

Efecto de nanofluidos en la estabilidad de fracciones SARA de crudos en procesos de
recobro mejorado

Lizeth Natalia Melo Niño

Leidy Camila Márquez Hernández

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

PhD. en Ingeniería Química

Codirector

Emiliano Ariza León

PhD. en Ingeniería Química

Diego Fernando Pinto Hernández

Ingeniero de Petróleos

Michell Andrey Jiménez Caballero

Químico

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

2021

Dedicatoria

A mis padres Julio Cesar Márquez Rincón y Sandra Yaneth Hernández Murillo quienes me brindaron todo el apoyo, confianza y estabilidad socioeconómica en todo el transcurso no solo de mi carrera sino de mi vida. Porque gracias a ellos he podido llegar hasta donde he llegado y convertirme en la persona que soy. Por su amor trabajo y sacrificio todos estos años, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

A mi hermana Isabela Márquez Hernández por ser mi apoyo incondicional en cada momento, porque siempre me apoya en todo lo que quiero hacer, por ser tan especial conmigo y por darme la fuerza en los momentos más difíciles.

A mis abuelitos Héctor Eli Hernández Millán, Hermelinda Murillo y Josefa Rincón de Márquez por su apoyo, amor, cariño y fortaleza en cada momento de dificultad, por confiar siempre en mí, por amarme como lo han hecho hasta el momento.

Porque este triunfo no es solo mío, sino de cada una de las personas que han estado durante cada adversidad y cada momento de felicidad que se ha presentado en el camino.

Leidy Camila Márquez Hernández.

Dedicatoria

A mis padres Gregoria Niño Caballero y Julio Cesar Melo Sánchez quienes me impulsaron a perseguir mis sueños, me apoyaron en todo momento y me llenaron de confianza.

A mi hermana Karol Juliana Melo Niño por ser mi compañera en los momentos difíciles

A mi abuela Myriam Sánchez Medina por su apoyo incondicional

Lizeth Natalia Melo Niño.

Agradecimientos

Esta tesis, es clara expresión del esfuerzo y sacrificio, se culmina con la oportuna asistencia de seres afables, a quienes, revelamos nuestra gratitud y cariño:

En primer lugar, a DIOS porque durante todo este camino nos llenó de salud, fortaleza y sabiduría, quien con su amor infinito nos permitió culminar este ciclo tan importante de nuestras vidas como lo es la educación superior.

A nuestros padres, hermanas y abuelos por ser un apoyo incondicional en los momentos de tristeza y alegría a lo largo de nuestra carrera, por confiar en nuestras capacidades y siempre impulsarnos a dar todo de nosotras, por ser guías en nuestra formación y siempre querer lo mejor para nosotras

A nuestra alma mater la Universidad Industrial de Santander, que nos abrió sus puertas y nos permitió construir un mejor futuro.

Al Doctor Adán Yovani León Bermúdez por dirigir y acompañarnos durante el desarrollo de esta tesis, por compartimos su conocimiento y permitirnos trabajar de la mano; al Químico Michell Andrey Jiménez Caballero por asesorarnos, apoyarnos y acompañarnos durante este proceso.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) que nos facilitó su laboratorio para el desarrollo de nuestra tesis.

Por último, pero no menos importante a todos nuestros compañeros “los de siempre” porque las risas nunca faltaron, los buenos recuerdos sobran y porque gracias a ellos la universidad será recordada como una de las mejores etapas de nuestras vidas

Márquez Camila & Melo Natalia

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción.....	18
1.Objetivos.....	20
1.1. Objetivo General.....	20
1.2. Objetivos Específicos.....	20
2.Generalidades.....	21
2.1. Crudo Pesado	21
2.2. Fracciones SARA.....	22
2.2.1. Saturados	22
2.2.2. Aromáticos	23
2.2.3. Resinas	23
2.2.4. Asfaltenos.....	24
2.2.5. Métodos de Separación de Fracciones SARA	24
2.3. Surfactantes	26
2.3.1. Clasificación de Surfactantes	26
2.3.2. Surfactantes en Procesos EOR.....	27
2.3.3. Mecanismos de Recuperación de los Surfactantes	32
2.4. Nanotecnología	35
2.4.1. Aplicación de la Nanotecnología en la Industria Petro lera.....	35

2.4.2. Nanomateriales.....	39
2.4.3. Nanofluidos.....	42
2.4.4. Nanopartículas.....	48
2.5. Pruebas de Detergencia.....	53
2.5.1. Desorción.....	54
3. Diseño Experimental.....	55
3.1. Selección de Datos.....	56
3.1.1. Factores Controlables.....	56
3.1.2. Factores no Controlables.....	56
3.1.3. Factores Estudiados.....	56
3.1.4. Variable de Respuesta.....	57
3.2. Tipo de Diseño Experimental.....	57
3.2.1. Reactivos y equipos de laboratorio.....	59
3.3. Metodología.....	60
3.3.1. Preparación de la Muestra Crudo/Arena Ottawa.....	60
3.3.2. Preparación de las Disoluciones con Surfactante.....	62
3.3.3. Preparación de las Disoluciones con Surfactante y Nanopartículas.....	63
3.3.4. Pruebas de Detergencia.....	63
4. Análisis de Resultados.....	72
4.1. Fase 1. Efecto de la concentración y tipo de surfactante.....	72

4.2. Fase 2. Efecto de la salinidad.....	75
4.3. Fase 3. Efecto de las nanopartículas	76
4.4. Fase 4. Efecto de las gravedades API	81
4.5. Fase 5: Fracciones SARA	84
4.5.1. Saturados	86
4.5.2. Aromáticos	87
4.5.3. Resinas	88
4.5.4. Asfaltenos.....	90
4.6. Determinación del crudo residual mediante espectroscopia de UV-Vis	92
5.Conclusiones	94
6.Recomendaciones.....	96
Referencias Bibliográficas	97
Apéndices.....	111

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Nanotecnología en procesos de la industria petrolera.....	37
Tabla 2. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones.	40
Tabla 3. Principales nanopartículas.	49
Tabla 4. Resumen de estudios experimentales reportados con inyección de nanofluidos.	50
Tabla 5. Diseño experimental	58
Tabla 6. Reactivos y equipos de laboratorio	59
Tabla 7. Propiedades del crudo de referencia	60
Tabla 8. Propiedades del yacimiento del crudo de referencia.....	61
Tabla 9. Intervalos de tiempo en pruebas de detergencia montaje A	65
Tabla 10. Diseño de pruebas experimentales para la fase 2.....	66
Tabla 11. Diseño de pruebas experimentales para la fase 1	67
Tabla 12. Selección de los surfactantes con mejor porcentaje de liberación en la fase 2	67
Tabla 13. Diseño de pruebas experimentales con SDS para la fase 3	68
Tabla 14. Diseño de pruebas experimentales fase 3	68
Tabla 15. Porcentaje de fracciones SARA de crudos pesados para análisis de maltenos.	69
Tabla 16. Crudos pesados para análisis de asfaltenos.....	69
Tabla 17. Composición SARA de crudos con asfaltenos	84
Tabla 18. Comparación de métodos.....	92
Tabla 19. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 1	111
Tabla 20. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 2.....	111

Tabla 21. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 3 con SDS	112
Tabla 22. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 3 con SDBS	112
Tabla 23. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 4 maltenos	113
Tabla 24. Volumen de crudo recuperado (%) Fase 4 asfaltenos.....	113

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Fraccionamiento SARA.	25
Figura 2. Esquema de surfactante.	26
Figura 3. Esquema general de una inyección de químicos.	28
Figura 4. Isotherma de adsorción de los surfactantes.	30
Figura 5. Tipos de emulsión (a) aceite en agua (O/W), (b) agua en aceite (W/O).	33
Figura 6. Investigación sobre la aplicación de la nanotecnología en la industria del petróleo. .	36
Figura 7. Técnicas de síntesis de nanomateriales basados en carbono.	42
Figura 8. Método de dos pasos para la preparación de nanofluidos.	44
Figura 9. Dispersión de nanofluidos (a) estable y (b) agregado, sedimentado e inestable.	45
Figura 10. Métodos para mejorar la estabilidad de un nanofluido.	46
Figura 11. Tipos de detergencia (a) buena, (b) aceptable, (c) deficiente.	53
Figura 12. Desarrollo metodológico por fases	55
Figura 13. Muestra crudo/ arena en soporte.....	64
Figura 14. Montaje empleado en pruebas de detergencia (a) Montaje A, (b) Montaje B	64
Figura 15. Fracciones SARA preparadas (a) Saturados, (b) Aromáticos, (c) Resinas, (d) Asfaltenos.....	70
Figura 16. Esquema de la metodología para pruebas UV-Vis.....	71
Figura 17. Desorción con surfactantes: (a) 2.000 ppm, (b) 5.000 ppm	73
Figura 18. Espectro de UV-Vis para el lavado de una muestra	74
Figura 19. Recuperación de crudo con los diferentes tensoactivos	74

Figura 20. Efecto de la salinidad con SDBS: (a) 2.000 ppm, (b) 5.000 ppm	75
Figura 21. Desorción SDBS con nanopartículas de Sílice.....	77
Figura 22. Desorción SDBS con nanopartículas de Alúmina.....	78
Figura 23. Desorción SDS con nanopartículas de Sílice.	79
Figura 24. Desorción SDS con nanopartículas de Alúmina.	80
Figura 25. Desorción de crudos con SDS+ NPs SiO ₂	81
Figura 26. Desorción de crudos con SDBS+NPs Al ₂ O ₃	82
Figura 27. Efecto de los asfaltenos en la desorción.....	83
Figura 28. Tendencia de desorción con SDBS+NPs Al ₂ O ₃ : (a) saturados, (b) aromáticos, (c) resinas.....	85
Figura 29. Recuperación de la fracción de saturados (a) SDBS, (b) SDBS+NPs Al ₂ O ₃	87
Figura 30. Recuperación de la fracción de aromáticos (a) SDBS, (b) SDBS+NPs Al ₂ O ₃	88
Figura 31. Recuperación de la fracción de resinas (a) SDBS, (b) SDBS+NPs Al ₂ O ₃	89
Figura 32. Prueba de detergencia Resinas con nano-surfactante	90
Figura 33. Recuperación de la fracción de asfaltenos (a) SDBS, (b) SDBS+NPs Al ₂ O ₃	91
Figura 34. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo estudiado	114
Figura 35. Línea de tendencia para el crudo estudiado.....	114
Figura 36. Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDS y NPs de alúmina ..	115
Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDS y NPs de sílice.....	115
Figura 38. Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDBS y NPs de alúmina	116
Figura 39. Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDBS y NPs de sílice	116
Figura 40. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 17,2°API	117
Figura 41. Línea de tendencia para el crudo de 17,2°API	117

Figura 42. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 17,2°API con SDS y NPs de sílice ..	118
Figura 43. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 17,2°API con SDBS y NPs de alúmina ..	118
Figura 44. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 16,7°API	119
Figura 45. Línea de tendencia para el crudo de 16,7°API	119
Figura 46. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 16,7°API con SDS y NPs de sílice ..	120
Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 16,7°API con SDBS y NPs de alúmina ..	120
Figura 48. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 15,9°API	121
Figura 49. Línea de tendencia para el crudo de 15,9°API	121
Figura 50. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDS y NPs de sílice ..	122
Figura 51. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDBS y NPs de alúmina ..	122
Figura 52. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 15,6°API	123
Figura 53. Línea de tendencia para el crudo de 15,6°API	123
Figura 54. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,6°API con SDS y NPs de sílice ..	124
Figura 55. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDBS y NPs de alúmina ..	124
Figura 56. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 13,9°API	125
Figura 57. Línea de tendencia para el crudo de 13,9°API	125
Figura 58. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 13,9°API con SDS y NPs de sílice ..	126
Figura 59. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 13,9°API con SDBS y NPs de alúmina ..	126

Figura 60. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 11,3°API 127

Figura 61. Línea de tendencia para el crudo de 11,3°API 127

Figura 62. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 11,3°API con SDS y NPs de sílice .. 128

Figura 63. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 11,3°API con SDBS y NPs de alúmina 128

Figura 64. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 8,7°API 129

Figura 65. Línea de tendencia para el crudo de 8,7°API 129

Figura 66. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 8,7°API con SDS y NPs de sílice 130

Figura 67. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 8,7°API con SDBS y NPs de alúmina 130

Figura 68. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 10% de asfaltenos 131

Figura 69. Línea de tendencia para el crudo con 10% de asfaltenos 131

Figura 70. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 10% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice 132

Figura 71. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 10% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina..... 132

Figura 72. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 20% de asfaltenos 133

Figura 73. Línea de tendencia para el crudo con 20% de asfaltenos 133

Figura 74. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 20% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice 134

Figura 75. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 20% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina..... 134

Figura 76. Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 30% de asfaltenos	135
Figura 77. Línea de tendencia para el crudo con 30% de asfaltenos	135
Figura 78. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 30% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice	136
Figura 79. Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 30% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina.....	136

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Tablas del volumen de crudo recuperado (%)	111
Apéndice B. Método UV-Vis para concentración del crudo estudiado	114
Apéndice C. Método UV-Vis para concentración del crudo de 17,2° API	117
Apéndice D. Método UV-Vis para concentración del crudo de 16,7° API	119
Apéndice E. Método UV-Vis para concentración del crudo de 15,9° API.....	121
Apéndice F. Método UV-Vis para concentración del crudo de 15,6° API.....	123
Apéndice G. Método UV-Vis para concentración del crudo de 13,9° API	125
Apéndice H. Método UV-Vis para concentración del crudo de 11,3° API	127
Apéndice I. Método UV-Vis para concentración del crudo de 16,7° API.....	129
Apéndice J. Método UV-Vis para concentración del crudo con 10% de asfaltenos	131
Apéndice K. Método UV-Vis para concentración del crudo con 20% de asfaltenos	133
Apéndice J. Método UV-Vis para concentración del crudo con 30% de asfaltenos	135

Resumen

Título: Efecto de Nanofluidos en la Estabilidad y Desorción de fracciones SARA en procesos *

Autor: Lizeth Natalia Melo-Niño, Leidy Camila Márquez-Hernández**

Palabras Clave: Petróleo Pesado, Fracciones SARA, Procesos EOR, Nanopartículas, Surfactantes.

Descripción: Durante los procesos de recuperación de crudo se ha evidenciado que un porcentaje de sus fracciones quedan adheridas en el medio poroso, lo cual genera una reducción del factor de recobro. Recientemente, se ha considerado la aplicación simultánea de nanopartículas y surfactantes como método químico para mejorar la eficiencia de los procesos EOR y aumentar la recuperación de petróleo, ya que estos nanofluidos han mostrado resultados prometedores debido a sus mecanismos de recuperación como lo son el cambio de mojabilidad de la roca.

En esta investigación se estudió el efecto de un surfactante con nanopartículas de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), en la desorción de un crudo pesado y sus fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) utilizando arena Ottawa como medio poroso; para esto, se realizaron pruebas de detergencia con surfactante comercial en presencia de nanopartículas de SiO_2 o Al_2O_3 con concentraciones entre 100 y 800 ppm. Los resultados de las pruebas evidenciaron que el porcentaje de recuperación del crudo en presencia de las nanopartículas de SiO_2 o Al_2O_3 logró un incremental entre el 15 y el 20% en peso, respectivamente. Con respecto al análisis de las fracciones SARA se presentó un incremento en la cantidad recuperada en el orden creciente como Resinas < Asfaltenos < Aromáticos < Saturados. Además, se logró evidenciar que la concentración elevada de nanopartículas no conduce siempre a un mayor factor de recuperación. Los resultados mostraron que el desarrollo de formulaciones surfactante/nanopartículas permiten mejorar las propiedades de interacción del sistema roca-fluido para facilitar la movilidad del crudo, lo cual indica que su implementación es factible y con alto potencial de escalamiento.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adán Yovani León Bermúdez. PhD en Ingeniería Química. Codirector: Emiliano Ariza León. PhD. En Ingeniería Química. Diego Fernando Pinto Hernández. Ingeniero de Petróleos. Michell Andrey Jiménez Caballero. Químico.

Abstract

Title: Effect of nanofluids on the Stability and desorption of SARA fractions in processes. *

Author: Lizeth Natalia Melo-Niño, Leidy Camila Márquez-Hernández**

Key words: Heavy oil, SARA Fractions, EOR Processes, Nanoparticles, Surfactants.

Description: During crude oil recovery processes it has been evidenced that a percentage of its fractions remain adhered in the porous medium, which generates a reduction of the recovery factor. Recently, the simultaneous application of nanoparticles and surfactants has been considered as a chemical method to improve the efficiency of EOR processes and increase oil recovery, since these nanofluids have shown promising results due to their recovery mechanisms such as the change of rock wettability.

In this research, the effect of a surfactant with silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) nanoparticles on the desorption of a heavy crude oil and its SARA fractions (Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes) was studied using Ottawa sand as a porous medium. For this purpose, detergency tests were carried out with commercial surfactant in the presence of SiO_2 or Al_2O_3 nanoparticles with concentrations between 100 and 800 ppm. The results of the tests showed that the percentage recovery of the crude oil in the presence of SiO_2 or Al_2O_3 nanoparticles achieved an incremental between 15 and 20% by weight, respectively. With respect to the analysis of the SARA fractions, there was an increase in the amount recovered in increasing order as Resins < Asphaltenes < Aromatics < Saturated. Furthermore, it was evidenced that the high concentration of nanoparticles does not always lead to a higher recovery factor. The results showed that the development of surfactant/nanoparticle formulations can improve the interaction properties of the rock-fluid system to facilitate crude oil mobility, which indicates that their implementation is feasible and has a high potential for scaling up.

*Degree Work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adán Yovani León Bermúdez. PhD en Ingeniería Química. Codirector: Emiliano Ariza León. PhD. En Ingeniería Química. Diego Fernando Pinto Hernández. Ingeniero de Petróleos. Michell Andrey Jiménez Caballero. Químico.

Introducción

El consumo energético en los últimos años ha aumentado de manera exponencial, y hasta el momento los combustibles fósiles siguen siendo la principal fuente de energía en diferentes industrias. La Agencia Internacional de la Energía (IEA) predice para el 2040 un incremento importante en el consumo de energía primaria incluyendo el petróleo, el carbón y el gas natural, teniendo en cuenta este aumento en la demanda y el hecho de que las reservas de crudo convencional cada vez son menores, es necesario explotar yacimientos de crudo pesado y extrapesado; sin embargo, este tipo de crudos presentan diversas dificultades a la hora de ser extraídos, una de ellas es la adherencia de las fracciones del hidrocarburo a la superficie de la roca dificultando y en algunos casos impidiendo su extracción, por lo que se deben implementar métodos que permitan la separación de estos hidrocarburos de las superficies minerales.

Una alternativa que se ha implementado en la industria del petróleo es el uso de la nanotecnología para la creación de nanofluidos, ya que logran un mayor contacto con los espacios porosos, debido al reducido tamaño de las partículas utilizadas en el diseño de los tratamientos y su alta relación área superficial/volumen, volviéndose atractivas para estimulaciones a nivel in-situ. El uso de las nanopartículas junto con surfactantes, debido a sus mecanismos de recuperación ha mostrado resultados prometedores para mejorar la recuperación de petróleo pesado, ya que se cree que las nanopartículas (NPs) inyectadas pueden formar capas de adsorción en la superficie del grano. Las capas de adsorción alteran entonces la mojabilidad de la roca y reducen la tensión interfacial. A pesar del auge de la nanotecnología y su sonada incursión en la industria petrolera por sus múltiples beneficios (como mejorar la calidad de los crudos pesados, inhibir y remediar problemas relacionados con daños orgánicos/inorgánicos e incluso aumentar el factor de recobro), el efecto que generan las nanopartículas al interactuar con cada fracción SARA (Saturados,

Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) sobre una superficie mineralógica es aún tema de investigación. Con base en lo anterior el presente trabajo busca evaluar la desorción de las fracciones SARA de un crudo pesado en presencia de nanopartículas mediante pruebas experimentales a escala laboratorio, para aplicar en procesos de recobro mejorado (EOR).

Para llevar a cabo la investigación, el trabajo se ha estructurado en 5 capítulos. En el capítulo I “*Objetivos*” se exponen los objetivos y metas propuestas para la realización del trabajo de investigación. En el capítulo II “*Generalidades*” se definen algunos conceptos teóricos requeridos para la comprensión del proyecto de investigación; además, estudios y aportes realizados por diferentes autores, los cuales soportan el desarrollo de este trabajo. En el capítulo III “*Diseño experimental*” se realiza una descripción de todo el proceso metodológico llevado a cabo en la experimentación y los equipos y reactivos utilizados. En el capítulo IV “*Análisis de resultados*” se realiza la presentación detallada de los resultados y se analiza cada fase experimental, teniendo en cuenta conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, en el capítulo V “*Conclusiones*” se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de nanofluidos en la estabilidad de fracciones SARA de crudos en procesos de recobro mejorado

1.2. Objetivos Específicos

✓ Identificar las nanopartículas más implementadas para la recuperación de crudos en procesos de recobro químico y las metodologías de preparación de nanofluidos, a partir de revisión bibliográfica.

✓ Diseñar la formulación de dos nanofluidos estables a partir de las nanopartículas y metodologías de preparación obtenidas por medio de revisión bibliográfica.

✓ Determinar la desorción estática de crudos y sus fracciones SARA con los nanofluidos seleccionados realizando pruebas experimentales a escala laboratorio.

✓ Analizar la influencia de los nanofluidos y la composición SARA en la desorción estática de los crudos, a partir de la información obtenida mediante pruebas de detergencia y espectroscopia de UV-Vis.

2. Generalidades

2.1. Crudo Pesado

El crudo pesado es un tipo de petróleo con alta viscosidad, rango de API entre 22,3° y 10,0° y presenta un mayor nivel de azufre que el petróleo convencional (Ancheyta y Speight, 2007; IEA, 2005, Speight, 2007, 2008, 2009). La naturaleza del crudo pesado representa un problema para las operaciones de recuperación y refinamiento de este, debido a sus propiedades y contenido de heteroátomos y metales, entre otros.

En comparación con el petróleo convencional, el crudo pesado suele tener proporciones sustancialmente mayores de componentes con alto peso molecular, altos puntos de fusión y fluidez y menor volatilidad. La fracción de alto peso molecular está constituida por una mezcla de compuestos con altos puntos de fusión y altos puntos de fluidez, no necesariamente solo constituyentes de resinas o asfaltenos, los cuales contribuyen en gran medida a las pobres propiedades fluidas del petróleo pesado, contribuyendo así a su baja movilidad en los procesos de extracción.

En general, el petróleo pesado suele tener bajos niveles de componentes parafínicos (alcanos de cadena recta), y niveles moderados a altos de componentes asfálticos. Estos últimos no son necesariamente la causa principal de la alta gravedad específica del petróleo, ya que también se debe tener en cuenta el contenido de los constituyentes resinosos y aromáticos, los cuales son capaces de obstaculizar la separación de los constituyentes asfálticos durante la recuperación (Speight, 2013).

2.2. Fracciones SARA

El petróleo está constituido por cuatro grupos de compuestos químicos, estos son Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). Los dos primeros son compuestos hidrocarburos y los dos últimos pueden contener otros heteroátomos como oxígeno, níquel y azufre (Medina, 2016).

Mediante el análisis SARA, se logran caracterizar las fracciones más pesadas; con base en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes. A partir de los resultados es posible determinar, en cierta forma, la naturaleza de la materia orgánica de la roca madre, el grado de madurez del crudo y los diferentes procesos posteriores a la expulsión del hidrocarburo (Medina, 2016).

2.2.1. Saturados

Los compuestos saturados o alifáticos se consideran hidrocarburos no polares y están constituidos por cadenas formadas principalmente de carbono e hidrógeno unidos por enlaces simples, fundamentalmente son cadenas lineales (*n*-alcanos), o cadenas ramificadas denominadas *iso*-alcanos, ya que los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por carbonos o cadenas hidrocarbonadas.

En los crudos pesados, la cantidad de estas fracciones es menor que en los crudos livianos, por lo que se considera la fracción más ligera del crudo (Salgado, 2017)

La presencia de estos componentes permite obtener información sobre el ambiente deposicional, algunos aspectos litológicos, madurez térmica y edad de la roca madre, además del nivel de biodegradación del crudo (Tissot y Welte, 1984).

2.2.2. Aromáticos

Las fracciones aromáticas son hidrocarburos poliinsaturados cuyo componente principal es el benceno, contienen uno o más anillos aromáticos los cuales pueden ser sustituyentes de tipo nafténico o parafínico y se encuentran presentes en una gran porción en los crudos.

Los compuestos aromáticos de mayor peso molecular polares pueden fácilmente llegar a formar parte de las fracciones de resinas o asfaltenos. Están constituidos por hidrocarburos cíclicos insaturados de seis o más carbonos, que contienen uno o más anillos con cadenas parafínicas acopladas a ellos. Los heteroátomos presentes en esta fracción son el azufre y el nitrógeno (Salgado, 2017). Este grupo abarca a los hidrocarburos poli-aromáticos y bencenoides, y brindan información sobre la madurez térmica o litología de la roca madre (Radke et al., 1986).

2.2.3. Resinas

Las resinas son compuestos policíclicos con alta polaridad; constituidos por anillos aromáticos, y estructuras nafticas y alquílicas con gran peso molecular, debido a la presencia de elementos heteroatómicos como el nitrógeno, oxígeno y azufre, así como también pueden contar con la presencia de metales como el vanadio y níquel.

Estas fracciones son las responsables de mantener separados a los asfaltenos permitiendo un sistema estable, ya que las fuerzas de repulsión electrostática son mayores que las fuerzas de atracción de Van der Waals (Salgado, 2017).

Experimentalmente se han encontrado dos tipos de resinas, las resinas tipo I que precipitan con los asfaltenos y pueden ser removidas mediante extracciones sucesivas, y las resinas tipo II que permanecen en la fracción de maltenos (Valbuena, 2012).

2.2.4. Asfaltenos

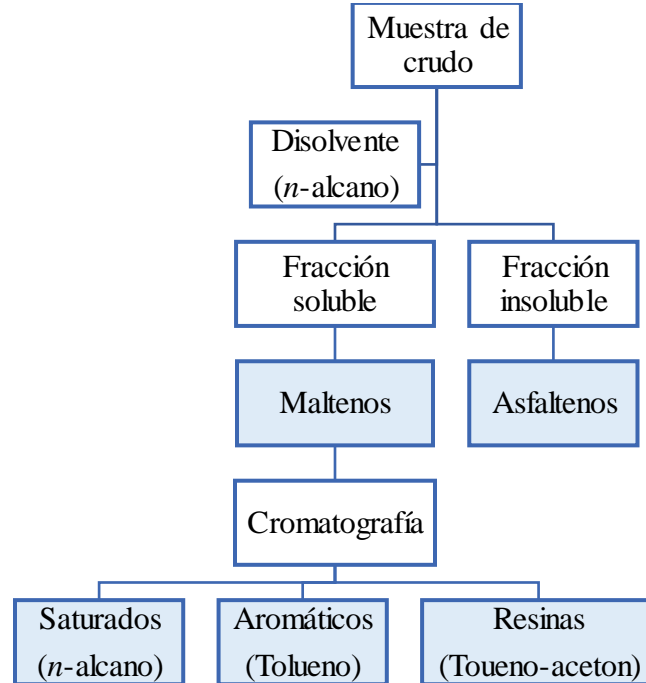
Los asfaltenos están definidos como la fracción más polar del crudo, insoluble en parafinas de bajo peso molecular, está constituida por moléculas condensadas de anillos aromáticos policíclicos complejos que contiene tanto cadenas lineales como cíclicas, elementos como heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno y trazas de metales como hierro, níquel y vanadio (Acevedo, 1985).

Existen grandes problemas en la industria del petróleo asociada a la presencia de asfaltenos en el crudo, por ejemplo, en el seno de los yacimientos de crudo, la polaridad de los asfaltenos facilita el mojado oleofílico de la roca, limitando su extracción, además éstos son responsables, en parte, de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos (Wauquier, 2004).

2.2.5. Métodos de Separación de Fracciones SARA

Para caracterizar la fracción del petróleo el procedimiento debe ser analíticamente repetible, aplicables a fracciones pesadas, experimentalmente convenientes y comprender una mínima inversión y finalmente presentar poca o nula alteración química.

Existen diversos procedimientos de laboratorio desarrollados especialmente para conocer y cuantificar las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) presentes en el crudo, aunque no todos dan resultados equivalentes. Entre estos encontramos la cromatografía en columna abierta de adsorción en arcilla – gel descrita en la Norma ASTM D 2007 – 93, cromatografía líquida de alta presión (HPLC) con detector de Índice de Refracción y la cromatografía en capa delgada (TLC) sin separación previa de los asfaltenos.

Figura 1.*Fraccionamiento SARA.*

Nota: Tomada de Caracterización de las fracciones SARA provenientes de hidrodesintegración por Y, Fernández, 2017, tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

La primera etapa del fraccionamiento, en el caso de los métodos cromatografía en columna abierta de adsorción en arcilla – gel descrita en la Norma ASTM D 2007 – 93 y cromatografía líquida de alta presión (HPLC) consiste en el análisis y remoción de la fracción de asfaltenos en forma cuantitativa como se muestra en la Figura 1. Los asfaltenos se separan por medio de la precipitación con diferentes disolventes de hidrocarburos, usualmente *n*-parafinas.

