día por lograr que sus hijos seamos mejores personas. Los amo.

A mi hermano, Sebastián, quien siempre me saca una sonrisa, incluso en los momentos más difíciles y estresantes, y en quien muchas veces encuentro una visión refrescante de la vida.

A mi abuelo, Domingo Acevedo, por ser un ejemplo de vida y una guía de lo que es ser petrolero. A mis abuelas Laura Rueda y Carmen Nieto, por todo el amor y la ternura que siempre me han brindado. A mi tío Enrique, una de las personas más amorosas y de corazón honesto que conozco, todos tus sobrinos te queremos.

A mi compañera, mejor amiga y novia, Marcela; a quien la vida puso en mi camino para que aprendiéramos juntos a ser mejores personas y profesionales. Estoy muy orgulloso de ver tu crecimiento profesional y estoy seguro de que lograrás todos tus sueños. Gracias por ser una compañera incondicional y por motivarme en los momentos difíciles que hemos sabido superar.

Finalmente, a mi alma mater, la Universidad Industrial de Santander. Sin las oportunidades que me ha ofrecido esta institución no sé en dónde estaría en estos momentos.

Nicolás Cárdenas Acevedo

Dedicatoria

A Dios por todas las oportunidades que me ha brindado en la vida.

A mis padres Álvaro y María, porque son el motor que me impulsa a seguir cada uno de mis sueños, por alimentar siempre mi curiosidad y brindarme todo su apoyo, por su dedicación, amor y paciencia conmigo durante mi crecimiento personal y profesional, finalmente, por siempre creer en mí.

A mi tía Milena, por todo su amor, paciencia y dedicación conmigo, por haber sido mi primera y mejor profesora, por enseñarme a creer en mí y por todas las oraciones que ha hecho en mi nombre.

A mi hermano Fabian, por todos sus consejos y guía, por su apoyo incondicional y por cada palabra de aliento que me ha dado.

A Nicolás, por ser el mejor amigo, compañero y novio que haya podido tener, por alentarme a alcanzar mis metas, por cada una de las enseñanzas brindadas, por su apoyo incondicional y por cada uno de los momentos inolvidables que vivimos durante nuestro paso por la universidad.

A toda mi familia, quienes con sus enseñanzas, valores brindados y apoyo han contribuido a que hoy sea una mujer íntegra.

Dayana Marcela Hernández Barajas

Agradecimientos

A los autores les gustaría expresar sus agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, nuestra alma mater, y especialmente a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por la formación brindada durante nuestros años en esta gran institución.

A nuestro director, el Dr Emiliano Ariza León y a nuestros codirectores, Dr Enrique Mejía Ospina y Msc Fabián Andrés Tapias Hernández, por su acompañamiento, asesoría constante y consejos que contribuyeron a la culminación exitosa de este proyecto de grado.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, del Parque Tecnológico de Guatiguará y a todas las personas que trabajan en él, especialmente a David Leonardo Cañas por su guía, acompañamiento y tiempo brindado durante todo el trabajo de este proyecto de grado.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), del Parque Tecnológico de Guatiguará, por facilitarnos el uso del tensiómetro Dataphysic OCA 15 EC para realizar las pruebas de tensión interfacial y mojabilidad.

Al Laboratorio de Petrofísica y Daño a la Formación, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguara, especialmente al MBA. Hernando Buendía Lombana por su guía y consejos en la selección de la roca usada en el proyecto. Adicionalmente, a Atala Buendía por su ayuda y disposición con nuestro proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág
Introducción	17
1. Objetivos.....	19
1.1. Objetivo general	19
1.2. Objetivos específicos	19
2. Marco teórico.....	20
2.1. Recobro mejorado químico	20
2.1.1. Análisis del posible recobro mejorado químico en el campo Colorado	21
2.2. Surfactantes	23
2.2.1. Tipos de surfactantes	23
2.2.2. Concentración Micelar Crítica.....	24
2.3. Tensión interfacial.....	27
2.3.1. Factores que afectan la tensión interfacial	28
2.3.2. Medición de la tensión interfacial.....	30
2.4. Mojabilidad	31
2.4.1. Tipos de Mojabilidad	32
2.4.2. Factores que afectan la mojabilidad	33
2.4.3. Obtención de la mojabilidad mediante medición de ángulo de contacto	35

2.5. Nanotecnología	37
2.5.1. Nanohojas de óxido de grafeno	38
2.5.2. Nanopartícula de óxido de silicio	40
2.5.3. Efecto de las nanopartículas de óxido de silicio y nanohojas de óxido de grafeno sobre la tensión interfacial y la mojabilidad	40
3. Metodología y diseño experimental	43
3.1. Materiales y equipos	43
3.1.1. Surfactante Dodecil Sulfato Sódico (SDS).....	44
3.1.2. Cloruro de sodio	44
3.1.3. Óxido de silicio.....	44
3.1.4. Óxido de grafeno	45
3.1.5. Crudo	46
3.1.6. Roca	46
3.1.7. Equipo Dataphysics OCA 15 EC.....	47
3.2. Metodología experimental	47
3.2.1. Preparación de los nanofluídos.....	48
3.2.2. Selección de la salinidad.....	51
3.2.3. Determinación de la concentración micelar crítica del SDS (CMC).....	51
3.2.4. Preparación de la roca para las mediciones de ángulo de contacto	53
3.2.5. Diseño Experimental	54

NANOFLUÍDOS PARA RECOBRO MEJORADO QUÍMICO	10
3.2.6. Medición de tensión interfacial	55
3.2.7. Medición de ángulo de contacto	56
4. Análisis de resultados	57
4.1. Análisis de resultados para tensión interfacial	57
4.1.1. Tensión interfacial inicial	57
4.1.2. Resultados y análisis estadístico de la prueba de tensión interfacial	58
4.2. Análisis de resultados para la medición de la mojabilidad	63
4.2.1. Mojabilidad inicial de la roca	63
4.2.2. Resultados y análisis estadístico de la mojabilidad	64
5. Conclusiones.....	69
6. Recomendaciones	69
Referencias Bibliográficas	71
Apéndices	78

Lista de Figuras

	Pág
Figura 1. Proceso de inyección de químicos.....	21
Figura 2. Estructura de un surfactante	23
Figura 3. Representación esquemática de una solución micelar.....	25
Figura 4. Determinación de la CMC por tensiómetro.....	27
Figura 5. Jeringa y aguja para la medición de tensión interfacial con gota pendiente.....	30
Figura 6. Ilustración de la mojabilidad	31
Figura 7. Tipos de mojabilidad	32
Figura 8. Relación entre la mojabilidad y el recobro de aceite o la saturación residual de aceite	33
Figura 9. Representación de la ecuación de Young para ángulo de contacto.....	37
Figura 10. Estructura molecular del óxido de grafeno.....	39
Figura 11. Efecto de las nanopartículas sobre la tensión interfacial y la mojabilidad.....	41
Figura 12. Presión en las paredes de la cuña como función de la distancia radial.. ..	42
Figura 13. Adsorción de nanohojas de OG en presencia de iones y alternación de la mojabilidad de una arenisca.....	43
Figura 14. Estructura molecular del SDS.	44
Figura 15. Distribución de diámetros hidrodinámicos del óxido de grafeno.....	45
Figura 16. Procedimiento de obtención de Óxido de grafeno.	46
Figura 17. Tensiómetro OCA 15 EC	47
Figura 18. Proceso de hidrólisis de la nanopartícula de óxido de silicio.....	49

Figura 19. Comparación suspensión de óxido de silicio hidrolizado y no hidrolizado.	49
Figura 20. Distribución de diámetro hidrodinámico del óxido de silicio.	50
Figura 21 Curva de CMC de SDS a 2,000 ppm de NaCl	53
Figura 22. Proceso de limpieza de la roca para la medición de ángulo de contacto.....	54
Figura 23. Medición de tensión interfacial con el método de gota pendiente	55
Figura 24. Medición de la mojabilidad por medio de ángulo de contacto.....	56
Figura 25. Montaje para la medición de mojabilidad por ángulo de contacto con dos replicas ...	56
Figura 26. Grafica de resultados de las pruebas de tensión interfacial.	60
Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado para la tensión interfacial entre el crudo Col-59 y los nanofluídos.....	61
Figura 28. Grafica de efectos principales para la tensión interfacial.	62
Figura 29. Grafica de interacción para la tensión interfacial.	62
Figura 30. Mojabilidad Inicial de la roca y mojabilidad de la roca con salmuera y SDS.....	64
Figura 31. Resultados de mojabilidad para diferentes nanofluídos.	66
Figura 32. Diagrama de Pareto estandarizado para ángulo de contacto.	67
Figura 33. Grafica de efectos principales para ángulo de contacto	68
Figura 34. Grafica de interacción para el ángulo de contacto.....	68

Lista de Tablas

	Pág
Tabla 1. Screening técnico binario para recobro químico en el campo Colorado	22
Tabla 2. Orden aleatorio de soluciones de SDS y 2,000 ppm de NaCl para CMC.....	52
Tabla 3. Parámetros diseño experimental	54
Tabla 4. Orden de las mediciones de tensión interfacial	55
Tabla 5. Orden de las mediciones de mojabilidad con ángulo de contacto	57
Tabla 6. Medidas de referencia de tensión interfacial con el crudo Col-59	58
Tabla 7. Resultados obtenidos durante las pruebas de tensión interfacial entre el crudo Col 59 y los diferentes nanofluidos	58
Tabla 8. Análisis de varianza para la tensión interfacial (ANOVA)	61
Tabla 9. Medidas de referencia de ángulo de contacto.....	63
Tabla 10. Resultados de la mojabilidad de la roca con los diferentes nanofluidos	65
Tabla 11. Análisis de varianza para ángulo de contacto (ANOVA).....	66

Lista de Apéndices

	Pág
Apéndice A. Estudios del efecto de nanopartículas de óxido de silicio en tensión interfacial y mojabilidad	78
Apéndice B. Comparación de resultados de tensión interfacial	79
Apéndice C. Comparación de resultados de ángulo de contacto al agua.....	79

Resumen

TÍTULO: EFECTO DE LOS NANOFLUÍDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE SILICIO SOBRE LA ACCIÓN DE UN SURFACTANTE EN LA MOJABILIDAD Y LA TENSIÓN INTERFACIAL PARA RECOBRO MEJORADO QUÍMICO*

AUTORES: NICOLÁS CÁRDENAS ACEVEDO

DAYANA MARCELA HERNÁNDEZ BARAJAS**

PALABRAS CLAVES: NANOFLUÍDOS, NANOMATERIALES, TENSIÓN INTERFACIAL, MOJABILIDAD, GRAFENO, SILICIO.

DESCRIPCIÓN:

La mojabilidad y la tensión interfacial son dos propiedades críticas de las fases presentes en el yacimiento, que permiten analizar la interacción roca-fluidos y fluido-fluido, respectivamente. La importancia de tales propiedades se debe a su relación con la recuperación de petróleo, razón por la cual, dentro de las técnicas de recobro mejorado tipo químico, existe la inyección de surfactantes; técnica que busca disminuir la tensión interfacial y en ocasiones, alterar la mojabilidad de la roca, para así, vencer las fuerzas capilares y reducir el aceite residual en el yacimiento. Por esta razón, es importante investigar las distintas tecnologías disponibles que permitan mejorar el desempeño de los surfactantes inyectados, y en este sentido, la nanotecnología aplicada al recobro mejorado es una ciencia novedosa que ha demostrado resultados satisfactorios.

Por lo anterior, el presente trabajo de grado expone los resultados de un estudio de laboratorio que analiza el efecto de adicionar nanomateriales (óxido de grafeno y óxido de silicio) a una solución micelar con surfactante aniónico (Dodecil sulfato sódico) midiendo el cambio en la tensión interfacial con un aceite liviano (Crudo del pozo Col-59 del campo Colorado) y la alteración en la mojabilidad de una muestra de roca (arenisca Berea). Para ello, se emplearon los métodos de gota pendiente y ángulo de contacto para determinar el cambio en la tensión interfacial y en la mojabilidad, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que, a mayor concentración, tanto de óxido de silicio, como de óxido de grafeno, se genera una mayor disminución de la tensión interfacial. Además, se observó una alteración de la mojabilidad al adicionar el óxido de grafeno, logrando obtener una mojabilidad neutra con este nanomaterial a una concentración de 1,000 ppm.

*Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de Petróleo

**Escuela de Ingeniería de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander.

Director: PhD Emiliano Eriza León. Codirectores: PhD Enrique Mejía Ospino. Msc. Fabián Andrés Tapias Hernández.

Abstract

TITLE: EFFECT OF GRAPHENE OXIDE AND SILICON DIOXIDE NANOFLUIDS ON THE ACTION OF A SURFACTANT ON WETTABILITY AND INTERFACIAL TENSION FOR CHEMICAL ENHANCED OIL RECOVERY*

AUTORS: NICOLÁS CÁRDENAS ACEVEDO
DAYANA MARCELA HERNÁNDEZ BARAJAS**

KEY WORDS: NANOFLUIDS, NANOMATERIALS, INTERFACIAL TENSION, WETTABILITY, GRAPHENE, SILICON.

DESCRIPTION:

Wettability and interfacial tension are two critical properties of the phases present in the reservoir, which allow to analyze rock-fluids and fluid-fluid interaction, respectively. The importance of such properties is due to their relationship with oil recovery. Therefore, within the chemical enhanced oil recovery, there is injection of surfactants; a technique that seeks to reduce the oil-water interfacial tension and sometimes, alter the wettability of reservoir rocks to overcome the capillary forces and reduce residual oil saturation. For this reason, it is important to investigate the different technologies available that improve the performance of surfactants injected. In these way, nanotechnology applied to the enhancement of oil recovery is a novel science that has proven to be successful.

For the above, this thesis presents the results of a experimental study that analyzes the effect of adding nanomaterials (graphene oxide and silicon oxide) to a micellar solution with anionic surfactant (Sodium Dodecyl Sulfate) measuring the change in the interfacial tension with a light oil (crude from well Col-59 of the Colorado field) and the wettability alteration of a rock sample (Berea sandstone). In this study, pendant drop and contact angle methods were used to measure interfacial tension reduction and wettability alteration, respectively. The results obtained indicate that, at a higher concentration, for both silicon dioxide and graphene oxide, a greater interfacial tension reduction is generated. In addition, a wettability alteration was observed when adding graphene oxide, obtaining a neutral wettability with this nanomaterial at a concentration of 1,000 ppm.

* Bachelor Thesis

** School of Petroleum Engineering. Faculty of Physical-chemical engineering. Universidad Industrial de Santander.

Director: PhD Emiliano Eriza León. Codirectors: PhD Enrique Mejía Ospino. Msc. Fabián Andrés Tapias Hernández.

Introducción

En Colombia, las reservas y la producción de crudo vienen disminuyendo durante los últimos 5 años (Agencia Nacional de Hidrocarburos Colombia (ANH), 2018), y el factor de recobro de sus campos petroleros es aún bajo (18%) (Unidad de Comunicaciones Corporativas de Ecopetrol S.A., 2014).

Una de las alternativas para mejorar este panorama, es continuar con el desarrollo de los campos maduros. Para ello, conforme a las particularidades de cada yacimiento, se pueden aplicar técnicas de recobro mejorado, como la inyección de surfactantes; la cual tiene como fin principal la reducción de la tensión interfacial entre el aceite y la fase acuosa, reduciendo las fuerzas capilares y por tanto facilitando la recuperación de aceite residual. Otro efecto del surfactante es la alteración de la mojabilidad de la roca, la cual es un indicio de la interacción roca-fluido y juega un rol clave en la facilidad con la que el fluido se desplaza a través del medio poroso (Rosen, 2004).

No obstante, tales efectos del surfactante pueden ser mejorados mediante la adición de nanomateriales, ya que estos, al igual que el surfactante, tienen la capacidad de ubicarse en la interfase agua-aceite y sobre la superficie de la roca, disminuyendo la tensión interfacial y alterando la mojabilidad (Lau, Yu, & Nguyen, 2016).

En consecuencia, este trabajo de grado se enfoca en estudiar dos factores claves como lo son, la tensión interfacial y la mojabilidad cuando se agregan nanomateriales a un tensoactivo. Los nanomateriales a emplear son: óxido de grafeno, desarrollado en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander y óxido de silicio hidrofílico.

Para ello, se analizó experimentalmente el comportamiento de la tensión interfacial entre un aceite liviano y soluciones acuosas con surfactante y nanomateriales (nanofluídos). Adicionalmente, se determinó el efecto de los nanofluídos sobre la mojabilidad de una arenisca a través de la medición del ángulo de contacto.

De esta manera, el presente estudio es una contribución inicial con miras a la aplicación de futuros pilotos de inyección en campos petroleros, para el incremento del factor de recobro. Además, se pretende también encontrar una nueva aplicación al nanomaterial óxido de grafeno.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Determinar los efectos sobre la mojabilidad y la tensión interfacial que tienen las nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante para recobro mejorado químico.