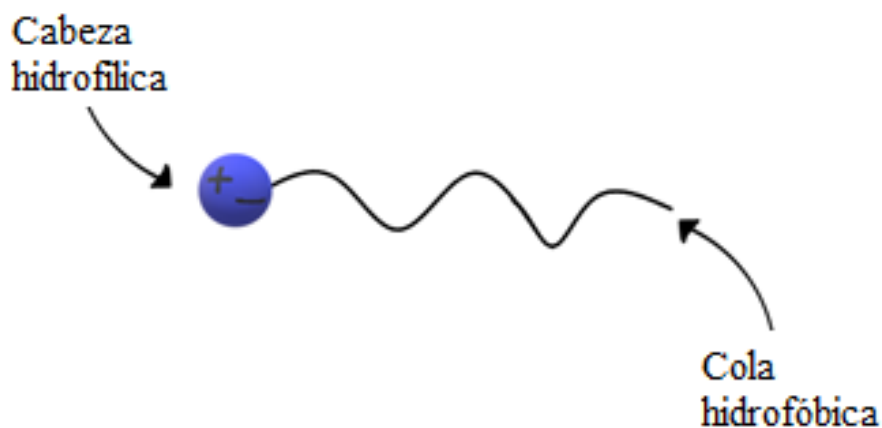
Los asfaltenos y las resinas están asociados por enlaces de hidrógeno intermoleculares, que se rompen cuando se adiciona el disolvente precipitante, liberando y precipitando los asfaltenos. El resto del crudo constituye los maltenos que permanecen solubles en el disolvente precipitante (G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L).

2.3. Surfactantes

Los surfactantes son sustancias que poseen actividad superficial o interfacial, se caracterizan por ser compuestos orgánicos anfifílicos, o que contienen grupos no polares hidrófobos, solubles en hidrocarburo (colas) y grupos polares hidrofílicos (cabezas) solubles en agua, tal como se muestra en la Figura 5.

Figura 2.

Esquema de surfactante.



Nota. Adaptado de El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria (p. 1), por C. Norman, y J. Trombetta, 2007, Tiorco Notas técnicas.

2.3.1. Clasificación de Surfactantes

Comercialmente, los surfactantes se clasifican según su aplicación; sin embargo, debido a sus múltiples usos puede causar confusiones, por lo que se prefiere clasificarlos según su forma de disociación en el agua, así (Salager, 2002):

- Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual generalmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario. Este grupo ocupa alrededor del 55% de la producción mundial.

- Los surfactantes no iónicos no se ionizan en solución acuosa, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Su producción es de un poco menos del 40% del total.
- Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de este tipo de surfactantes es elevada en comparación con los dos anteriores.

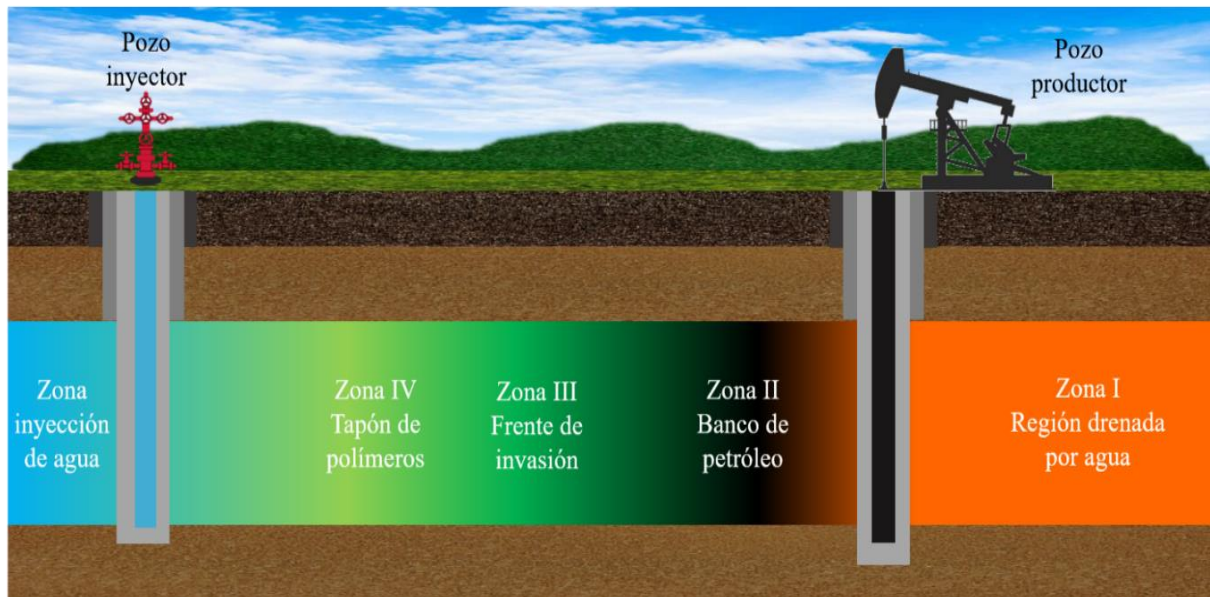
De la clasificación anterior se destacan los surfactantes aniónicos, en especial los sulfatos y sulfonatos, los cuales son ampliamente utilizados en procesos de la industria petrolera, debido a su alta demanda durante la Segunda Guerra Mundial (Salager, 2004).

2.3.2. Surfactantes en Procesos EOR

Uno de los procesos de la industria petrolera en que los surfactantes toman un papel importante es el recobro químico (EOR), donde son empleados como mecanismo para producir el aceite residual mediante la inyección de una disolución de surfactantes en un yacimiento.

Figura 3.

Esquema general de una inyección de químicos.



Nota: Adaptado de Métodos No Convencionales No Térmicos, por Anónimo, 2013, Técnicas de recuperación mejorada del petróleo (<http://tecnicasderecuperacionmejorada.blogspot.com/>)

La inyección de surfactantes presentada en la Figura 6, se puede realizar en arenas con presencia de crudos livianos o crudos pesados, donde el principal objetivo de esta técnica es recuperar el petróleo residual que permanece después de la recuperación primaria o secundaria. Es importante que la temperatura del yacimiento no sea muy alta (menores a 93°C) aproximadamente. Esto se debe a que se observó que algunos surfactantes pierden su capacidad para funcionar después de varios días a 100°C , mientras que otros todavía son eficaces durante una semana; adicional a las condiciones de temperatura se debe tener un estricto control de la salinidad.

Los surfactantes inyectados tienen como función disminuir la tensión interfacial entre el agua y el crudo hasta movilizar este último, creando un banco fluyente donde el crudo y el agua se mueven en fases inmiscibles hacia la superficie (Ko et al., 2014). La tensión entre las fases debe mantenerse en el frente del desplazamiento para evitar que el crudo movilizado vuelva a ser atrapado (Espinosa, y Torres, 2014). El surfactante debe presentar un buen comportamiento de

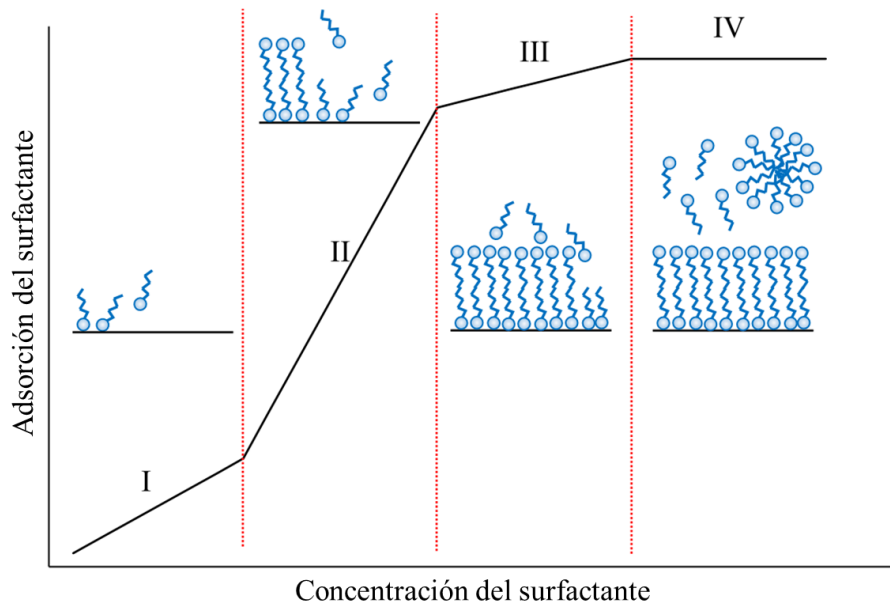
fase y una tensión interfacial ultrabaja que dependerá de las características del aceite y yacimiento (Sriram et al., 2012).

Una baja tensión interfacial puede lograrse con una gran variedad de surfactantes; sin embargo, el mejor surfactante para cada aceite depende de las condiciones que imponen tanto el crudo como el surfactante.

Entre los parámetros para tener en cuenta en la selección de un surfactante se encuentra la concentración crítica micelar (CMC), la cual se define como la concentración de los tensoactivos por encima de la cual las micelas se forman espontáneamente. Es decir, antes de llegar a la CMC, la tensión superficial disminuye bruscamente con la concentración del tensoactivos, pero después de alcanzar la CMC, la tensión superficial no varía de manera significativa, manteniéndose casi constante (Salaz, 2019).

Otro factor de caracterización es el balance hidrofílico/lipofílico (HLB), el cual indica relativamente la tendencia del surfactante a solubilizarse en aceite o agua, generando la formación de emulsiones agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W), teniendo en cuenta el rango de valores de 0 a 20 basado en su comportamiento de solubilidad en agua. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipofílica, y un valor de 20 corresponde a una molécula hidrofílica (Tharwat, 2005).

Igualmente, las altas salinidades y temperaturas desestabilizan la emulsión reduciendo la eficiencia del surfactante, mientras las reducciones de pH en el caso de los surfactantes aniónicos ocasionarán una disminución del grado de disociación y la solubilidad de este.

Figura 4.*Isoterma de adsorción de los surfactantes.*

Nota: Tomado de The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances (p.11), por O. Massarweh y A. Abushaikha, 2020, Energy Reports, 6, 3150-3178.

La adsorción de un surfactante sobre un mineral en yacimiento se puede describir mediante un isoterma de adsorción, como se muestra en la Figura 7, normalmente se divide en cuatro regiones.

En la región I, la adsorción se produce sobre concentraciones bajas del surfactante como resultado de las interacciones electrostáticas entre los monómeros del surfactante y la superficie sólida (Budhathoki et al., 2016; Zhang y Somasundaran, 2006). La adsorción en esta región aumenta linealmente con el incremento de la concentración del tensoactivo, siguiendo la ley de Henry (Grządka y Matusiak, 2020).

Por su parte, en la región II se comienzan a formarse agregados superficiales del tensoactivo por razón de las interacciones laterales entre las cadenas de hidrocarburos. Entre los ejemplos de agregados superficiales se encuentran los coloides superficiales (soloides), las

hemimicelas (monocapas), las admicelas (bicapas), etc. Además de las interacciones laterales, el proceso de adsorción sigue estando influenciado por las interacciones electrostáticas activas. De ahí que se produzca un fuerte aumento de la pendiente de la isoterma (Massarweh y Abushaikha, 2020).

En la región III se presenta la formación de una bicapa/admicela, que es el resultado de la interacción cola-cola hidrofóbica del tensoactivo, comenzándose con la ralentización de la adsorción del tensoactivo debido a la saturación de los parches de alta energía en la superficie, los cuales se llenan lentamente hasta formar una bicapa completa o se alcanza la CMC (Chandar et al., 1987). Además, la superficie sólida se neutraliza eléctricamente por los iones adsorbidos del tensoactivo. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas dejan de ser activas, lo que disminuye la pendiente de la isoterma (Massarweh y Abushaikha, 2020).

Finalmente, en la región IV se presenta cuando la concentración de tensoactivo alcanza la CMC, Esto significa que cualquier aumento de la concentración contribuye únicamente a la formación de micelas en la solución sin aumentar la densidad de adsorción (Budhathoki et al., 2016; Zhang y Somasundaran, 2006).

Aunque la formación de la bicapa parcial de tensoactivos impide la adsorción de tensoactivos adicionales, esto no es deseable para un proceso de EOR porque la cantidad de tensoactivos que se requiere para formar dicha bicapa podría estar por encima del límite económico. Por lo tanto, los tensoactivos que tienen la misma carga que las rocas del yacimiento se utilizan generalmente para minimizar la formación de bicapas/admicelas de tensoactivos (Budhathoki et al., 2016).

2.3.3. Mecanismos de Recuperación de los Surfactantes

Los mecanismos de recobro asociados a la inyección de surfactantes para crudos pesados son la generación de valores bajos de tensión interfacial crudo/agua, emulsificación o microemulsificación del crudo atrapado y control de mojabilidad de la roca para optimizar el desplazamiento de aceite (Contreras y León, 2017)

2.3.3.1. Tensión Interfacial. La tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés, *Interfacial Tension*) se define como la fuerza por unidad de longitud requerida para incrementar el área de una interfase y se considera como un fenómeno macroscópico con orígenes microscópicos (Mejía, 2009). En procesos de recuperación mejorada se estima que una baja tensión interfacial es esencial, ya que a medida que esta se hace más baja, los fluidos se acercan más a ser miscibles el uno con el otro, logrando tener un único fluido saturando el medio (Escobar, 2007)

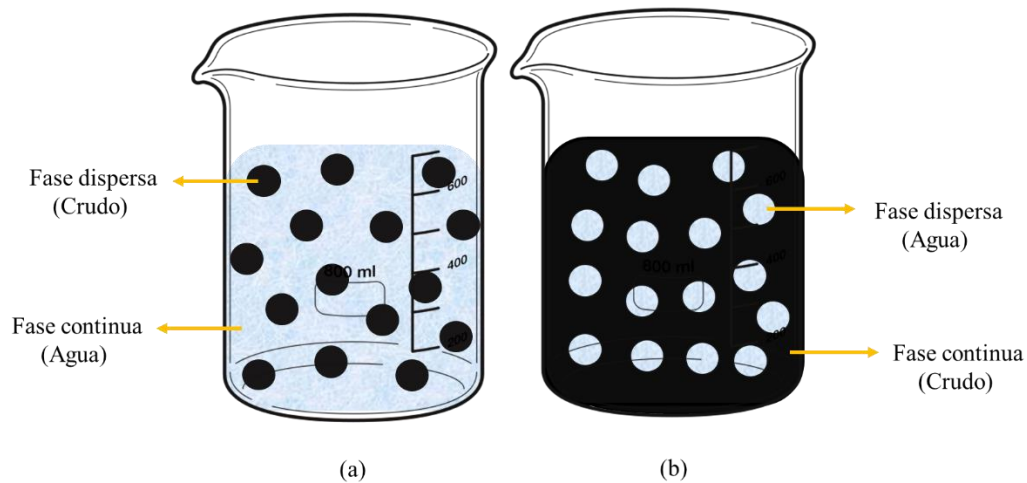
Convencionalmente, los surfactantes son inyectados con el objetivo de disminuir drásticamente la tensión interfacial, generando sistemas IFT ultra bajos entre el agua y el crudo hasta movilizar este último hacia la superficie (Ko et al, 2014); sin embargo, estudios recientes demuestran que los sistemas IFT no ultra bajos son más eficaces en la recuperación de crudo pesado, ya que sugieren que aunque si se requieren bajas tensiones interfaciales, no es indispensable alcanzar reducciones drásticas (Ding et al, 2019). El efecto que tienen los surfactantes en esta propiedad se debe a que una vez estos son inyectados, las moléculas de surfactantes se sitúan preferentemente en la interfase y; por ende, reducen la tensión interfacial y propician la formulación de emulsiones (Schlumberger, 2021).

2.3.3.2. Emulsificación. La emulsión se define como un sistema heterogéneo generado por la mezcla de dos líquidos inmiscibles, donde uno de los líquidos se dispersa en el otro en forma de pequeñas gotas, siendo estabilizado por un agente emulsionante (Anguiano, 2009).

Las emulsiones se clasifican en dos grupos principalmente: emulsiones sencillas y emulsiones complejas, las primeras consisten en la dispersión de un fluido en el otro, es decir, aceite en agua (O/W) o agua en aceite (W/O) como se muestra en la Figura 8; mientras que las emulsiones múltiples son sistemas liquido-liquido dispersados, en donde, la fase interna de la emulsión posee también una fase dispersa, (O/W/O) y (W/O/W) son las notaciones empleadas para, aceite en agua en aceite y agua en aceite en agua respectivamente (Valladares, 2005).

Figura 5.

Tipos de emulsión (a) aceite en agua (O/W), (b) agua en aceite (W/O).



Nota. Adaptado de Emulsiones (p.11), por D. Lui, 2009, Departamento Académico de Farmacotecnia y mico de Farmacotecnia.

El papel que cumple el surfactante es favorecer la extensión de la interfase durante la emulsificación, y proporcionar estabilidad a la emulsión retardando la coalescencia de las gotas de fase dispersa. Partiendo de lo anterior, es importante evaluar dos parámetros en la selección de surfactantes si el mecanismo dominante de recuperación es la emulsificación del crudo atrapado,

factores como la capacidad de emulsificación que se define como la facilidad para formar emulsiones y la estabilidad de la misma. Ding et al (2019), estudiaron seis surfactantes con diversas capacidades de emulsificación y estabilidad, y descubrieron que la estabilidad era el parámetro dominante, ya que a pesar de que los surfactantes con buena capacidad lograban generar la emulsión de manera más rápida, así mismo la coalescencia de las gotas se presentaba de manera temprana.

2.3.3.3. Mojabilidad. La mojabilidad describe la preferencia de las rocas por estar en contacto con un fluido en lugar de otro, para el caso de los yacimientos existe la preferencia al crudo o al agua. Inicialmente los componentes primarios del yacimiento son mojados por agua antes de que suceda la migración del petróleo (Abdallah et al., 2011)

Comprender la mojabilidad de la formación es algo crucial para lograr una optimización en la recuperación mejorada de petróleo. Si la roca es mojada por agua o mojado por aceite tiene una amplia incidencia en el desempeño del yacimiento, tratar de asumir la mojabilidad de una formación puede acarrear problemas de gran magnitud si la presunción es errada (Abdallah et al., 2007).

Los cambios de mojabilidad se hacen necesarios para incrementar la recuperación de petróleo, esta modificación a su vez cambia las fuerzas capilares, ocasionando una reducción de la tensión interfacial o incluso eliminación de la interfase que es equivalente a alcanzar una tensión nula (miscibilidad de los fluidos), lo cual podría lograrse con la inyección de surfactante con una concentración del orden de 5%. Este cambio conlleva a la generación de varios mecanismos de movilización que contribuyen a la recuperación del crudo (Jaimes et al., 2019)

Los sulfonatos de petróleo son los surfactantes más empleados en la industria petrolera ya que permiten su aplicación en amplios intervalos de temperatura. Por lo general se emplean sulfatos oxialquilados en conjunto con sulfonatos de petróleo; sin embargo, estos surfactantes corresponden a escenarios convencionales, es decir, a crudos livianos. En la actualidad, se están llevando a cabo investigaciones y pruebas de laboratorio, para evaluar la factibilidad de implementar estos métodos en escenarios más agresivos, como los yacimientos de crudo no convencional (Contreras y León, 2017).

2.4. Nanotecnología

Llegar a una definición única de la nanotecnología se convierte en un trabajo difícil, debido a que existen una infinidad de definiciones que varían según los criterios que se tienen en cuenta, pero se ha determinado que la nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicado al estudio, diseño, creación, manipulación y control de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, de átomos y moléculas (Bermejo y Domingo, 2017).

El avance de la nanotecnología ha favorecido el desarrollo de numerosos materiales optimizados en escala nanométrica, los cuales reciben el nombre de nanomateriales y estos a su vez poseen propiedades físicas, químicas, magnéticas y ópticas que varían considerablemente de acuerdo con la forma o dimensión del material; esta tecnología ha permitido que los nanomateriales se doten de propiedades diferentes su presentación (Pokropivny et al., 2007).

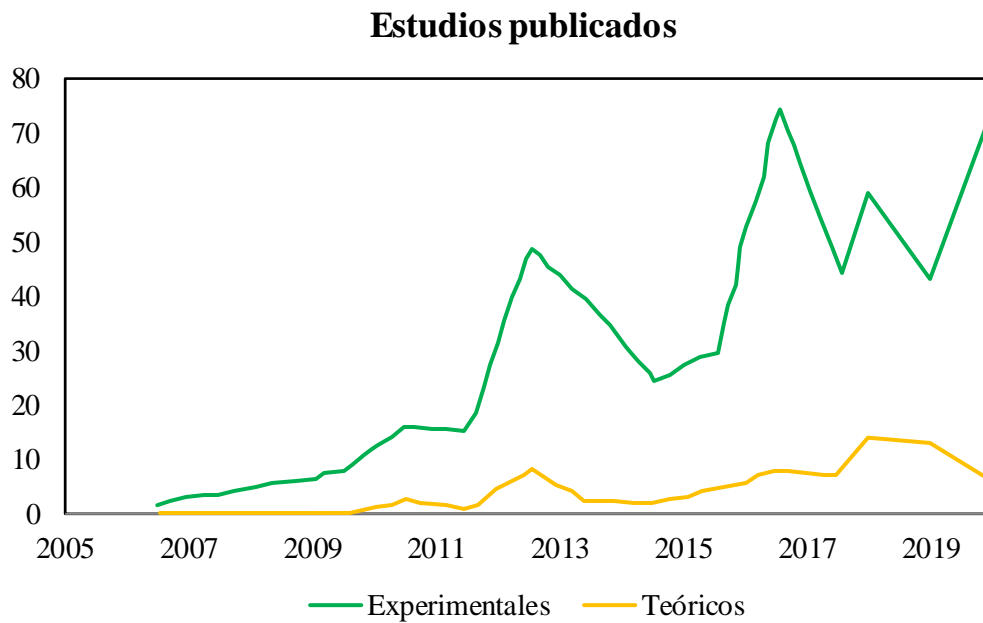
2.4.1. Aplicación de la Nanotecnología en la Industria Petrolera

La nanotecnología cuenta con la capacidad de revolucionar la industria de los hidrocarburos desde el inicio de la cadena, es decir procesos como la exploración hasta la

refinación pueden llegar a potenciarse con la implementación de esta tecnología (Kong y Ohadi, 2010), ya (que esta proporciona un rango de alternativas en cuanto a materiales y tecnología que representan un avance. Para el año 2021 se realizó una revisión de la cantidad de artículos científicos públicos sobre nanotecnología relacionados con la industria del petróleo (Figura 6) y en ella es evidente el rápido crecimiento que ha logrado en los últimos años.

Figura 6.

Investigación sobre la aplicación de la nanotecnología en la industria del petróleo.



Nota. Adaptado de A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery (p.2), por M. Agista, K. Guo, y Z. Yu, 2018, Applied sciences, 8(6), 871.

Tabla 1.
Nanotecnología en procesos de la industria petrolera.

Proceso	Tipo de nano	Propósito
Exploración	NPs de silicio hiperpolarizado	Sensores de imagen para aceite en yacimiento
	Nano-robots	Registro de pozos y medición de pozos (patente)
	Estructura de nano carbono recubierta	Evaluación de yacimientos en tiempo real con tecnología de detección bidimensional
	NP magnético	Detecta frente de inyección, contacto de fluido, derivación y fractura de hidrocarburos
	superparamagnético NP	Sensor magnético de pozo cruzado para rastrear el frente de inyección
Perforación y completamiento	NPs sílice	Reducir o detener la invasión de agua en la lutita tapando los poros de la lutita
	Nanodiamante	Mejora el proceso de perforación en condiciones duras y entorno exigente
	NPs de sílice y alúmina	Acelerador de cemento
	NPs de MgO y ZnO	Mejorar la estabilidad térmica del fluido de perforación
	Nanoarcilla	Reducir la permeabilidad y la porosidad del cemento y mejorar la resistencia a la compresión
	Nanotubos de carbón	Mejorar la resistencia a la compresión en HPHT
	Nanofibras de celulosa y nanoplaquetas de grafeno	Aumente las tensiones de fluencia, el grado de hidratación, las resistencias a la flexión y a la compresión
Simulación y producción	NP piroeléctrico	Aditivo para fracturamiento + tensoactivos viscoelástico para aumentar la eficiencia en el fracturamiento
	NPs de Ni-Fe	Mitigación en el pozo
	NPs de ZnO	Aumente la viscosidad de baja velocidad de corte en fluidos micelares filiformes y más estables
	A base de óxidos metálicos	Mejorar la estabilidad del fluido de fractura y viscosidad a alta temperatura (300 F)
	NPs no ferroso	Combinar con tensoactivo para la reducción de IFT
Refinación	HDS nano-compatible	Patente sobre catalizador HDS nano-soportado
	NPs de TiO ₂	Mejore el tratamiento del agua reduciendo efecto de ensuciamiento
	NPs de TiO ₂ , ZrO ₂ y SiO ₂	Aditivo para estabilizar asfaltenos en aceite en condiciones ácidas
	NPs magnéticas	Acelerar la eliminación de aceite en emulsión de agua-aceite
	NPs de Óxidos de níquel y Al ₂ O ₃	Patente de nanocatalizador para hidrocraqueo

Nota. Tomado de A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery (p.3), por M. Agista, K. Guo, y Z. Yu, 2018, Applied sciences, 8(6), 871.

La Tabla 1 muestra una recopilación generalizada de la nanotecnología y nanomateriales que han sido implementados y/o están siendo estudiados para futuras implementaciones en los diversos procesos, como lo son la exploración, perforación, completamiento, producción, simulación y refinación; esta tabla permite dimensionar los múltiples beneficios que ha aportado esta ciencia con sus grandes avances a la industria de los hidrocarburos.

2.4.1.1. Aplicación de la Nanotecnología en Recobro Mejorado. Las técnicas de recuperación (EOR) son muy reconocidas en el mundo y cuenta con diversas clasificaciones, entre ellas se encuentra una clasificación comercial donde las técnicas son divididas en tres grupos principales, el primer grupo hace referencia a los métodos de recobro térmico, donde como su nombre lo indica se basan en la transferencia de calor para alcanzar una reducción de la viscosidad; en segundo lugar se encuentra la inyección de gas, que emplea gases como el nitrógeno, gas natural o dióxido de carbono los cuales pueden ser empleados como un mecanismo de empuje gracias a su expansión o se inyectan otros gases para ser disueltos en el aceite y mejorar su calidad.

Finalmente, el tercer grupo involucra la inyección de químicos, donde son empleados, los polímeros para aumentar la eficacia de la inyección de agua, o los surfactantes para ayudar a reducir la tensión superficial que a menudo evita que las gotas de aceite se muevan a través de un yacimiento. Sin embargo, cada una de las técnicas se ha visto obstaculizada por su costo relativamente alto, o en ocasiones por una recuperación de petróleo relativamente ineficaz, hasta un problema por posible corrosión de la formación. Esto deja como evidencia la necesidad de nuevas técnicas que sean eficientes y económicamente viables (Kong y Ohadi, 2010).

2.4.2. Nanomateriales

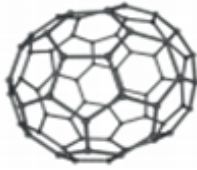
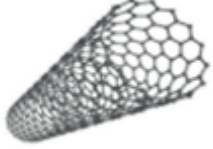
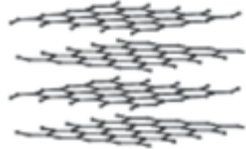
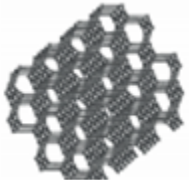
El término nanomaterial agrupa toda partícula natural o sintética que cuente con al menos una dimensión menor a 100 nm, donde las propiedades físicas y químicas pueden variar significativamente según la composición (López et al., 2016). En vista de que los nanomateriales (cerámicos, metales, polímeros o compósitos) son sintetizados y modificados con el fin de optimizar su desempeño en procesos tecnológicos, la nanociencia toma como base el estudio de la unicidad de las características estructurales, respuestas, energía, dinámicas y químicas de las nanoestructuras para lograr una mejor caracterización (Gogotsi, 2006).

La Agencia Estadounidense del Medioambiente (EPA) ha clasificado los nanomateriales basándose en su componente principal, obteniéndose así cuatro grupos, donde los basados en carbono con forma elipsoidal o esférica reciben el nombre de fullerenos, mientras que los cilíndricos son conocidos como nanotubos, por otro lado los basados en metales que incluyen nanopartículas de oro, plata y óxidos metálicos, y finalmente los dendrímeros los cuales son polímeros construidos a partir de unidades ramificadas de tamaño nanométrico. Adicionalmente, los nanomateriales también pueden ser clasificados según la dimensión de su estructura como se muestra en la Tabla 2.

De igual forma, además de existir una clasificación por su componente base y su dimensión, aparece una tercera división que se basa en la procedencia de los nanomateriales clasificándolos así en nanomateriales de origen natural, cuando son producidos por árboles, plantas, volcanes o especies marinas, incidentales cuando surgen durante la combustión en vehículos y en procesos industriales, y finalmente el grupo más común que hace referencia a los artificiales o sintéticos, los cuales son producidos por dos procesos de fabricación: descendentes/ascendentes.

Tabla 2.

Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones.

Estructura	Nanomateriales
<p>Cero dimensional (0D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Fullerenos - Partículas coloidales - Puntos cuánticos - Nanoclusters - Nanopartículas de Au y Ag
<p>Uni dimensional (1D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Nanocables y nanofibras - Nanotubos - Fibras Poliméricas - Nanovarillas
<p>Bidimensional (2D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Monocapas - Nanorreclubrimiento - Películas poliméricas (nano) - Superficies espesor < 100nm - Películas multicapa
<p>Tridimensional (3D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Materiales nanoestructurales - Policristales - Nanobobinas - Nanobolas - Nanoflores

Nota. Tomado de Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde (p. 3), por M. Gómez, 2018, Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2).

Las técnicas descendentes consisten en la división de material macroscópico o grupo de materiales sólidos hasta llegar al tamaño nanométrico; por otro lado, las técnicas ascendentes

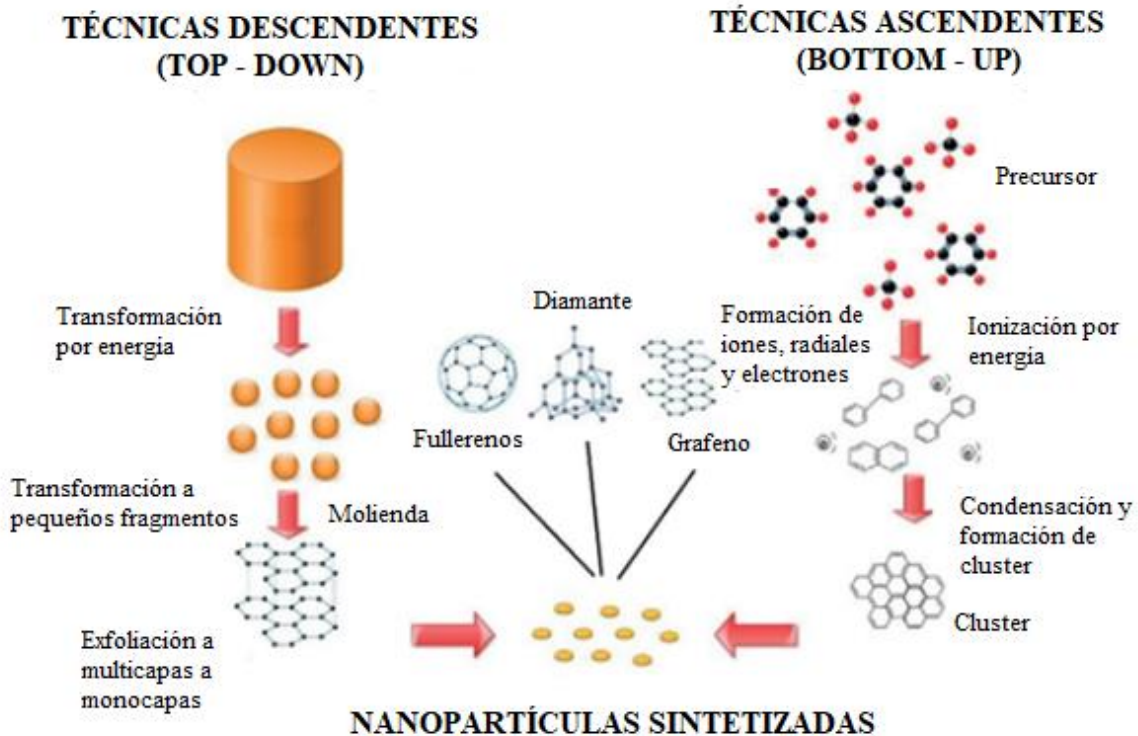
consisten en la fabricación de nanopartículas con capacidad de autoensamblarse (Figura 7). El reto está en lograr sintetizar moléculas que espontáneamente se autoensamblen al presentarse un cambio específico de carácter químico o físico, como lo son cambios en el pH, la concentración de un soluto específico o la aplicación de un campo eléctrico. Las fuerzas que empujan a estas moléculas a autoensamblarse en estructuras organizadas, son consecuencia de la termodinámica y las interacciones moleculares competitivas que tienen como objetivo minimizar los estados de energía para diferentes configuraciones moleculares (Gómez, 2018).

La nanotecnología se ha incorporado a la industria petrolera mediante la asistencia de procesos de recobro mejorado (EOR); sin embargo, según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) para 2040 se espera un incremento considerable en el consumo de energía primaria (Sieminski, y Administrato, 2016), pronósticos como este, el bajo número de reservas con que cuenta el mundo y la baja tasa de nuevos descubrimientos han motivado el desarrollo de proyectos de investigación que van enfocados en generar un nuevo proceso EOR llamado Nano-EOR, el cual busca obtener beneficios tanto operacionales como económicos para el sector energético.

Las nanopartículas ofrecen una forma de controlar los procesos de recuperación de aceite que no tiene comparación con ninguna tecnología actual o anterior. Estos nanoagentes pueden aumentar drásticamente la recuperación de petróleo al mejorar la geomecánica de un yacimiento mediante la mejora de la tensión superficial, la viscosidad de un fluido inyectado para desplazar el aceite, como el agua, dióxido de carbono, o una disolución de surfactantes, suele ser menor que la viscosidad del aceite. Sin embargo, la inyección de nanopartículas podría permitir ajustar la viscosidad del fluido inyectado a un valor requerido, con el objetivo de mejorar la movilidad y por ende la eficiencia de recuperación de aceite (Shah y Rusheet, 2009).

Figura 7.

Técnicas de síntesis de nanomateriales basados en carbono.



Nota. Tomado de Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde (p. 3), por M. Gómez, 2018, Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2).

2.4.3. Nanofluidos

Los nanofluidos son suspensiones coloidales a nanoescala que contienen nanopartículas condensadas. Es decir, una clase de fluidos diseñados mediante la dispersión de materiales de tamaño nanométrico en un fluido base. Son sistemas bifásicos con una fase sólida en una fase líquida (Yu y Xie, 2012).

Los sistemas bifásicos poseen algunos problemas que la industria debe enfrentar, uno de los más importantes es la estabilidad de los nanofluidos y sigue siendo un gran desafío lograr la estabilidad deseada de los nanofluidos (Yu y Xie, 2012).

2.4.3.1. Preparación de los Nanofluidos. La síntesis de los nanofluidos es crítica a las propiedades que ellos exhiben, debido a que no son una simple mezcla líquido-sólido. Entre los requerimientos que se necesitan para la preparación adecuada de los nanofluidos, se encuentran: una suspensión estable y uniforme, aglomeración despreciable de nanopartículas e inexistencia de un cambio químico en presencia de las nanopartículas (Li et al., 2009).

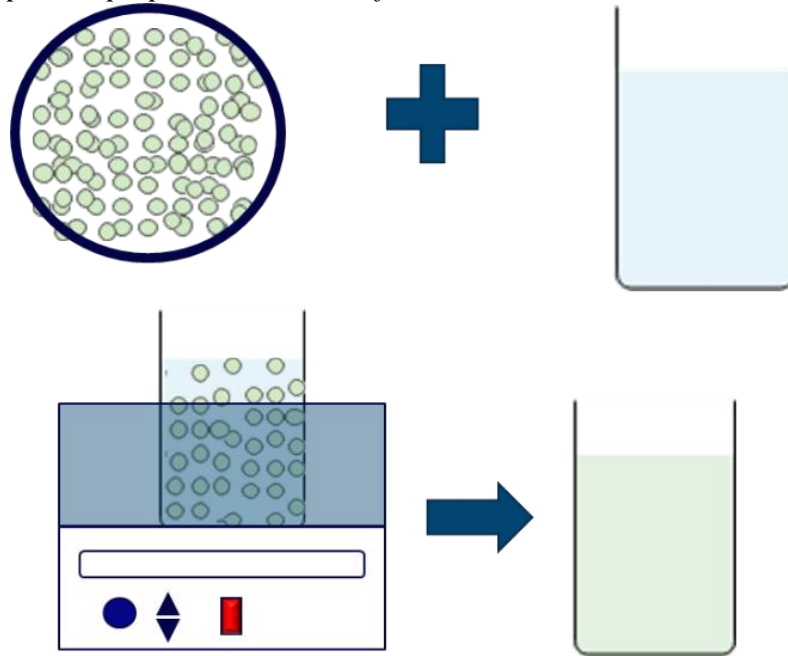
En el caso del método de un paso, Eastman et al. (2001) desarrolló un método de condensación de vapor físico de un solo paso para preparar nanofluidos, con el fin de reducir la aglomeración. El proceso de un solo paso consiste en hacer dispersar simultáneamente las partículas en el fluido, es decir las nanopartículas son sintetizadas en el mismo proceso de preparación del nanofluido, dentro del fluido base, y es directamente dispersado en él (Gómez, 2019). En este método se evitan los procesos de secado, almacenamiento, transporte y dispersión de nanopartículas, por lo que se minimiza la aglomeración de nanopartículas y se aumenta la estabilidad de los fluidos (Li et al., 2009). Sin embargo, existen algunas desventajas para el método de un solo paso, como la presencia de los reactivos residuales sobre los nanofluidos, debido a una reacción o estabilización incompleta, siendo difícil dilucidar el efecto de las nanopartículas sin eliminar este efecto de impurezas. Además, el método físico de un paso no puede sintetizar nanofluidos a gran escala, y el costo también es alto (Yu y Xie, 2012).

Por otra parte, el método de dos pasos consiste en dos etapas, en la primera las nanopartículas, nanofibras, nanotubos u otros nanomateriales utilizados se producen como polvos secos mediante métodos químicos o físicos. En una segunda etapa, el polvo nanométrico se dispersará en un fluido con la ayuda de agitación de fuerza magnética intensiva, agitación ultrasónica, mezcla de alto cizallamiento, homogeneización y molienda de bolas (Yu y Xie, 2012), como se muestra en la Figura 8. Debido a la gran variedad de método de síntesis y el amplio

abánico de nanomateriales comerciales que actualmente existen, este método se consolida como el más frecuente en la preparación de nanofluidos (Gómez, 2019).

Figura 8.

Método de dos pasos para la preparación de nanofluidos.



Nota: Adaptado de Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: a review por S. K. Sharma & S. M Guptac, 2016. Experimental Thermal and Fluid Science, 79, 202-212.

Uno de los mayores retos en la preparación de los nanofluidos por este método es minimizar la tendencia natural a la aglomeración y precipitación de las partículas, debido a las interacciones intermoleculares de atracción que se producen entre ellas y que son preferentes a las interacciones entre las partículas y las moléculas del fluido. Esta tendencia modifica la cantidad de nanomaterial en suspensión y afecta de manera directa a la estabilidad de los nanofluidos (Chakraborty, Sarkar, Haldar, Pal, y Chakraborty, 2015).

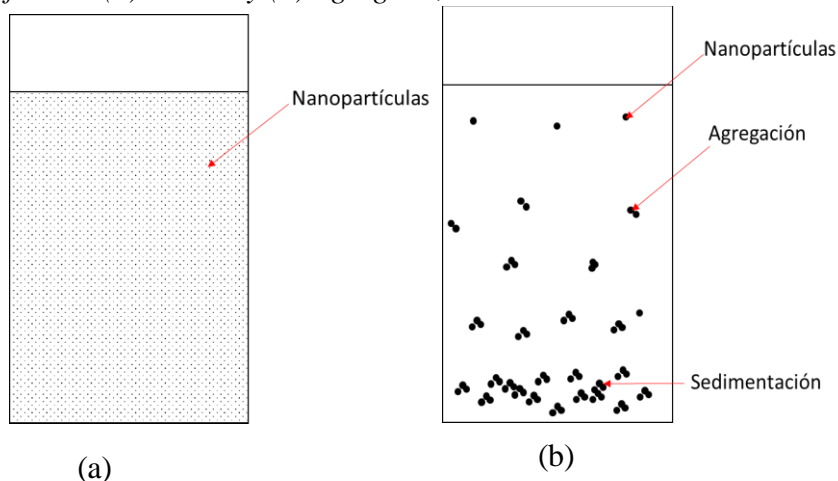
2.4.3.2. Estabilidad de los nanofluidos. Entre los desafíos más importantes que enfrentan los nanofluidos se encuentran los problemas de estabilización (Ali, Teixeira, y Addali, 2018), esto se da debido a la aglomeración de las nanopartículas, lo que causa el asentamiento de las mismas y la obstrucción de los microcanales.

Este tipo de comportamiento se puede vincular a dos fuerzas opuestas: las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals en la superficie de las partículas, lo que hace que las partículas se atraigan entre sí para formar grupos o agregados para luego separarse del fluido base y sedimentarse en el fondo debido a la fuerza gravitacional, y las fuerzas de repulsión eléctrica de doble capa que tiende a separar las partículas entre sí mediante mecanismos de repulsión estéricos y electrostáticos (Behavior, s.f).

El desempeño de los nanofluidos depende de la estabilidad de estos, que está relacionada con la dispersión adecuada de las nanopartículas (Mahbulul, 2019). Por tanto, la investigación sobre la estabilidad también es un tema clave que influye en las propiedades de los nanofluidos para su aplicación (Yu y Xie, 2012), sin embargo hay estudios limitados sobre la estimación de la estabilidad de una suspensión, y aún más en el campo que concierne a los nanofluidos (Gómez, 2019). La Figura 9 muestra gráficamente la dispersión de los nanofluidos.

Figura 9.

Dispersión de nanofluidos (a) estable y (b) agregado, sedimentado e inestable.

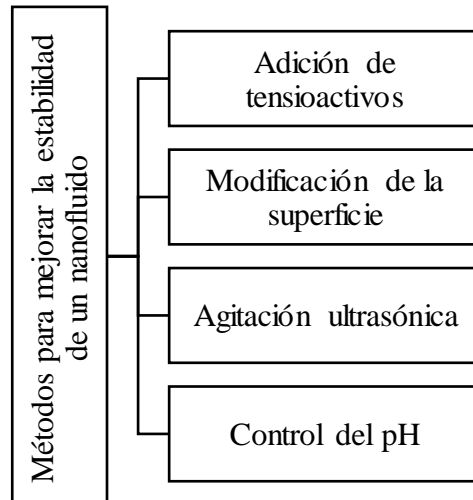


Nota. Tomado de Stability and dispersion characterization of nanofluid. Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid, por I. M. Mahbul, 2019. IM, Ed, 47-112.

Existen diversas formas que nos permiten mejorar la estabilidad de un nanofluido, como se muestra en la Figura 10. La adición de tensioactivos es un método eficaz que mejora la estabilidad del nanofluido, evitando la aglomeración de nanopartículas dentro del nanofluido (Tiara et al., 2017). Agregar dispersantes en los sistemas de dos fases como los nanofluidos es un método sencillo y económico, que reduce la tensión interfacial del fluido base y mejora la inmersión de nanopartículas, esto se debe a que los tensioactivos tienden a aumentar el comportamiento hidrófilo entre el fluido base y las nanopartículas (Ali et al., 2018), mejorando así su estabilidad.

Figura 10.

Métodos para mejorar la estabilidad de un nanofluido.



Nota. Esquema de los métodos para estabilizar un nanofluido por autores, 2021.

La modificación superficial es uno de los métodos utilizados para conseguir la estabilidad a largo plazo de los nanofluidos, sin necesidad de tensioactivos, es modificando la superficie de las

nanopartículas mediante funcionalización. Esto se hace mediante la introducción de nanopartículas funcionalizadas en el fluido base para obtener un nanofluido autoestabilizado. Por lo general, se seleccionan grupos orgánicos funcionales adecuados ya que tienden a unirse a la superficie de los átomos, lo que permite que las nanopartículas se autoorganicen y eviten la aglomeración (Neouze y Schubert, 2008). En otras palabras, consiste en modificar químicamente la superficie de las nanopartículas para mejorar la estabilidad en la base del fluido. Liu y Yang (2010) presentaron un trabajo sobre la síntesis de nanopartículas de sílice funcionalizadas (SiO_2) injertando silanos directamente en la superficie de las nanopartículas de sílice en soluciones de nanopartículas originales mejorando así la estabilidad del nanofluido.

La agitación ultrasónica es un método físico que se basa en la agitación mecánica de los efectos cavitacionales causados por la entrada de las ondas de ultrasonido en el medio dispersante, este mejora la estabilidad del nanofluido ya que rompe la fuerza de atracción de las nanopartículas dentro de los sedimentos (Mahbulul et al., 2016), ésta depende de una duración óptima de sonicación para romper la aglomeración y dispersar las nanopartículas en suspensión con la finalidad de superar la energía superficial de las partículas, ya que, debido a esta, las nanopartículas tienden a agregarse. Cabe aclarar que aumentar el tiempo de sonicación no necesariamente reduce la aglomeración de las partículas, ya que puede aumentarla en lugar de reducirla (Kole y Dey, 2012)

Finalmente, el control del pH de los nanofluidos cambia la superficie de las nanopartículas y puede mejorar considerablemente la estabilidad de las nanopartículas dispersas (Choudhary et al., 2017). El valor de pH de un nanofluido puede aumentarse o disminuirse añadiendo una solución alcalina o ácida no reactiva apropiada, respectivamente (Ali et al., 2018). Una fuerza de repulsión entre las partículas suspendidas es causada por el aumento del potencial zeta, el cual

aumenta con el incremento de la carga superficial de las partículas suspendidas en la disolución, este aumento en la carga superficial puede promoverse modificando el pH del medio hacia valores más ácidos o alcalinos según sea el caso (Nurdin, Ridwan, y Satriananda, 2016).

2.4.4. Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son las más conocidas y estudiadas gracias a los avances de la nanotecnología, la cual las define como estructuras de tamaños inferiores a 100 nanómetros, que pueden ser sintetizadas a partir de diferentes materiales, incluyendo metales y que requieren microscopios de alta resolución, como lo son la microscopía electrónica de barrido (SEM) o la microscopía electrónico de transmisión (TEM) para lograr observarlas (Gómez, 2018).

2.4.4.1. Nanopartículas más implementadas. El uso de nanopartículas para asistir procesos EOR ha venido en aumento en los últimos años, prometiendo continuar en ascenso como es resultado de las múltiples ventajas que ofrecen las NPs. Estas ventajas son buena estabilidad, debido a que la fuerza superficial es más dominante que la fuerza de gravedad; el tamaño y la forma de los nanopartículas, ya que se pueden modificar fácilmente durante el proceso de fabricación con gran flexibilidad; y finalmente, las propiedades químicas de la superficie de los nanopartículas, las cuales pueden ser modificadas fácilmente logrando así una variación en la afinidad. A pesar de que existe gran variedad de nanopartículas algunas muestran un mejor comportamiento y mayor eficiencia, como las nanopartículas de sílice que se aplica con mayor frecuencia. Esta nanopartícula posee un 99,8% de dióxido de silicio, que es una sustancia dominante en la piedra arenisca y, por tanto, es amigable con el medio ambiente (Miranda et al. 2012).

En la última década se han realizado numerosos experimentos a escala de laboratorio sobre nano-EOR (Kapusta, Balzano y te Riele, 2011) donde el interés principal de las investigaciones está en estudiar la viabilidad de una inyección de nanofluidos. A partir de estos estudios se sintetizan los resultados en la Tabla 3 la cual presenta los resultados más representativos sobre inyección de nanofluidos, donde se estudiaron varias clases de nanopartículas de diversos grupos, y todas presentaron resultados prometedores en cuanto a la recuperación de aceite. Asimismo, se han encontrado que los fluidos más empleados para la dispersión de nanopartículas son el etanol, diésel, agua destilada, salmuera, tosilato de octilfenol y xileno.

Tabla 3.
Principales nanopartículas.

Nanopartículas	Pureza (%)	Tamaño (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Densidad (g/cm ³)
Aluminio (Al)	99.9	40	30-50	2,7
Oro (Au)	>99.9	50-100	3.394	19.32
Silicio (Si)	98+	20-30	80-150	2.33
Óxido de aluminio o alúmina (Al ₂ O ₃)	99.99	5	>150	3.89
Óxido crómico (Cr ₂ O ₃)	99+	60	13.98	5.22
Óxido de cobre (CuO)	99	40	20	6.4
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	98+	20-40	40-60	5.24
Óxido de magnesio (CuO)	99+	10	85-120	3.58
Dióxido de silicio o sílice (SiO ₂)	99.5	20-30	180-600	2.4
Óxido de titanio (TiO ₂)	99.5	5	289	3.9
Óxido de zinc (ZnO)	99+	10-30	20-90	5.606
Óxido de zirconio (ZrO ₂)	99.95	20	35	5.89
Óxido de estaño (SnO)	99.99	18	40-80	6.85
Óxido de níquel (NiO ₃)	99	10-20	50-100	6.67

Nota. Tomado de Estudio sobre la aplicación de nanopartículas para mejorar la recuperación de hidrocarburos (p. 58), por M. Paucar, 2017 Bachelor's thesis.

La Tabla 4 presenta las principales nanopartículas y fluidos de dilución a nivel mundial, de este grupo destacan las nanopartículas de óxidos, las cuales cuentan con el mayor potencial para ser aplicadas en procesos de recobro mejorado.

Tabla 4.

Resumen de estudios experimentales reportados con inyección de nanofluidos.

Tipo de nanopartícula	Concentración (wt %)	FR adicional (%)	Fluido	Medio Poroso
SiO ₂	0.02 - 0.03	0	Agua	Arenisca
FeO, CuO, NiO	5	14	Agua	Carbonato
SiO ₂ , SnO, ZrO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , MgO, Ni ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.3	12	Disolución acuosa de etanol y agua	Arenisca
SiO ₂	0.1 - 0.4	19,31	Etanol	Arenisca
SiO ₂	0.01 - 0.1	10	Salmuera (NaCl 3 wt %)	Berea
TiO ₂	0.01 y 1	51	Salmuera (NaCl 0.5 wt %)	Arenisca
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.05 - 0.3	22.5	Propanol	Arena
Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂	0.05	7-9	Salmuera (NaCl 3 wt %)	Arenisca
SiO ₂	1	21	Surfactante y polímero	Berea
SiO ₂	0.01 - 3	29	Agua	Arenisca
SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , MgO, CeO ₂ , CaCO ₃	5	8-9	Salmuera (3- 12 wt %)	Arenisca
SiO ₂	1.9 - 2.5	4	Polímero y agua	Arenisca
SiO ₂	0.1	22	Salmuera	Carbonato

Nota. Tomado de A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery (p.7), por M. Agista, K. Guo, y Z. Yu, 2018, Applied sciences, 8(6), 871.

Con base en los estudios recopilados en la Tabla 3 y la información presentada en la Tabla 4 se logran destacar algunas nanopartículas, que previamente han sido catalogadas como principales por pertenecer a grupos que se consideran de alto potencial, nanopartículas que gracias

a estudios posteriores han ratificado su eficiencia, estas NPs son las de base sílice, óxido de alúmina y óxido de titanio.

2.4.4.2. Mecanismos de recuperación de las nanopartículas. Se han evidenciado varios mecanismos para la mejora de la recuperación de petróleo mediante nanopartículas, entre ellas se encuentran la reducción de la tensión interfacial, la alteración de la humectabilidad, el control de la viscosidad y la presión de separación. Esos mecanismos se presentan debido a los fenómenos de adsorción, desorción y transporte de nanopartículas que ocurre dentro del medio poroso (Li, S, 2016).

Cambios de mojabilidad:

Se define como la tendencia de un determinado fluido a deslizarse sobre la superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles en el mismo sistema (Cheraghian, 2015). En general, la mojabilidad es una propiedad de la roca que depende del tipo de minerales, la distribución de los poros y el área de la superficie y también es función de la composición del fluido y la temperatura.

Reducción de la tensión interfacial:

La fuerza capilar reduce la recuperación de petróleo en un sistema petrolero (Towler et al., 2017). El valor del coeficiente de fuerza capilar está determinado por el IFT entre los fluidos del yacimiento y la mojabilidad de la roca (Chatzis y Morrow, 1984) Al reducir el IFT y alterar la mojabilidad de la roca, la presión capilar disminuirá, lo que conducirá a una mejor recuperación de petróleo (Melrose, 1974) El IFT generalmente se mide con el método de gota colgante (Suleimanov et al, 2011) y el método de gota giratoria (Li, 2016). Se propone que las nanopartículas ayuden a disminuir el IFT durante los procesos de EOR con o sin un surfactante, esto se logra gracias a la eficaz adsorción de nanopartículas en la superficie del fluido generando

una reducción considerable del IFT entre esos fluidos (Suleimanov et al, 2011). Varios estudios han demostrado la capacidad de los NPs de sílice para reducir el IFT. Hendraningrat et al, (2013) agregó que la magnitud de la reducción de IFT está directamente relacionada con la concentración de nanopartículas, con una concentración más alta se favorece la obtención de un IFT más bajo. Además, las NP de alúmina dispersas en salmuera fueron capaces de reducir el IFT en mayor proporción que las NPs de sílice (Hendraningrat y Torsæter, 2015) lo que demuestra su potencial para su uso como agente EOR.

Presión de disociación:

La presión disociada, definida como las fuerzas de atracción y repulsión entre dos capas delgadas de superficies fluidas (Bergeron, 1999) ha sido ampliamente estudiada, ya que es considerada como uno de los mecanismos clave de nano-EOR (Derjaguin y Churaev, 1974) (Basu y Sharma, 1996) Chengara et al, (2004) definió específicamente la presión de disociación en una película líquida delgada como el exceso de presión en la película con respecto a la de la solución a granel. Se ha considerado que los nanofluidos afectan significativamente la presión de disociación entre dos fluidos inmiscibles. El estudio del comportamiento de propagación y adherencia de los nanofluidos sobre una superficie sólida es bastante complejo, debido a los diferentes comportamientos ante la región de contacto de tres fases (Wasan y Nikolov, 2003). En las regiones de tres fases, los NPs dispersas en el líquido tienden a desarrollar estructuras en forma de cuña y generan fuerzas hacia el área de contacto aceite-sólido. La fuerza creada por una sola partícula es relativamente pequeña, pero las fuerzas totales de un gran número de NP pueden alcanzar hasta 5×10^4 Pa en la región del vértice (Li, 2016). Los mecanismos que impulsan este fenómeno son el movimiento browniano y la repulsión electrostática (Wasan y Nikolov, 2003). En

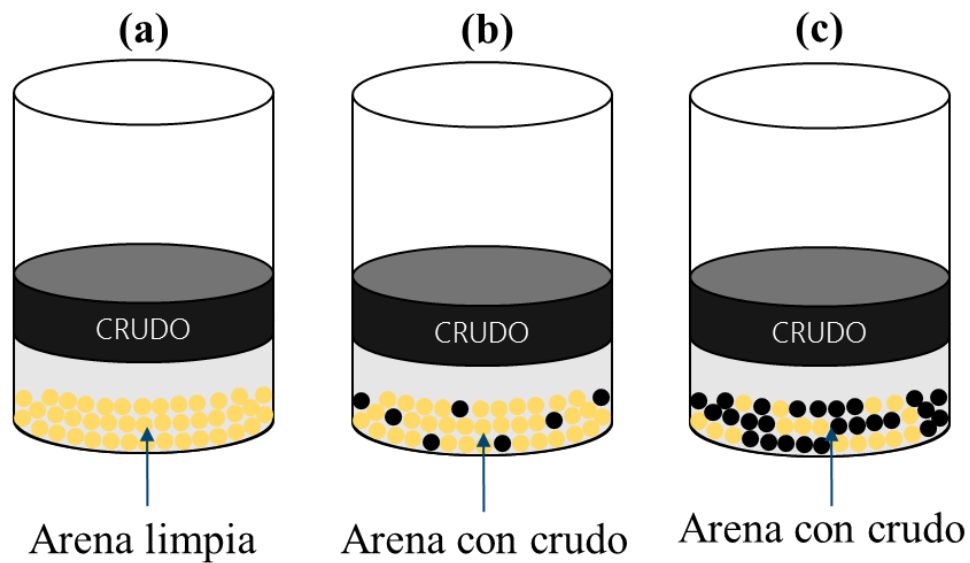
conclusión, la fuerza de disociación es responsable de la separación del aceite de la superficie sólida mientras permite que el nanofluido se extienda más.

2.5. Pruebas de Detergencia

Las pruebas de detergencia permiten determinar la capacidad de limpieza que tiene un surfactante disuelto en una solución, en la Figura 11 se puede observar los diferentes criterios de calificación (Jaimes et al., 2019): Se dice que la prueba de detergencia fue buena cuando la limpieza del surfactante es completa o casi completa, si la prueba de detergencia es aceptable significa que quedaron trazas de crudo en la arena y finalmente, es deficiente cuando la arena queda impregnada de mucho crudo.

Figura 11.

Tipos de detergencia (a) buena, (b) aceptable, (c) deficiente.



Nota: Tomado de Protocolo experimental para la evaluación de microemulsiones que modifican la mojabilidad en el medio poroso por M. G. Jaimes, J. A. Rojas, M. J. Rodríguez, R.D. Zabala, y R. Dorado, 2019, Aplicación a campos colombianos. Fuentes, el reventón energético, 17(2), 63-75.

2.5.1. Desorción

La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde una superficie en la cual se encontraba previamente adsorbida, para que ocurra el fenómeno de adsorción y desorción deben coexistir el adsorbato y el adsorbente, donde el adsorbato hace referencia a la sustancia adherida, mientras el adsorbente es definido como la superficie sólida donde se encuentra la sustancia de interés. El proceso de desorción es el opuesto a la sorción (es decir, adsorción o absorción), este ocurre en un sistema que se encuentra en el estado de equilibrio de sorción entre la fase del fluido y una superficie de adsorción cuando se reduce la concentración o presión de la sustancia adherida. Químicamente la desorción se define como la capacidad de una sustancia química para moverse con la fase móvil; es decir, cuanto más se desorbe un químico, es menos probable que se adsorba, por lo que, en lugar de adherirse a la fase estacionaria, el químico se mueve hacia arriba con el frente del disolvente.

La adsorción se mantiene siempre y cuando la temperatura permanezca baja. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, también aumenta la probabilidad de que inicie el fenómeno de desorción.