1.2. Objetivos específicos

I. Determinar experimentalmente la tensión interfacial entre un aceite liviano y una fase acuosa con surfactante, a diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de silicio.

II. Determinar la mojabilidad de un sustrato después de ser inmerso en nanofluidos con diferentes concentraciones de los óxidos.

III. Comparar los resultados del efecto sobre la tensión interfacial y la mojabilidad de un surfactante para recobro químico al adicionar nanopartículas de óxido de grafeno con los obtenidos con óxido de silicio

2. Marco teórico

2.1. Recobro mejorado químico

El recobro mejorado, según Sandersen, Stenby & von Solms (2012), debe ser entendido como los métodos o técnicas en donde se añaden energía y/o materiales externos al yacimiento, con el fin de controlar la mojabilidad, la tensión interfacial o las propiedades del fluido, o para establecer gradientes de presión necesarios para vencer las fuerzas que retienen el hidrocarburo y desplazar el crudo residual de manera controlada hacia un pozo productor.

Dentro de las técnicas de recobro mejorado se encuentra la inyección de aditivos químicos, como álcalis, surfactantes y polímeros o una combinación de los anteriores (AS, AP, SP o ASP). Tales químicos cuentan con la capacidad de mejorar el desplazamiento del aceite, debido a sus propiedades de comportamiento de fases en el yacimiento. Esto, generalmente, resulta en una disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el líquido desplazante. (Green & Willhite, 1998).

Cuando se emplea el método de recobro químico con surfactante, típicamente este se inyecta en concentraciones del 0.3 al 1.0% wt, lo que permite la reducción de la tensión interfacial crudo-agua, mejorando la movilidad del aceite. A esta solución de surfactantes también se le puede agregar diferentes aditivos con diferentes propósitos, según se requiera, como es el caso del Álcali, que reduce la adsorción del surfactante en la roca y permite la creación de surfactantes adicionales al reaccionar con los ácidos del crudo; además de esto, la solución de surfactante puede contener polímero en baja concentración para darle una mayor movilidad a través del yacimiento si se

requiere. Asimismo, generalmente se inyecta un bache de polímero concentrado que actúa como un pistón y mejora la movilidad de la solución de surfactante previamente inyectada (Shell Chemicals, 2013). En la figura 1 se presenta un esquema del proceso de inyección de químicos.

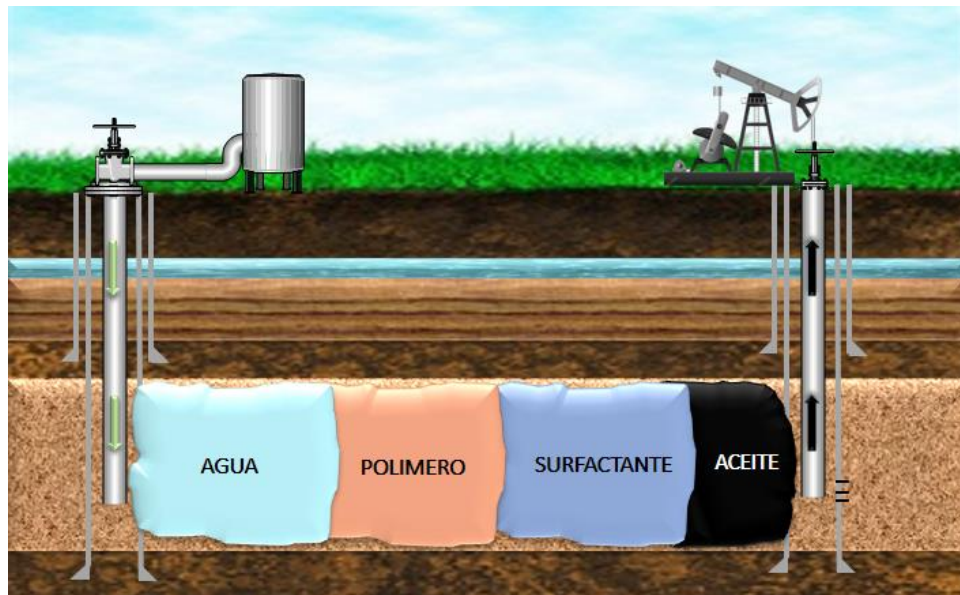


Figura 1. Proceso de inyección de químicos. Nota: Adaptado de: Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 21 de Marzo de 2018, p.4

2.1.1. Análisis del posible recobro mejorado químico en el campo Colorado. El campo Colorado es un campo maduro descubierto en el año 1923 y se encuentra ubicado en la cuenca sedimentaria del Valle Medio del Magdalena, en el departamento de Santander, Colombia. Sus coordenadas son: $X = 1'036,000 - 1'040,500$ Este y $Y = 1'238,000 - 1'247,500$ Norte con origen Bogotá. Una de sus principales formaciones productoras es Mugrosa, la cual es una unidad compuesta predominantemente por lodolitas con estratos de arenitas granulosas no cementadas;

esta zona se divide en dos arenas productoras (B y C), las cuales producen un crudo entre 39 y 41° API (Cadena Caicedo, 2014).

Teniendo en cuenta las propiedades del campo Colorado y el efecto sobre la precipitación de orgánicos que pueden generar distintos métodos de recobro, Burgos Mora y Paba Martinez (2014), concluyeron, que el campo Colorado posee un potencial significativo para la aplicación de inyección química con surfactante, álcali y polímero (Tabla 1).

Tabla 1

Screening técnico binario para recobro químico en el campo Colorado

PROPIEDADES FÍSICAS DEL MÉTODO DE RECOBRO			
VARIABLE	RANGO DE APLICABILIDAD	CAMPO COLORADO	PUNTUACIÓN
Viscosidad, cp	1 - 80	7	1
Gravedad, °API	14 - 43	36.9	1
Saturación Aceite, %	50 - 92	65	1
Espesor (ft)	No aplica	95	No aplica
Permeabilidad, mD	10 - 15000	250	1
Porosidad, %	26 - 32	13.2	0
Profundidad, ft	1300 - 9000	2120	1
Temperatura, °F	85 - 185	104	1
Presión, psia	No aplica	800	No aplica
Litología	Arenisca	Arenisca (Mugrosa B)	1
		Resultado	0.875

Nota: Adaptado de Burgos Mora, A. F., & Paba Martinez, C. M. (2014). Efecto de los métodos de recobro sobre la precipitación de orgánicos. Aplicación campo Colorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

2.2. Surfactantes

Un surfactante es una sustancia parcialmente soluble en agua y aceite, compuesta por una cabeza polar soluble en agua (hidrofílica) y una cola apolar soluble en hidrocarburo (hidrofóbica), tal y como se observa en la figura 2. El surfactante, a bajas concentraciones, se ubica en la interfase (liquido-liquido) o en la superficie (aire-liquido) de un sistema, alterando la energía superficial o interfacial libre, la cual es el mínimo trabajo requerido para crear esta interfase. En un sistema sólido-liquido, el surfactante se adsorbe en la superficie solida haciéndola más hidrofílica o hidrofóbica de acuerdo con la interacción del surfactante con la superficie sólida (Rosen, 2004).

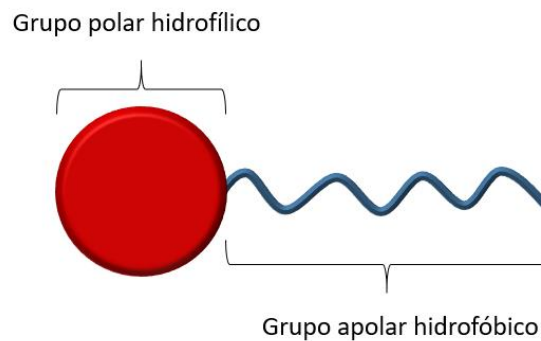


Figura 2. Estructura de un surfactante. Nota: Adaptado de: Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 21 de marzo de 2018, p. 241.

2.2.1. Tipos de surfactantes. Diversos tipos de surfactantes pueden ser encontrados en el mercado, y pueden ser clasificados según la naturaleza iónica de su cabeza (grupo hidrofílico) como aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos (Sheng, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, 2011).

- **Aniónicos:** Los surfactantes aniónicos son los más ampliamente usados para recobro mejorado químico, debido a su baja adsorción en rocas areniscas, cuya carga superficial es negativa. Estos tipos de surfactantes se componen de grupos hidrofílicos negativamente cargados tales como, el carboxilo, el sulfonato, el sulfato o el fosfato (Myers, 2006).
- **Catiónicos:** Este tipo de surfactantes se compone de un grupo hidrofílico cargado positivamente, dentro de los que podemos encontrar las sales cuaternarias de amonio (Myers, 2006).
- **No iónicos:** El grupo hidrofílico de estos surfactantes no cuenta con una carga, pero deriva su solubilidad en el agua gracias a grupos polares tales como el polioxietileno (Myers, 2006).
- **Anfotéricos:** En este tipo de surfactantes, las moléculas pueden estar cargadas tanto negativa como positivamente; un ejemplo de estos, son las sulfobetaínas (Myers, 2006).

2.2.2. Concentración Micelar Crítica. Debido a que los surfactantes presentan grupos hidrofílicos y lipofílicos en su estructura, exhiben un comportamiento interesante de solubilización dependiente de la concentración. A baja concentración, los monómeros de surfactante se ubican preferencialmente en la interfase (líquido-líquido o líquido-gas) y una pequeña parte en el cuerpo de la solución. Sin embargo, cuando la interfase está completamente saturada de monómeros, al agregar más surfactante después de esta condición, se crea una nueva fase de estructuras autoagregadas llamadas micelas; esto sucede porque el coeficiente de distribución (Ecuación 1) debe mantenerse constante y para que ello suceda se debe mantener la concentración de monómeros en el cuerpo de la solución constante ya que la concentración de monómeros en la interfase no puede aumentar más, es decir los monómeros de surfactante que se agreguen, se

aglomerarán en micelas como se observa en la figura 3 (Chakraborty, Chakraborty, & Ghosh, 2011).

$$k_D = \frac{[S_m^i]}{[S_m^b]} \quad (1)$$

Dónde:

k_D : Coeficiente de distribución

S_m^i : Saturación de monómeros en la interfase

S_m^b : Saturación de monómeros en el cuerpo de la solución

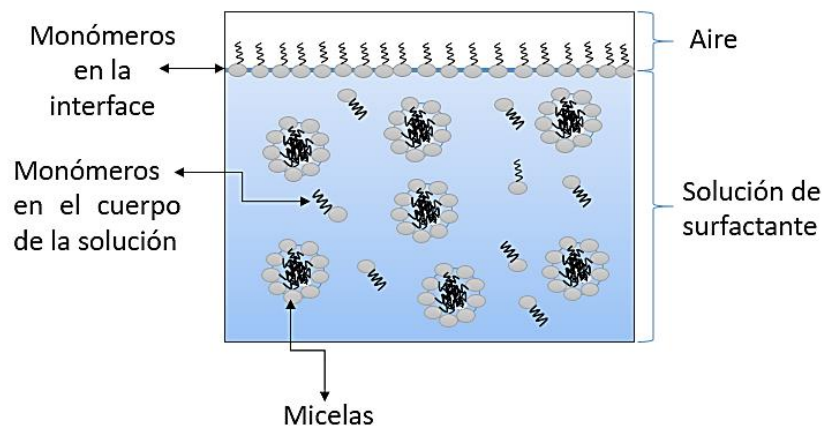


Figura 3. Representación esquemática de una solución micelar. Nota: Adaptado de: Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011). The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*(4), 265-270. doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045

El umbral de concentración de surfactante donde se crean las estructuras autoagregadas se conoce como Concentración Micelar Crítica (CMC). Las micelas generalmente son estructuras esféricas, donde, si el solvente es agua, las colas hidrofóbicas de los monómeros se encuentran dentro de una celda formada por las cabezas hidrofílicas de los mismos (figura 3). No obstante,

dependiendo de la estructura, condiciones fisicoquímicas, temperatura o presencia de electrolitos, el valor de la CMC se puede ver alterado. (Chakraborty, Chakraborty, & Ghosh, 2011).

2.2.2.1. Efecto de la salinidad sobre la CMC. La presencia de los electrolitos que contienen las sales puede alterar el valor de concentración micelar crítica (CMC) de un determinado agente tensoactivo en fase acuosa. De manera general, la presencia de iones causa una disminución en la CMC, siendo más significativo en los surfactantes aniónicos y catiónicos que para los anfotéricos y no iónicos. Para los surfactantes iónicos, los electrolitos de las sales disminuyen la repulsión entre las cabezas de los monómeros de surfactante, lo cual permite que haya una mayor atracción entre ellos y se formen las micelas más rápidamente. En cuanto a los surfactantes anfotéricos y no iónicos, el comportamiento no se atribuye a efectos electrostáticos, sino a cambios en las propiedades del solvente para el grupo hidrofóbico y cambios en el grado de solvatación para el grupo hidrofílico (Myers, 2006).

2.2.2.2. Determinación de la CMC de un surfactante. Diferentes propiedades físicas de una solución de surfactante presentan una discontinuidad abrupta en la zona de la CMC. Ejemplo de ello son la conductancia eléctrica, el espectro de fluorescencia, la dispersión de la luz y la tensión interfacial o superficial; en el caso específico de la tensión (la cual se mide mediante un tensiómetro), a medida que aumenta la concentración de surfactante, esta propiedad tiende a disminuir, para luego estabilizarse en un valor promedio como se observa en la figura 4. Esto sucede debido a que la tensión interfacial o superficial disminuye a medida que la interfase va siendo ocupada con monómeros de surfactante; cuando la interfase está completamente saturada, la tensión interfacial no disminuye significativamente.

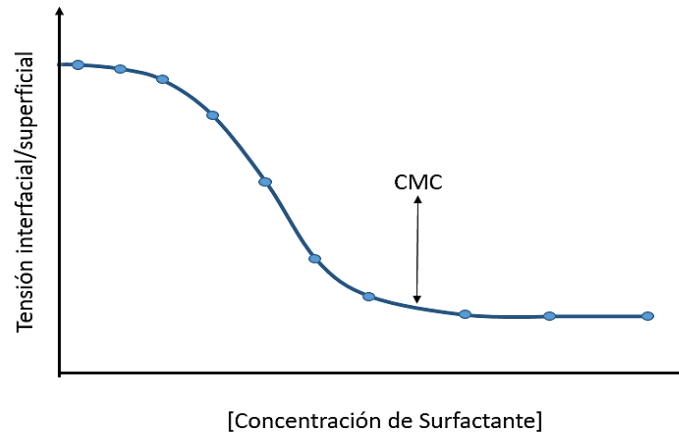


Figura 4. Determinación de la CMC por tensiómetro. Nota: Adaptado de: Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011). The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*(4), 265-270. doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045

2.3. Tensión interfacial

La tensión interfacial es una propiedad de la interfase de dos líquidos no miscibles, que representa la energía de Gibbs por unidad de área de la interfase a una temperatura y presión dadas (Schlumberger, s.f.). Termodinámicamente, el exceso de energía libre en la interfase se produce por un desbalance de fuerzas actuando sobre las moléculas de cada fase, como consecuencia de su diferencia de densidades (Myers, 2006).

En ingeniería de petróleos se busca reducir la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa del yacimiento, ya que esto permite aumentar el número capilar (ecuación 2).

$$N_c = \frac{\mu * u}{\sigma} \quad (2)$$

La ecuación 2 nos muestra que los mecanismos para aumentar el número capilar son, incrementar la velocidad de inyección (u), incrementar la viscosidad del fluido desplazante (μ) y reducir la tensión interfacial (σ) (Sheng, Status of Surfactant EOR Technology, 2015). Varios

estudios han demostrado que, al incrementar el número capilar, se reduce la saturación residual de petróleo, lo que conlleva a un aumento en el factor de recobro (Fulcher, 1985). No obstante, incrementar las fuerzas viscosas (u y μ) tiene limitaciones prácticas, tales como el tamaño de las bombas y la necesidad de evitar las fracturas en el yacimiento. Por el contrario, si se emplea el surfactante adecuado, se podría aumentar el número capilar en 3 o 4 órdenes de magnitud, al disminuir la tensión interfacial, por ejemplo, de 20 o 30 mN/m a 10^{-3} o 10^{-4} mN/m (Sharma & Shah, 1989).

2.3.1. Factores que afectan la tensión interfacial. La tensión interfacial entre los fluidos del yacimiento puede verse afectada por varios factores; entre ellos, se tienen la salinidad de la salmuera de yacimiento, el tipo de crudo y sus características, la temperatura del yacimiento y la concentración del surfactante a usar. A continuación, se describen los efectos que estos factores pueden generar sobre la tensión interfacial.

2.3.1.1. Características de la salmuera de yacimiento. La salinidad del agua de yacimiento tiene un efecto importante sobre el desempeño del surfactante a emplear. De manera general, una alta salinidad tiene un impacto adverso sobre la eficiencia del surfactante, por lo cual para ambientes de alta salinidad se recomienda el uso de surfactantes específicamente diseñados para resistir esta condición. Lo anterior se da porque a altas concentraciones de sal, el surfactante tiende a disolverse mayormente en el petróleo; por el contrario, a bajas concentraciones de sal, el surfactante se disuelve preferiblemente en la fase acuosa (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

2.3.1.2. Características del crudo. La naturaleza del aceite que se tiene en yacimiento es otro factor clave en la búsqueda de una tensión interfacial baja; las concentraciones de sal y surfactante a las cuales se produce la menor tensión interfacial varían significativamente con las propiedades y la longitud de la cadena del hidrocarburo. Se ha demostrado que, crudos con un alto contenido de hidrógenos aromáticos, generan una tensión interfacial más baja. Además, se ha estudiado que, para aceites parafínicos puros, se puede encontrar una longitud de cadena óptima, a la cual el valor de tensión interfacial será mínimo (Sharma & Shah, 1989).

2.3.1.3. Temperatura. La temperatura puede afectar la tensión interfacial y la CMC de un surfactante y el efecto es mayor para los surfactantes aniónicos. Si el punto de nube (temperatura a la cual un componente de la mezcla comienza a solidificarse y deja de ser miscible) de una solución de surfactante es alto, esto puede llevar a que se disminuya la concentración de surfactante en la solución cuando este se inyecte al yacimiento, lo cual genera un pobre desempeño del surfactante, al no disminuir la tensión interfacial del modo deseado. El punto de nube, dependiendo de la estructura del surfactante, puede encontrarse entre 30 y 160°C. Además, se ha demostrado que, a altas temperaturas se genera degradación del surfactante (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

2.3.1.4. Concentración de surfactante. Un aumento en la concentración de surfactante por encima de la CMC no afectará de manera significativa la tensión interfacial. Por otro lado, la tensión interfacial cambia considerablemente para concentraciones inferiores a la CMC (Sheng, Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, 2011). Este comportamiento se evidencia en la figura 4.

2.3.2. Medición de la tensión interfacial. Existen diferentes métodos para medir la tensión interfacial; dentro de estos se tiene el método de gota pendiente cuyo principio se basa en la formación de una gota de líquido en una aguja, donde el tamaño de la gota debe ser un poco menor al tamaño en el cual la gota se separa espontáneamente de la aguja. Para formar la gota, una jeringa hipodérmica es usada, como se observa en la figura 5 (American Petroleum Institute, 1977).

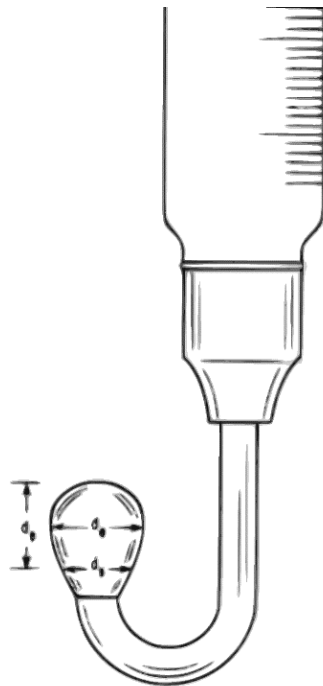


Figura 5. Jeringa y aguja para la medición de tensión interfacial con gota pendiente. Nota: Adaptado de American Petroleum Institute. (1977). API RP 42 Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation (2nd ed.). Washington. Revisado 12 de junio, 2018.

Una vez formada la gota, esta es fotografiada y las dimensiones medidas, para calcular la tensión interfacial usando la ecuación 3; donde ($\Delta\rho$) es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa, (g) es la constante gravitacional, (d_e) es el máximo diámetro

ecuatorial de la gota y (H) un factor de corrección de forma adimensional (American Petroleum Institute, 1977).

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_g^2}{H} \quad (3)$$

2.4. Mojabilidad

La mojabilidad es una propiedad crítica empleada para estudiar la interacción roca-fluido en el yacimiento. Esta característica influencia otras propiedades de la roca, tales como, distribución de los fluidos en la roca del yacimiento, presión capilar y permeabilidades relativas (Dandekar, 2013).

Según Paris de Ferrer (2009):

“la mojabilidad es la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmisible, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible. La mojabilidad se puede expresar convenientemente midiendo el ángulo de contacto entre la superficie líquido-sólido y es una medida de sus características humectantes hacia el sólido. Dicho ángulo se representa con el símbolo (θ) y siempre se mide desde el líquido hacia el sólido” (p. 268).

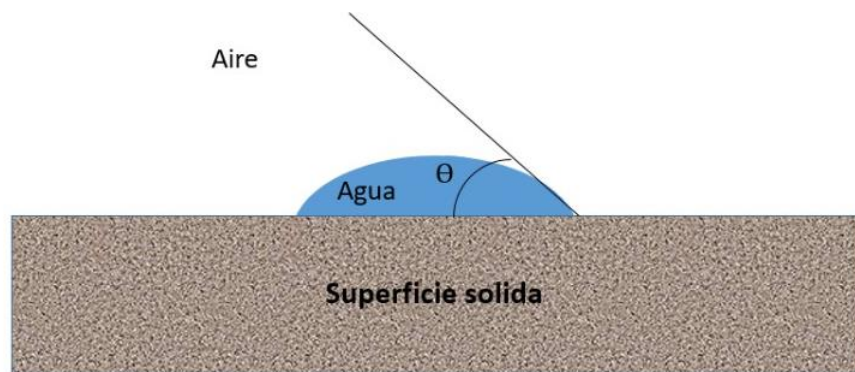


Figura 6. Ilustración de la mojabilidad. Nota: Adaptado de Paris de Ferrer, M. (2009). Fundamentos de ingeniería de Yacimientos. Maracaibo, Venezuela: Ediciones Astro Data S.A.

2.4.1. Tipos de Mojabilidad. Según la norma API RP 42, si el ángulo de contacto se encuentra por encima de los 105° , se dice que la roca es mojada preferentemente al aceite. Es decir, todos los poros de la roca tienen preferencia por el aceite, y como resultado, el agua contenida en el yacimiento se ubicará en el centro de los poros, rodeada por aceite. Por otro lado, si el ángulo es menor a 75° , entonces el sistema tiene mojabilidad al agua preferentemente, lo que implica un estado contrario al anteriormente mencionado. Finalmente, si el ángulo se encuentra entre 75° y 105° la mojabilidad del sistema es neutra o intermedia, como muestra la figura 7 (American Petroleum Institute, 1977).

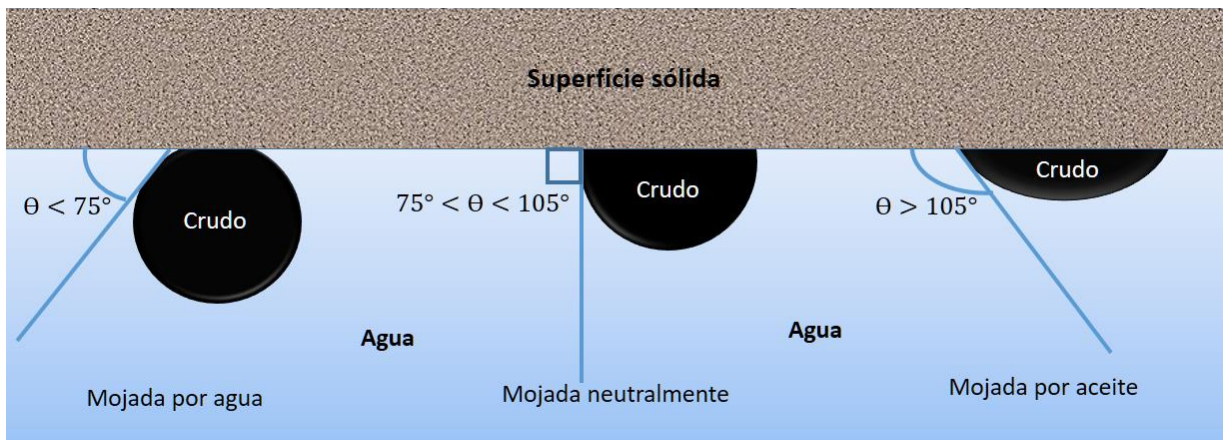


Figura 7. Tipos de mojabilidad. Nota: Adaptado de American Petroleum Institute. (1977). API RP 42 Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation (2nd ed.). Washington.

Adicionalmente, diversos estudios han permitido relacionar el tipo de mojabilidad de la roca con la saturación residual de aceite o el recobro de aceite; demostrando que, para valores extremos

de mojabilidad, el recobro de aceite es más bajo que para valores intermedios. Con base en tales estudios, Dandekar (2013), generó una grafica correlacionando dichos factores (figura 8).

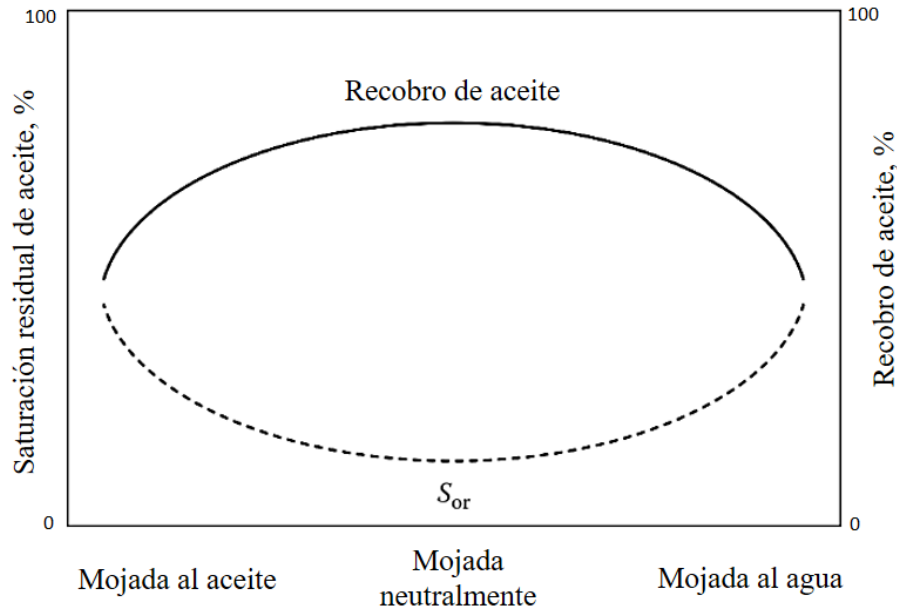


Figura 8. Relación entre la mojabilidad y el recobro de aceite o la saturación residual de aceite.

Nota: Adaptado de Dandekar, A. (2013). Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (2nd ed.).

CRC Press Taylor & Francis Group.

2.4.2. Factores que afectan la mojabilidad. La mojabilidad de un yacimiento se puede ver afectada por una serie de factores, principalmente por las características de los fluidos de yacimiento y por la litología de la roca de interés. Otros agentes que pueden afectar la mojabilidad son, la presión y la temperatura, la profundidad de los contactos de los fluidos en el yacimiento y la invasión del fluido de perforación (Dandekar, 2013). No obstante, los factores más determinantes y estudiados que afectan la mojabilidad del yacimiento se presentan a continuación.

2.4.2.1. Características del crudo. Aunque se sabe que la composición del petróleo afecta significativamente la mojabilidad de la roca en yacimiento, aun no se conoce muy bien cuáles son los compuestos del crudo que más la afectan. Sin embargo, se ha estudiado extensivamente la influencia de los asfaltenos en la misma. Los asfaltenos, son definidos como la parte del petróleo que no es soluble y se precipita en alcanos, como el n-pentano o el n-heptano. Varios estudios han señalado que al adsorberse los asfaltenos en la superficie de la roca, esta puede cambiar de mojada por agua a mojada por aceite (Dandekar, 2013).

2.4.2.2. Características de la salmuera de yacimiento. Las características de la salmuera de yacimiento es otro factor que afecta la mojabilidad de la roca. Se ha demostrado que, disminuyendo la concentración de sal se altera la mojabilidad de la roca, al pasar de mojada por aceite a mojada por agua, o a mojabilidad neutra. Adicionalmente, también se ha encontrado que al incrementar la concentración del ion Ca^{2+} una roca puede hacerse menos hidrofílica. Actualmente se están haciendo estudios de alteración de la mojabilidad solo controlando las características de la salmuera (Meiqin, Zhao, & Mingyuan, 2018).

2.4.2.3. Temperatura y presión. Los cambios de temperatura y presión se relacionan con alteración de la mojabilidad, generalmente, por cambios en las características de los fluidos (salmuera y crudo), que a su vez influyen la mojabilidad de la roca. Por ejemplo, pueden ocurrir cambios en la composición del crudo, los cuales influyen la precipitación de asfaltenos; estos, al ser adsorbidos en la roca, cambian la mojabilidad de la misma (Dandekar, 2013).

2.4.2.4. Tipo de roca. La composición mineralógica de la roca afecta la mojabilidad, dado que los minerales que la conforman, como cuarzo, feldespato, arcillas y carbonatos, poseen diferente polaridad y diferente potencial de interacción de energía entre ellos y las moléculas de líquido. Esto lleva a que haya diferencias en la mojabilidad de la superficie de la roca de acuerdo con su mineralogía. Por ejemplo, se ha encontrado que el cuarzo y el feldespato son altamente hidrofílicos mientras que los carbonatos tienen menor hidrofiliidad. Adicionalmente, las arcillas tienen diferente capacidad de intercambiar cationes, lo cual determina la capacidad de adsorbencia de la roca hacia los iones presentes en el agua o los componentes polares del crudo (Meiqin, Zhao, & Mingyuan, 2018).

2.4.2.5. Presencia de surfactantes. Los surfactantes tienen la capacidad de alterar la mojabilidad de una roca, debido a dos mecanismos principales. El primer mecanismo es la adsorción del surfactante en la superficie de la roca; en este caso la alteración de la mojabilidad depende de la capacidad del surfactante para ser adsorbido, de la estructura molecular del surfactante (balance lipofílico e hidrofílico) y de la orientación al ser adsorbido (grupo polar o apolar), de manera que la roca tenderá a ser lipofílica o hidrofílica dependiendo de qué grupo del surfactante quede libre en la superficie. El otro mecanismo, es la formación de pares iónicos de los surfactantes presentes en el aceite y el surfactante, que generalmente resulta en un incremento de la lipofiliidad de la roca (Pinto, 2013).

2.4.3. Obtención de la mojabilidad mediante medición de ángulo de contacto. La prueba de mojabilidad mediante ángulo de contacto se realiza ubicando una gota de aceite sobre una superficie de roca o un mineral, en presencia de agua. El ángulo de contacto se define cómo

el ángulo de equilibrio medido a través de la fase acuosa entre la superficie sólida y la interfase agua-aceite.

El proceso de medición del ángulo de contacto consiste en posicionar una superficie sólida pulida dentro de una celda limpia. Posteriormente, la celda se llena con agua, sumergiendo la roca o mineral. Luego de un tiempo de añejamiento, con una aguja hipodérmica, se posiciona una gota de aceite en la parte inferior del mineral, de manera que la gota pueda ser vista a través de los dos lados de la celda. De manera alternativa, si el aceite usado en la prueba es transparente, entonces la celda puede ser llenada con aceite y una gota de agua se ubica en la parte superior del mineral (American Petroleum Institute, 1977).

La medición del ángulo de contacto se basa en la ecuación de Young, descrita a continuación:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta \quad (4)$$

En donde, σ indica los componentes de tensión interfacial de las fases, los subíndices s y l indican fase sólida y líquida, el término σ_{sl} representa la tensión interfacial entre las dos fases y θ es el ángulo entre los vectores σ_l y σ_{sl} (Hendraningrat, Li, & Torsater, A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone, 2013)

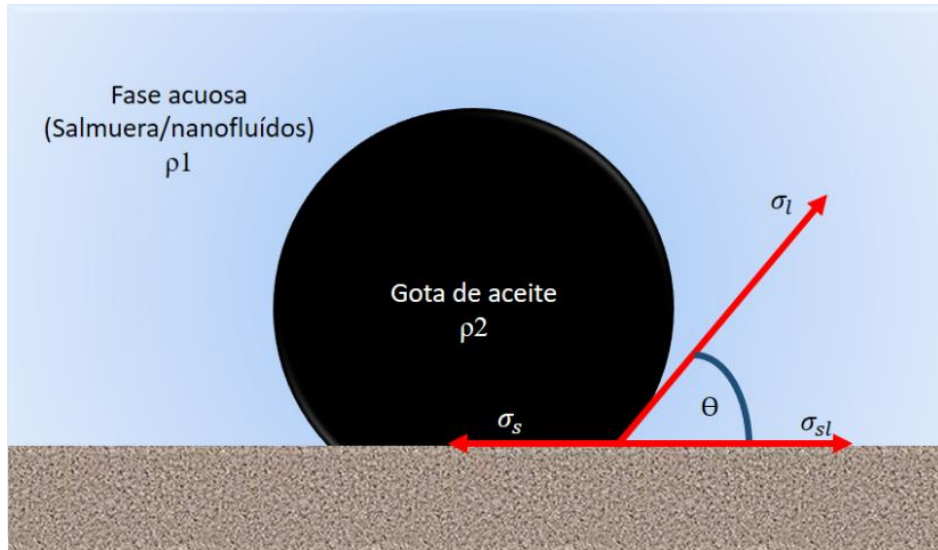


Figura 9. Representación de la ecuación de Young para ángulo de contacto. Nota: Adaptado de Hendraningrat, L., Li, S., & Torsater, O. (2013). A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/164106-MS.