La tasa de desorción se puede calcular mediante la Ecuación 1

$$R = rN^x \quad (1)$$

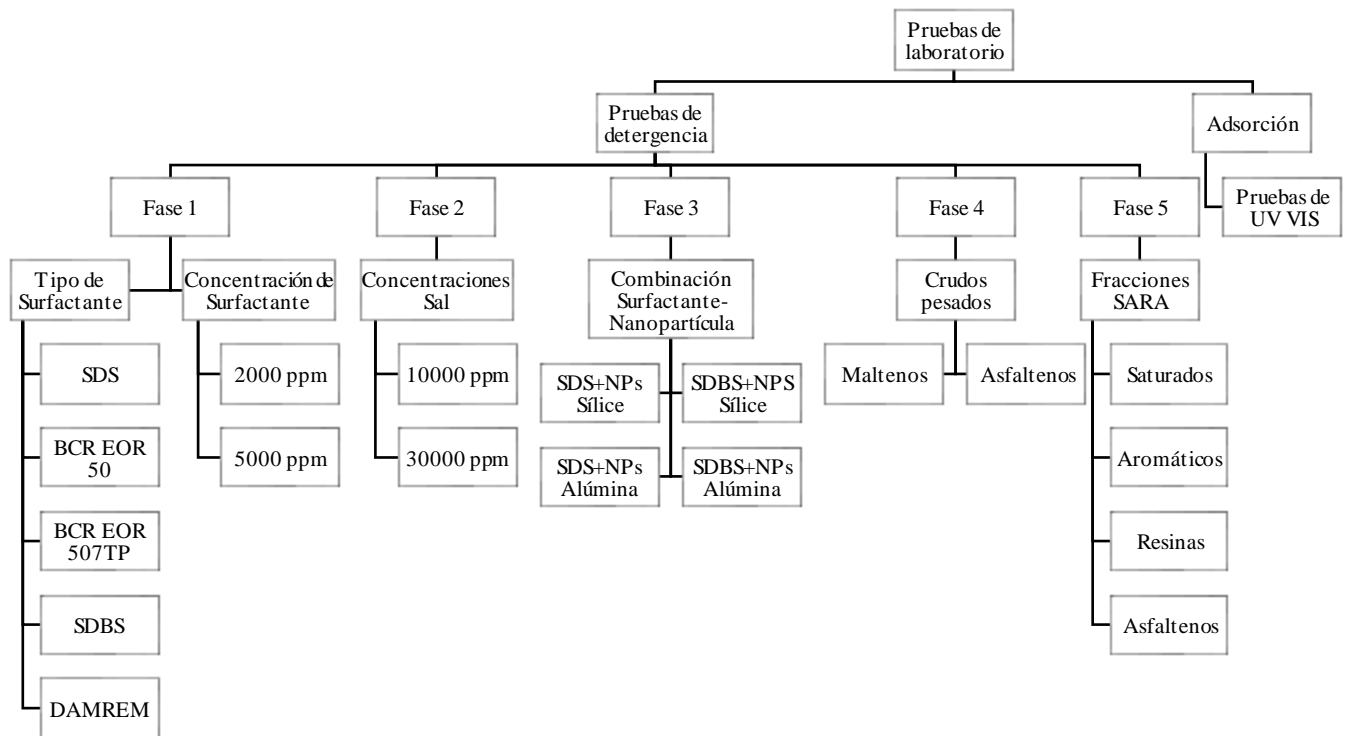
Donde r es la constante de desorción, N es la concentración del material fijado por adsorción y x es la orden cinética de la desorción.

3. Diseño Experimental

Para el desarrollo de la tesis se realizó una serie de pruebas de detergencia divididas en cinco (5) fases que permitieron evaluar el efecto de las nanopartículas de sílice y alúmina en los comportamientos de desorción de las fracciones SARA de un crudo pesado colombiano sobre un sustrato de arena Ottawa, esto permitió tener una mayor comprensión del comportamiento de estas fracciones al interactuar con las NPs y servirá como complemento en la toma de decisiones en la industria de los hidrocarburos.

De acuerdo con la Figura 12, se muestran las variables evaluadas en cada fase con el fin de facilitar su comprensión.

Figura 12.
Desarrollo metodológico por fases



Nota. Esquema del desarrollo metodológico realizado para el desarrollo de la tesis por autores, 2021.

3.1. Selección de Datos

La desorción de las fracciones SARA depende de varios factores y variables que pueden influir al momento de variar los parámetros correspondientes al adicionar los nanofluidos. Por esto, es importante definir los factores y variables que intervinieron en el desarrollo de las pruebas.

3.1.1. Factores Controlables

Son las variables de proceso o características de los materiales experimentales que se fijaron en cada fase para el desarrollo de la tesis, estas fueron:

- Tiempo
- Tipo de nanopartículas
- Concentración de nanopartículas
- Tipo de surfactantes
- Concentración de surfactantes
- Volumen de muestra
- Relación arena/crudo de la muestra

3.1.2. Factores no Controlables

Son las características de materiales, variables y métodos que no se pueden controlar ni variar durante el desarrollo de la metodología o la operación normal de las pruebas de detergencia:

- Factores ambientales que pueden variar en el laboratorio.

3.1.3. Factores Estudiados

Son las variables que se determinaron, respecto de cómo influyen o afectaban a la desorción de cada fracción SARA del crudo colombiano estudiado en la arena Ottawa:

- Concentración de nanopartículas
- Tipo de nanopartículas

- Salinidad
- Tipo de nanopartículas
- Concentración de nanopartículas
- Tipo de surfactantes
- Concentración de surfactantes

3.1.4. Variable de Respuesta

A través de esta variable se conoce el efecto que de las nanopartículas de sílice y alúmina sobre diferentes crudos pesado y sus fracciones SARA.

- Crudos pesados de diferentes gravedades API
- Desorción de las fracciones SARA en el mineral (No controlable)

3.2. Tipo de Diseño Experimental

El diseño experimental permite valorar la influencia de las variables en la desorción y estabilidad de las fracciones SARA de un crudo pesado colombiano. La tesis se desarrolla en cinco (5) fases, las cuales cuentan con un diseño factorial diferente entre sí que permite estudiar el efecto individual y de interacción de varios factores sobre una o varias respuestas.

- Fase 1: Determinación de los 2 surfactantes con el mayor volumen de recuperación de crudo.
- Fase 2: Determinación de la concentración adecuada de sal.
- Fase 3: Determinación de las concentraciones de surfactante-nanopartículas adecuados.
- Fase 4: Determinación del nanofluido que da una mejor desorción en crudos de diferente gravedad API

- Fase 5: Determinación de la desorción de cada fracción SARA.

Tabla 5.
Diseño experimental

Fase	Variable estudiada	Niveles	Cantidad de pruebas
1	Tipo de surfactante	SDS	10
		SDS	
		BCR EOR 50	
		BCR EOR 507 TP	
		DAMREM	
	Concentración de surfactante	2.000 ppm	
		5.000 ppm	
2	Salinidad de la disolución	10.000 ppm	4
		30.000 ppm	
3	Tipo de nanopartículas	Sílice	8
		Alúmina	
	Concentración de nanopartículas	400 ppm	
		800 ppm	
4	Maltenos	Crudo 1	20
		Crudo 2	
		Crudo 3	
		Crudo 4	
		Crudo 5	
		Crudo 6	
		Crudo 7	
	Asfaltenos	Crudo 10%	
		Crudo 20%	
		Crudo 30%	
5	Fracciones SARA	Saturados	4
		Aromáticos	
		Resinas	
		Asfaltenos	

3.2.1. *Reactivos y equipos de laboratorio***Tabla 6.***Reactivos y equipos de laboratorio*

REACTIVOS	
Nombre	Especificaciones
BCR EOR 50	BCR Supply SAS, Bogotá, Colombia
BCR EOR 507M	BCR Supply SAS, Bogotá, Colombia
SDBS	Sigma-Aldrich, San Luis, EE. UU
SDS	J.T Baker B.V, Deventer, Holanda
DAMREM 300	BCR Supply SAS, Bogotá, Colombia
Nanopartículas de sílice	Sigma-Aldrich, San Luis, EE. UU
Nanopartículas de alúmina	Sigma-Aldrich, San Luis, EE. UU
Cloruro de sodio	NaCl, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania
Etanol	Merck KGaA, Darmstadt, Alemania
Tolueno	EMD Millipore Corporation, Massachusetts, EE. UU
Diclorometano	99.9 % pureza, Sigma-Aldrich, San Luis, EE. UU
Crudo	12,7° API
Arena Ottawa	EE.UU. Tamiz de malla 80/100
EQUIPOS	
Nombre	Cantidad
Balanza de precisión	Precisa, Dietikon, Suiza
Estufa	Memmert, Escandinavia, Islandia
Plancha de calentamiento con agitación	IKA RH-KT/C, Campinas, Brasil
Ultrasonido	Emerson Electric Co, Missouri, EE. UU
Espectrofotómetro Uv-Vis	Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EE. UU
Termocupla	Taylor Market, Bogotá, Colombia

Nota: Especificaciones de los equipos y reactivos empleados para el desarrollo de la tesis por autores, 2021.

3.3. Metodología

3.3.1. Preparación de la Muestra Crudo/Arena Ottawa

Para el sistema roca/fluido de estudio se trabajó con arena Ottawa y el crudo cuyas propiedades se muestran en la Tabla 8. El cálculo de la relación crudo-arena se realizó mediante el método volumétrico (Ecuación 2), donde se da una estimación promedio del aceite remanente contenido en todo el yacimiento.

$$OOIP = \frac{A * h * \phi * S_{oi}}{Bo_i} \quad (2)$$

Donde:

A: área

h: espesor de la formación

ϕ : porosidad

S_{oi} : saturación de aceite inicial

Bo_i : Factor volumétrico inicial

Partiendo de la ecuación para el cálculo del petróleo original en sitio y apoyado de la información del campo del que se obtuvo la muestra (Tablas 7 y 8).

Tabla 7.

Propiedades del crudo de referencia

Propiedades del fluido	
Gravedad API	12,8
Viscosidad @ T _{yo}	2.421 cp
Viscosidad @ 150 °F	408 cp
Viscosidad @ 200 °F	91 cp
% Masa de azufre	1,37

Tabla 8.*Propiedades del yacimiento del crudo de referencia*

Propiedades del yacimiento	
Profundidad promedio	1.600 ft
Salinidad	10.000 ppm
Espesor promedio neto	71 ft
Porosidad promedio	25%
Permeabilidad promedio	375 md
Temperatura	140 ° F
Presión inicial	875 psi
Factor volumétrico del aceite	1,1
Saturación inicial de aceite	60%

Incorporando los datos en la ecuación y tomando como base un volumen de 1 m³.

$$OOIP = \frac{1 * 0,25 * 0,6}{1,1} \quad (3)$$

$$OOIP = \frac{1 * 0,25 * 0,6}{1,1} = 0,14 \quad (4)$$

$$Relación = \frac{0,14}{0,6} = 0,23 \quad (5)$$

La relación crudo/arena estimada fue de 0,23, por ende, para la muestra se emplearon 42,31 gramos de crudo y 192,31 gramos de arena Ottawa con los cuales se obtuvo la relación mostrada en la Ecuación (6)

$$Relación C/A = \frac{42,31}{192,31} = 0,22 \quad (6)$$

Para la homogenización del crudo y la arena se utilizó diclorometano. Posteriormente, la muestra homogeneizada se llevó a una plancha de calentamiento a temperatura de $35\pm 5^\circ\text{C}$ con agitación manual, esto con el fin de evaporar el diclorometano y no afectar las propiedades del crudo.

3.3.2. Preparación de las Disoluciones con Surfactante

El fluido base para el desarrollo de las pruebas de detergencia se formuló mediante el siguiente procedimiento:

Se inició con el cálculo de la cantidad en gramos de reactivo a emplear, tal como se muestra en la Ecuación 7.

$$\text{Vol de sln [ml]} * \frac{\text{concentracion del reactivo } \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]}{1000 [\text{ml}]} * \frac{1 [\text{g}]}{1000[\text{mg}]} \quad (7)$$

$$= g \text{ de reactivo}$$

Una vez se pesaron las cantidades de los reactivos se procedió a agregar un volumen inicial de agua Tipo I a un balón aforado, se continuó con la adición de cloruro de sodio y posteriormente, se adicionó el surfactante estudiado. Luego, se aforó el balón hasta 1.000 ml y se llevó el recipiente a una plancha de calentamiento con agitación mecánica hasta que la solución se observara homogénea.

La preparación anterior se empleó para los surfactantes que se encontraban en estado sólido; sin embargo, tres de los cinco surfactantes empleados se encontraban en estado líquido, en esos casos se empleó la misma ecuación con la modificación de que el resultado se dividió entre la densidad de este, obteniéndose la dosificación en unidad de volumen que debe ser agregada.

3.3.3. Preparación de las Disoluciones con Surfactante y Nanopartículas

La disolución surfactante-nanofluido se formuló mediante el siguiente procedimiento:

Se preparó dos mezclas de 500 mL cada una, la primera de ellas fue una disolución de 10.000 ppm de cloruro de sodio (NaCl) y 5.000 ppm de surfactante siguiendo el procedimiento mencionado previamente. La segunda disolución fue una mezcla de 100 mL de etanol y 400 mL de agua Tipo I, ésta se puso en agitación por 10 minutos para miscibilizar completamente el etanol en el agua Tipo I. Posteriormente se agregó la concentración correspondiente de nanopartículas (100 ppm, 400 ppm o 800 ppm). Cabe resaltar que los cálculos de las concentraciones se hacen para 1.000 mL que es la cantidad final de disolución que se va a tener utilizando la Ecuación 7.

Para homogeneizar el nanofluido la segunda disolución preparada se puso en agitación mecánica por 30 minutos a una temperatura de 60°C, luego las dos disoluciones se mezclaron y agitaron mecánicamente por otros 30 minutos a la misma temperatura, y finalmente, se dispersaron en el ultrasonido por 1 hora a 60°C.

Por último, la disolución final vuelve a ser agitada mecánicamente mientras se estuvo realizando la prueba de detergencia a 60°C.

3.3.4. Pruebas de Detergencia

Para el desarrollo de estas pruebas fueron empleados dos montajes experimentales, el montaje A fue empleado para el desarrollo de las fases 1,2 y 3; mientras, el montaje B se empleó para la finalización del proyecto en las fases 4 y 5.

Inicialmente, para el montaje A se agregó una cantidad de muestra entre 2 a 5 gramos de crudo/arena Ottawa en un soporte de acero, como se muestra en la Figura 13.

Figura 13.

Muestra crudo/ arena en soporte



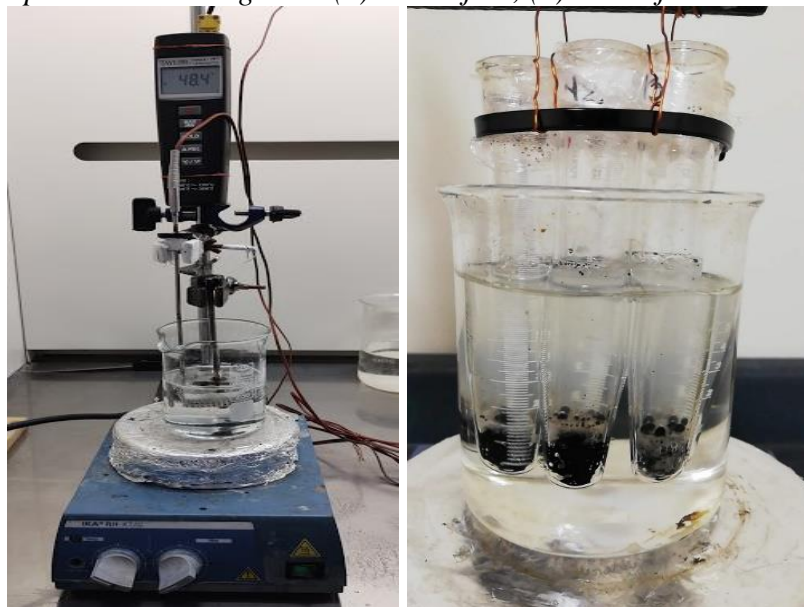
Para calcular la cantidad de crudo presente y teniendo en cuenta que la relación arena crudo fue de 80/20 en la prueba se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{crudo en muestra (gr)} = \frac{\text{Peso muestra (gr)} * \% \text{ de crudo}}{100} \quad (8)$$

Para las pruebas de detergencia se instaló un montaje con planchas de calentamiento y agitación mecánica, además de una termocupla para mantener el control de la temperatura a 60°C con el fin de simular la temperatura de yacimiento.

Figura 14.

Montaje empleado en pruebas de detergencia (a) Montaje A, (b) Montaje B



(a)

(b)

Para iniciar la prueba de detergencia en el montaje A la disolución madre se dosificó en diez (10) vasos de precipitados, y se acopló la muestra de crudo/arena Ottawa como se observa en la Figura 14a, cada intervalo de las pruebas de detergencia de este montaje se realizó con 150 mL de solución, ya que el vaso de precipitados se cambió en intervalos de 10 minutos hasta los primeros 30 minutos y después en intervalos de 15 minutos hasta alcanzar los 120 minutos.

Tabla 9.*Intervalos de tiempo en pruebas de detergencia montaje A*

Tiempo	Tiempo (min)	Tiempo	Tiempo (min)
t ₀	0	t ₅	60
t ₁	10	t ₆	75
t ₂	20	t ₇	90
t ₃	30	t ₈	105
t ₄	45	t ₉	120

Para cuantificar el crudo liberado en cada tiempo se empleó una serie de superficies adsorbentes las cuales fueron rotuladas y pesadas al iniciar la prueba, a cada una de ellas se le asignó un tiempo y sobre ellos se depositó el sobrenadante correspondiente al mismo. Posteriormente, se pesó cada superficie y su diferencia en el peso representó la cantidad de crudo liberado en cada intervalo, y cuya sumatoria fue el porcentaje de liberación final. Todos estos valores se calcularon mediante la Ecuación 9.

$$\text{Peso crudo liberado} = \text{Peso papel despues} - \text{peso papel antes} \quad (9)$$

$$\% \text{ crudo liberado} = \frac{\text{Peso crudo liberado (gr)} * 100}{\text{crudo en muestra (gr)}} \quad (10)$$

Finalmente, para culminar las pruebas de detergencia en las fases cuatro (4) y cinco (5) se procedió a implementar el montaje B, el cual funcionó bajo el mismo principio empleado en las fases inicial (Plancha de calentamiento y termocupla). Sin embargo, en estas etapas finales el soporte de acero se reemplazó por un tubo de ensayo y la muestra estuvo en el rango de (1) a dos (2) gramos con un tiempo fijo de dos (2) horas.

3.3.4.1. Fase 1. Para esta primera fase se tuvo la finalidad determinar la eficiencia de cada uno de los surfactantes (aniónicos, anfifílicos y aniónicos-no iónicos) y así conocer los surfactantes que presentaban una mejor desorción de crudo, cada uno de estos se evaluó a una concentración de 2.000 ppm y 5.000 ppm.

Tabla 10.
Diseño de pruebas experimentales para la fase 2

Prueba	Tipo de surfactante	Concentración de surfactante
1	SDS	2.000 ppm
2		5.000 ppm
3	BCR EOR 50	2.000 ppm
4		5.000 ppm
5	BCR EOR 507	2.000 ppm
6		5.000 ppm
7	DAMREM	2.000 ppm
8		5.000 ppm

Con los dos (2) surfactantes que presentaron el mejor volumen de recuperación de crudo se procedió a realizar las pruebas correspondientes a la fase 2.

3.3.4.2. Fase 2. En esta fase se tuvo como objetivo determinar la concentración de cloruro de sodio (NaCl) adecuada para futuros escenarios; se realizó pruebas de detergencia con el surfactante SDBS; teniendo en cuenta que fue el surfactante que presentó mayor desorción de crudo en la fase anterior, y cloruro de sodio a diferentes concentraciones, las concentraciones empleadas son presentadas en la Tabla 11.

Tabla 11.

Diseño de pruebas experimentales para la fase 1

Pruebas	Concentración de surfactante (ppm)	Concentración de sal (ppm)
1	5.000	10.000
2	5.000	30.000
3	2.000	30.000
4	2.000	10.000

3.3.4.3. Fase 3. Una vez se seleccionó los surfactantes de mejor rendimiento (Tabla 12) y la concentración adecuada de cloruro de sodio (NaCl), se procedió a determinar la concentración apropiada de cada nanopartícula (sílice y alúmina) con cada surfactante. Para ello se seleccionó inicialmente el surfactante SDS y se evaluaron los escenarios con concentraciones de nanopartículas de 100, 400 y 800 ppm, ver Tabla 13.

Tabla 12.

Selección de los surfactantes con mejor porcentaje de liberación en la fase 2

Surfactantes	Volumen de recuperación (%)
SDBS	86,1386
SDS	76,1509

Tabla 13.*Diseño de pruebas experimentales con SDS para la fase 3*

Prueba	Surfactante	Tipo de nanopartículas	Concentración (ppm)
1		N/A	N/A
2			0,01
3		SiO ₂	0,04
4	SDS		0,08
5			0,01
6		Al ₂ O ₃	0,04
7			0,08

Con base en los resultados se escogió las concentraciones que presentaban una mayor desorción y se procedió a realizar las pruebas con SDBS (Tabla 14).

Tabla 14.*Diseño de pruebas experimentales fase 3*

Prueba	Surfactante	NPs
1	SDBS	SiO ₂
		Al ₂ O ₃
2	SDS	SiO ₂
		Al ₂ O ₃

3.3.4.4. Fase 4. Con base en los resultados obtenidos en la fase tres (3) se seleccionó los dos mejores nanofluidos, los cuales fueron evaluados por su capacidad de generar desorción sobre el mineral de estudio (arena Ottawa). Las formulaciones de SDS + NPs SiO₂ y SDBS + NPs Al₂O₃ a 800 ppm y 400 ppm respectivamente, procedieron a ser aplicadas en 7 crudos pesados y extrapesados de diferentes API con el fin de evaluar el impacto de estos sobre los maltenos de cada grupo, en la Tabla 15 se muestran los porcentajes (%) de cada fracción SARA y la °API de cada crudo estudiado.

Tabla 15.*Porcentaje de fracciones SARA de crudos pesados para análisis de maltenos.*

Muestra	API	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
1	17,2	42,53	44,63	10,75	2,09
2	16,7	38,66	47,98	13,24	0,12
3	15,9	34,47	50,65	14,81	0,07
4	15,6	31,76	49,55	18,52	0,17
5	13,9	25,44	55,12	19,38	0,06
6	11,3	12,47	50,38	36,79	0,36
7	8,7	12,13	46,92	40,75	0,2

Además, estos nanofluidos también se aplicaron a tres (3) crudos con diferente porcentaje de asfaltenos (Tabla 16), y se evaluó el impacto en la desorción de esta fracción.

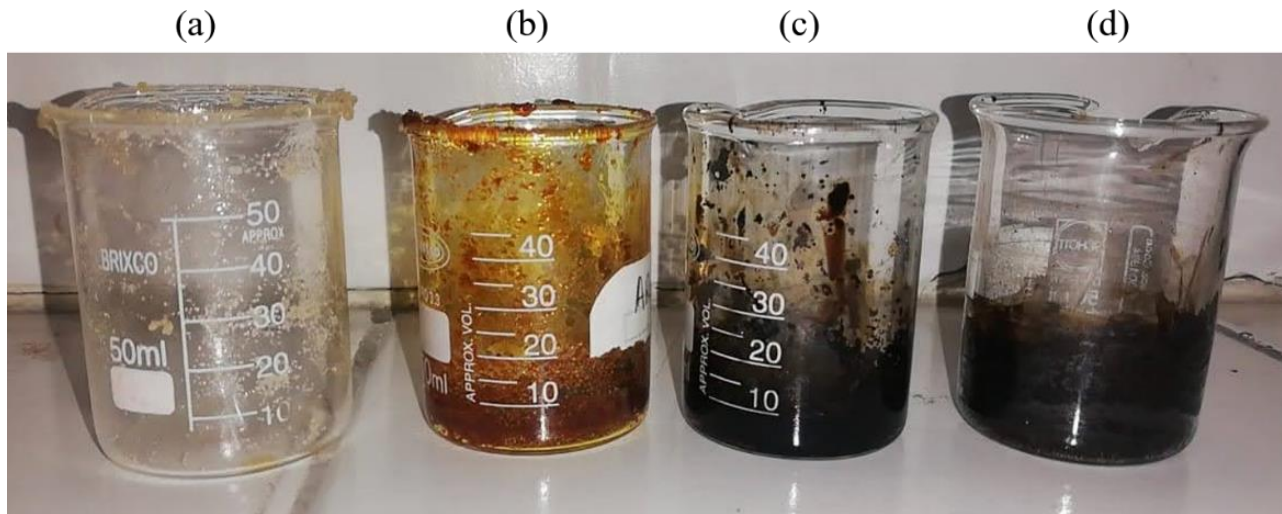
Tabla 16.*Crudos pesados para análisis de asfaltenos*

Porcentaje de asfaltenos	°API
10%	15,09
20%	14,28
30%	13,47

3.3.4.5. Fase 5. En la última fase de pruebas (Figura 15) se empleó el nanofluido con mayor volumen de desorción de la fase 4 (SDBS + NPs Al_2O_3) y se procedió a realizar las pruebas de detergencia con cada fracción SARA en ocho (8) tubos de ensayo, donde la mitad contenían la respectiva muestra con el surfactante base SDBS y los tubos restantes se les aplicó la disolución seleccionada con la nanopartícula, con el objetivo de analizar el efecto de desorción que tiene la adición de NPs sobre las fracciones SARA.

Figura 15.

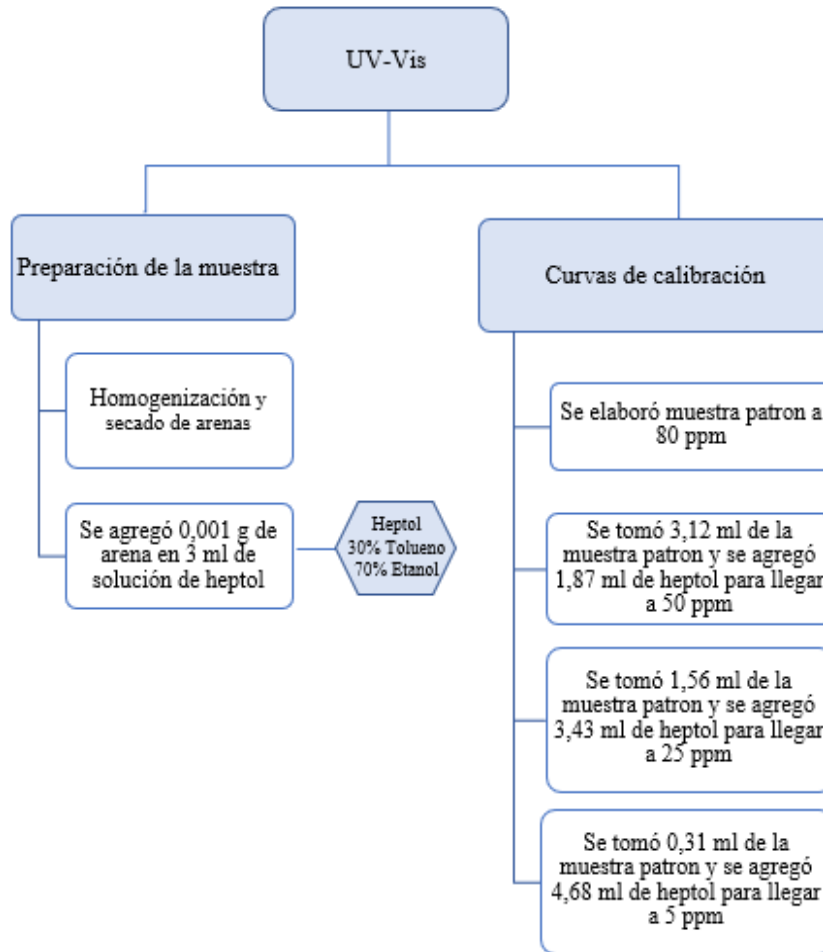
Fracciones SARA preparadas (a) Saturados, (b) Aromáticos, (c) Resinas, (d) Asfaltenos



3.3.4.6. Técnica de espectrofotometría UV-Vis. Esta técnica se empleó como herramienta de comprobación de la metodología usada para cuantificar el volumen liberado en cada prueba de detergencia (método gravimétrico), para esto fue necesario preparar cada arena residual mediante una serie de lavados con agua desionizada a 25°C para retirar las trazas de surfactante adheridas a la superficie de la roca, posteriormente las arenas se secaron durante una hora en el horno a 50°C y se homogenizó para obtener una muestra representativa.

La metodología de preparación de las muestras empleadas en el UV-Vis y las soluciones para las curvas de calibración de cada crudo se observa en la Figura 16.

Una vez se prepararon las muestras y las soluciones para las curvas de calibración se procedió a pasar cada una de ellas por el espectrofotómetro UV-Vis marca THERMO SCIENTIFIC©, facilitado por el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander (UIS), con una longitud de onda de 250 a 500 nm, en saltos de 2 nm.

Figura 16.*Esquema de la metodología para pruebas UV-Vis*

Nota: Esquema del desarrollo metodológico de las pruebas UV- Vis realizado para el desarrollo de la tesis, (Autores, 2021)

Con los espectros de absorbancia de las curvas de calibración, se realizó una gráfica con los puntos de mayor absorbancia de cada crudo en función de su concentración en ppm con el fin de obtener la concentración de crudo que no se liberó y se encontraba adherida al mineral.

4. Análisis de Resultados

4.1. Fase 1. Efecto de la concentración y tipo de surfactante

Los fenómenos asociados con la adsorción de surfactantes constantemente generan pérdidas en la efectividad y eficiencia en el desarrollo del proceso EOR. Por ello, es necesario estudiar las interacciones fisicoquímicas y entender las variables que dominan el equilibrio de transferencia de masa desde la interfase agua-petróleo hasta la superficie sólida porosa (Salager, 1986). Teniendo en cuenta lo anterior, se evaluó el efecto de cinco (5) surfactantes en la desorción de un crudo pesado sobre arena Ottawa, el cual está asociado con la adsorción del surfactante a la roca, provocando la disminución o cambio de la mojabilidad que tiene el mineral con respecto al crudo (Paternina et al., 2020), ya que en la muestra estudiada todo el petróleo se encontraba adherido a la superficie mineral.

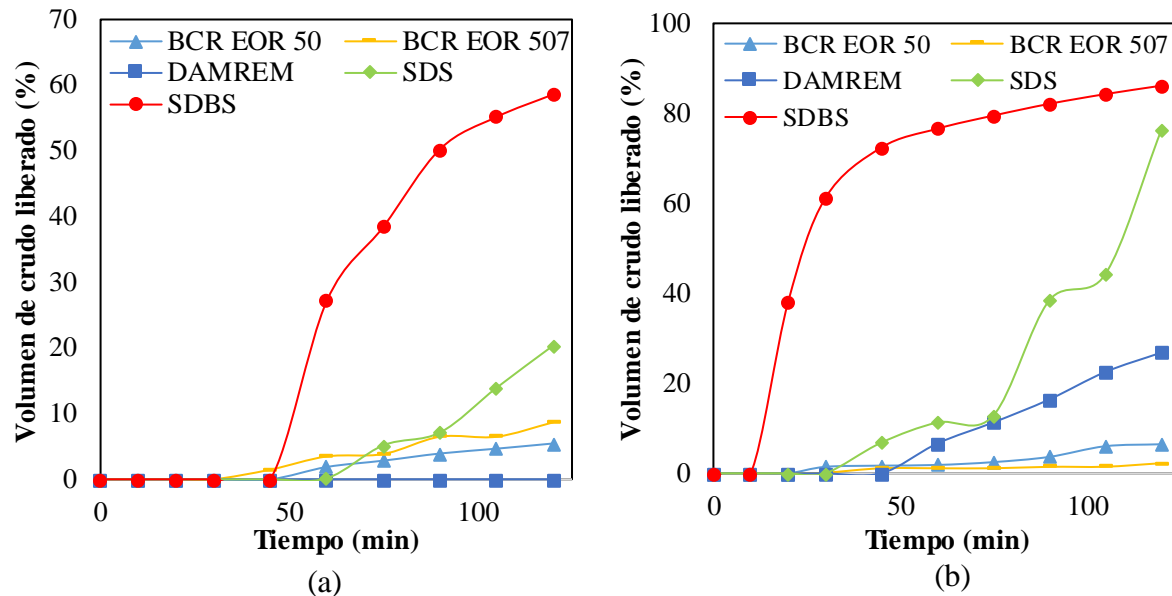
Las pruebas de detergencia mostraron que los surfactantes aniónicos presentan una mejor desorción del crudo, como se muestra en las Figuras 17 (a) y (b), donde el SDS y el SDBS tuvieron el mayor porcentaje de recuperación de crudo en comparación con los otros tres (3) surfactantes (anfifílicos y aniónicos-no iónicos), esto se atribuye principalmente a la naturaleza del SDS y SDBS, ya que los otros tres (3) son disoluciones elaboradas a partir de tensoactivos y disolventes químicos.

El SDBS tuvo una mayor recuperación de crudo en comparación con el SDS, debido a la estructura química que posee, ya que cuenta con un anillo de benceno que estabiliza los compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos en el crudo mediante electrones π , lo que genera mayor arrastre y fluidez del crudo (Zhu et al., 2013; Zhou et al., 2016). Además, los grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) interactúan con los grupos OH de la arena Ottawa y forma grupos silanol (Si-

OH) y una interacción por puentes de hidrogeno o por dipolo inducido, que genera una mayor adsorción del surfactante a la roca (Wolanin et al., 2021).

Figura 17.

Desorción con surfactantes: (a) 2.000 ppm, (b) 5.000 ppm

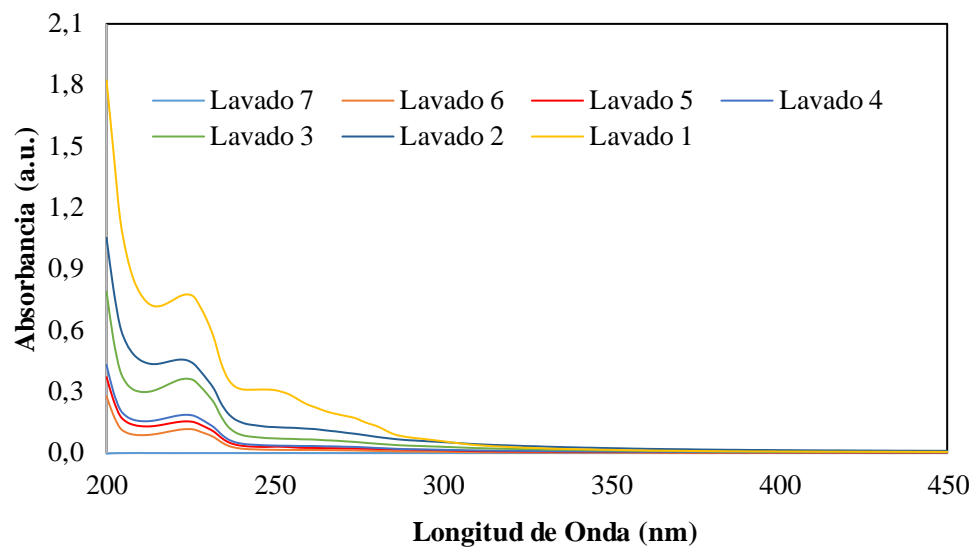


En cambio, el SDS solo posee una cadena alifática que interactúa con los compuestos más ligeros del crudo (saturado) a través de interacciones Van der Waals (Urum, Pedermin y Copur, 2004), sin embargo, este tensoactivo presentó una liberación de crudo favorable a 5.000 ppm, este fenómeno se atribuye al incremento de la concentración del grupo hidroxilo, que al estar disuelto en agua facilita la integración con la cola del surfactante mediante puentes de hidrogeno (Ahmadi y Sheng, 2016). Con base en lo anterior, los surfactantes que se escogieron fueron el SDBS y el SDS debido a sus resultados favorables en la desorción.

La adherencia del surfactante a la arena Ottawa se evidenció mediante las curvas espectrofotométricas realizadas por UVVIS sobre los lavados de la muestra después de la prueba de detergencia, en la Figura 18 se observa que en cada lavado la cantidad de trazas de surfactante iba disminuyendo hasta el punto de que la muestra quedaba limpia.

Figura 18.

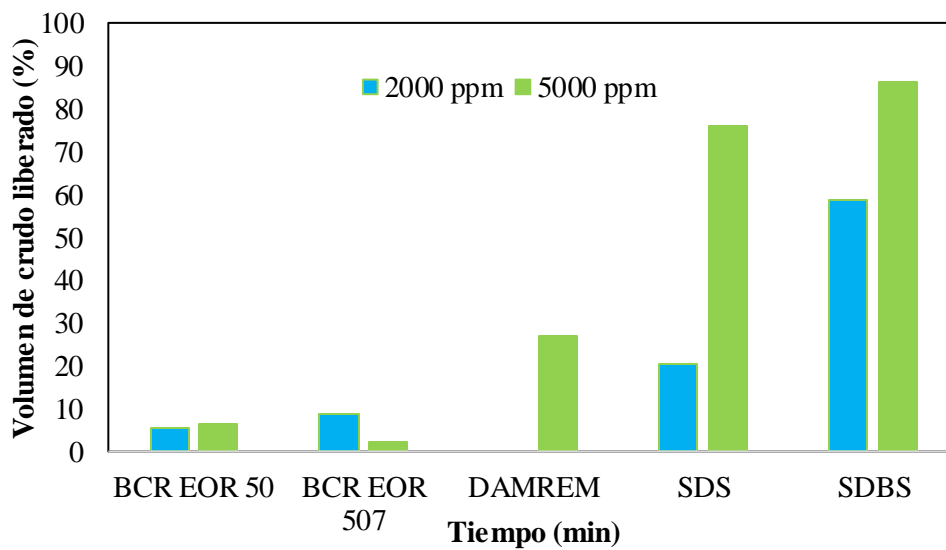
Espectro de UV-Vis para el lavado de una muestra



De igual manera, se evidenció que, al incrementar la concentración de surfactante, su interacción con la superficie mineral aumenta y, por ende, su adsorción a ella (Rengifo, 2018). Con la concentración de 5.000 ppm se obtuvo una mayor recuperación de crudo tanto en surfactantes aniónicos como en anfífilos y aniónicos-no iónicos a excepción del BCR EOR 507 (Suárez y Salinas, 2021), como se muestra en la Figura 19.

Figura 19.

Recuperación de crudo con los diferentes tensoactivos



Nota. Los resultados obtenidos en cada intervalo de tiempo se presentan en el Apéndice A-Tabla 21

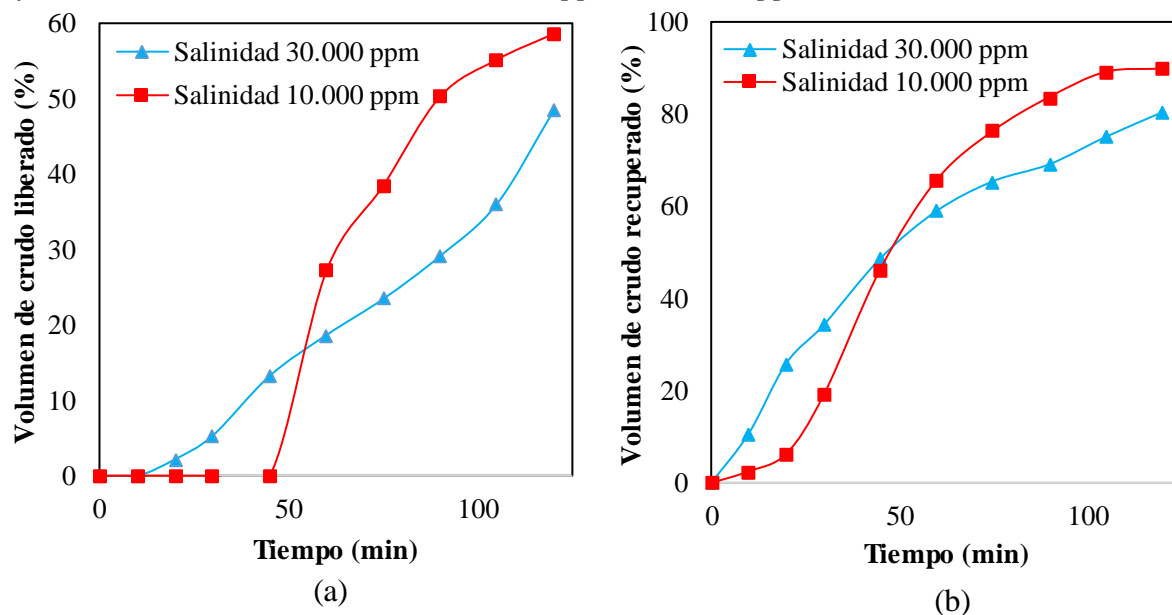
4.2. Fase 2. Efecto de la salinidad

La salinidad se considera como un factor determinante para el éxito de una inyección de surfactantes, debido a la influencia que ejerce en la retención de los tensoactivos sobre la superficie mineral (Cárdenas, 2016). Por tal razón, la presencia de electrólitos representa una dificultad adicional, ya que alteran la superficie del mineral (Quezada y Gonzalo, 2017).

Además, no es fácil anticipar la eficiencia y utilidad de surfactantes tradicionales en presencia de altas concentraciones de sales. Así mismo, debido a la perplejidad generada a partir de la concentración adecuada de sal para disoluciones en procesos EOR según los diferentes autores, en la fase dos se logró evaluar y evidenciar que las disoluciones de alta salinidad presentan menor porcentaje de liberación de crudo, como se muestra en la Figura 20.

Figura 20.

Efecto de la salinidad con SDBS: (a) 2.000 ppm, (b) 5.000 ppm



Los resultados obtenidos pueden ser debido a que el tensoactivo empleado al pertenecer al grupo de los surfactantes aniónicos posee un grupo funcional cargado negativamente, que al tener

interacción con los iones del cloruro de sodio (Na^+ y Cl^-) genera un incremento de la densidad de iones negativos y provoca la repulsión del surfactante a la superficie mineral la cual posee una carga superficial negativa. Sin embargo, esta diferencia de desorción fue de 10% tanto para 5.000 ppm como 2.000 ppm. Esto permite demostrar que los surfactantes aniónicos, en especial el SDBS, tienen un buen comportamiento de liberación bajo condiciones críticas, como la salinidad de 30.000 ppm.

4.3. Fase 3. Efecto de las nanopartículas

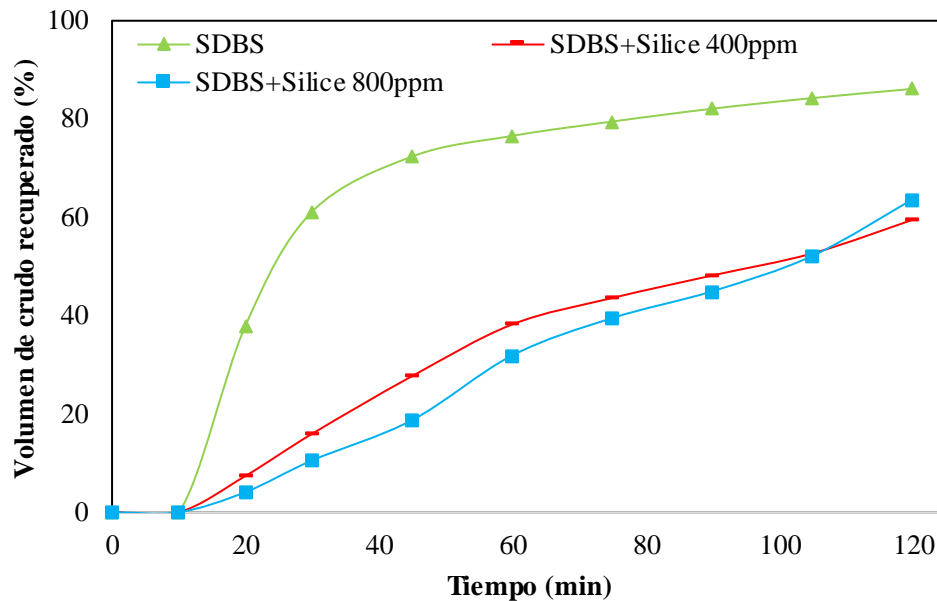
Las nanopartículas tienen un fuerte efecto en la alteración de la mojabilidad de las rocas, debido a que se adsorben en la superficie de la roca del yacimiento y estabilizan una capa de agua, ayudando a movilizar el petróleo adherido a la roca y mejorando la recuperación de petróleo. La concentración y el tipo de NPs junto con las características del fluido base como la salinidad, el contenido de tensoactivo y el pH son factores determinantes que dominan el grado de alteración de la mojabilidad de las rocas del yacimiento durante los procesos EOR basados en NPs. Además, la estabilidad de los nanofluidos acuosos se atribuye a la adsorción de tensoactivos sobre las nanopartículas para incrementar las fuerzas estéricas que impiden su aglomeración y precipitación (Olayiwola y Dejam, 2019).

Como se observa en la Figura 21, el porcentaje de volumen recuperado con la disolución de surfactante fue mayor en comparación con la del nanofluido, la razón de este resultado inesperado podría justificarse como consecuencia de la precipitación de nanopartículas y con ellas del surfactante, ya que el tensoactivo forma una película sobre la superficie de la nanopartícula, anclándose químicamente o adsorbiéndose físicamente sobre ellas (Rodríguez, 2012); esta precipitación pudo generarse por las interacciones entre el nanofluido y la muestra.

Por otro lado, el peso molecular del SDBS es alto (348,4 g/mol) por el anillo bencénico que posee, provocando que se precipite con mayor facilidad haciendo que el impacto del SDBS en la muestra sea menor.

Figura 21.

Desorción SDBS con nanopartículas de Sílice.



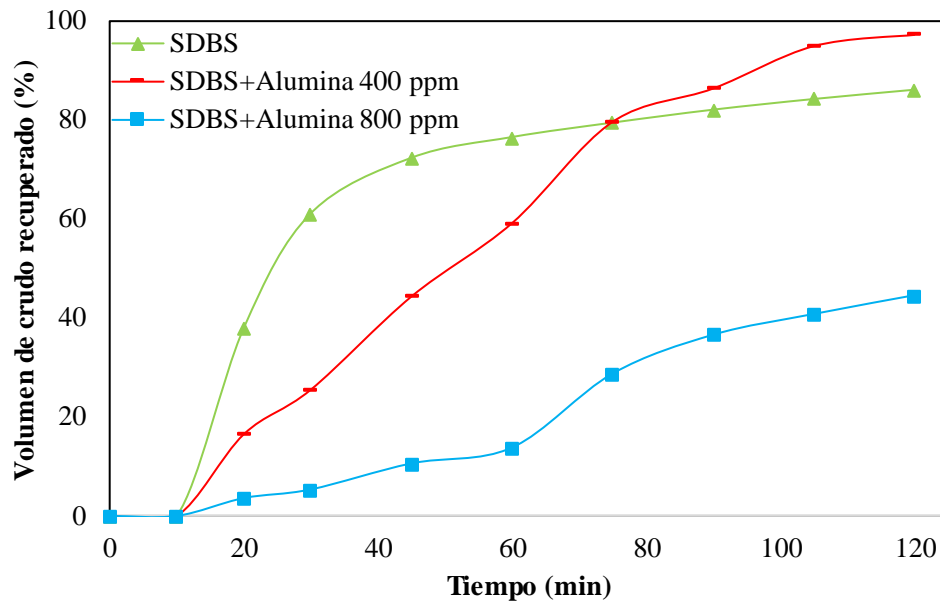
Mientras que el nanofluido de SDBS con las nanopartículas de alúmina a 400 ppm tuvo una recuperación de crudo que mejoró el rendimiento del tensoactivo a 97,36% en comparación con el tensoactivo sin NPs que fue de 89,87%, tal como se muestra en la Figura 22. Lo anterior demuestra que la eficacia de los tensoactivos aniónicos como modificadores de la mojabilidad puede mejorarse añadiendo nanopartículas de alúmina a concentraciones relativamente bajas (Giraldo et al., 2013).

Hosseini et al (2019) mostraron que el aumento en la movilización de petróleo se debe a la reducción del IFT y alteración de la mojabilidad. Li y Torsaeter (2015) argumentaron que esta alteración se logra mediante la adsorción de NPs en la superficie de la roca, observaciones que fueron confirmadas por Sagala, Hethnawi y Nassar (2020), quienes demostraron que las NPs se

adsorbían en la superficie de los poros durante la inyección de nanofluidos en areniscas mojadas con aceite, generando la alteración en la mojabilidad de las paredes de los poros.

Figura 22.

Desorción SDBS con nanopartículas de Alúmina.



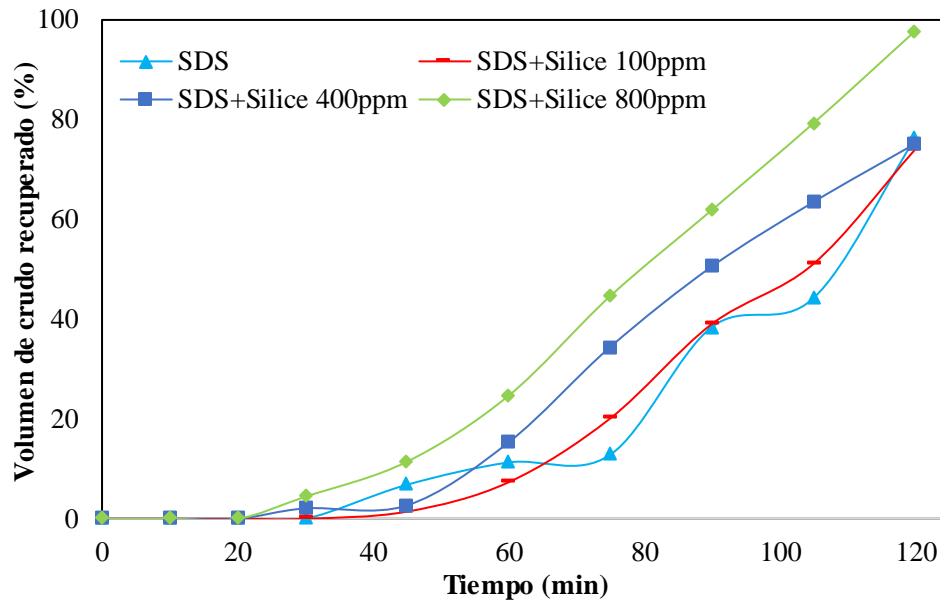
Por otro lado, como se visualiza en la Figura 23, existen dos intervalos diferentes en el proceso de desorción del SDS y las NPs de SiO₂. En el primer intervalo entre 0 y 20 minutos, ninguna disolución muestra una recuperación de crudo; mientras que, en el segundo intervalo desde los 20 minutos de prueba, la curva de mayor concentración (800 ppm) superó en porcentaje de recuperación a la concentración de 100 ppm y 400 ppm, en este caso el incremento de concentración de nanofluidos aumentó la recuperación de crudo.

Los resultados demuestran que la alteración de la mojabilidad juega un papel más dominante en el mecanismo de desplazamiento de aceite usando nano-EOR (Hendraningrat y Torsæter, 2014b). Además, Li y Torsæter (2015) confirmaron que el uso de las nanopartículas de sílice puede cambiar la mojabilidad de la roca y que el índice de mojabilidad aumenta con el aumento de la concentración de nanopartículas.

La naturaleza hidrófila de las nanopartículas de sílice seleccionadas, los fuertes enlaces de hidrógeno entre la sílice y el agua y, por lo tanto, el incremento de la energía libre de la superficie es responsables de la alteración de la mojabilidad del sustrato mineral de mojado con aceite a mojado con agua (Maghzi et al., 2012), y en consecuencia una mayor liberación de crudo, obteniendo un incremento en volumen recuperado del 20% con el uso de NPs de SiO₂ a 800 ppm.

Figura 23.

Desorción SDS con nanopartículas de Sílice.



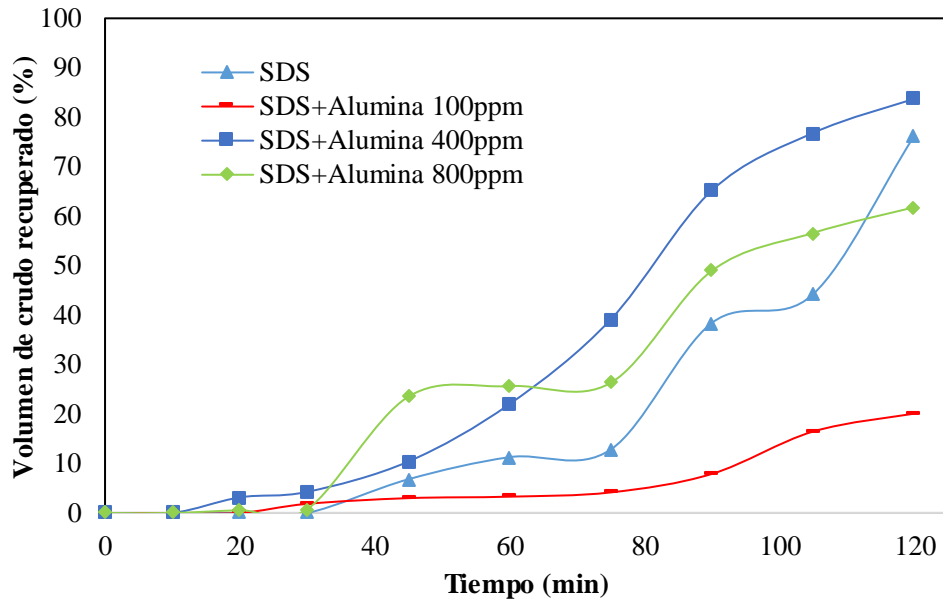
Sin embargo, en la Figura 24 se observa la recuperación dada con el SDS y las nanopartículas de alúmina, donde se aprecia un comportamiento diferente, en el cual la recuperación final de petróleo de la disolución de 400 ppm fue mayor que la de 800 ppm. Giraldo et al. (2013) investigaron que la adsorción de NPs basadas en Al₂O₃ podían alterar la mojabilidad de la roca a través de su mecanismo de recubrimiento dispersando las NPs en un tensoactivo aniónico, cuyo comportamiento puede mejorarse añadiendo nanopartículas en concentraciones inferiores o iguales a 500 ppm. Lo anterior puede justificarse ya que al utilizar altas concentraciones de nanopartículas, el surfactante no es capaz de mantener las nanopartículas

estables en la disolución, en consecuencia, éstas se aglomeran dando lugar a la obstrucción de los espacios y gargantas de los poros (Ravera et al., 2006).

Finalmente, la mejor formulación de SDS se obtuvo con nanopartículas de SiO_2 a 800 ppm, cuyo valor fue del 92,90% en comparación con el SDS sin NPs que fue de 76,15%.

Figura 24.

Desorción SDS con nanopartículas de Alúmina.



En consecuencia, se puede concluir que la concentración de nanopartículas en la solución tensoactiva debe elegirse en una cantidad adecuada, y cualquier concentración elevada de nanopartículas no tiene por qué conducir a un mayor factor de recuperación, ya que en algunos casos podría tener un efecto adverso sobre el mismo (Mohajeri et al., 2019). Con base en lo anterior, se logró evidenciar que las nanopartículas generan un efecto favorable en la recuperación de petróleo al diseñar el nanofluido con una formulación adecuada, esto se observa en la desorción incremental que se obtuvo al agregar las NPs a la solución de surfactantes.

Adicionalmente, en esta fase se realizaron duplicados a las pruebas para validar la veracidad del método gravimétrico empleado en la investigación, donde los porcentajes de error variaron en un intervalo del 5,17% al 9,34%.

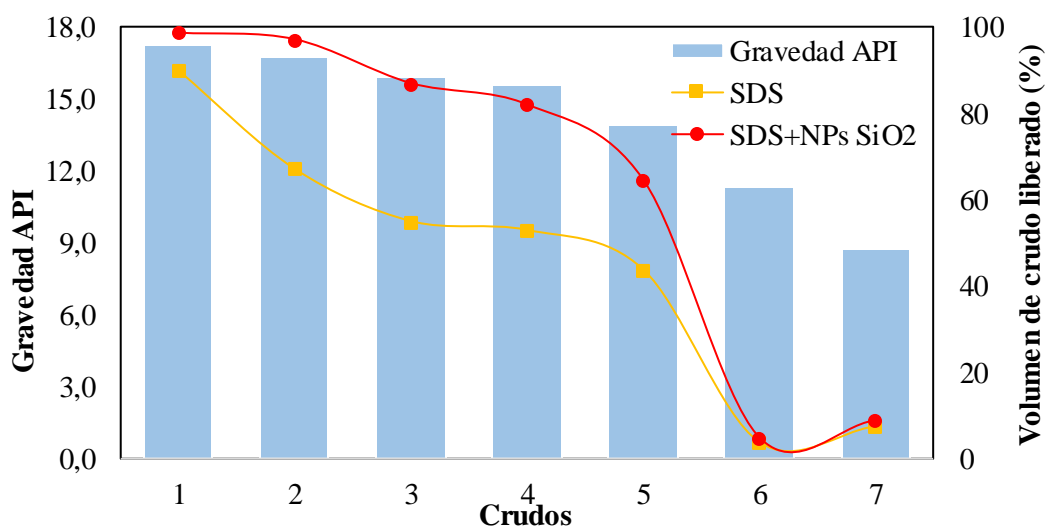
4.4. Fase 4. Efecto de las gravedades API

La predicción del comportamiento y diversas características en un crudo como su calidad, fluidez y capacidad de liberación están determinados por diferentes propiedades como la viscosidad, el contenido de impurezas, la gravedad API, su interacción con la superficie mineral y su composición (Gutiérrez, y Labrador, 2019); sin embargo, propiedades como la gravedad API son de gran ayuda al momento de iniciar una investigación o fase experimental, ya que proporcionan un indicio del comportamiento del material puesto a prueba (Ministerio de Minas y Energía, 2016).

Para esta fase se emplearon los siete crudos compuestos por sus grupos de maltenos descritos en la tabla 16, los cuales fueron clasificados por su gravedad API, la desorción de estos crudos fue evaluada bajo pruebas de detergencia realizadas con las dos mejores disoluciones obtenidos en la Fase 3 (SDS + NPs SiO₂ y SDBS + NPs Al₂O₃). Con el fin de determinar el impacto en la desorción con la adición de nanopartículas fueron evaluados dos esquemas, en el primero se realizaron pruebas con SDS como blanco y SDS + NPs SiO₂ en un intervalo de 2 horas a una temperatura de 60°C, tal como se observa en la Figura 25.

Figura 25.