2.5. Nanotecnología

La nanotecnología, según la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés), se entiende como la aplicación de conocimiento científico para manipular y controlar materia a nanoescala para hacer uso de sus propiedades y de fenómenos dependientes del tamaño y la estructura. Además, ISO define el término nanomaterial como aquel que posee al menos una de sus dimensiones externas en escala nanométrica, o que contiene una estructura interna o superficial en dicha escala; entendiéndose por escala nanométrica un rango de 1 a 100 nm. Por lo anterior, los nanomateriales pueden tener diferentes formas, dentro de las cuales encontramos las nanopartículas y las nanohojas. Las nanopartículas son aquellas cuyas 3 dimensiones externas se encuentran en escala nanométrica; por su parte las nanohojas tienen 1 de sus dimensiones en tal

escala y 2 en mayor proporción (Lövestam, et al., 2010). En este sentido, los nanofluidos se definen como una suspensión líquida de nanomateriales dispersos en agua desionizada, salmuera o solución de surfactante (Al-Anssari, et al., 2017).

Dentro del área de recobro mejorado del petróleo, los nanomateriales parecen ser muy prometedores, tal y como lo argumentan Rodrigues Miranda, Stori de Lara, & Costa Tonetto (2012):

“El uso de una suspensión de partículas en nanoescala ofrece algunas ventajas: i) Un incremento en la estabilidad de la sedimentación debido a las fuerzas superficiales que contrarrestan a la fuerza de gravedad; ii) las propiedades térmicas, de esfuerzo-deformación y reológicas, entre otras, son bastante dependientes del tamaño y forma de las nanopartículas, y pueden ser modificadas durante su producción. Por estas razones, las propiedades de suspensión de las nanopartículas son, generalmente, superiores a las de los fluidos convencionales.” (p. 1).

2.5.1. Nanohojas de óxido de grafeno. El grafeno se define como una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una red bidimensional con forma de celdas de panal de abejas (Geim & Novoselov, 2007). En 2004, un grupo de físicos de la Universidad de Manchester, liderados por Andre Geim y Kostya Novoselov, obtuvieron grafeno a partir de grafito mediante una técnica denominada escisión micromecánica (Katsnelson, 2007).

Uno de los aspectos claves para la utilización masiva de grafeno es su producción a escala industrial. En este aspecto, el óxido de grafeno es considerado la forma más versátil de los derivados del grafeno. El óxido de grafeno es producido mediante la oxidación de grafito para formar óxido de grafito; este proceso debilita los enlaces de van der Waals entre los planos apilados del carbono, y posteriormente se puede realizar una exfoliación para formar monocapas. Además,

el óxido de grafeno tiene la propiedad de ser anfifílico; es decir, tiene afinidad tanto a una fase acuosa como a una oleosa (Castaldo, et al., 2018).

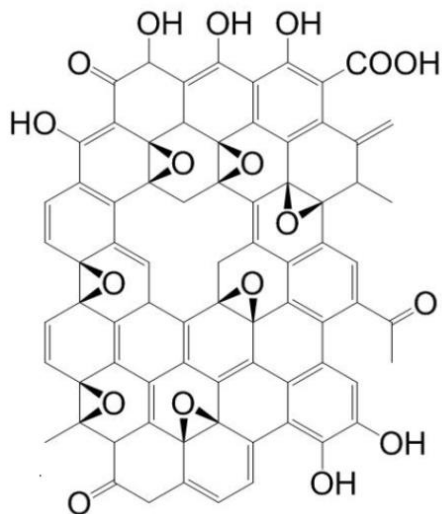


Figura 10. Estructura molecular del óxido de grafeno. Nota: Adaptado de Friedheim, J. E., Young, S., De Stefano, G., Lee, J., & Guo, Q. (2012). *Nanotechnology for Oilfield Applications - Hype or Reality?* Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/157032-MS

El óxido de grafeno ya ha sido estudiado para su aplicación en diversos aspectos de la ingeniería de petróleos; uno de ellos es la aplicación de nanohojas de óxido de grafeno en lodos de perforación, mejorando las propiedades reológicas del mismo (Friedheim, Young, De Stefano, Lee, & Guo, 2012). En recobro mejorado del petróleo, Radnia, Nazar, & Rashidi (2017), analizaron la adsorción del óxido de grafeno en areniscas de un campo iraní, logrando con ello modificar la mojabilidad de la roca, pasando de fuertemente mojada por aceite, a mojada neutralmente. Esto es, posiblemente, por la presencia de grupos hidroxilos en la superficie del óxido de grafeno.

Por otro lado, Luo et al. (2016), realizaron desplazamientos con nanohojas anfifílicas Janus (producidas a partir de óxido de grafeno con alquil amina), en núcleos sintéticos; logrando un factor de recobro adicional de hasta 10.2% empleando tales nanohojas a una concentración de tan

solo 0.005%wt. Por lo anterior, se infiere que las nanohojas de óxido de grafeno tienen un alto potencial para ser aplicadas en áreas de la ingeniería de petróleos como el recobro mejorado.

2.5.2. Nanopartícula de óxido de silicio. El óxido de silicio es un compuesto formado por una molécula de silicio y dos de oxígeno (SiO_2). Comúnmente, se le llama sílice. En la naturaleza, el SiO_2 puede ser encontrado en abundancia, como parte de la arena o del cuarzo, razón por la cual las partículas de óxido de silicio a nanoescala pueden ser producidas fácilmente y la industria petrolera la ha estudiado para aplicarlas en recobro mejorado (Fakoya & Shah, 2017). Además de esto, las nanopartículas de óxido de silicio pueden ser fácilmente funcionalizadas con diferentes grupos, que les dan la particularidad de ser hidrofóbicas o hidrofílicas (Rodríguez Miranda, Stori de Lara, & Costa Tonetto, 2012).

Por lo anterior, diferentes investigaciones ya han sido llevadas a cabo para estudiar el efecto de esta nanopartícula en la tensión interfacial y en la alteración de la mojabilidad. Por ejemplo, Sharma & Sangwai (2017), Torsæter, Engeset, Hendraningrat, & Suwarno (2012), Zargartalebi, Kharrat, & Barati (2015) y Alomair, Matar, & Alsaeed (2015), lograron disminuir la tensión interfacial agua-aceite usando nanopartículas de óxido de silicio.

Por otra parte, autores como Al-Anssari et al. (2017), Ortega, Kim, James, Johansen, & Zhang (2016), Hendraningrat, Li, & Torsater (2013) y Hendraningrat & Torsæter (2014), lograron alterar la mojabilidad de las rocas en sus estudios. Un mayor detalle de estos estudios se encuentra resumido en el apéndice A de este documento.

2.5.3. Efecto de las nanopartículas de óxido de silicio y nanohojas de óxido de grafeno sobre la tensión interfacial y la mojabilidad. Las nanopartículas como las de óxido de silicio,

tienen la capacidad de ubicarse en la interfase agua-aceite, de manera similar a un surfactante; además, pueden ordenarse entre la gota de aceite y la superficie rocosa, formando una película con geometría de cuña (figura 11). La reactividad de la superficie de las nanopartículas genera una reducción de la tensión interfacial agua-aceite, al igual que una alteración de la mojabilidad de la superficie rocosa. Lo anterior, repercute en una reducción de la presión capilar, favoreciendo la movilidad del aceite (Lau, Yu, & Nguyen, 2016).

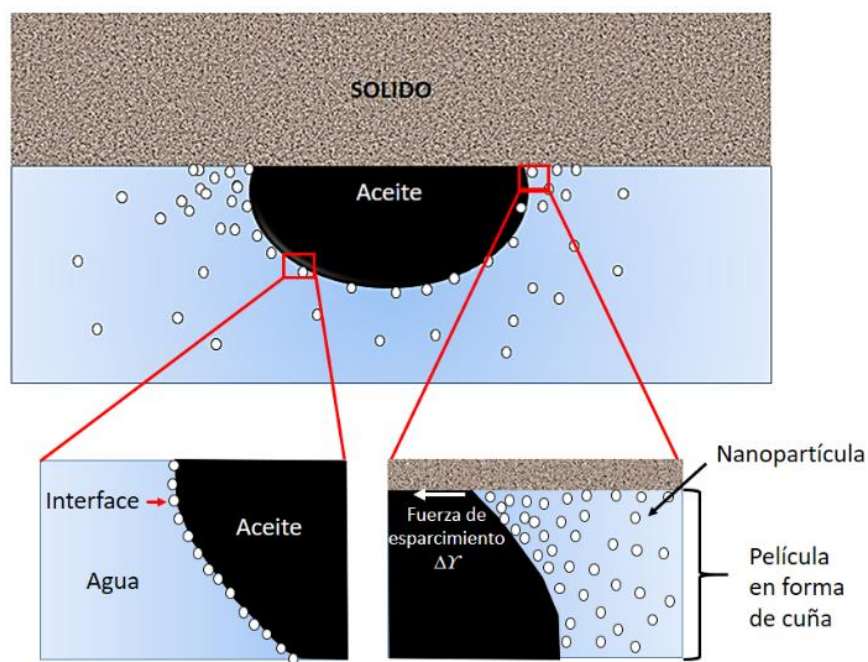


Figura 11. Efecto de las nanopartículas sobre la tensión interfacial y la mojabilidad. Nota: Adaptado de Lau, H. C., Yu, M., & Nguyen, Q. P. (2016). Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/183301-MS

Los estudios realizados sobre el comportamiento de las nanopartículas demuestran que estas reducen la adsorción del aceite en la roca al modificar el gradiente de presión disyuntiva estructural entre el aceite y la roca, ya que la película formada entre los dos permite la liberación de la gota

de aceite. La presión disyuntiva, la cual se puede entender como una fuerza de atracción por unidad de área entre dos superficies planas paralelas (IUPAC, 2006), decrece al aumentar el espesor de la cuña, es decir, al alejarse del punto de contacto entre la gota y el sólido (figura 12) (Wasan, Nikolov, & Kondiparty, 2011).

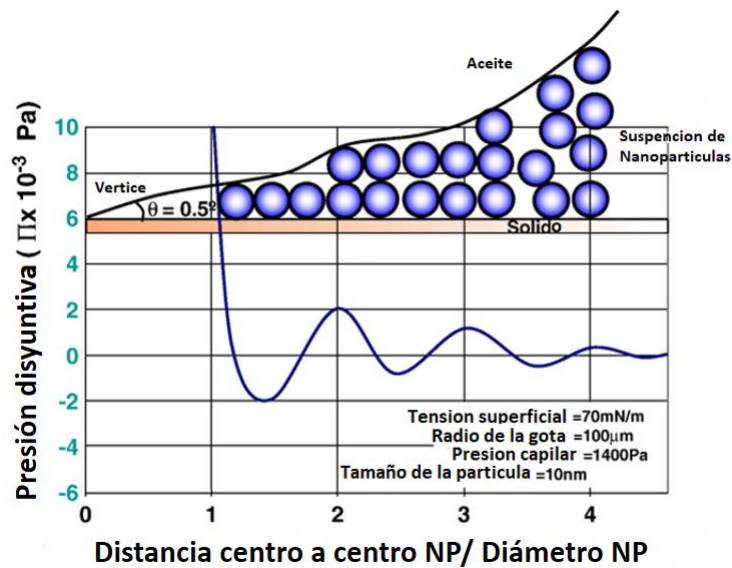


Figura 12. Presión en las paredes de la cuña como función de la distancia radial. Nota: Adaptado de Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), 344-349. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.02.001>.

Por su parte, las nanohojas de óxido de grafeno también tienen la capacidad de adsorberse en la superficie de la roca, formando una capa que puede alterar su mojabilidad. Según Radnia, Nazar, & Rashidi (2017), la adsorción de las nanohojas depende de la concentración del óxido de grafeno en la solución; ya que al incrementar la concentración de nanohojas, aumenta la adsorción. Adicionalmente, los autores demuestran que, la adsorción puede ser mejorada por la presencia de iones derivados de sales; indicando que, por debajo de 10,000 ppm, la adsorción es controlada por

la fuerza iónica de la solución y para salinidades mayores a 50,000 ppm, se incrementa la interacción debido a las fuerzas de atracción van der Waals.

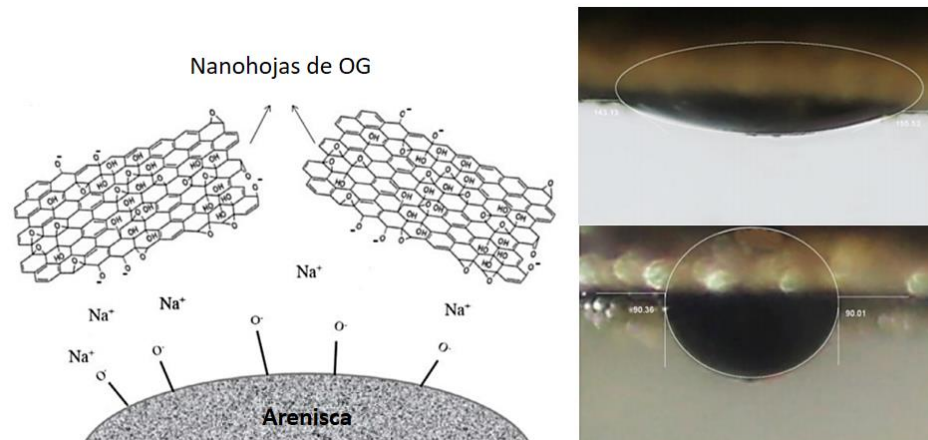


Figura 13. Adsorción de nanohojas de OG en presencia de iones y alternación de la mojabilidad de una arenisca. Nota: Adaptado de Radnia, H., Nazar, A. R., & Rashidi, A. (2017). Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 34-45. doi:10.1016/j.jtice.2017.07.033

3. Metodología y diseño experimental

3.1. Materiales y equipos

La selección del tipo de surfactante, sal de la salmuera, tipos de nanopartículas, el aceite liviano a usar y el equipo con el cual se realizaron las mediciones de tensión interfacial y mojabilidad por ángulo de contacto, se describen a continuación.

3.1.1. Surfactante Dodecil Sulfato Sódico (SDS). El Dodecil Sulfato Sódico es un surfactante aniónico ampliamente usado en la industria del petróleo para fines de recobro mejorado, además ha demostrado buenos resultados al ser mezclado con nanopartículas para este fin (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017). Por ello, y debido a su disponibilidad en el laboratorio, este surfactante fue seleccionado para los propósitos de este estudio.



Figura 14. Estructura molecular del SDS. Nota: Adaptado de Cheguenizadeh, N., Saeedi, A., & Quan, X. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197-211. doi:10.1016/j.petlm.2016.11.007

3.1.2. Cloruro de sodio. Los iones cloruro (Cl^-) constituyen mayoritariamente la salmuera de yacimiento del campo Colorado. En un análisis físico químico realizado al agua de formación de este campo, se encontró que los iones Cl^- están presentes en concentraciones de 9,000 a 26,000 ppm. Por otro lado, los iones calcio, tan solo se encuentran presentes en un rango de 240 a 630 ppm (Simancas & Villabona, 2012). Por tal razón, y por el hecho de que la mayor fuente del ion Cl^- es el cloruro de sodio (NaCl), se ha decidido preparar la salmuera de laboratorio únicamente con esta sal.

3.1.3. Óxido de silicio. Como se ha explicado previamente, esta es una de las nanopartículas más ampliamente empleadas para estudios de recobro mejorado del petróleo. La

nanopartícula de óxido de silicio con la que se cuenta en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) del Parque Tecnológico de Guatiguará, cuenta un tamaño promedio de 15 nm.

3.1.4. Óxido de grafeno. La nanopartícula de óxido de grafeno utilizada tiene un tamaño de diámetro hidrodinámico promedio de 214.9 nm, medido mediante el proceso de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) con el equipo Zetasizer ZS90, como se observa en la figura 15.

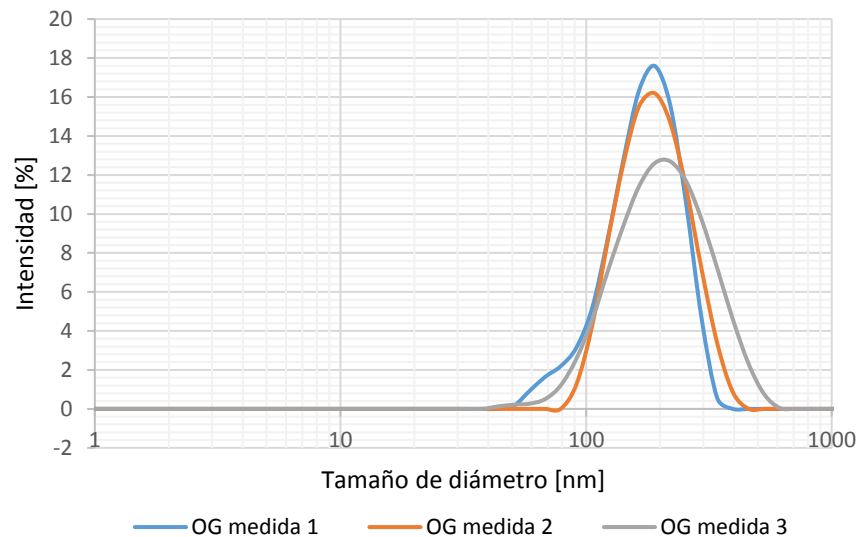


Figura 15. Distribución de diámetros hidrodinámicos del óxido de grafeno

Esta nanopartícula fue desarrollada en el laboratorio LEAM, por medio del procedimiento ilustrado en la figura 16, con una oxidación de 24 horas para obtener una nanopartícula suficientemente hidrofílica.

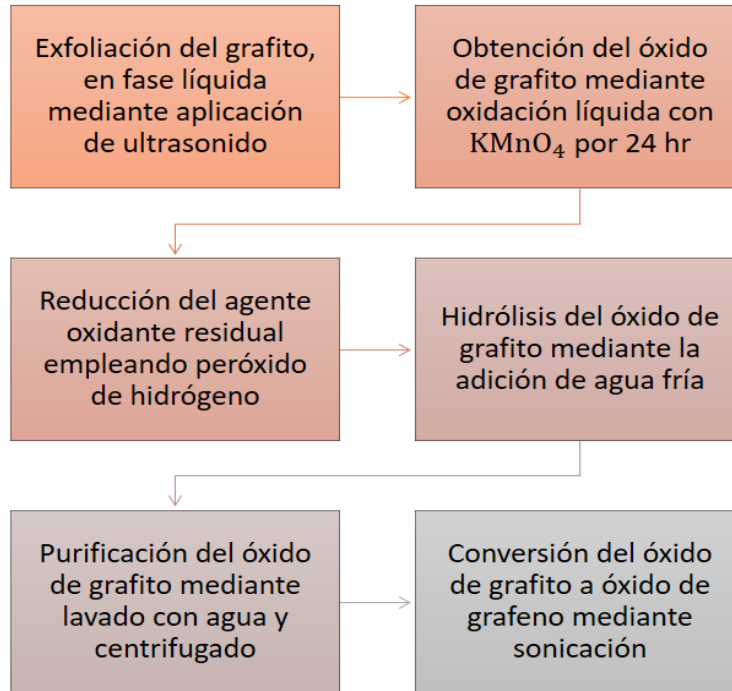


Figura 16. Procedimiento de obtención de Óxido de grafeno. Nota: Adaptado de Gomez, I. D. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Bucaramanga: Univesidad Industrial de Santander. Recuperado el 06 de 08 de 2018

3.1.5. Crudo. El petróleo empleado para el estudio de tensión interfacial y mojabilidad consistió en un aceite crudo proveniente del pozo Col-59 del campo Colorado, pozo que produce de la arena B y C de la formación Mugrosa y se ubica en el bloque IV del campo Colorado. Adicionalmente, este crudo cuenta con una gravedad de 39°API, que lo caracteriza como un crudo liviano (Cadena Caicedo, 2014).

3.1.6. Roca. Las muestras de roca empleadas para la medición de mojabilidad, mediante ángulo de contacto, se obtuvieron de un núcleo de Berea disponible en el laboratorio de Análisis

Petrofísicos y Daño a la Formación del Parque Tecnológico de Guatiguará; en donde fue analizado y se obtuvo una porosidad 19.8% y una permeabilidad 100.179 mD; características similares a las de la formación Mugrosa descritas en la tabla 1.

3.1.7. Equipo Dataphysics OCA 15 EC. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Electroquímica ubicado en el Edificio de Investigaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará, el cual posee una cámara de 752x582 píxeles y un software llamado SCA 20, que permite obtener la tensión interfacial teniendo en cuenta el contorno de la gota pendiente y también, medir el ángulo de contacto estático según el método de gota captiva.



Figura 17. Tensiómetro OCA 15 EC

3.2. Metodología experimental

La metodología experimental comprende las etapas de preparación de los nanofluidos, la selección de la concentración de sal y surfactante, la preparación de la roca, el diseño experimental y el desarrollo de las pruebas de laboratorio.

3.2.1. Preparación de los nanofluidos. En esta etapa de la metodología se establece el procedimiento para generar una suspensión homogénea de las nanopartículas en medio acuoso. Para ello, inicialmente, se realizaron una serie de pruebas preliminares, en las que se empleó la nanopartícula de óxido de silicio. En estas pruebas preliminares, la nanopartícula fue mezclada con agua desionizada y surfactante SDS; para ello, se agitaron las sustancias por periodos de tiempo de hasta 60 minutos, y las mezclas fueron puestas en sonda de ultrasonido por hasta 20 minutos. No obstante, los resultados obtenidos no fueron los deseados, ya que se presentó depositación del óxido de silicio después de 10 minutos de reposo o incluso al salir de la sonda de ultrasonido. Por esta razón, se concluyó que esta nanopartícula de SiO₂ disponible no es lo suficientemente hidrofílica como para generar una suspensión homogénea en medio acuoso.

Con el propósito de mejorar la suspensión de la nanopartícula de óxido de silicio en agua, se decide hidrolizarla dejándola en agitación en una solución 1M de NaOH, por un periodo de 24 horas. Posteriormente, se neutraliza su pH, adicionando una solución de 0.9 M de HCl. Seguido de la neutralización, se llevó a calcinación en horno por 87 horas. El sólido obtenido es una mezcla de nanopartículas de óxido de silicio hidrolizadas y NaCl con una relación de 1.14 gramos de SiO₂ por gramo de NaCl.

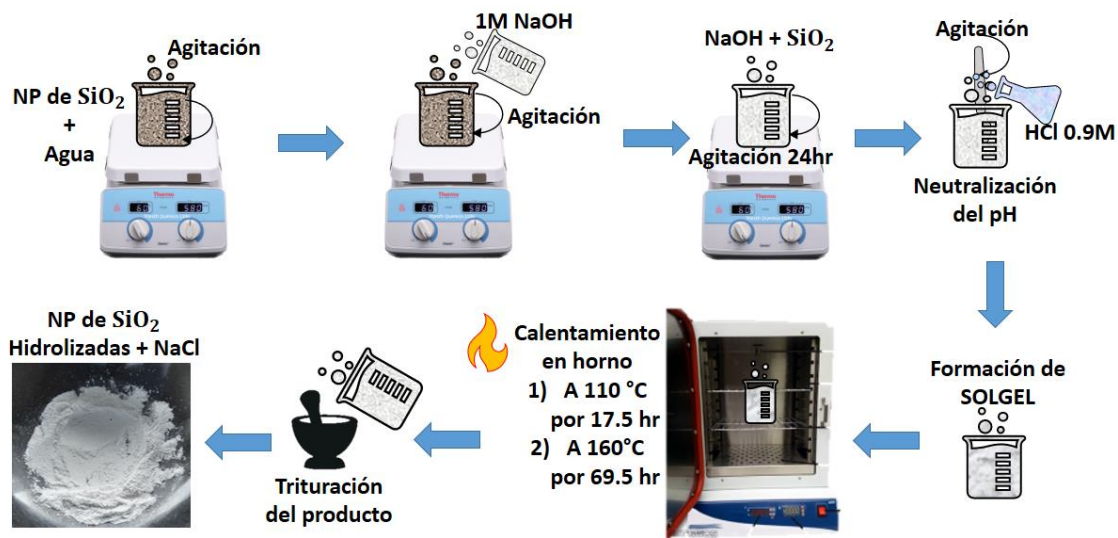


Figura 18. Proceso de hidrolisis de la nanopartícula de óxido de silicio.

Como resultado, con las nanopartículas hidrolizadas se logró una mejor suspensión como se observa en la figura 19.

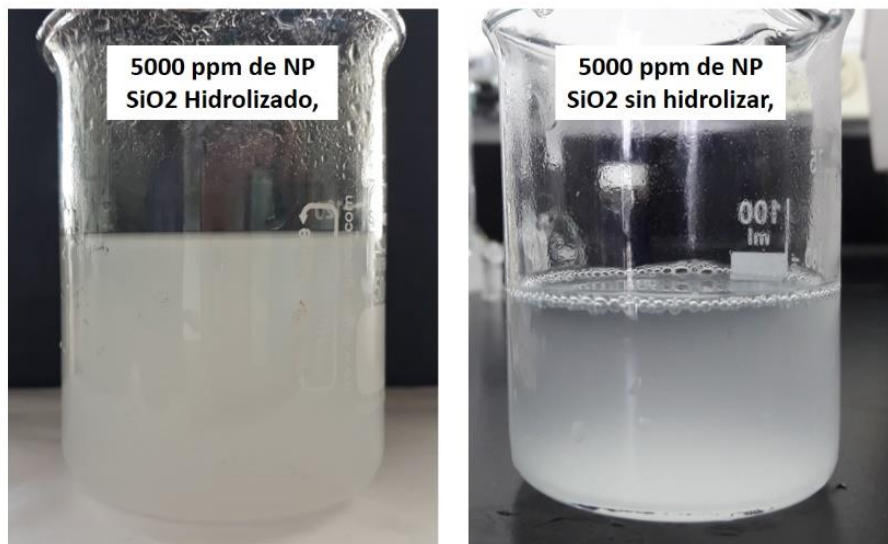


Figura 19. Comparación suspensión de óxido de silicio hidrolizado y no hidrolizado.

Adicionalmente, el diámetro hidrodinámico promedio de la nanopartícula, medido por medio de DLS, es de 290 nm. Este aumento en el diámetro promedio de la nanopartícula puede ser atribuido a la adición de los grupos OH en la superficie de la nanopartícula y/o a aglomeración entre ellas.

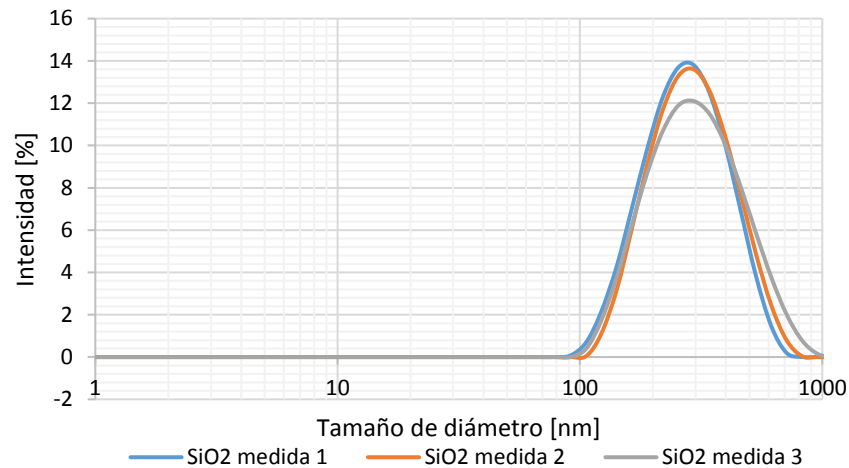


Figura 20. Distribución de diámetro hidrodinámico del óxido de silicio.

Una vez mejorada la suspensión de la nanopartícula de óxido de silicio y teniendo en cuenta que la nanofoja de óxido de grafeno es lo suficientemente hidrofílica, se planteó el siguiente procedimiento para la preparación de los diferentes nanofluidos a estudiar:

- i. Preparar dos soluciones concentradas de nanomaterial disperso en agua desionizada; una de ellas para el óxido de grafeno y otra para el óxido de silicio.
- ii. Agitar las soluciones concentradas por 24 horas para el SiO₂ y por 40 minutos para el OG, debido a que este último es más hidrofílico.
- iii. Poner las soluciones concentradas de nanopartícula en sonda de ultrasonido por 5 minutos con 60% de amplitud.

- iv. Preparar una solución concentrada de 10,000 ppm de NaCl y una de 10,000 ppm de SDS con agua desionizada.
- v. Calcular los mililitros necesarios de cada una de las soluciones concentradas, anteriormente preparadas, para lograr las concentraciones deseadas; teniendo en cuenta que la solución de nanopartícula de SiO₂ posee una concentración conocida de NaCl.
- vi. Elaborar 50 mililitros de cada nanofluído usando 1 balón aforado y completando el volumen con agua desionizada.
- vii. Agitar el nanofluído manualmente.
- viii. Poner el nanofluído en baño de ultrasonido por 1 hora tapado, para mejorar la suspensión de la nanopartícula.

3.2.2. Selección de la salinidad. Para la preparación de los nanofluídos a estudiar, se estableció una concentración constante de NaCl de 2,000 ppm, con base en pruebas preliminares de tensión interfacial entre el crudo del pozo Col-59 y soluciones de SDS y NaCl, con el equipo Dataphysics OCA 15 EC. En estas pruebas preliminares se evidenció que a medida que se aumentaba la salinidad y la concentración de surfactante, la tensión interfacial disminuía. Para concentraciones mayores de 5,000 ppm de NaCl, se evidenció que el comportamiento del sistema estaba fuera del rango de medición del equipamiento, razón por la cual se decidió emplear esta concentración de salmuera.

3.2.3. Determinación de la concentración micelar crítica del SDS (CMC). Posterior a la determinación del valor de salinidad a manejar (2,000 ppm de NaCl), se procede a encontrar la concentración micelar crítica del surfactante SDS a la concentración de sal establecida; para lo

cual, se obtiene la tensión interfacial para el crudo Col-59 con soluciones de 2,000 ppm de NaCl y 7 concentraciones de SDS a temperatura ambiente. Las mediciones de tensión interfacial se hicieron completamente aleatorias, como lista la tabla 2 y las medidas fueron tomadas a 2 minutos de estabilización de la gota y cada medida se repitió 3 veces.

Tabla 2

Orden aleatorio de soluciones de SDS y 2,000 ppm de NaCl para CMC

#	[] SDS
1	3000 ppm SDS
2	2600 ppm SDS
3	600 ppm SDS
4	1800 ppm SDS
5	200 ppm SDS
6	1400 ppm SDS
7	1000 ppm SDS

Finalmente, como se observa en la figura 21, se obtuvo la curva de tensión interfacial en función de la concentración de SDS, a las cuales se le calculó el punto donde hay una discontinuidad abrupta en la tensión interfacial, obteniendo un valor de CMC de 680 ppm de SDS.

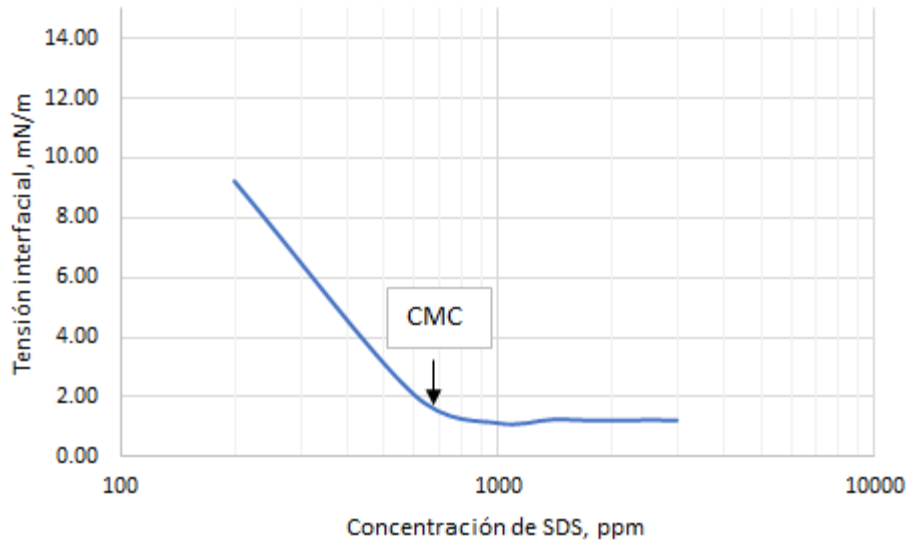


Figura 21. Curva de CMC de SDS a 2,000 ppm de NaCl

3.2.4. Preparación de la roca para las mediciones de ángulo de contacto. El núcleo de Berea seleccionado fue limpiado con una mezcla de acetona y metanol, empleando un extractor soxhlet por 17 horas. Posteriormente, el núcleo fue puesto en horno a 80°C por 14 horas. Luego de su secado, la roca fue cortada y pulida manualmente para tener una superficie lisa. Adicionalmente, las muestras cortadas fueron sometidas a un baño de ultrasonido con agua desionizada y etanol, para su limpieza final, cambiando el fluido cada 30 minutos, hasta que estuviese lo más claro posible. Finalmente, las muestras se secaron en un horno a 80°C por 15 horas.