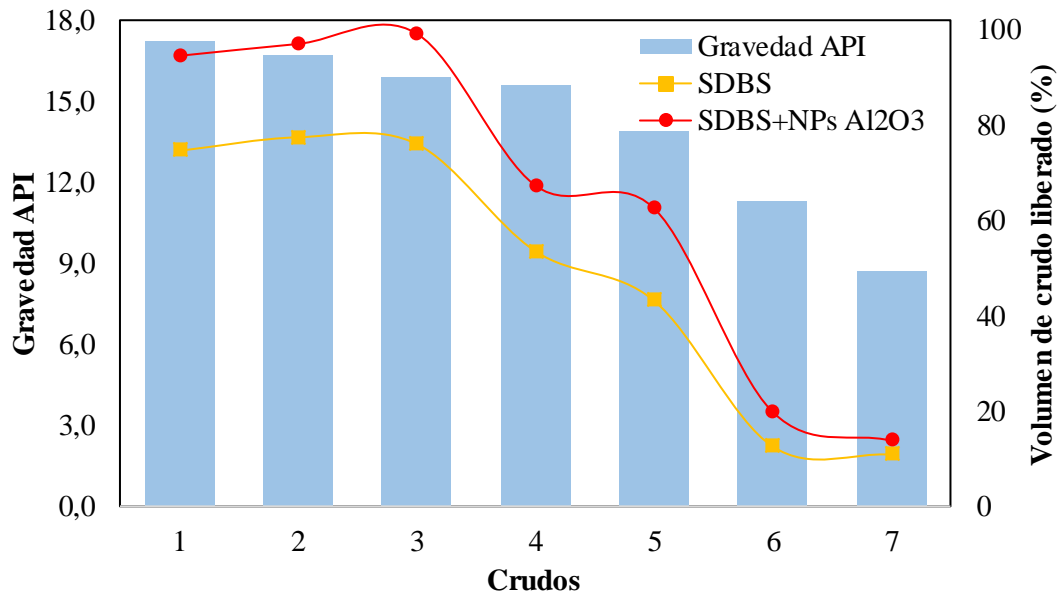
Desorción de crudos con SDS+ NPs SiO₂



En el segundo esquema se emplearon las disoluciones de SDBS y SDBS + NPs Al_2O_3 donde se estableció la disolución de SDBS como blanco, los resultados pueden observarse en la Figura 27. Es importante mencionar que los blancos fueron planteados con el objetivo de visualizar el incremental obtenido al potenciar las soluciones con NPs.

Figura 26.

Desorción de crudos con SDBS+NPs Al_2O_3

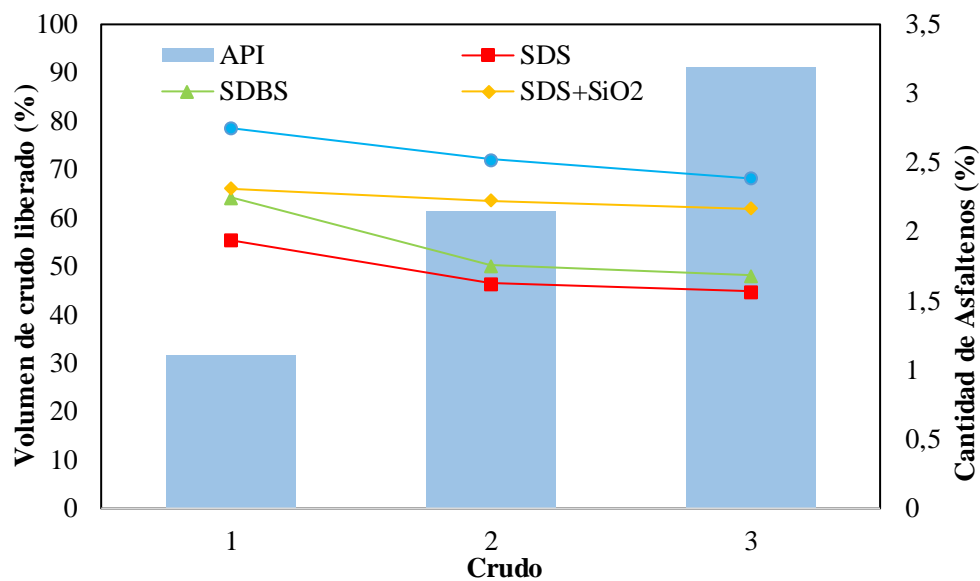


Las Figuras 25 y 26 muestran que el comportamiento de desorción es directamente proporcional a la gravedad API de los crudos, evidenciando que el fenómeno de liberación es más fuerte en los crudos cuyos valores de $^{\circ}API$ son más altos, y así mismo la desorción se reduce con la disminución de dicha gravedad. Sin embargo, como se mencionó anteriormente este comportamiento puede ser estudiado de manera más profunda, gracias a que los crudos empleados cuentan con un estudio composicional. Esta información indica que la eficiencia de los crudos con mayor desorción se atribuye al alto contenido de compuestos saturados, los cuales presentan liberación espontánea, teniendo así un impacto apreciable en su liberación (Li, et al., 2018).

Por otro lado, el petróleo es un sistema coloidal en donde los asfaltenos están dispersos en los maltenos (saturados, aromáticos, y resinas), los cuales son la fase continua. En los últimos años, los asfaltenos han sido estudiados con gran interés debido a que se les atribuye la inestabilidad de los crudos y su dificultad en la extracción a causa de su alta adherencia a la superficie mineral (Medina et al, 2018).

Figura 27.

Efecto de los asfaltenos en la desorción



Con base en lo anterior, en esta fase se analizó adicionalmente el impacto de los asfaltenos a través de la determinación de la desorción en tres crudos con diferente contenido de asfaltenos (Tabla 18), los cuales fueron puestos a prueba con las cuatro disoluciones empleadas en los crudos maltenos y cuyos resultados se presentan en la Figura 27. En ella se observa una relación inversamente proporcional en todos los arreglos, en la cual a medida que el contenido de asfaltenos incrementa, la tendencia de desorción con todas las disoluciones puestas a prueba comienza a decrecer.

Tabla 17.*Composición SARA de crudos con asfaltenos*

Crudo	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
1	15,09	32,263	50,115	1,113
2	14,28	30,056	49,58	2,156
3	13,47	27,849	49,045	3,199

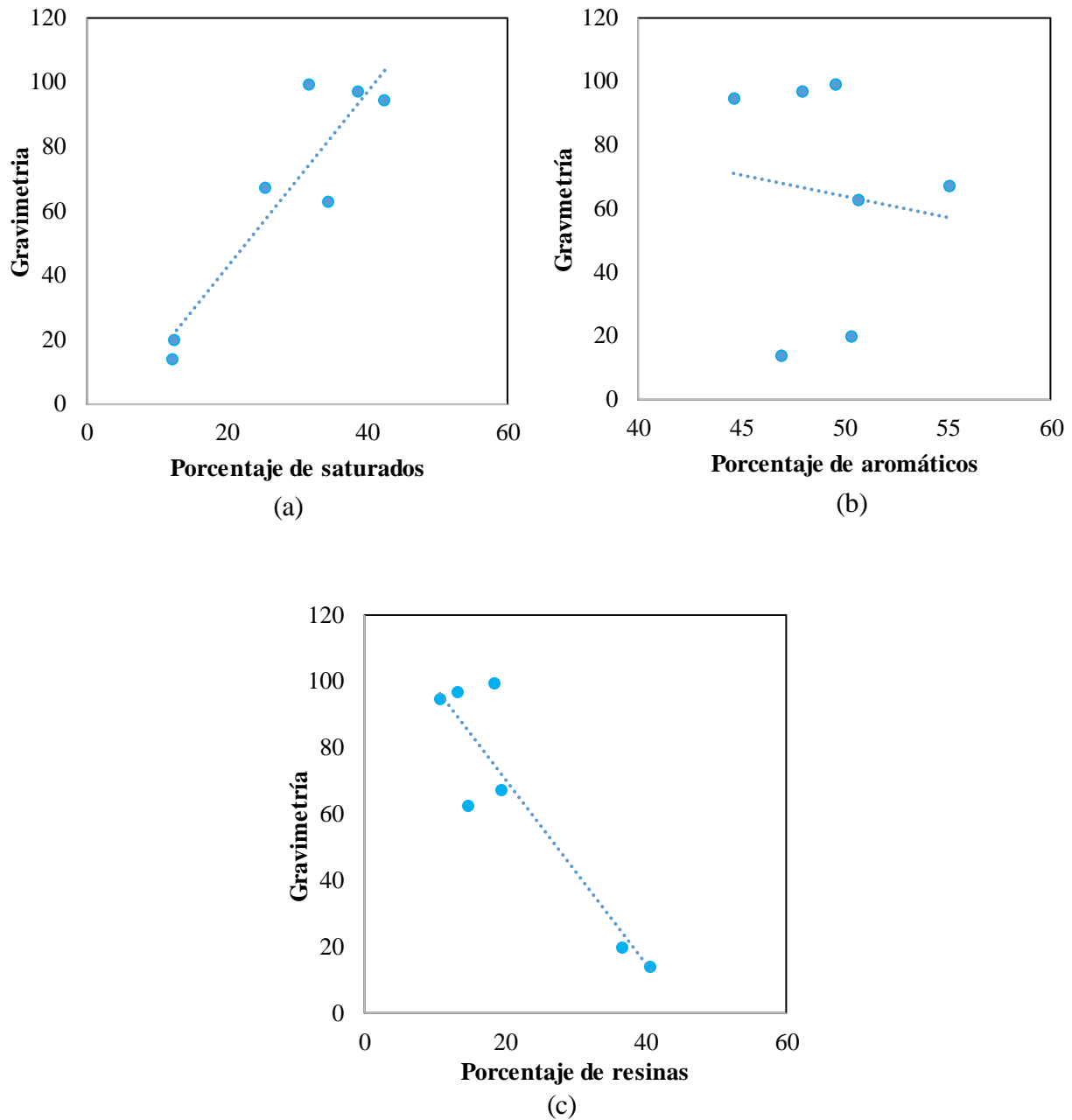
No obstante, se han encontrado investigaciones en donde se afirma la existencia del efecto estabilizador que poseen las resinas sobre los asfaltenos (Murzakov et al., 1980) (Carnahan et al., 1999), ya que su presencia en la adsorción de los asfaltenos tiene una alta influencia ya que rodean los agregados de asfaltenos, impidiendo que formen películas interfaciales muy fuertes y poco compresibles (Ese et al., 1999; Díaz et al., 2007). De esta manera, las resinas son las responsables de mantener a los asfaltenos dispersos en disolución, ya que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals

4.5. Fase 5: Fracciones SARA

Para evaluar de manera cuantitativa el efecto de cada fracción del grupo de maltenos en la desorción de los crudo pesados empleados en la fase anterior (fase 4), se graficó el porcentaje de volumen liberado por el método gravimétrico en función de cada fracción (saturados, aromáticos y resinas) (Figura 28), en el cual se observa que los saturados presentaron una tendencia de liberación directamente proporcional a su porcentaje en el crudo, para el caso de las resinas ocurrió un fenómeno completamente inverso, donde a mayor porcentaje de resinas se generó una menor desorción de crudo. Finalmente, en los aromáticos no se evidenció un comportamiento demarcado, ya que el porcentaje de variación de esta fracción en los crudos fue tan solo del 10%.

Figura 28.

Tendencia de desorción con SDBS+NP_s Al₂O₃: (a) saturados, (b) aromáticos, (c) resinas



Posteriormente, se investigó individualmente el comportamiento de desorción de las fracciones SARA sobre la arena Ottawa con el nanofluido que brindó un mayor volumen de recuperación en la fase anterior (SDBS + NP_s Al₂O₃), evidenciándose que las resinas y los asfaltenos mostraban una menor desorción en comparación con los saturados y los aromáticos,

debido a que éstos tienen mayor afinidad con la sílice a través de interacciones polares y químicas (Li et al., 2018).

4.5.1. Saturados

Los saturados son una de las fracciones menos estudiadas sobre el petróleo (Farmani y Schrader, 2019), estas son cadenas de alcanos lineales, ramificadas o cíclicas sin dobles o triples enlaces carbono-carbono, por lo que se conocen como no polares. Estas fracciones no tienen metales (vanadio, níquel) asociados en su estructura (Meghwal, Rampal, y Malani, 2020).

Desde el punto de vista termodinámico, esta fracción es la más flexible y su movilidad es mayor a las demás fracciones (Wu et al., 2014). Por esta razón, entre los componentes del petróleo, sólo se observó una desorción casi espontánea de estas fracciones de la superficie mineral, donde se empezó a observar su rápida liberación desde los dos minutos en interacción tanto del nanofluido como del surfactante sin NPs. Sin embargo, en la Figura 29 se observa que la cantidad liberada de saturados que se encuentran en suspensión es mayor en el nanofluido. Este fenómeno se atribuye a las nanopartículas de Al_2O_3 dispersas en el fluido, las cuales tienden a desarrollar estructuras en forma de cuña en la superficie de la roca provocando una presión de disociación entre el mineral y la fase oleosa debido a la repulsión electrostática entre las nanopartículas (Agista, Guo y Yu, 2018), permitiendo no solo una mayor liberación del mineral, sino que también queda en la disolución.

Figura 29.

Recuperación de la fracción de saturados (a) SDBS, (b) SDBS+NP_s Al₂O₃

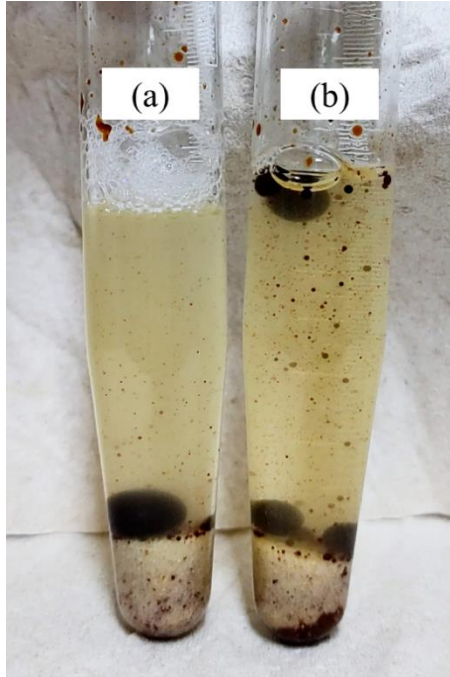
**4.5.2. Aromáticos**

Los hidrocarburos aromáticos, también llamados aromáticos nafténicos son constituyentes abundantes del petróleo, ellos incluyen de uno a cinco anillos aromáticos condensados y un número pequeño de cadenas cortas como sustituyentes (Tissot y Welte, 1984). Gracias a diversos estudios se le atribuye un comportamiento de fracción ligera, por lo que fue puesta a prueba en dos tubos de ensayo, tal como se observa en la Figura 30, cuyas disoluciones correspondían a SDBS y SDBS + NP_s de Al₂O₃, evidenciándose una buena respuesta de desorción. La muestra con adición de nanopartículas obtuvo una mejor desorción, lo cual puede atribuirse a que las fracciones aromáticas pertenecen al grupo de fracciones livianas junto con los saturados y su desorción en minerales de sílice se puede catalogar como espontánea pero menos acelerada como en el caso de los saturados (Li, 2018); por otro lado, el efecto de adicionar las nanopartículas de alúmina propicia la generación de cambios de mojabilidad originando una mayor liberación, ya que la alúmina

interacciona con la sílice adhiriéndose al mineral y desplazando así la fracción que se encontraba mojando la roca.

Figura 30.

Recuperación de la fracción de aromáticos (a) SDBS, (b) SDBS+NP_s Al₂O₃



4.5.3. Resinas

Las resinas comprenden aquella fracción del crudo que contiene grupos con características polares (Corbett, 1969). Esta fracción juega un papel importante en la estabilidad del crudo, pues previenen la separación de los asfaltenos como una fase separada o fase aislada (Speight, 2004), por esta razón es importante evaluar su comportamiento individual de desorción, ya que, en la literatura se reportan pocos trabajos sobre las propiedades de estas fracciones (Aske et al., 2001).

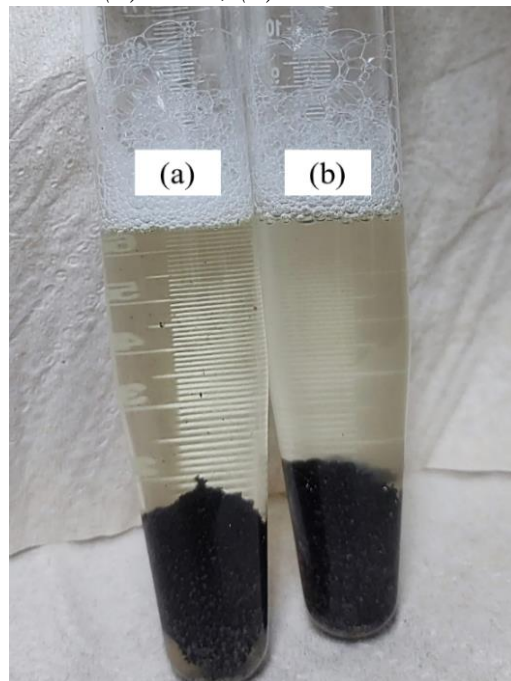
Como se observa en la Figura 31, dicha fracción no se desorbió en el transcurso de los 120 minutos de detergencia. Esto se puede atribuir a la baja afinidad entre el SDBS y las resinas, ya que el SDBS se adsorbió en la arena Ottawa a través de su grupo sulfonato, generando que la nube

π del anillo aromático no interactúe con esta fracción de petróleo pesado de forma adecuada, dificultando así su desorción de la roca (Hosseinpour et al., 2013; Lesueur, 2009).

También se debe al alto contenido de metales pesados presentes en el crudo al cual pertenecen estas fracciones como el hierro y el vanadio, ya que la quimiadsorción de estos metales contribuyen en gran medida a la formación de la interacción aceite-mineral, empobreciendo su desorción (Li et al., 2018).

Figura 31.

Recuperación de la fracción de resinas (a) SDBS, (b) SDBS+NP_s Al₂O₃



Sin embargo, como se puede observar en la Figura 32, al finalizar el tiempo establecido se visualizó que el nanofluido comenzó a estimular el cambio de mojabilidad en el mineral, lo que se puede evidenciar con la aparición de burbujas alrededor de la muestra. Por ende, estas fracciones requieren de un mayor tiempo de retención en la disolución para generar el efecto de desorción debido a su alta polaridad y peso molecular.

Figura 32.

Prueba de detergencia Resinas con nano-surfactante

**4.5.4. Asfaltenos**

Los asfaltenos representan los compuestos de mayor masa molecular y aromaticidad promedio, constituyéndose como la fracción más polar del crudo (Speight, 2004). Acevedo et al. (1985) mencionan que, debido a la gran variedad de pesos atómicos reportados para esta fracción, los asfaltenos son una mezcla altamente compleja.

Las interacciones entre las moléculas de asfaltenos son de gran interés para los investigadores por su gran tendencia a la agregación. Por esta razón, se evaluó la respuesta de desorción de los asfaltenos aislados de los otros componentes del crudo bajo la influencia de la disolución de SDBS y SDBS con NPs de alúmina, donde la prueba después de los 120 minutos de retención no mostró una liberación considerable. No obstante, al agitar el tubo de ensayo los asfaltenos se desorbieron de la roca formando una dispersión oscura (Figura 33), gracias a los agregados de asfaltenos de tamaño coloidal formados por las nanopartículas de Al_2O_3 a través de las fuerzas de Van de Waals (Asomaning, 2003; Ashoori et al., 2017). Las nanopartículas de Al_2O_3

adsorben a los asfaltenos neutralizando sus fuerzas activas polares (Nassar, Hassan, Pereira-Almao, 2011; Franco, 2013), la inhibición de estas fuerzas impide la floculación y precipitación de los asfaltenos, ya que se suprime la tendencia de los compuestos polares a adsorberse en las multicapas (Abdul-Razzaq, Jaffar y Bandyopadhyay, 2020)

Sin embargo, estos agregados vuelven a precipitarse en un corto tiempo sobre la superficie mineral. Cabe resaltar que las nanopartículas de alúmina (Figura 33b) prolongaron unos minutos ese tiempo de precipitación manteniendo las partículas estables en el nanofluido.

Este comportamiento permite demostrar que la interacción de los asfaltenos con los otros componentes del crudo es esencial, especialmente con las resinas, debido a que aportan estabilidad al sistema, manteniendo a los asfaltenos y los maltenos como una sola fase (Demirbas y Taylan, 2016).

Figura 33.

Recuperación de la fracción de asfaltenos (a) SDBS, (b) SDBS+NP_s Al₂O₃



4.6. Determinación del crudo residual mediante espectroscopia de UV-Vis

En la Tabla 19 se presenta la comparación de los resultados de liberación obtenidos en cada una de las pruebas para los diferentes crudos estudiados, mediante la metodología de espectroscopia UV-Vis y el método gravimétrico, y adicionalmente el porcentaje de error entre estas dos (2) técnicas.

Tabla 18.
Comparación de métodos

API (°)	Disolución	Crudo liberado (gr)		Error (%)	API (°)	Disolución	Crudo liberado (gr)		Error (%)
		UV-Vis	Gravimetría				UV-Vis	Gravimetría	
17,2	SDS	0,463	0,484	4,46	11,3	SDS	0,122	0,093	24,32
17,2	SDS+SiO ₂	0,317	0,329	3,81	11,3	SDS+ SiO ₂	0,281	0,250	11,13
17,2	SDBS	0,364	0,348	4,36	11,3	SDBS	0,129	0,120	7,02
17,2	SDBS+Al ₂ O ₃	0,308	0,342	11,08	11,3	SDBS+Al ₂ O ₃	0,250	0,280	12,10
16,7	SDS	0,422	0,372	11,95	8,7	SDS	0,271	0,283	4,25
16,7	SDS+ SiO ₂	0,303	0,293	3,29	8,7	SDS+ SiO ₂	0,283	0,287	1,34
16,7	SDBS	0,406	0,425	4,50	8,7	SDBS	0,197	0,250	26,62
16,7	SDBS+Al ₂ O ₃	0,295	0,332	12,22	8,7	SDBS+Al ₂ O ₃	0,296	0,247	16,42
15,9	SDS	0,286	0,207	27,88	ASF 10%	SDS	0,198	0,194	2,47
15,9	SDS+ SiO ₂	0,267	0,341	27,45	ASF 10%	SDS+ SiO ₂	0,279	0,199	28,71
15,9	SDBS	0,426	0,404	5,23	ASF 10%	SDBS	0,275	0,265	3,68
15,9	SDBS+ Al ₂ O ₃	0,278	0,345	23,90	ASF 10%	SDBS+Al ₂ O ₃	0,397	0,327	17,48
15,6	SDS	0,284	0,212	25,60	ASF 20%	SDS	0,325	0,280	13,81
15,6	SDS+ SiO ₂	0,409	0,368	10,05	ASF 20%	SDS+ SiO ₂	0,353	0,395	11,83
15,6	SDBS	0,193	0,215	11,55	ASF 20%	SDBS	0,338	0,258	23,76
15,6	SDBS+Al ₂ O ₃	0,315	0,285	9,50	ASF 20%	SDBS+Al ₂ O ₃	0,442	0,356	19,48
13,9	SDS	0,251	0,273	8,69	ASF 30%	SDS	0,260	0,248	4,77
13,9	SDS+ SiO ₂	0,279	0,259	7,27	ASF 30%	SDS+ SiO ₂	0,286	0,269	6,10
13,9	SDBS	0,250	0,218	12,93	ASF 30%	SDBS	0,325	0,303	6,77
13,9	SDBS+Al ₂ O ₃	0,398	0,302	24,07	ASF 30%	SDBS+Al ₂ O ₃	0,306	0,216	29,57

Estos porcentajes se calcularon tomando los datos obtenidos por el método gravimétrico como valores teóricos y los datos calculados por medio de la espectroscopia UV-Vis (Apéndice B-Apéndice J) como valores experimentales.

La desviación presentada entre las metodologías se asocia directamente al método gravimétrico ya que este presenta errores de tipo humano, como fallas operacionales en la medición, debido a que las muestras empleadas requerían varias cifras significativas para obtener un resultado representativo; además, la carencia de precisión en algunos equipos incidió en el incremento de este error. Igualmente, los duplicados realizados en el UV-Vis arrojaron una desviación de error del $1\% \pm 0,5\%$ en comparación con las pruebas de gravimetría las cuales alcanzaron errores hasta del 9,34%.

5. Conclusiones

De esta investigación se obtienen las siguientes conclusiones:

- La recopilación de estudios sobre nanopartículas aplicadas a la recuperación mejorada de hidrocarburos demostró que las nanopartículas de óxido de silicio y alúmina dan los mejores resultados para recuperar crudo; sin embargo, la nanopartícula de óxido de silicio (SiO_2) es la mejor alternativa, debido a que estas partículas presentan mejor dispersión en el fluido, tiene presencia natural en el depósito y no ocasiona daños a la formación.
- Uno de los retos por alcanzar en la preparación de los nanofluidos es minimizar la tendencia natural a la aglomeración y precipitación de las partículas, que se dan por las interacciones intermoleculares de atracción que se producen entre ellas. Esta tendencia modifica la cantidad de nanopartículas en suspensión y afecta de manera directa a la estabilidad y a las propiedades térmicas de los nanofluidos, generando nanofluidos inestables o que no producen una mejora significativa de las propiedades térmicas.
- Los resultados de las pruebas de laboratorio evidenciaron que el porcentaje de recuperación del crudo pesado con el uso de la formulación de surfactante con adición de nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 alcanzó valores de recobro de 82 a 97 % y entre 80 y 98 % en peso, respectivamente, logrando así incrementales en un rango del 15 al 20 %. Además, se demostró que la concentración de nanopartículas en la solución tensoactiva debe elegirse de manera adecuada, ya que una concentración elevada de nanopartículas no conduce a un mayor factor de recuperación.
- Como resultado de la fase experimental donde se evaluó la desorción de las fracciones SARA se encontró que los grupos livianos (saturados y aromáticos) presentaron una desorción prácticamente espontánea, mientras las fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) no evidenciaron

liberación, quedando así adheridas a la superficie mineral, en consecuencia, el orden de desorción de manera descendente fue Saturados > Aromáticos > Asfaltenos > Resinas.

- Los agregados de nanopartículas de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) fueron capaces de generar un cambio en la mojabilidad de la superficie mineral de arena Ottawa, donde la alúmina proporcionó una mayor recuperación de crudo debido a que esta tiene mayor interacción con la superficie de la roca, ya que el grupo OH de la alúmina interactúa con la sílice de la arena generando puentes de hidrógeno ocasionando una mayor adherencia de las NPs al mineral.
- La realización de esta investigación permitió identificar la tendencia de desorción en función de la composición SARA de diferentes crudos, concluyéndose que la liberación de este se encuentra ampliamente influenciada por su contenido de saturados y asfaltenos, donde los primeros van a favor de la liberación y si se encuentran en gran proporción pueden resultar en una desorción significativa y por otro lado, los asfaltenos determinan que tan problemática puede ser la desorción, ya que estas fracciones son las que poseen mayor adherencia al mineral y pueden ocasionar una reducción del fenómeno deseado.
- La técnica de espectrofotometría UV-Vis se empleó con el objetivo de corroborar los resultados que se obtuvieron a lo largo de la investigación mediante técnicas de gravimetría; sin embargo, la repetibilidad de este método arrojó una desviación de error de $1 \pm 0,5\%$, mientras que la repetibilidad por el método gravimétrico alcanzó una desviación del 9,34%, esto indica que la medición por espectroscopia UV- Vis ofrece resultados más confiables y exactos, además de disminuir los tiempos requeridos para la medición.

6. Recomendaciones

Al finalizar este proyecto de investigación se recomienda:

- Aumentar el tiempo en las pruebas de detergencia hasta visualizar una tendencia de desorción estable con el fin de evaluar el máximo potencial que genera la adición de nanopartículas en la recuperación de crudos pesados.
- Realizar pruebas de desplazamiento en núcleo para obtener información sobre las características dinámicas que pudiesen ocurrir a nivel in situ, además de determinar propiedades tales como la mojabilidad de la roca, permitiendo así conocer el posible comportamiento de desorción en condiciones de yacimiento.
- Verificar las propiedades reológicas que puedan afectar las nanopartículas de sílice y alúmina en un nanofluido para contemplar los efectos que estas podrían llegar a tener sobre la superficie mineral y los fluidos de yacimiento.

Referencias Bibliográficas

- Abdallah, W., Buckley, J., Carnegie, A., Edwards, J., Fordhman, E., & Graue, A. (2007). Fundamentos de la mojabilidad. Seminario Schlumberger sobre mojabilidad. *Oilfield Review*, 19, 48-67.
- Abdallah, W. et al. Fundamentals of Wettability, November 2011, *Oilfield Review*, volume 19, p. 51-56
- Abdul-Razzaq, R.; Jaafar, M. Z.; Bandyopadhyay, S. Investigating Synergistic Effects Of Surfactants And Nanoparticles On Emulsion Stability. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020, 1529, 052059.
- Acevedo, S., Medez, B., Rojas, A., Layrisse, I., y Rivas, H. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel* 64(12), 1741-1747.
- Agista, M. N., Guo, K., & Yu, Z. (2018). A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Applied Sciences*, 8(6), 871.
- Ahmadi, M. A., & Sheng, J. (2016). Performance improvement of ionic surfactant flooding in carbonate rock samples by use of nanoparticles. *Petroleum Science*, 13(4), 725-736.
- Ali, N., Teixeira, J. A., y Addali, A., Ruiz, E., Peré, N., y Rincón, G. (2018). *A Review on Nanofluids : Fabrication , Stability, and Thermophysical Properties*, 2018.
- Ancheyta, J., Speight, J.G., 2007. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. CRC PressTaylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Anguiano, A. (2009). *Metodología para el aseguramiento de flujo de crudo pesado*. México.
- Ashoori, S.; Sharifi, M.; Masoumi, M.; Mohammad Salehi, M. The Relationship between SARA Fractions and Crude Oil Stability. *Egypt. J. Pet.* 2017, 26 (1), 209–213.