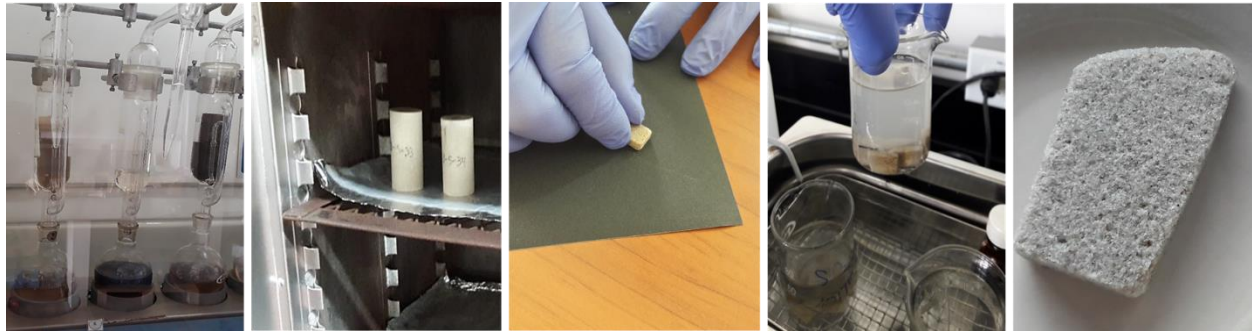


Figura 22. Proceso de limpieza de la roca para la medición de ángulo de contacto

3.2.5. Diseño Experimental. El diseño experimental se compone por un arreglo factorial 2 x 4, con 8 experimentos aleatorios, realizando replicas por triplicado en el caso de la prueba de tensión interfacial y por duplicado para la prueba de mojabilidad por ángulo de contacto. El primer factor (A), es el tipo de nanomaterial y cuenta con 2 niveles, que son la nanohojas de óxido de grafeno y las nanopartículas de óxido de silicio. El segundo factor (B), corresponde a la concentración de nanomaterial y tiene 4 niveles: 250, 500, 750 y 1,000 ppm.

Tabla 3

Parámetros diseño experimental.

Variables respuesta	Factores	Tipo de factor	Niveles
Tensión interfacial y ángulo de contacto	A) Tipo de nanomaterial	Categorico	SiO ₂ , OG
	B) Concentración de nanomaterial	Continuo	250,500, 750 y 1,000 ppm

Para este diseño experimental, los nanofluidos preparados mantendrán constantes las concentraciones de sal (2,000 ppm de NaCl) y la de surfactante (680 ppm de SDS), de esta manera, se podrá evaluar exclusivamente el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades medidas.

3.2.6. Medición de tensión interfacial. Las mediciones de tensión interfacial se realizaron para cada uno de los diferentes nanofluidos preparados, con el crudo del pozo Col-59. Lo anterior, siguiendo el procedimiento de la gota pendiente descrito en la norma API RP 42, como se aprecia en la figura 23. El orden seguido para la medición de tensión interfacial fue el descrito en la tabla 4.

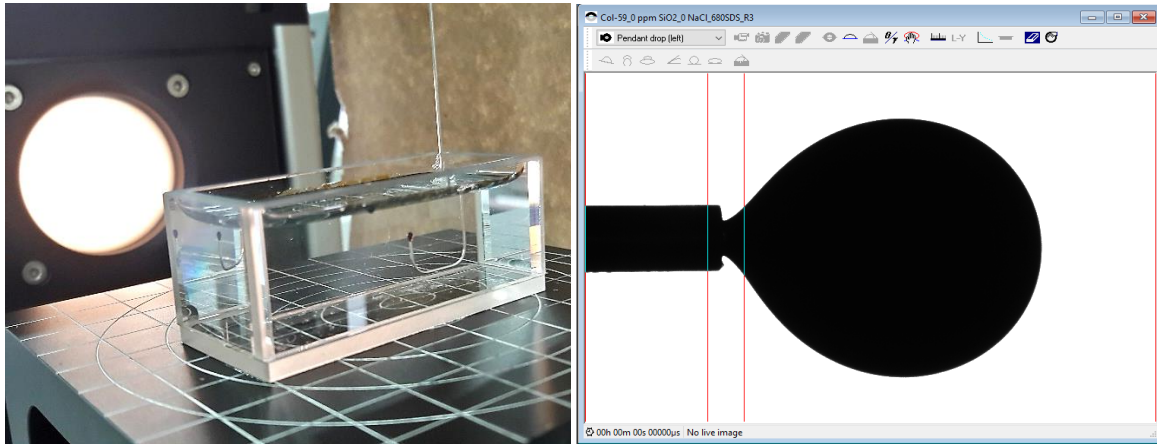


Figura 23. Medición de tensión interfacial con el método de gota pendiente

Tabla 4

Orden de las mediciones de tensión interfacial

Medición	Fase oleosa	Tipo de nanopartícula	Concentración de Nanopartícula, ppm
1	Crudo pozo Col-59	SiO2	1000
2	Crudo pozo Col-59	SiO2	750
3	Crudo pozo Col-59	SiO2	250
4	Crudo pozo Col-59	SiO2	500
5	Crudo pozo Col-59	OG	750
6	Crudo pozo Col-59	OG	500
7	Crudo pozo Col-59	OG	1000
8	Crudo pozo Col-59	OG	250

La réplica realizada para cada experimento se realizó retirando la aguja del medio acuoso, limpiándola y volviéndola a sumergir, para así, dispensar nuevamente la gota de fase oleosa.

3.2.7. Medición de ángulo de contacto. Para la obtención del ángulo de contacto, cada muestra de roca fue sumergida en una celda que contenía el nanofluido a estudiar, como se ilustra en la figura 24. Posteriormente, se estabilizó el sistema por un tiempo de 30 minutos, para después dispensar dos gotas de fase oleosa (una al lado de la otra), como se observa en la figura 25. Las gotas se dejaron estabilizando por un tiempo de 1 hora y al final del tiempo se tomó la medida de las dos réplicas de ángulo de contacto para cada nanofluido. (Hendraningrat, Li, & Torsater, A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone, 2013). El orden en que se midieron los ángulos de contacto se lista en la tabla 5.

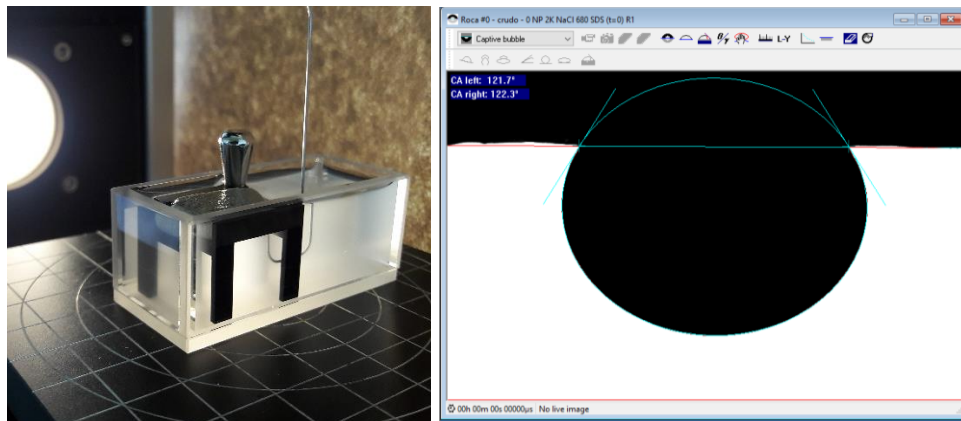


Figura 24. Medición de la mojabilidad por medio de ángulo de contacto

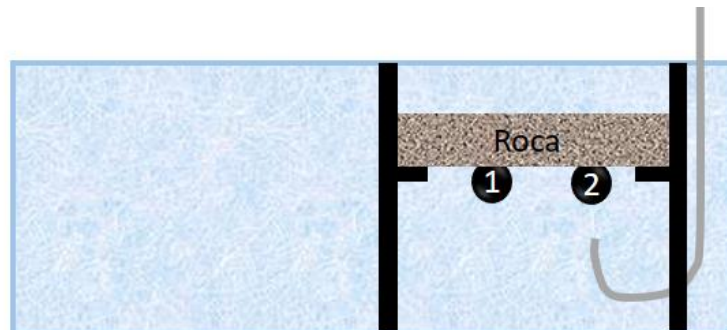


Figura 25. Montaje para la medición de mojabilidad por ángulo de contacto con dos réplicas

Tabla 5

Orden de las mediciones de mojabilidad con ángulo de contacto

Medición	Fase oleosa	Tipo de nanopartícula	Concentración de Nanopartícula, ppm
1	Crudo pozo Col-59	SiO ₂	1000
2	Crudo pozo Col-59	SiO ₂	500
3	Crudo pozo Col-59	SiO ₂	750
4	Crudo pozo Col-59	SiO ₂	250
5	Crudo pozo Col-59	OG	750
6	Crudo pozo Col-59	OG	250
7	Crudo pozo Col-59	OG	500
8	Crudo pozo Col-59	OG	1000

4. Análisis de resultados

4.1. Análisis de resultados para tensión interfacial

4.1.1. Tensión interfacial inicial. Con el propósito de establecer valores de referencia para la prueba, se midió la tensión interfacial del crudo con agua desionizada y del crudo con solución de SDS y NaCl, sin presencia de nanopartículas, como se observa en la tabla 6. Estos resultados muestran que la tensión interfacial entre el crudo Col-59 y el agua desionizada disminuye un 53.6% al agregar únicamente surfactante SDS a la CMC, y posteriormente se logra una disminución adicional del 88.3% al adicionar 2,000 ppm de NaCl; lo cual, es un indicio de que la salinidad de la solución de surfactante puede afectar, en gran proporción, la tensión interfacial entre el crudo y la solución, ya que como se ha mencionado en el marco teórico, los iones disueltos en la solución tienden a modificar la solubilidad del surfactante.

Tabla 6

Medidas de referencia de tensión interfacial con el crudo Col-59

Fase Oleosa	Fase Acuosa	Tensión interfacial mN/m	Cambio respecto a la medida anterior %
Crudo pozo Col-59	Agua desionizada	24.48	-
	Agua desionizada + 680 ppm SDS	11.35	53.6%
	Agua desionizada + 680 ppm SDS+ 2,000 ppm NaCl	1.33	88.3%

El valor de tensión interfacial usado como referencia para comparar el efecto de los nanofluidos, fue el obtenido a partir de la solución de 680 ppm de SDS y 2,000 ppm de NaCl, ya que este corresponde al valor de concentración de 0 ppm de nanomaterial.

4.1.2. Resultados y análisis estadístico de la prueba de tensión interfacial. En la tabla 7 y figura 26 se aprecian los resultados obtenidos durante las pruebas de tensión interfacial entre el crudo y los diferentes nanofluidos; esta información fue analizada estadísticamente empleando el software STATGRAPHICS Centurion, con el cual se encontró la influencia de los factores sobre la variable respuesta y cuál de ellos representa mayor influencia sobre la misma.

Tabla 7.

Resultados obtenidos durante las pruebas de tensión interfacial entre el crudo Col-59 y los diferentes nanofluidos.

Bloque	Nanomaterial	Concentración [ppm]	Tensión interfacial [mN/m]
1	SiO2	250	1.06
1	SiO2	500	0.82
1	SiO2	750	0.73

1	SiO2	1000	0.69
1	OG	250	0.44
1	OG	500	0.39
1	OG	750	0.35
1	OG	1000	0.28
2	SiO2	250	1.13
2	SiO2	500	0.86
2	SiO2	750	0.74
2	SiO2	1000	0.68
2	OG	250	0.45
2	OG	500	0.40
2	OG	750	0.36
2	OG	1000	0.31
3	SiO2	250	1.12
3	SiO2	500	0.81
3	SiO2	750	0.76
3	SiO2	1000	0.67
3	OG	250	0.46
3	OG	500	0.41
3	OG	750	0.32
3	OG	1000	0.30

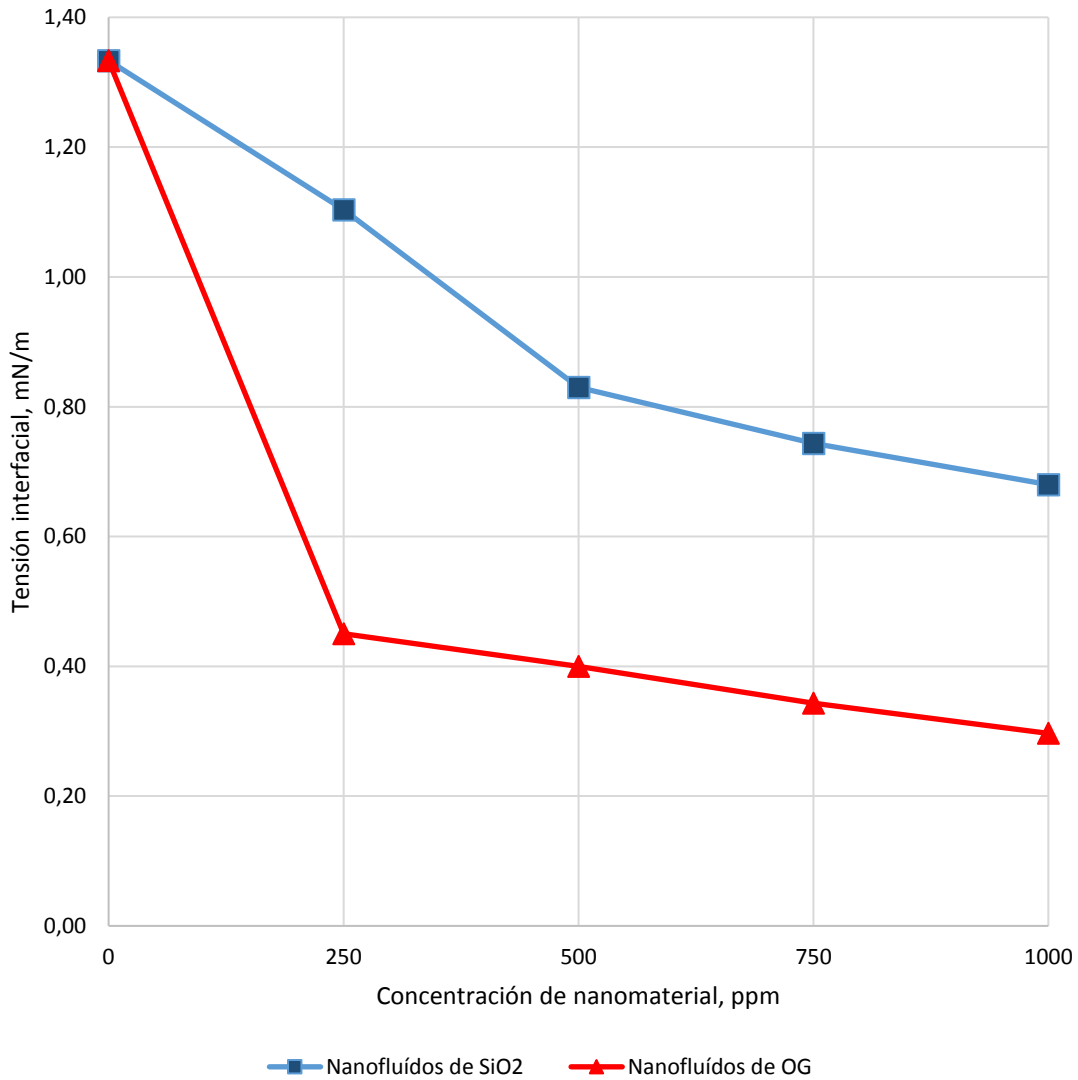


Figura 26. Grafica de resultados de las pruebas de tensión interfacial.

El análisis de varianza (ANOVA) para los resultados obtenidos, se observa en la tabla 8. A partir del ANOVA podemos concluir que los dos factores (A y B) y su interacción (AB), tienen un efecto significativamente diferente de cero sobre la tensión interfacial, ya que el Valor- P para cada uno de los efectos es menor a 0.05 para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 8.

Análisis de varianza para la tensión interfacial (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de nanomaterial	1.30667	1	1.30667	560.20	0.0000
B: Concentración de nanomaterial	0.263203	1	0.263203	112.84	0.0000
AB	0.05292	1	0.05292	22.69	0.0002
bloques	0.00180833	2	0.000904167	0.39	0.6842
Error total	0.041985	18	0.0023325		
Total (corr.)	1.66658	23			

Por su parte, el diagrama de Pareto (figura 27), muestra cada uno de los efectos en orden decreciente de importancia; siendo el tipo de nanomaterial el factor con mayor efecto. Además, el diagrama reafirma que cada factor y su interacción, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la tensión interfacial, para un nivel de confianza del 95%.