- Aske, N., Kallevik, H., & Sjöblom, J. (2001). Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15(5), 1304-1312.
- Asomaning, S. Test Methods for Determining Asphaltene Stability in Crude Oils. *Pet. Sci. Technol.* 2003, 21 (3-4), 581-590
- Basu, S., y Sharma, M. M. (1996). Measurement of critical disjoining pressure for dewetting of solid surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 181(2), 443-455
- Bergeron, V. (1999). Forces and structure in thin liquid soap films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(19), R215.
- Behavior, C. (n.d.). *Zeta Potential : A Complete Course in 5 Minutes*, 1-8.
- Bermejo, M., & Domingo, P. (2017). *Los riesgos de la nanotecnología* (Vol. 82). Los Libros de la Catarata.
- Bermudez, A. L., Guzman, A., Hoyos, L., Mejia, E., Corredor, O., y Laverde, D. (2015, March). Improved characterization and fractionation of vacuum residues of heavy crude oils using supercritical fluid extraction. In *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* (Vol. 249). 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC.
- Budhathoki, M., Barnee, S., Shiau, B. J., y Harwell, J. H. (2016). Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 498, 66-73.
- Cabrera, J (2013). *Caracterización de crudos*. Universidad Industrial de Santander. Disponible en: <https://pdfslide.net/documents/caracterizacion-de-crudos.html>

- Cárdenas, S. (2016). Análisis de la viabilidad técnico-financiera de un proceso de recobro químico Álcali-Surfactante-Polímero (ASP) en el Campo la Cira-Infantas (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América).
- Carnahan, N., Salager, J., Antón, R., y Dávila, A. (1999). Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels*, 13(2), 309–314. <https://doi.org/10.1021/ef980218v>
- Chakraborty, S., Sarkar, I., Haldar, K., Pal, S., y Chakraborty, S. (2015). Synthesis of Cu-Al layered double hydroxide nanofluid and characterization of its thermal properties. *Applied Clay Science*, 107, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.009>
- Chandar, P., Somasundaran, P., y Turro, N. J. (1987). Fluorescence probe studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina—water interface. *Journal of colloid and interface science*, 117(1), 31-46.
- Chatzis, I.; Morrow, N. (1984) Correlation of capillary number relationships for sandstone. *SPE J.* 24, 555–562.
- Chengara, A., Nikolov, A., Wasan, D., Trokhymchuk, A., y Henderson, D. (2004). Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient. *Journal of colloid and interface science*, 280(1), 192-201
- Cheraghian, G. Effects of nanoparticles on wettability: A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery. *Int. J. Nano Dimens.* 2015, 6, 443–452.
- Choudhary, R., Khurana, D., Kumar, A., y Subudhi, S. (2017). Stability analysis of Al₂O₃ / water nanofluids, 8080. <https://doi.org/10.1080/17458080.2017.1285445>

- Contreras, A., y León, M. (2017).” Evaluación de la factibilidad técnica de la implementación de la inyección de biosurfactantes en el campo yariguí cantagallo de ecopetrol s.a. mediante simulación numérica”. Fundación universidad de américa. Colombia, p 70 – 72.o
- Corbett, L. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry* 41(4), 576-579.
- Derjaguin, B. V., & Churaev, N. V. (1974). Structural component of disjoining pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(2), 249-255.
- Díaz, M., Montes, F., Y Galán, M., "Langmuir films of bitumen and its fractions extracted from oil shales (Puertollano, Spain)," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 3455-3461,2007
- Ding, M., Wang, Y., Li, Z., Zhong, D., Yuan, F., y Zhu, Y. (2019). The role of IFT and emulsification in recovering heavy oil during S/SP flooding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 198-208.
- Eastman, J. A., S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thomson (2001). Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol based nanofluids containing copper nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 78: 718-720.
- Escobar, F. (2007). *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. Colombia. p. 54.
- Espinosa, C., & Torres, K. (2014). *Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y Extrapesados*. Universidad de San Buenaventura Cartagena. Colombia, p.10.
- Ese, M., Galet, L., Clause, D., Y Sjöblom, J. "Properties of Langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: influence of chemical demulsifiers," *Journal of colloid and interface science*, vol. 220, pp. 293-301, 1999.

- Farmani, Z., & Schrader, W. (2019). A detailed look at the saturate fractions of different crude oils using direct analysis by ultrahigh resolution mass spectrometry (UHRMS). *Energies*, 12(18), 3455.
- Franco, C. A.; Nassar, N. N.; Ruiz, M. A.; Pereira-Almao, P.; Cortés, F. B. Nanoparticles 30 for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. *Energy & Fuels* 2013, 27 (6), 2899–2907.
- Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F., y Ruiz, M. A. (2013). Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. *Energy & Fuels*, 27(7), 3659-3665.
- Gogotsi, Y. (Ed.). (2006). *Nanomaterials handbook*. CRC press.
- Gómez, M. (2018). “Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis Verde.” *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía* 27(2):75–80.
- Gómez, R. (2019). Nanofluidos basados en nanopartículas metálicas con propiedades térmicas optimizadas para su aplicación en la industria termosolar. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10498/21317>
- G.P.A Estudios y Servicios Petroleros S.R.L (sf). Significado practico del ensayo SARA. Nota Técnica N° 77, 1-7
- Grządka, E., y Matusiak, J. (2020). Changes in the CMC/ZrO₂ system properties in the presence of hydrocarbon, fluorocarbon and silicone surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 303, 112699.
- Gutiérrez, B., y Labrador, H. (2019). Análisis de las propiedades interfaciales en muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, hidrotratado bajo distintas condiciones de operación. *Revista INGENIERÍA UC*, 26(1), 1-11.

- Hendraningrat, L., y Torsæter, O. (2014a). Unlocking the potential of metal oxides nanoparticles to enhance the oil recovery. In offshore technology conference-Asia. Offshore Technology Conference.
- Hendraningrat, L., y Torsæter, O. (2014b). Understanding fluid-fluid and fluid-rock interactions in the presence of hydrophilic nanoparticles at various conditions. In SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128-138.
- Hendraningrat, L., y Torsæter, O. (2015). Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems. *Applied Nanoscience*, 5(2), 181-199.
- Hosseini, E., Hajivand, F., Yaghdous, A., & Soltani, R. (2019). Experimental investigation of the effect of dispersed silica and alumina nanoparticles on oil-aqueous phase interfacial tension. *Petroleum Science and Technology*, 37(13), 1485-1494.
- Hosseinpour, N., Khodadadi, A. A., Bahramian, A., & Mortazavi, Y. (2013). Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. *Langmuir*, 29(46), 14135-14146.
- IEA, 2005. Resources to Reserves: Oil and Gas Technologies for the Energy Markets of the Future. International Energy Agency, Paris, France.
- Jaimes, M., Rojas, J., Rodríguez, M., Zabala, R., y Dorado, R. (2019). Protocolo experimental para la evaluación de microemulsiones que modifican la mojabilidad en el medio poroso. Aplicación a campos colombianos. *Fuentes, el reventón energético*, 17(2), 63-75.

- Kapusta, S., Balzano, L., & Te Riele, P. M. (2011). Nanotechnology applications in oil and gas exploration and production. In International Petroleum Technology Conference. OnePetro.
- Ko, K. M., Chon, B. H., Jang, S. B., & Jang, H. Y. (2014). Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 228-233.
- Kole, M., y Dey, T. (2012). Thermochemical Effect of prolonged ultrasonication on the thermal conductivity of ZnO – ethylene glycol nanofluids. *Thermochemical Acta*, 535, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.016>
- Kong, Xiangling, and Michael M. Ohadi. 2010. “Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry-an Overview of the Recent Progress.” Society of Petroleum Engineers - 14th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2010, ADIPEC 2010 3:1703–13.
- Lesueur, D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, 145 (1–2), 42–82
- Li, S. (2016). An experimental investigation of enhanced oil recovery mechanisms in nanofluid injection process.
- Li, X., Bai, Y., Sui, H., & He, L. (2018). Understanding desorption of oil fractions from mineral surfaces. *Fuel*, 232, 257-266.
- López, H., López, C., Múzquiz, E., Hernández, F., y Hernández, M., (2016). “Nanopartículas : Aplicaciones Actuales y Futuras En La Industria Alimentaria.
- Lui, D. (2009). Emulsiones. Departamento Académico de Farmacotecnia y mico de Farmacotecnia (págs. 3-10). UNMSM.

- Mahbubul, I. M., Saidur, R., Amalina, M. A., & Niza, M. E. (2016). Influence of ultrasonication duration on rheological properties of nanofluid: an experimental study with alumina–water nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 76, 33-40.
- Mahbubul, M. (2019). Stability and Dispersion Characterization of Nanofluid 3.1. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813245-6.00003-4>
- Maghzi, A., Mohammadi, S., Ghazanfari, M. H., Kharrat, R., y Masihi, M. (2012). Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40, 168-176.
- Massarweh, O., y Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: a review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150-3178.
- Medina, B. (2016). Caracterización Geoquímica del Crudo de Cuyabeno-40 (Unidad U-Superior, Fm-Napo) en la Cuenca Oriente (Bachelor's thesis, Espol).
- Medina, E., Jimenez, R., & Ranaudo, M. (2018). Efecto estabilizante de las resinas iy ii en la precipitación de asfaltenos en solución, a partir de crudos venezolanos. *Revista de Investigación Talentos*, 5(1), 75-83.
- Meghwal, B., Rampal, N., & Malani, A. (2020). Investigation of Adhesion between Heavy Oil/Bitumen and Reservoir Rock: A Molecular Dynamics Study. *Energy & Fuels*, 34(12), 16023-16034.
- Mejía, S. (2009) Determinación de la tensión interfacial agua-decano bajo confinamiento por técnicas de simulación molecular. *Escuela de Química*.
- Melrose, J. Role of capillary forces in detennining microscopic displacement efficiency for oil recovery by waterflooding. *J. Can. Petrol. Technol.* 1974, 13

- Ministerio de minas y energía. (2016). Perfiles-Crudo. *Iniciativa para la transparencia de las industrias extractivas*. <https://www.eiticolombia.gov.co/es/informes-eiti/informe-2016/perfiles-hidrocarburos/perfiles-crudo/>
- Miranda, C., Lara, L., y Tonetto, B. (2012, January). Stability and mobility of functionalized silica nanoparticles for enhanced oil recovery applications. In SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers.
- Mohajeri, M., Rasaei, M. R., & Hekmatzadeh, M. (2019). Experimental study on using SiO₂ nanoparticles along with surfactant in an EOR process in micromodel. *Petroleum Research*, 4(1), 59-70.
- Murzakov, R., Sabanenkov, S., y Syunyaev, Z. (1980). Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 16(10), 674–677. <https://doi.org/10.1007/BF00726261>
- Nassar, N. N.; Hassan, A.; Pereira-Almao, P. Comparative Oxidation of Adsorbed Asphaltenes onto Transition Metal Oxide Nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011, 384 (1–3), 145–149.
- Neouze, M., y Schubert, U. (2008). Review Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands, 195, 183–195. <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0775-2>
- Norman, C., & Trombetta, J. (2007). El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. *Tiorco, Notas Técnicas*, 5.
- Nurdin, I., Ridwan, y Satriananda. (2016). The Effect of pH and Time on The Stability of Superparamagnetic Maghemite Nanoparticle Suspensions. *EDP Sciences*, 1, 3–6.

- Olayiwola, S., y Dejam, M. (2019). A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. *Fuel*, 241, 1045-1057.
- Paternina, C., Londoño, A., Rondon, M., Mercado, R., & Botett, J. (2020). Influence of salinity and hardness on the static adsorption of an extended surfactant for an oil recovery purpose. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107592.
- Paucar, M. (2017). Estudio sobre la aplicación de nanopartículas para mejorar la recuperación de hidrocarburos (Bachelor's thesis, Quito, 2017).
- Pokropivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A., y Vlassov, S. (2007). Introducción to nanomaterials and nanotechnology. Ukraine, Tartu University Press.
- Quezada, G. (2017). Dinámica molecular de interfases entre óxidos minerales y agua en presencia de electrolitos y polielectrolitos a alta concentración de sal y en un rango de pH.
- Quintili, M. (2012). Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. *Ensayos*, (42), 125-155.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1986). "Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type", in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Organic Geochemistry, vol. 10, 51-63
- Ravera, F., Santini, E., Loglio, G., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2006). Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19543-19551.
- Rengifo, M. (2018). Evaluación de la adsorción estática de un surfactante aniónico sobre una roca carbonatada en presencia de agentes de sacrificio (Doctoral dissertation, Universidad industrial de Santander).

- Rodriguez, A., (2012). Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos. In Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (Tesis de Doctorado). Mexico.
- Sagala, F., Hethnawi, A., & Nassar, N. N. (2020). Hydroxyl-functionalized silicate-based nanofluids for enhanced oil recovery. *Fuel*, 269, 117462.
- Salager, J. (1986). Uso de los surfactantes en la industria petrolera. *Ciencia e Ingeniería*, 18(2), 85-102.
- Salager, J. (2002). Surfactantes tipos y usos. Cuaderno FIRP S300-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Venezuela.
- Salager, J. L., & Fernández, A. (2004). Surfactantes. Plan Piloto en Especialidades Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes, 114-126.
- Salaz Hernández, L. A. (2019). Determinación De La Concentración Micelar Crítica Del Octil Sulfato De Sodio (SOS) En Medio Acuoso Usando Dinámica Molecular.
- Salgado, Y. (2017). Caracterización de las fracciones SARA de crudos provenientes de hidrodeseintegración. Instituto Politécnico Nacional.
- Schlumberger. (20 de junio de 2021). Schlumberger. Oilfield glossary. https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/i/interfacial_tension
- Shah, R. (2009, January). Application of nanoparticle saturated injectant gases for EOR of heavy oils. In SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers.
- Sieminski, A., y Administrator, U., (2016). Energy Information Administration. International Energy Outlook.

- Sriram, S., Christopher, B., Jun, L., K., Hoon, Do., , W., y Gary, A.P. (2012) “Improved Oil Recovery Symp. Society of Petroleum Engineers”, Tulsa, OK, USA.
- Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltene-Part 1: Asphaltene, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 467-477.
- Speight, J.G., 2007. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, fourth ed. CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G., 2008. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Processes, and Performance*. McGraw-Hill, New York, NY.
- Speight, J.G., 2009. *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Speight, J. (2013). *Heavy oil production processes*. Gulf Professional Publishing.
- Suárez, J., y Salinas, A. (2021). Inyección de surfactantes en el bloque 1, del campo Pacoa, ubicado en la comuna Morrillo, provincia de Santa Elena (Bachelor's thesis, La Libertad: Universidad Estatal Península de Santa Elena, 2021.), p. 39.
- Suleimanov, B. A., Ismailov, F. S., y Veliyev, E. F. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 431-437.
- Tharwat F. (2005) “Applied surfactants, Principles and applications”. United Kingdom. Editorial WILEY-VCH.
- Taylan, O., Kaya, D., & Demirbas, A. (2016). An integrated multi attribute decision model for energy efficiency processes in petrochemical industry applying fuzzy set theory. *Energy conversion and management*, 117, 501-512.
- Tiara, A., Chakraborty, S., Sarkar, I., Ashok, A., y Pal, S. K. (2017). Heat transfer enhancement using surfactant based alumina nano fluid jet from a hot steel plate. *Experimental Thermal*

- and Fluid Science, 89(March), 295–303.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.08.023>
- Tissot, B.P. y Welte, D.H. 1984. Petroleum formation and occurrence. New York: Springer-Verlag,. Second edition.
- Towler, B., Lehr, H., Austin, S., Bowthorpe, B., Feldman, J., Forbis, S., y|| Firouzi, M. (2017). Spontaneous Imbibition Experiments of Enhanced Oil Recovery with Surfactants and Complex Nano-Fluids. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(2), 367-377.
- Urum, K.; Pekdemir, T.; Çopur, M. Surfactants Treatment of Crude Oil Contaminated Soils. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 276 (2), 456–464.
- Valbuena, V., De Lima, L., & Ranaudo, M. A. (2012). Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. *Revista Ingeniería UC*, 19(2), 25-34.
- Valladares, S. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. *Universidad de los Andes*, P.12-14.
- Wasan, D. T., & Nikolov, A. D. (2003). Spreading of nanofluids on solids. *Nature*, 423(6936), 156-159.
- WAUQUIER, J.P. El Refino del Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de Fabricación Vol.1. Francia, 2004, pp.1- 2.
- Wolanin, J., Barré, L., Dalmazzone, C., y Bauer, D. (2021). Investigation of the adsorption of a mixture of two anionic surfactants, AOT and SDBS, on silica at ambient temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613, 126098.

- Wu, Z., Cheng, T., Yu, J., & Yang, H. (2014). Effect of viscosity and interfacial tension of surfactant–polymer flooding on oil recovery in high-temperature and high-salinity reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 4(1), 9-16.
- Yu, W., y Xie, H. (2012). A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/435873>
- Zhang, R., y Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in colloid and interface science*, 123, 213-229.
- Zhou, Z.-H.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Wang, H.-Z.; Cai, H.-Y.; Zhang, F.; Tian, M.-Z.; Zhang, L.; Zhang, L. Effect of Crude Oil Fractions on Interfacial Tensions of Novel Sulfobetaine Solutions. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2016, 37 (8), 1178–1185.
- Zhu, Y.; Zhao, R.; Jin, Z.; Zhang, L.; Zhang, L.; Luo, L.; Zhao, S. Influence of Crude Oil Fractions on Interfacial Tensions of Alkylbenzene Sulfonate Solutions. *Energy & Fuels* 2013, 27 (8), 4648–4653.

Apéndices

Apéndice A. Tablas del volumen de crudo recuperado (%)

Tabla 19.
Volumen de crudo recuperado (%) Fase 1

Tiempo (min)	SDBS		SDS		BCR EOR 50		BCR EOR 507		DAMREM	
	2000	5000	2000	5000	2000	5000	2000	5000	2000	5000
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	2,514	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,000	6,343	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,000	19,168	0,000	0,000	0,000	1,434	0,000	0,143	0,000	0,000
45	0,000	46,329	0,000	6,813	0,000	1,698	1,463	1,113	0,000	0,000
60	27,175	65,712	0,167	11,291	1,877	1,849	3,481	1,113	0,000	6,613
75	38,452	76,376	5,180	12,803	2,840	2,481	3,844	1,113	0,000	11,289
90	50,257	83,702	7,119	38,396	3,925	3,642	6,479	1,441	0,000	16,395
105	55,159	89,161	13,934	44,179	4,660	6,010	6,479	1,456	0,000	22,501
120	58,590	89,868	20,356	76,151	5,453	6,453	8,667	2,241	0,000	26,807

Tabla 20.
Volumen de crudo recuperado (%) Fase 2

Tiempo (min)	SDBS @NaCl 10.000 ppm		SDBS @NaCl 30.000 ppm	
	2000 ppm	5000 ppm	2000 ppm	5000 ppm
0	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	2,514	0,000	10,719
20	0,000	6,343	2,203	25,958
30	0,000	19,168	5,356	34,301
45	0,000	46,329	13,247	48,671
60	27,175	65,712	18,663	58,984
75	38,452	76,376	23,446	65,430
90	50,257	83,702	29,118	69,109
105	55,159	89,161	35,998	75,048
120	58,590	89,868	48,370	80,379

Tabla 21.*Volumen de crudo recuperado (%) Fase 3 con SDS*

Tiempo	SDS	SDS + Sílice		SDS + Alúmina	
		0,04 ppm	0,08 ppm	0,04 ppm	0,08 ppm
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,000	0,000	0,000	3,152	0,551
30	0,000	2,085	4,413	4,267	0,779
45	6,813	2,674	11,424	10,393	23,511
60	11,291	15,283	24,638	22,003	25,644
75	12,803	34,394	44,599	39,084	26,292
90	38,396	50,536	61,848	65,175	48,940
105	44,179	63,464	79,249	76,811	56,598
120	76,151	75,142	97,709	83,705	61,786

Tabla 22.*Volumen de crudo recuperado (%) Fase 3 con SDBS*

Tiempo	SDBS	SDBS + Sílice		SDBS + Alúmina	
		0,04 ppm	0,08 ppm	0,04 ppm	0,08 ppm
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	37,984	7,387	4,098	16,494	3,606
30	61,168	15,966	10,552	25,515	5,353
45	72,393	27,710	18,759	44,342	10,616
60	76,580	38,218	31,914	59,161	13,818
75	79,494	43,596	39,519	79,642	28,777
90	82,106	48,181	44,972	86,384	36,625
105	84,267	52,674	52,179	94,949	40,816
120	86,139	59,505	63,688	97,217	44,604

Tabla 23.

Volumen de crudo recuperado (%) Fase 4 maltenos

Gravedad API	SDS	SDS+NPs	SDBS	SDBS+NPs
		SiO ₂		Al ₂ O ₃
17,2	89,837	98,623	74,601	94,531
16,7	67,092	97,109	77,438	97,021
15,9	55,020	86,950	76,045	99,213
15,6	52,970	82,035	53,546	67,335
13,9	43,860	64,688	43,185	62,567
11,3	3,898	5,020	12,580	19,839
8,7	7,520	8,918	10,849	13,771

Tabla 24.

Volumen de crudo recuperado (%) Fase 4 Asfaltenos

Porcentaje de asfaltenos	°API	SDS	SDS+NPs	SDBS	SDBS+NPs
			SiO ₂		Al ₂ O ₃
10%	15,090	55,400	66,031	64,271	78,559
20%	14,280	46,572	63,677	50,196	72,191
30%	13,470	44,891	61,880	48,206	68,175

Apéndice B. Método UV-Vis para concentración del crudo estudiado

Figura 34.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo estudiado

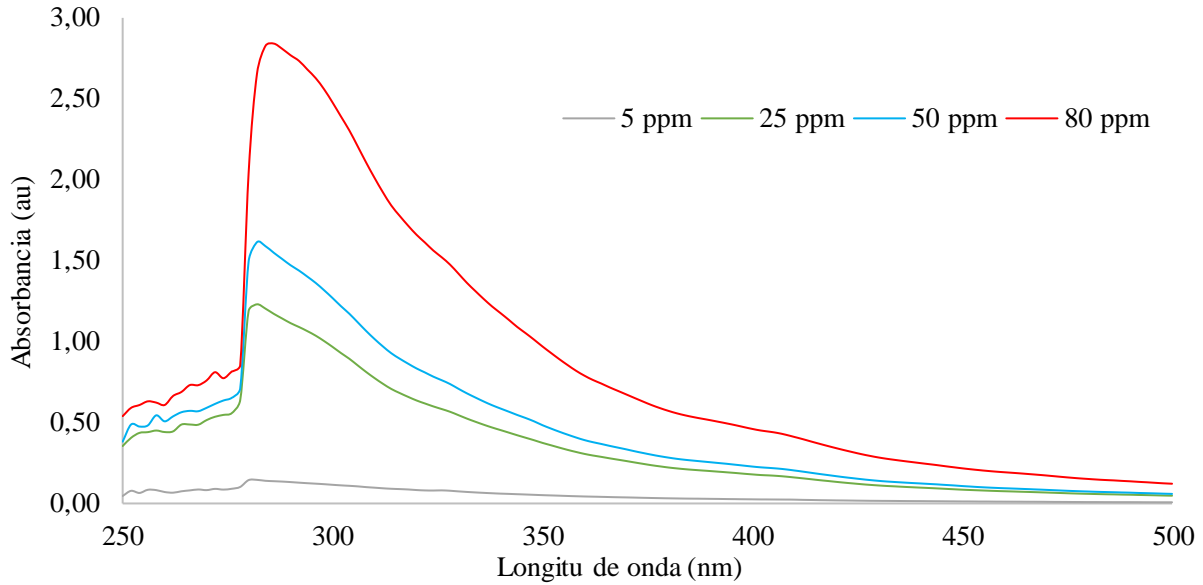


Figura 35.

Línea de tendencia para el crudo estudiado

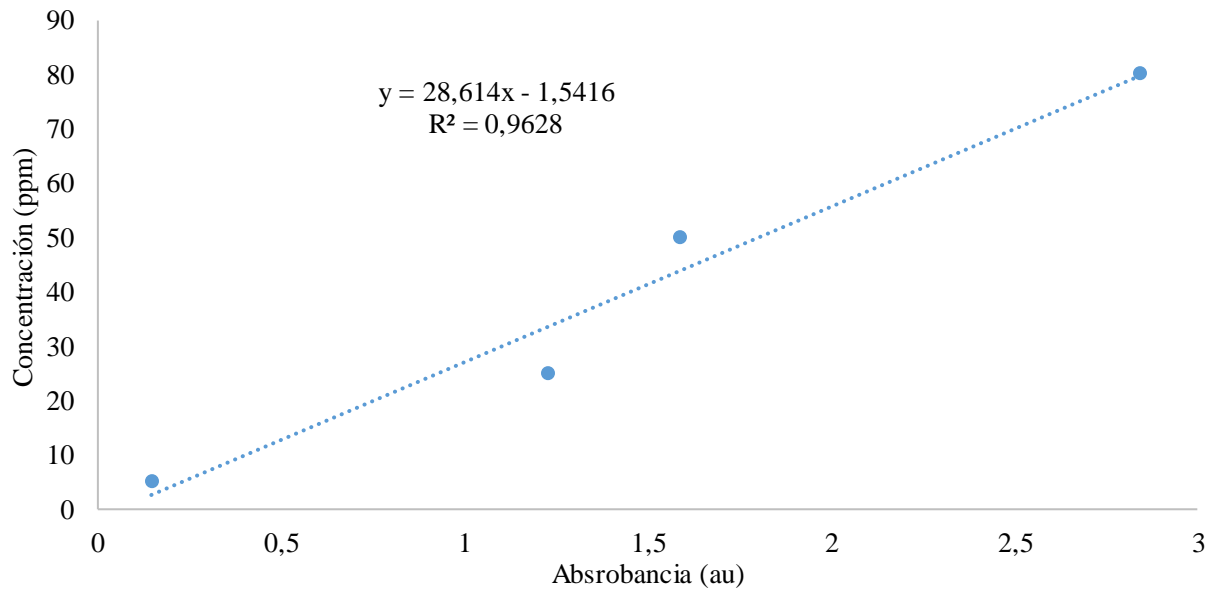


Figura 36.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDS y NPs de alúmina

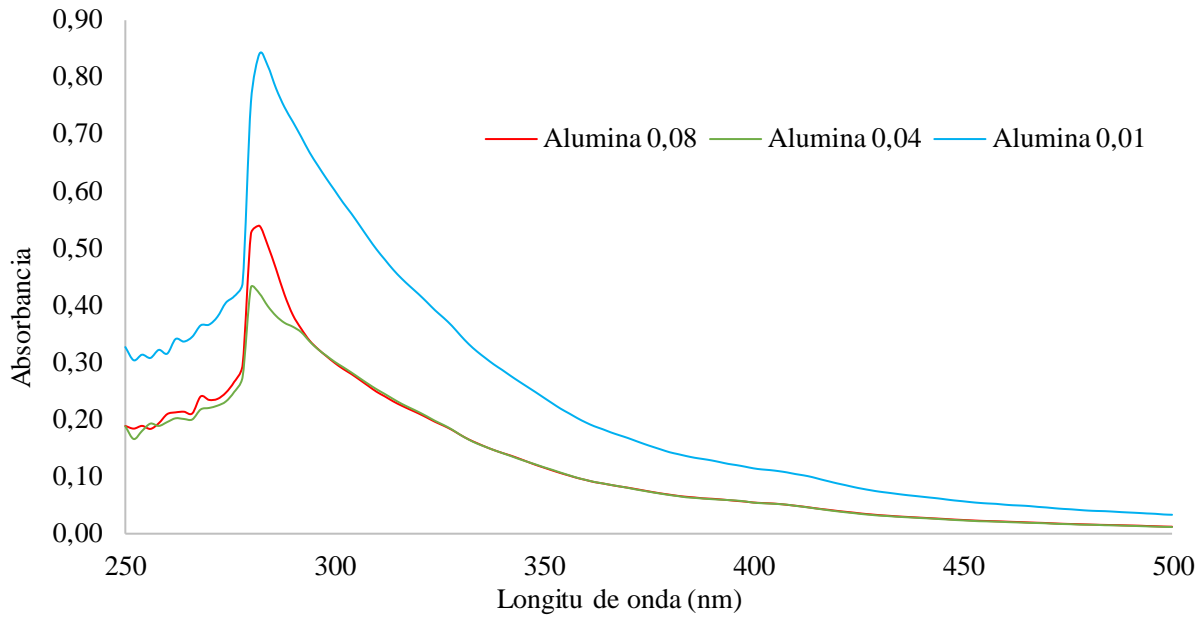


Figura 37.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDS y NPs de sílice