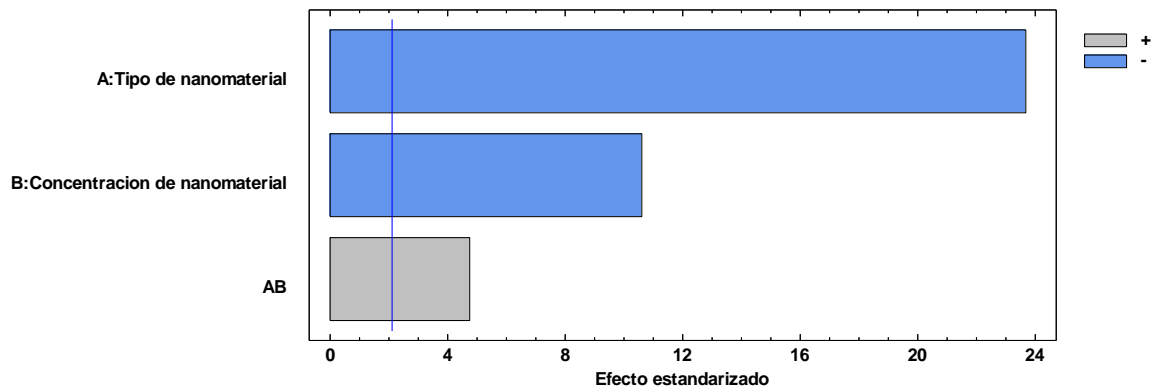


Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado para la tensión interfacial entre el crudo Col-59 y los nanofluidos

Adicionalmente, la gráfica de efectos principales (figura 28), muestra que las nanohojas de óxido de grafeno, son las que producen una menor tensión interfacial comparada con la del óxido de silicio, así como que con la concentración de 1000 ppm se logra la menor tensión.

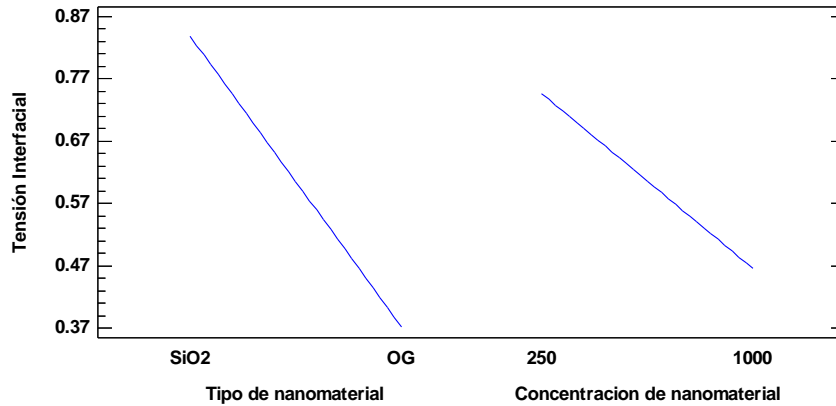


Figura 28. Grafica de efectos principales para la tensión interfacial.

Teniendo en cuenta lo anterior y la gráfica de interacción (figura 29), se concluye que la menor tensión interfacial se obtiene con los nanofluidos de óxido de grafeno y que a mayor concentración de nanomaterial menor tensión interfacial se obtiene, confirmando los resultados mostrados en la figura 26.

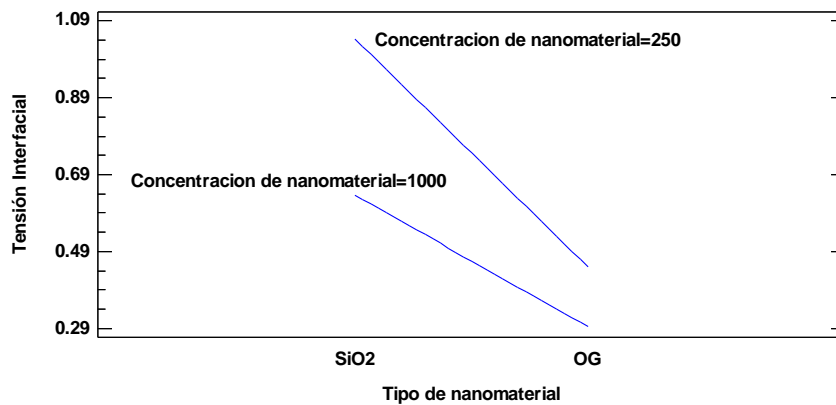


Figura 29. Grafica de interacción para la tensión interfacial.

Finalmente, tras el análisis estadístico y comparando los resultados con el valor referencia (0 ppm de nanomaterial), se corrobora que el óxido de grafeno a una concentración de 1,000 ppm es el nanofluído que logra la mayor reducción con un 77.8%, como se observa en el apéndice B.

4.2. Análisis de resultados para la medición de la mojabilidad

4.2.1. Mojabilidad inicial de la roca. Para determinar la mojabilidad inicial con la que cuenta la muestra de roca y el cambio que generan los nanomateriales, se realizaron mediciones de ángulo de contacto para una gota de aceite sobre la superficie de roca sumergida tanto en agua desionizada, como en solución de 680 ppm SDS y 2,000 ppm de NaCl, es decir, la solución sin nanomaterial. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 9.

Medidas de referencia de ángulo de contacto

Gota	Medio inmerso	Ángulo de contacto al agua	Mojabilidad
Crudo Col-59	Agua desionizada	40.17°	Al agua
	Agua desionizada + 680 ppm SDS + 2,000 ppm NaCl	47.57°	Al agua

Las pruebas iniciales de mojabilidad indican que la roca es mojada por agua, y que la presencia del surfactante y la sal alteran el sistema, volviendo la roca ligeramente menos mojada por agua, como se observa en la figura 30.

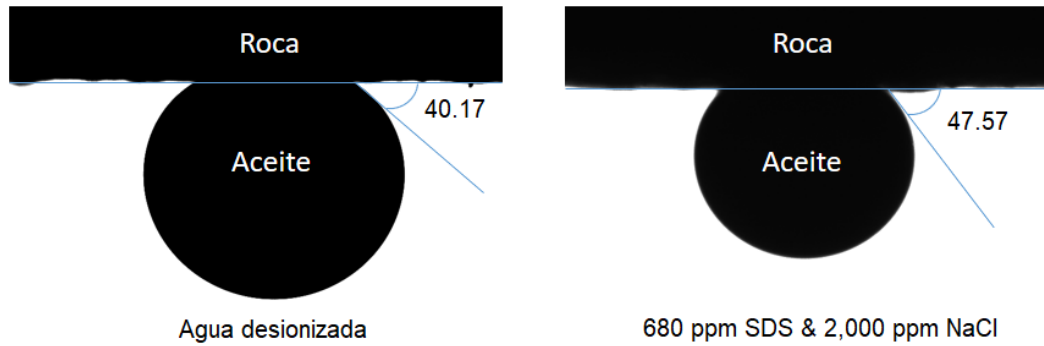


Figura 30. Mojabilidad Inicial de la roca y mojabilidad de la roca con salmuera y SDS.

El valor inicial de referencia empleado para comparar el efecto de los nanofluidos sobre la mojabilidad de la roca corresponde a la medida con surfactante SDS a la CMC disuelto en salmuera de 2,000 ppm de NaCl, puesto que corresponde a la medida de 0 ppm de nanomaterial.

4.2.2. Resultados y análisis estadístico de la mojabilidad. En la tabla 10 y en la figura 31, se ilustran los resultados obtenidos de las mediciones de ángulo de contacto realizadas. El software SCA 20 arrojó las medidas de ángulos de contacto al aceite, mientras que los ángulos de contacto a la fase acuosa fueron calculados teniendo en cuenta que son ángulos suplementarios. Los datos de ángulo de contacto al agua fueron analizados estadísticamente con el software STATGRAPHICS Centurion.

En la figura 31 se observa que el óxido de silicio no tiene un efecto significativo sobre el ángulo de contacto, mientras que al aumentar la concentración de óxido de grafeno se logra un incremento gradual tendiendo al tipo de mojabilidad neutra, la cual, desde el punto de vista de recobro del petróleo es la más favorable, como se mostró en la figura 8.

Tabla 10.

Resultados de la mojabilidad de la roca con los diferentes nanofluídos

Bloque	Nanomaterial	Concentración de nanomaterial [ppm]	Ángulo de contacto al aceite [°]	Ángulo de contacto al agua [°]	Mojabilidad
1	SiO2	250	131.29	48.71	Al agua
1	SiO2	500	134.57	45.43	Al agua
1	SiO2	750	133.68	46.32	Al agua
1	SiO2	1000	133.33	46.67	Al agua
1	OG	250	116.84	63.16	Al agua
1	OG	500	114.93	65.07	Al agua
1	OG	750	106.04	73.96	Al agua
1	OG	1000	103.6	76.4	Neutra
2	SiO2	250	129.42	50.58	Al agua
2	SiO2	500	135.25	44.75	Al agua
2	SiO2	750	133.36	46.64	Al agua
2	SiO2	1000	131.72	48.28	Al agua
2	OG	250	119.18	60.82	Al agua
2	OG	500	113.41	66.59	Al agua
2	OG	750	105.83	74.17	Al agua
2	OG	1000	101.01	78.99	Neutra

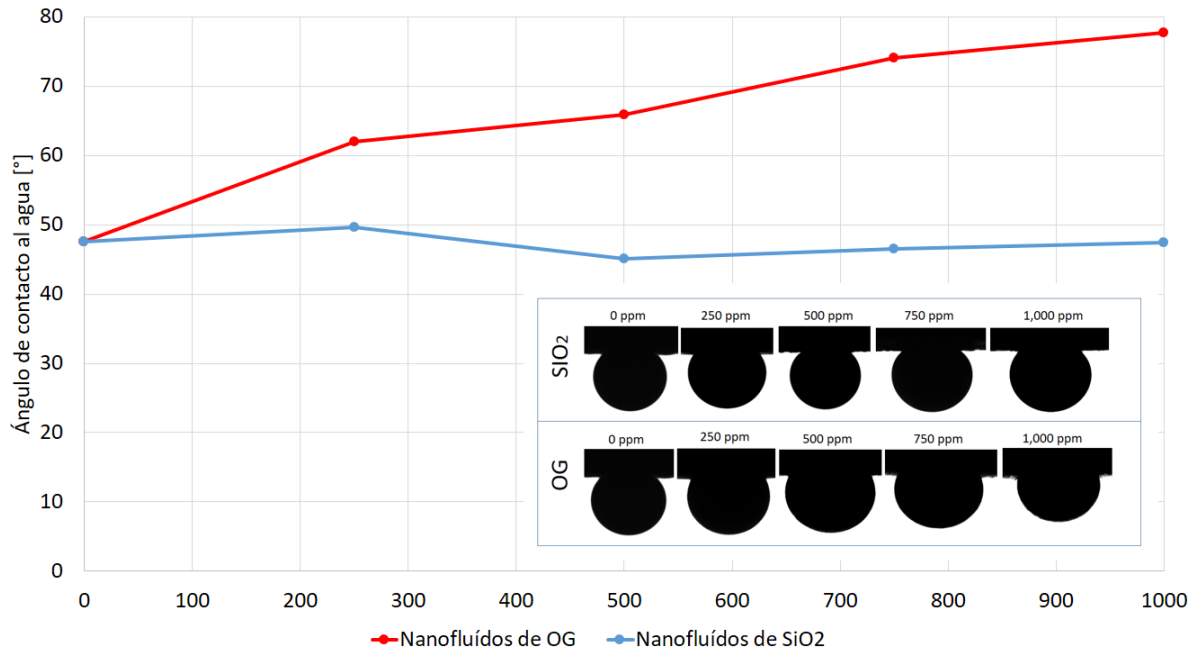


Figura 31. Resultados de mojabilidad para diferentes nanofluidos.

En el caso del ángulo de contacto, la tabla 11 nos indica que, según el análisis de varianza para el ángulo de contacto, los efectos de los dos factores (A y B) y su interacción (AB) son significativamente diferentes de cero para un nivel de confianza del 95%, ya que el Valor-P es menor a 0.05.

Tabla 11.

Análisis de varianza para ángulo de contacto (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de nanomaterial	2065.22	1	2065.22	622.10	0.0000
B: Concentración de Nanomaterial	126.156	1	126.156	38.00	0.0001
AB	182.835	1	182.835	55.07	0.0000

bloques	1.62635	1	1.62635	0.49	0.4985
Error total	36.5172	11	3.31975		
Total (corr.)	2412.36	15			

Adicionalmente, el diagrama de Pareto demuestra que, todos los factores y su interacción, son estadísticamente significativos con un nivel de significancia del 95%. Además, indica que, para alterar la mojabilidad de la roca, el tipo de nanomaterial tiene el efecto más importante.

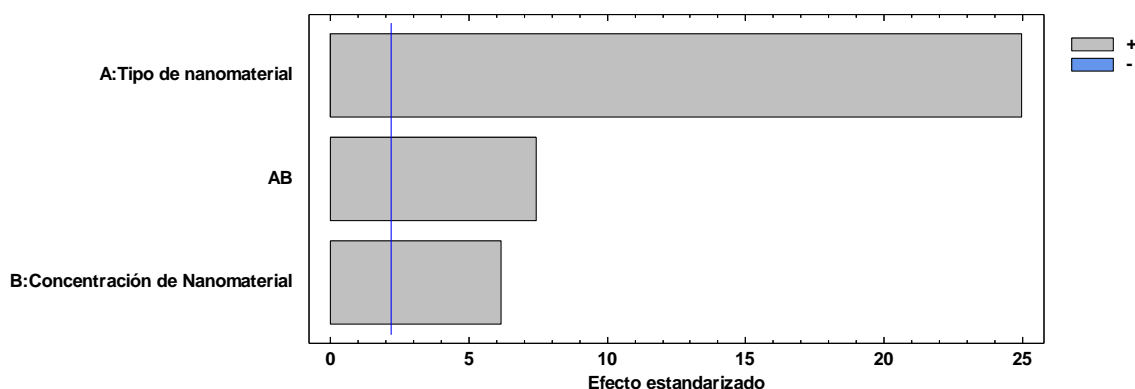


Figura 32. Diagrama de Pareto estandarizado para ángulo de contacto.

Además, la gráfica de efectos principales (figura 33) demuestra que el tipo de nanomaterial que genera un mayor aumento sobre el ángulo de contacto es el óxido de grafeno. Indicando también que, a mayor concentración, habrá un mayor ángulo de contacto.

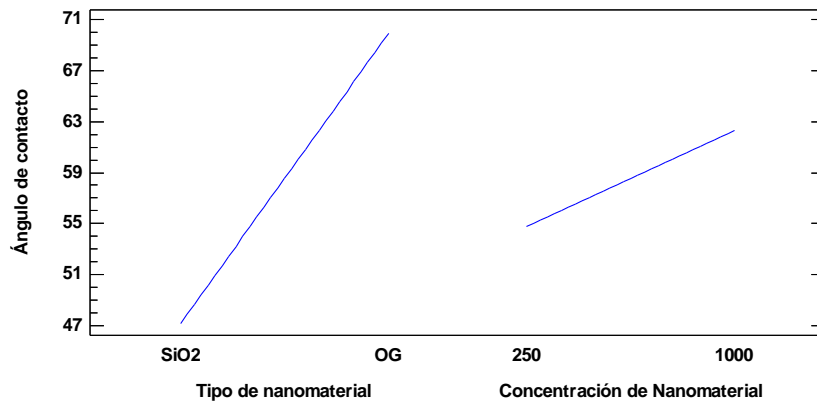


Figura 33. Grafica de efectos principales para ángulo de contacto

Asimismo, la gráfica de interacción (figura 34) evidencia que, para los nanofluidos de óxido de grafeno una mayor concentración de nanomaterial genera una mayor alteración de la mojabilidad de la roca, la cual tiende a una mojabilidad neutra a medida que se aumenta la concentración. Por otro lado, las nanopartículas de óxido de silicio, a las concentraciones analizadas, no generan un cambio significativo sobre la mojabilidad. Esto indica que, de los nanomateriales analizados, el que más altera la mojabilidad es el óxido de grafeno a la concentración de 1,000 ppm; como se observa en la figura 31.

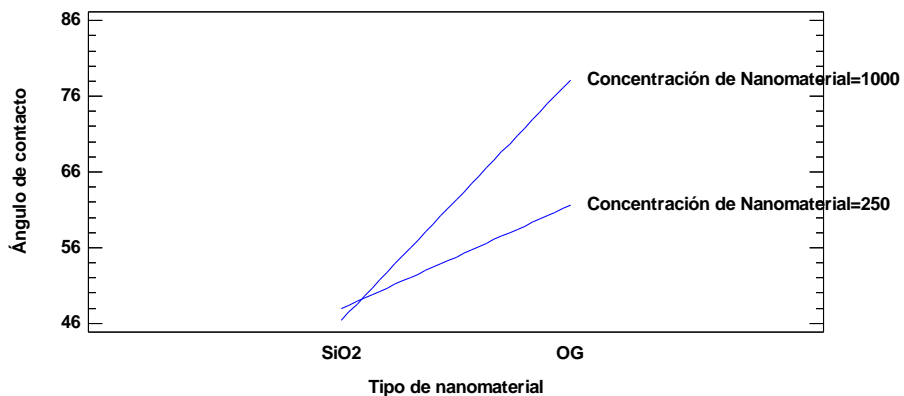


Figura 34. Grafica de interacción para el ángulo de contacto

Finalmente, el anterior análisis estadístico se corrobora comparando los resultados con el valor de referencia y se encuentra que para el nanofluído de 1,000 ppm de óxido de grafeno el ángulo de contacto es un 63% mayor que el obtenido sin nanomaterial, tal y como se muestra en el apéndice C.

5. Conclusiones

- i. Se demostró que los nanomateriales de óxido de grafeno y óxido de silicio efectivamente pueden generar una disminución adicional de la tensión interfacial en presencia de un surfactante.
- ii. Se encontró que las nanohojas de óxido de grafeno logran alterar la mojabilidad de una arenisca mojada por agua a mojada neutralmente mientras que las nanopartículas de óxido de silicio no tienen un efecto a las concentraciones analizadas
- iii. Según los resultados obtenidos, el mejor nanomaterial en presencia de un surfactante para recobro mejorado es el óxido de grafeno ya que permitió la mayor disminución de la tensión interfacial y una alteración de la mojabilidad.

6. Recomendaciones

- i) Ampliar el rango de concentraciones de óxido de grafeno y realizar pruebas de desplazamiento con el objetivo de encontrar el mayor factor de recobro posible en un medio poroso.
- ii) Continuar estudiando el efecto de las nanohojas de óxido de grafeno sobre la tensión interfacial y la mojabilidad con otros surfactantes aniónicos para fines de recobro mejorado químico.

iii) Estudiar el efecto del tiempo de oxidación del óxido de grafeno sobre la tensión interfacial y la mojabilidad de una roca.

iv) Se recomienda continuar investigando el efecto de otras nanopartículas sobre la tensión interfacial y la mojabilidad para recobro mejorado del petróleo.

v) Realizar un estudio de aplicabilidad sobre el campo Colorado utilizando muestras de roca del campo para evaluar el efecto con mayor representatividad.

Referencias Bibliográficas

- Agencia Nacional de Hidrocarburos Colombia (ANH). (2018). *Agencia Nacional de Hidrocarburos*. Recuperado el 27 de 08 de 2018, de <http://www.anh.gov.co/Operaciones-Regalias-y-Participaciones/Documents/Historico-reservas-petroleo-y-gas.pdf>
- Al-Anssari, S., Nwideo, L., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M., & Iglauer, S. (2017). Wettability Alteration of Carbonate Rocks via Nanoparticle-Anionic Surfactant Flooding at Reservoirs Conditions. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/189203-MS
- Alomair, O. A., Matar, K., & Alsaed, Y. (2015). Experimental Study of Enhanced-Heavy-Oil Recovery in Berea Sandstone Cores by Use of Nanofluids Applications. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/171539-PA
- American Petroleum Institute. (1977). *API RP 42 Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation* (2nd ed.). Washington. Recuperado el 12 de Junio de 2018
- Burgos Mora, A. F., & Paba Martinez, C. M. (2014). *Efecto de los métodos de recobro sobre la precipitación de orgánicos. Aplicación campo Colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Cadena Caicedo, A. J. (2014). *Caracterización y Comparación estructural de los Asfaltenos del campo Colorado, COL-59 Y COL-25*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Castaldo, R., Cesare Lama, G., Aprea, P., Gentile, G., Lavorgna, M., Ambrogi, V., & Cerruti, P. (2018). Effect of the oxidation degree on self-assembly, adsorption and barrier properties

- of nano-graphene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260, 102-115.
doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.026
- Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011). The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*(4), 265-270. doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045
- Cheguenizadeh, N., Saeedi, A., & Quan, X. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197-211.
doi:10.1016/j.petlm.2016.11.007
- Dandekar, A. (2013). *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties* (2nd ed.). CRC Press Taylor & Francis Group. Recuperado el 11 de Junio de 2018
- Fakoya, M. F., & Shah, S. N. (2017). Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. *Petroleum*, 3(4), 391-459.
doi:10.1016/j.petlm.2017.03.001
- Friedheim, J. E., Young, S., De Stefano, G., Lee, J., & Guo, Q. (2012). Nanotechnology for Oilfield Applications - Hype or Reality? *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/157032-MS
- Fulcher, R. A. (1985). Effect of Capillary Number and Its Constituents on Two-Phase Relative Permeability Curves. *Society of Petroleum Engineers*.(SPE 12170 PA).
doi:10.2118/12170-PA
- Geim, A., & Novoselov, K. (2007). The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
doi:10.1038/nmat1849
- Gomez, I. D. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Bucaramanga: Univesidad Industrial de Santander. Recuperado el 06 de 08 de 2018

- Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 21 de Marzo de 2018
- Hendraningrat, L., & Torsæter, O. (2014). Understanding Fluid-Fluid and Fluid-Rock Interactions in the Presence of Hydrophilic Nanoparticles at Various Conditions. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/171407-MS
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsater, O. (2013). A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/164106-MS
- Hirasaki, G. J., van Domselaar, H. R., & Nelson, R. C. (1983). Evaluation of the Salinity Gradient Concept in Surfactant Flooding. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/8825-PA
- IUPAC. (2006). *Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book* (2nd ed.). doi:10.1351/goldbook.D01790
- Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10(1-2), 20-27. doi:10.1016/S1369-7021(06)71788-6
- Lake, L. W. (1989). *Enhanced Oil Recovery*. California: Prentice Hall. Retrieved Marzo 21, 2018
- Lau, H. C., Yu, M., & Nguyen, Q. P. (2016). Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/183301-MS
- Lövestam, G., Rauscher, H., Roebben, G., Klüttgen, B. S., Gibson, N., Putaud, J.-P., & Stamm, H. (2010). *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes*. doi:10.2788/98686
- Luo, D., Wang, F., Zhu, J., Cao, F., Liu, Y., Li, X., . . . Ren, Z. (2016). Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High

- performance at low concentration. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113. doi:10.1073/pnas.1608135113
- Meiqin, L., Zhao, H., & Mingyuan, L. (2018). Surface wettability control of reservoir rocks by brine. *Petroleum Exploration and Development*, 45(1), 145-153. doi:10.1016/S1876-3804(18)30014-4
- Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology* (Third ed.). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Nguyen, B. D., Ngo, T. K., Bui, T. H., Pham, D. K., Dinh, X. L., & Nguyen, P. T. (2014). The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1). doi:10.1088/2043-6262/6/1/015012
- Ortega, D., Kim, H., James, L., Johansen, T., & Zhang, Y. (2016). The Effectiveness of Silicon Dioxide SiO₂ Nanoparticle as an Enhanced Oil Recovery Agent in Ben Nevis Formation, Hebron Field, Offshore Eastern Canada. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/183546-MS
- Paris de Ferrer, M. (2009). *Fundamentos de ingeniería de Yacimientos*. Maracaibo, Venezuela: Ediciones Astro Data S.A.
- Pinto, M. (2013). Wettability alteration in carbonates by surfactants: The effects of interfacial tension on this process and reflex in porous media behavior. *Offshore Technology Conference*. doi:10.4043/24470-MS
- Radnia, H., Nazar, A. R., & Rashidi, A. (2017). Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 34-45. doi:10.1016/j.jtice.2017.07.033

- Rodewald, P. G. (1976). *United States of America Patent No. 3,998,270*. Retrieved Marzo 21, 2018
- Rodrigues Miranda, C., Stori de Lara, L., & Costa Tonetto, B. (2012). Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/157033-MS
- Rosen, M. (2004). *Surfactants and Interfacial phenomena* (Tercera ed.). Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de America: Jhon Wiley & Sons, Inc. Recuperado el 18 de Mayo de 2018
- Sandersen, S. B., Stenby, E. H., & von Solms, N. (2012). *Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding*. Kongens Lyngby: Technical University of Denmark. Recuperado el 21 de Marzo de 2018
- Schlumberger. (s.f.). *Oil Field Glossary: Tension Interfacial*. Recuperado el 17 de Marzo de 2018, de Schlumberger Web site: http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/i/interfacial_tension.aspx
- Schramm, L. L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press. doi:10.2307/3515635
- Sharma, M., & Shah, D. (1989). *Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery* (Vol. 17). (E. Donaldson, G. Chilingarian, & T. F. Yen, Edits.) Elsevier. doi:10.1016/S0376-7361(08)70462-X
- Sharma, T., & Sangwai, J. (2017). Silica Nanofluids in Polyacrylamide with and without Surfactant: Viscosity, Surface Tension, and Interfacial Tension with Liquid Paraffin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 152, 575-585. doi:10.1016/j.petrol.2017.01.039

- Shell Chemicals. (2013, Abril). *ENORDET Surfactants: Shell Global*. Retrieved from Shell Global Web Site: www.shell.com/chemicals/enordet
- Sheng, J. J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Boston: Gulf Professional Publishing . doi:10.1016/B978-1-85617-745-0.00007-3
- Sheng, J. J. (2015). Status of Surfactant EOR Technology. *Petroleum, 1*, 97-105. doi:10.1016/j.petlm.2015.07.003
- Simancas, D. C., & Villabona, C. C. (2012). *Diseño y evaluación de un fluido para la remoción de escamas de carbonato de calcio a partir de una solución EDTA. Caso aplicado campo Colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Recuperado el 6 de 08 de 2018
- Torsæter, O., Engeset, B., Hendraningrat, L., & Suwarno, S. (2012). Improved Oil Recovery by Nanofluids Flooding: An Experimental Study. *Society of Petroleum Engineers*. doi:doi:10.2118/163335-MS
- Unidad de Comunicaciones Corporativas de Ecopetrol S.A. (Julio de 2014). *Ecopetrol.com.co*. (R. e+, Ed.) Recuperado el 27 de 08 de 2018, de <https://www.ecopetrol.com.co/especiales/revistae-4/48.html>
- Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16*(4), 344-349. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.02.001>.
- Yazici, E., Yanik, S., & Burak Yilmaz, M. (2017). Graphene oxide nano-domain formation via wet chemical oxidation of graphene. *Carbon, 111*, 822-827. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.062

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

Apéndices

Apéndice A. Estudios del efecto de nanopartículas de óxido de silicio en tensión interfacial y mojabilidad

Autores	Nanofluido		Otro componente	Tensión Interfacial ¿Cambio?	IFT	Mojabilidad	
	Nanopartícula	Surfactante				Agente dispersante	¿Cambio?
Shahrabadi et al. (2012)	HfP (4 gr/L)	-	-	Crudo (33°API)	3.0 mN/m	Si	110°
	HfP (2 gr/L)	-	-	Crudo (33°API)	2.75 mN/m	Si	100°
	HfP (3 gr/L)	-	-	Crudo (33°API)	2.54 mN/m	Si	99°
Tushar et al. (2017)	HfP (4 gr/L)	-	-	Crudo (33°API)	1.74 mN/m	Si	97°
	SiO2 ~15 nm (1.0wt%)	SDS (0.186wt)	HPAM (30-35%, 1000 ppm)	n-decano	4.44 mN/m	Si	-
	SiO2 ~15 nm (1.0wt%)	SDS (0.186wt)	HPAM (30-35%, 1000 ppm)	n-hexano	5.71 mN/m	Si	-
	SiO2 ~15 nm (1.0wt%)	SDS (0.186wt)	HPAM (30-35%, 1000 ppm)	n-heptano	6.42 mN/m	Si	-
	SiO2 ~15 nm (1.0wt%)	SDS (0.186wt)	HPAM (30-35%, 1000 ppm)	n-pentano	7.56 mN/m	Si	-
Torsater et al. (2012)	SiO2 ~7 nm (0.03wt%)	-	-	parafínico sintético (1.96 cP)	9.3 mN/m	Si	-
	SiO2 ~7 nm (0.05wt%)	-	-	parafínico sintético (1.96 cP)	5.2 mN/m	Si	-
Roustaei et al. (2012)	HfP (4 gr/L)	-	-	Crudo (33.53°API)	1.75 mN/m	Si	95.44°
	NfP (4 gr/L)	-	-	Crudo (33.53°API)	2.55 mN/m	Si	81.88°
Al-Ansari et al. (2017)	SiO2 (0.2wt%)	SDS (2450 mg/L)	-	-	-	Si	63°
	SiO2 ~10 nm (1.0wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	58.9°
Jiang et al. (2017)	SiO2 ~10 nm (0.5wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	60.5°
	SiO2 ~10 nm (0.1wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	66.5°
	SiO2 ~10 nm (0.3wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	65.8°
	SiO2 ~40 nm (1.0wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	64.1°
	SiO2 ~40 nm (0.5wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	76.1°
	SiO2 ~40 nm (0.1wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	63.7°
	SiO2 ~90 nm (1.0wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	64.0°
	SiO2 ~90 nm (0.5wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	70.6°
	SiO2 ~150 nm (1.0wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	68.0°
	SiO2 ~150 nm (0.1wt%)	-	-	n-decano	45 mN/m	No	67.1°
Ortega et al. (2016)	SiO2 ~5-35 nm (0.03wt%)	-	-	Desconocido	21.02 mN/m	Si	37.3°
	SiO2 ~5-35 nm (0.03wt%)	-	-	Desconocido	17.90 mN/m	Si	39.2°
	SiO2 ~5-35 nm (0.05wt%)	-	-	Desconocido	16.61 mN/m	Si	32.4°
Hendraningrat et al. (2013)	SiO2 ~7 nm (0.01wt%)	-	-	Desconocido	10.9 mN/m	Si	37.0°
	SiO2 ~7 nm (0.05wt%)	-	-	Desconocido	7.9 mN/m	Si	31°
	SiO2 ~7 nm (0.1wt%)	-	-	Desconocido	1.91 mN/m	Si	22°
	Al2O3 ~40 nm (0.05wt%)	-	-	Desconocido	2.08 mN/m	Si	-
	NO ~50 nm (0.05wt%)	-	-	Desconocido	1.81 mN/m	Si	-
	SiO2 ~15 nm (0.05wt%)	-	-	Desconocido	2.05 mN/m	Si	-
Hendraningrat et al. (2014)	SiO2 ~7 nm (0.05wt%)	-	-	Crudo liviano del Mar del Norte	17.0 mN/m	Si	30°
	SiO2 ~7 nm (0.1wt%)	-	-	Crudo liviano del Mar del Norte	17.5 mN/m	Si	66°
Yunjang et al. (2017)	SiO2 ~7 nm	SDS (2000 ppm)	-	Crudo (0.81 gr/cc)	1.81 mN/m	Si	45°
Zargatabehi et al. (2015)	SiO2 ~7 nm (0.13wt)	SDS (2000 ppm)	-	Queroseno	1.87 mN/m	Si	-
	SiO2 ~12 nm (0.15wt)	SDS (2000 ppm)	-	Queroseno	1.87 mN/m	Si	-

Apéndice B. Comparación de resultados de tensión interfacial

Tensión interfacial												
Nanofluidos	Aceite	[NaCl], ppm	[SDS], ppm	[Nanomaterial], ppm	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Promedio	Desviación estandar	Coefficiente de variación	Diferencia respecto a 0ppm nanomaterial	Diferencia porcentual respecto a 0ppm nanomaterial
SiO2	crudo Col-59	2000	680	0	1.33	1.36	1.31	1.33	0.021	0.015	-	-
				250	1.06	1.13	1.12	1.10	0.031	0.028	0.23	17.3%
				500	0.82	0.86	0.81	0.83	0.022	0.026	0.50	37.8%
				750	0.73	0.74	0.76	0.74	0.012	0.017	0.59	44.3%
				1000	0.69	0.68	0.67	0.68	0.008	0.012	0.65	49.0%
OG	crudo Col-59	2000	680	0	1.33	1.36	1.31	1.33	0.021	0.015	-	-
				250	0.44	0.45	0.46	0.45	0.008	0.018	0.88	66.3%
				500	0.39	0.40	0.41	0.40	0.008	0.020	0.93	70.0%
				750	0.35	0.36	0.32	0.34	0.017	0.050	0.99	74.3%
				1000	0.28	0.31	0.30	0.30	0.012	0.042	1.04	77.8%

Apéndice C. Comparación de resultados de ángulo de contacto al agua

Ángulo de contacto al agua												
Nanofluidos	Aceite	[NaCl], ppm	[SDS], ppm	[Nanomaterial], ppm	Medida 1	Medida 2	Promedio	Desviación estandar	Coefficiente de variación	Diferencia respecto a 0ppm nanomaterial	Diferencia porcentual respecto a 0ppm nanomaterial	
SiO2	crudo Col-59	2000	680	0	46.47	48.67	47.57	1.100	0.023	-	-	
				250	48.71	50.58	49.65	0.935	0.019	2.08	4.4%	
				500	45.43	44.75	45.09	0.340	0.008	2.48	5.2%	
				750	46.32	46.64	46.48	0.160	0.003	1.09	2.3%	
				1000	46.67	48.28	47.48	0.805	0.017	0.09	0.2%	
OG	crudo Col-59	2000	680	0	46.47	48.67	47.57	1.100	0.023	-	-	
				250	63.16	60.82	61.99	1.170	0.019	14.42	30.3%	
				500	65.07	66.59	65.83	0.761	0.012	18.26	38.4%	
				750	73.96	74.17	74.07	0.105	0.001	26.50	55.7%	
				1000	76.4	78.99	77.70	1.295	0.017	30.13	63.3%	