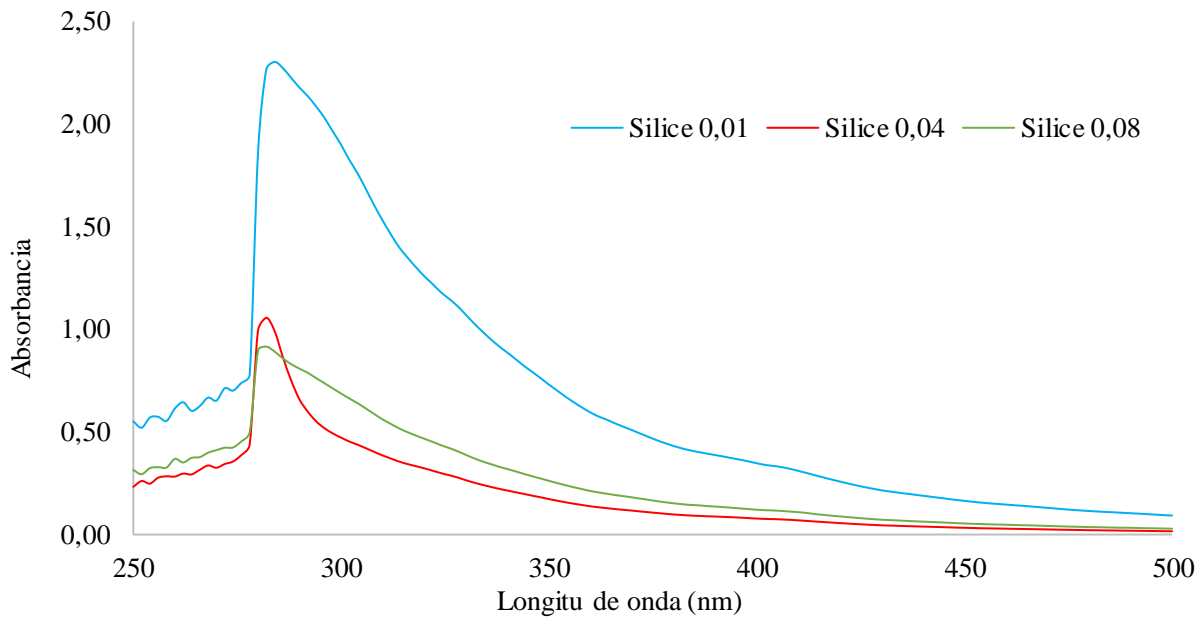
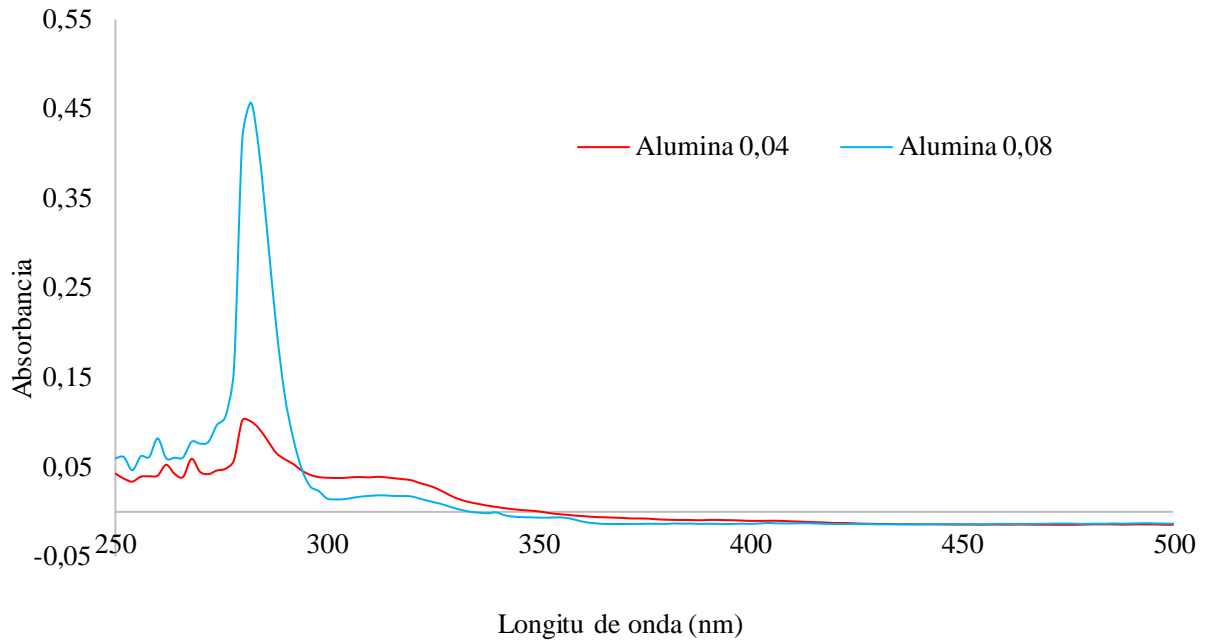
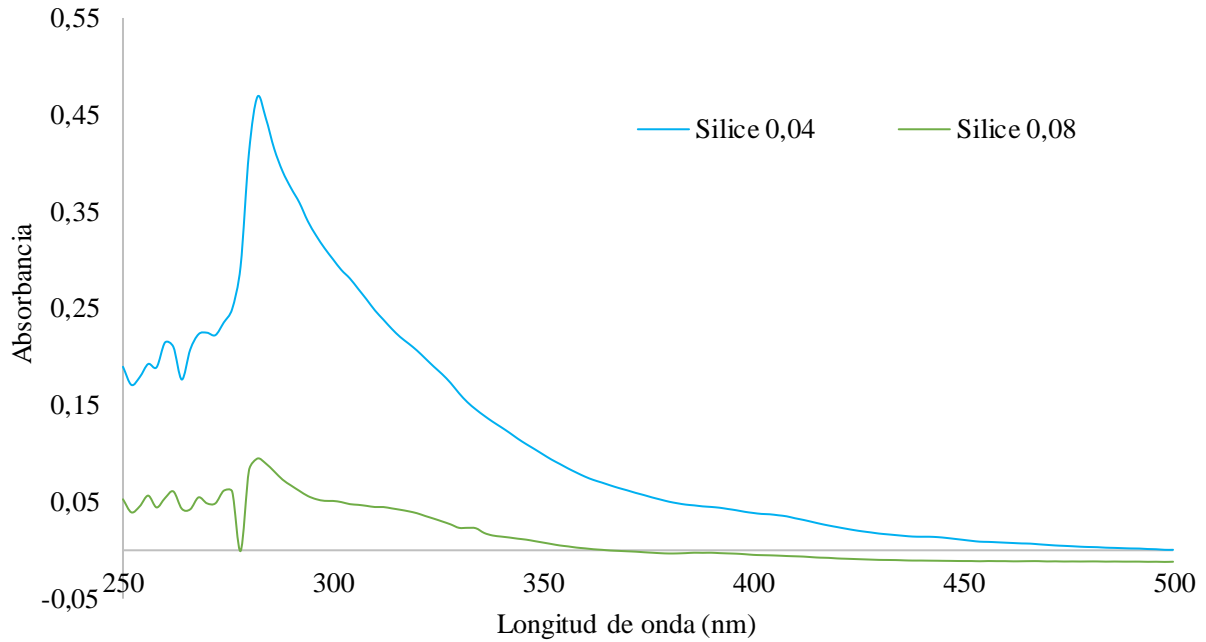


Figura 38.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDBS y NPs de alúmina

**Figura 39.**

Espectro de absorción UV-Vis del crudo estudiado con SDBS y NPs de sílice



Apéndice C. Método UV-Vis para concentración del crudo de 17,2°API

Figura 40.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 17,2°API

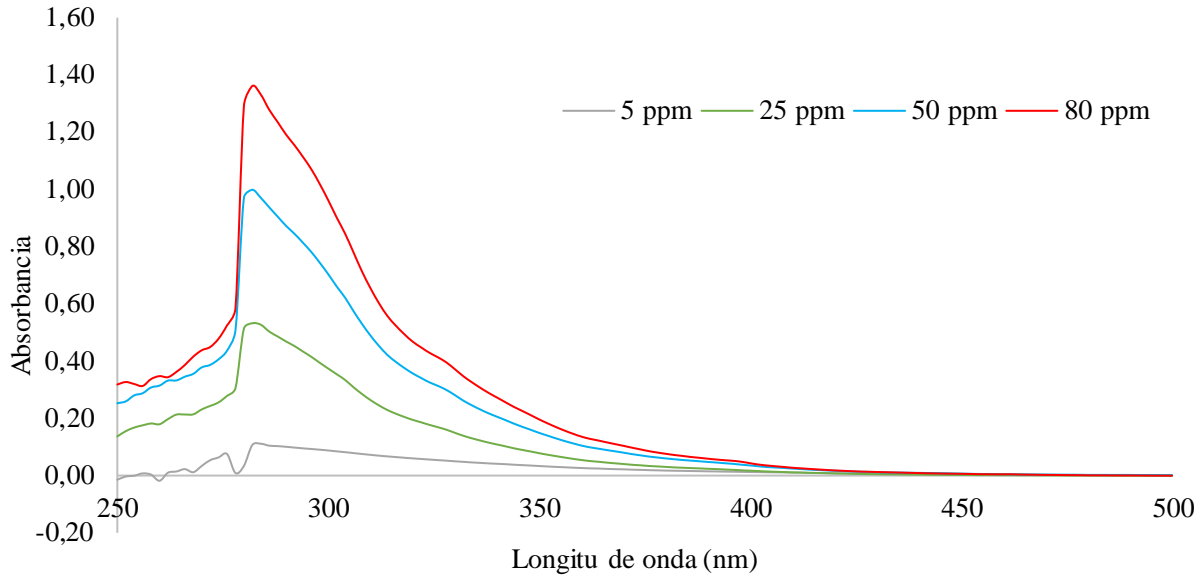


Figura 41.

Línea de tendencia para el crudo de 17,2°API

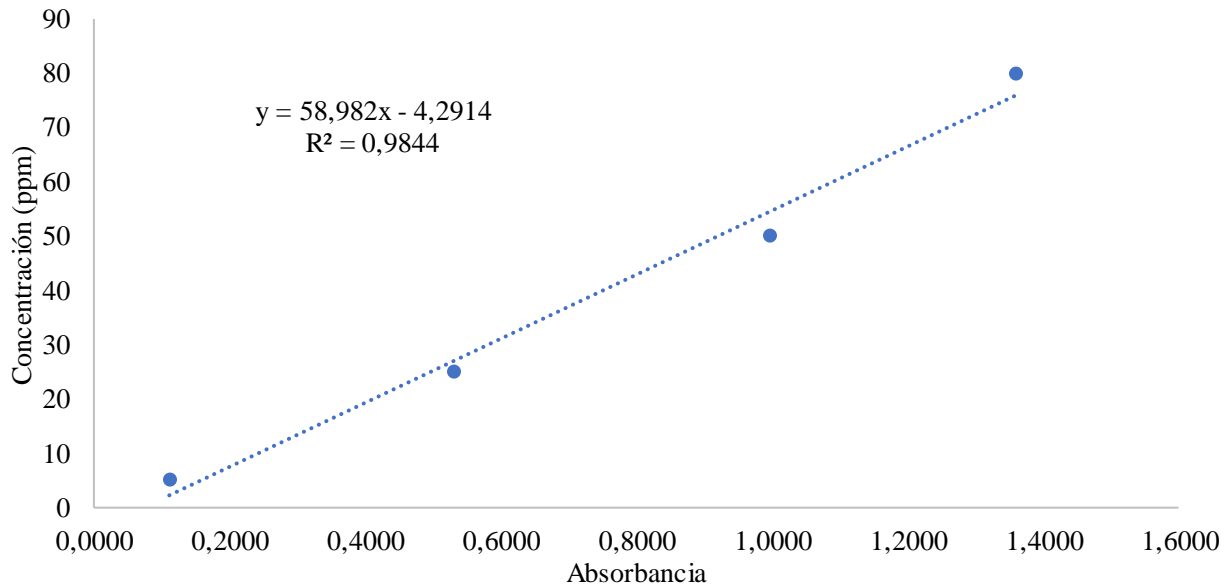


Figura 42.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 17,2°API con SDS y NPs de sílice

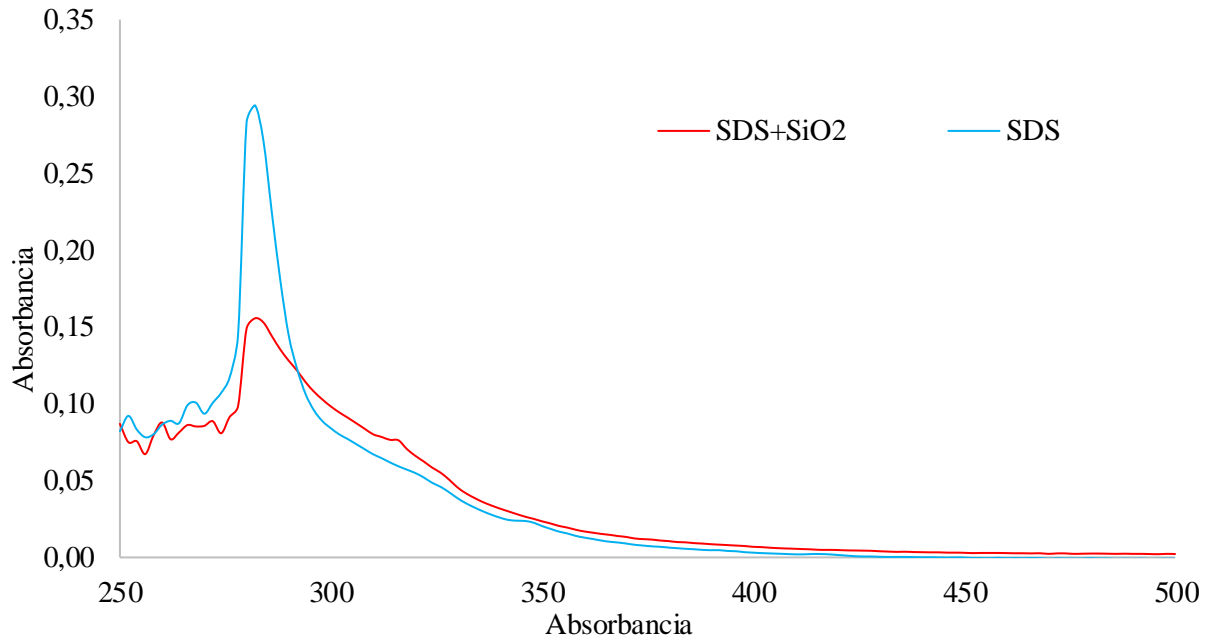
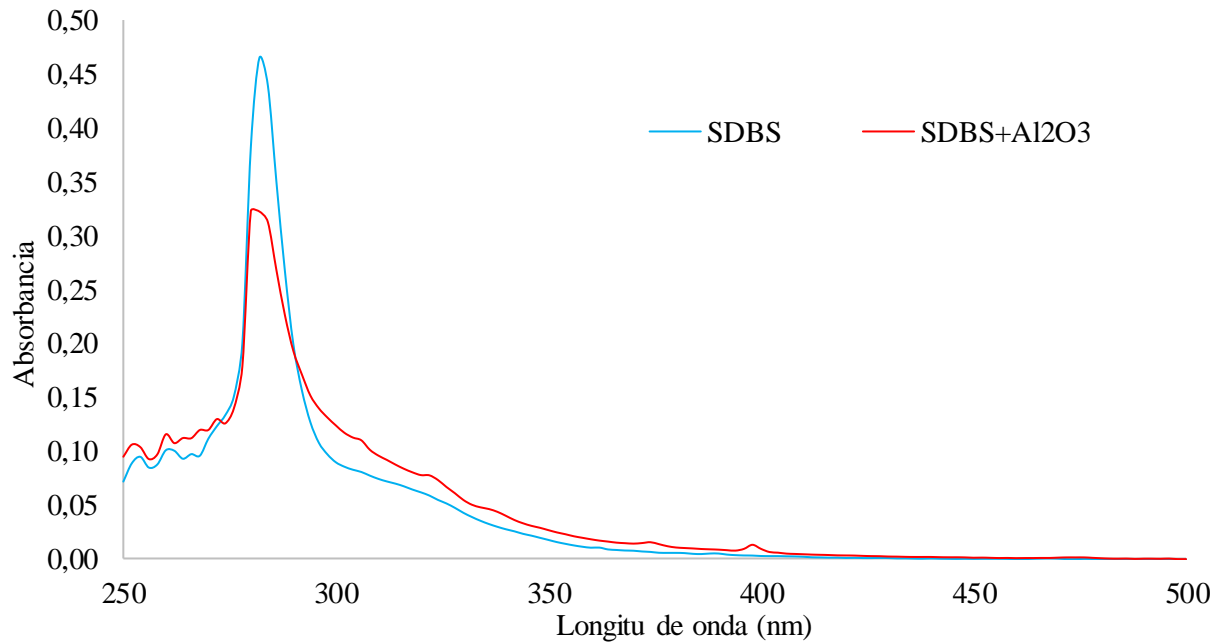


Figura 43.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 17,2°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice D. Método UV-Vis para concentración del crudo de 16,7°API

Figura 44.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 16,7°API

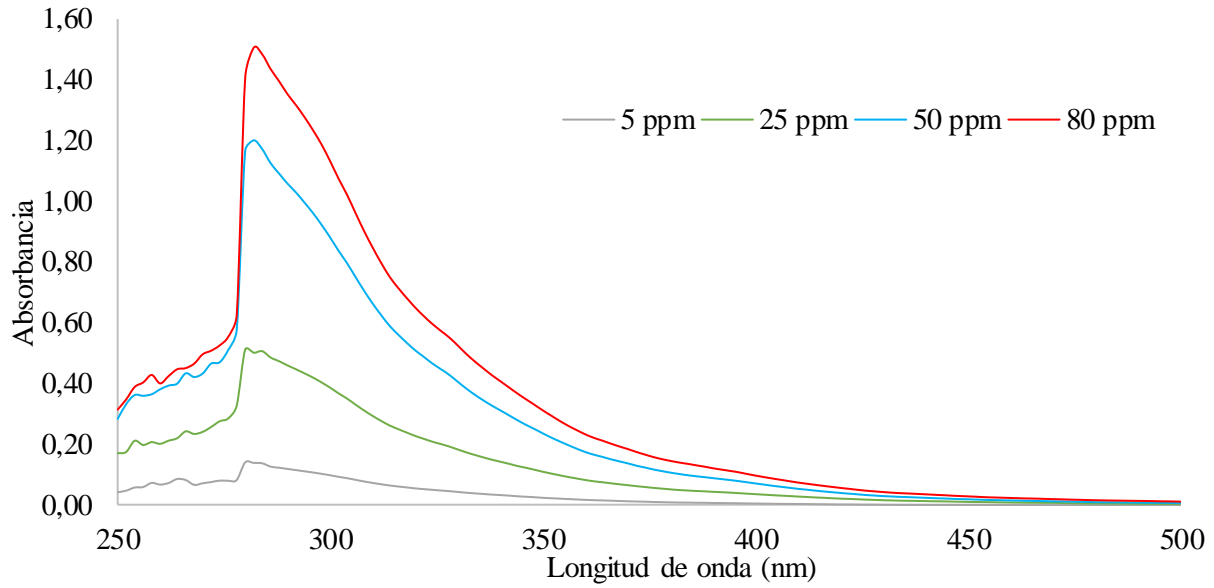


Figura 45.

Línea de tendencia para el crudo de 16,7°API

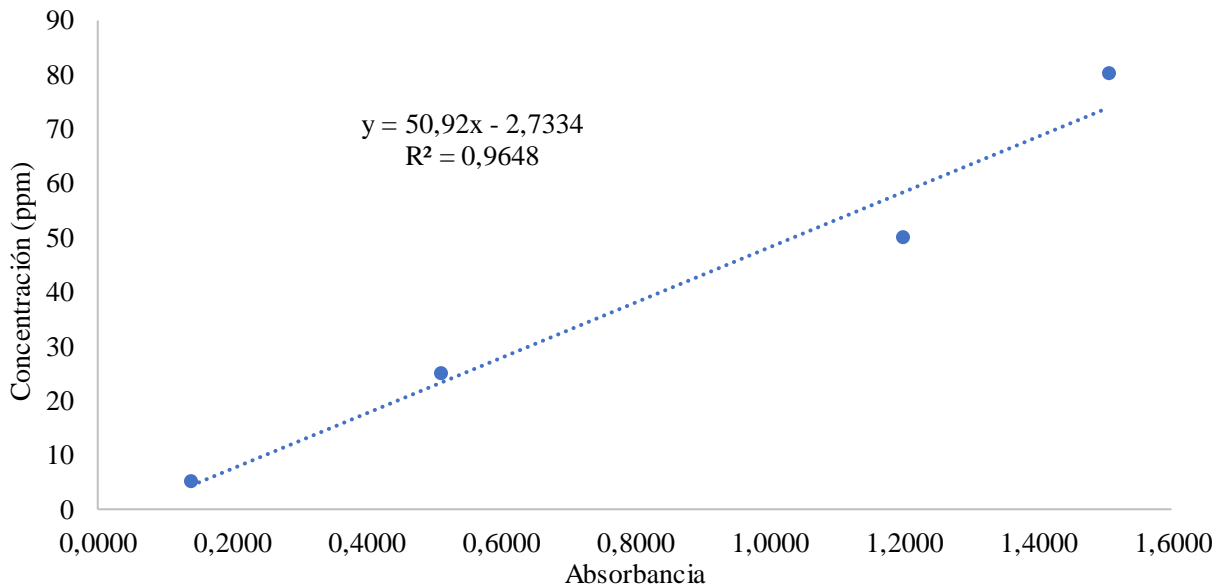


Figura 46.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 16,7°API con SDS y NPs de sílice

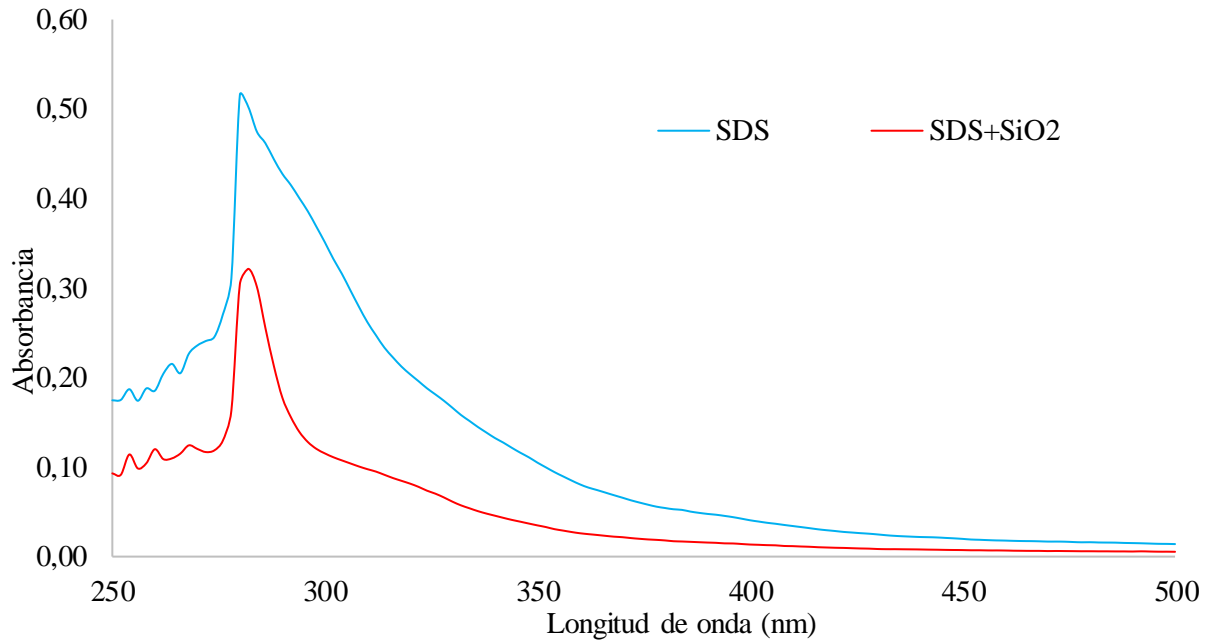
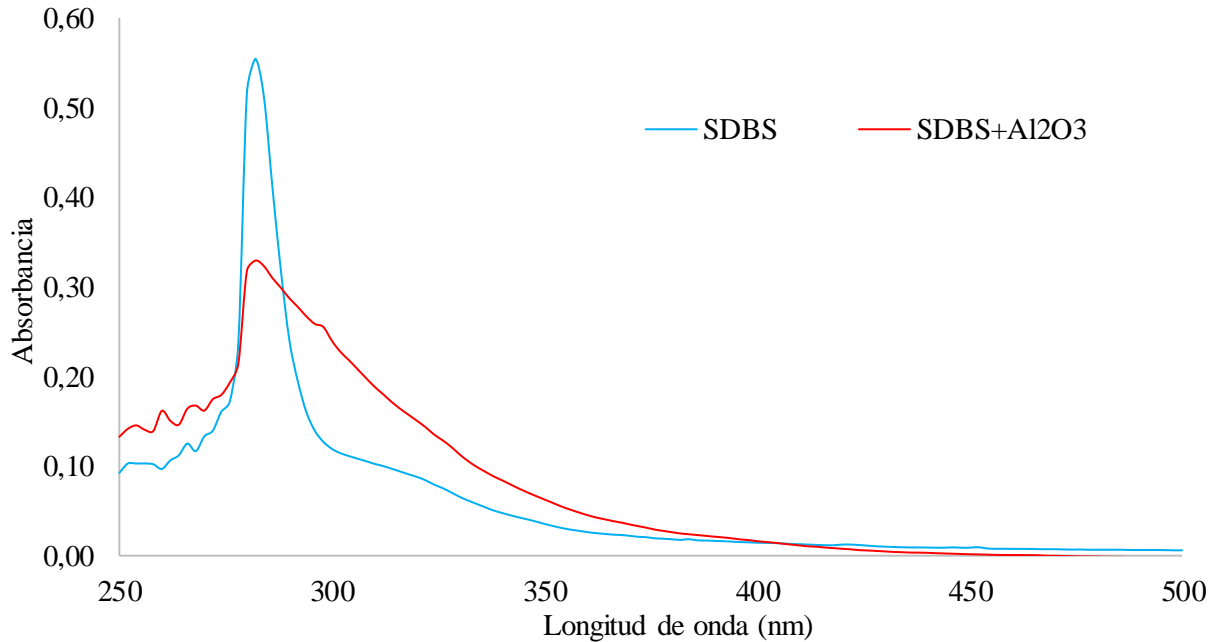


Figura 47.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 16,7°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice E. Método UV-Vis para concentración del crudo de 15,9°API

Figura 48.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 15,9°API

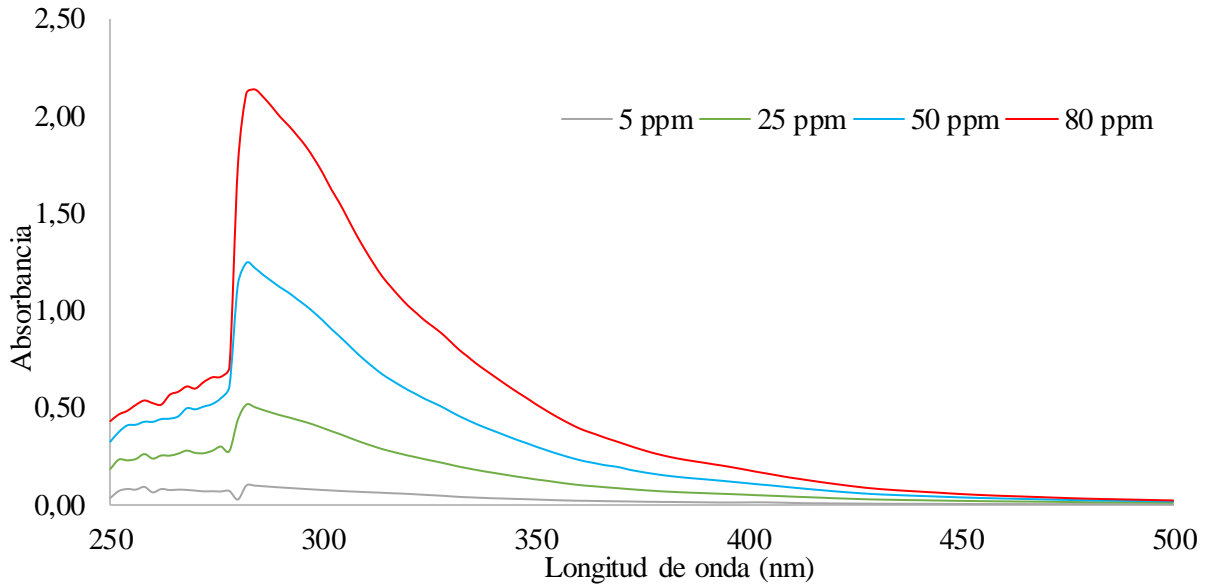


Figura 49.

Línea de tendencia para el crudo de 15,9°API

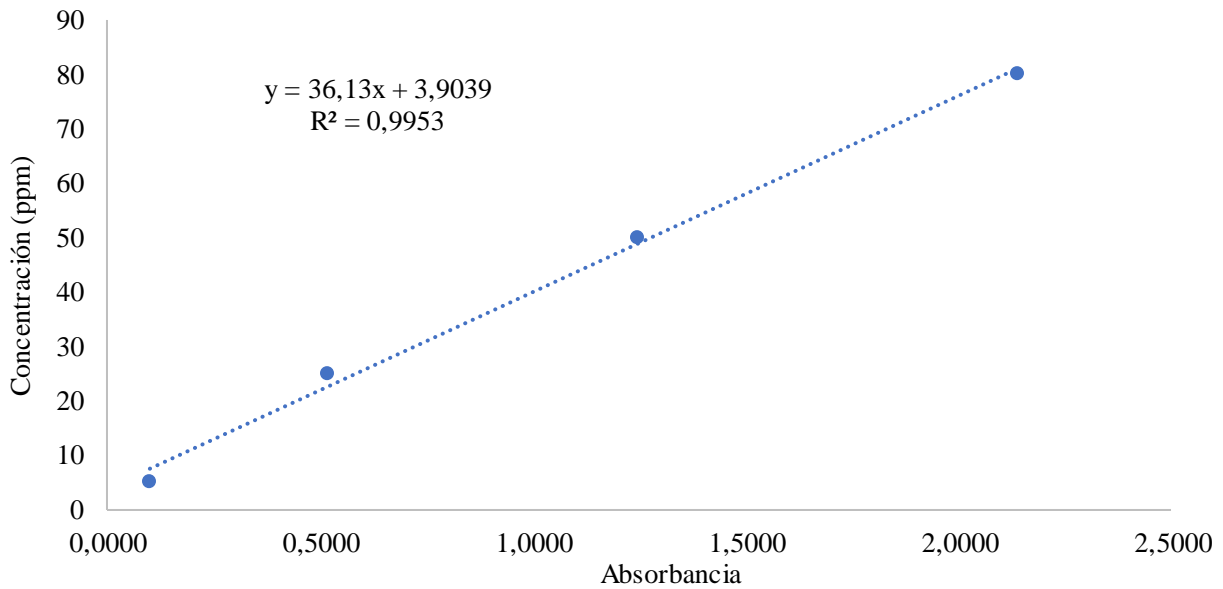
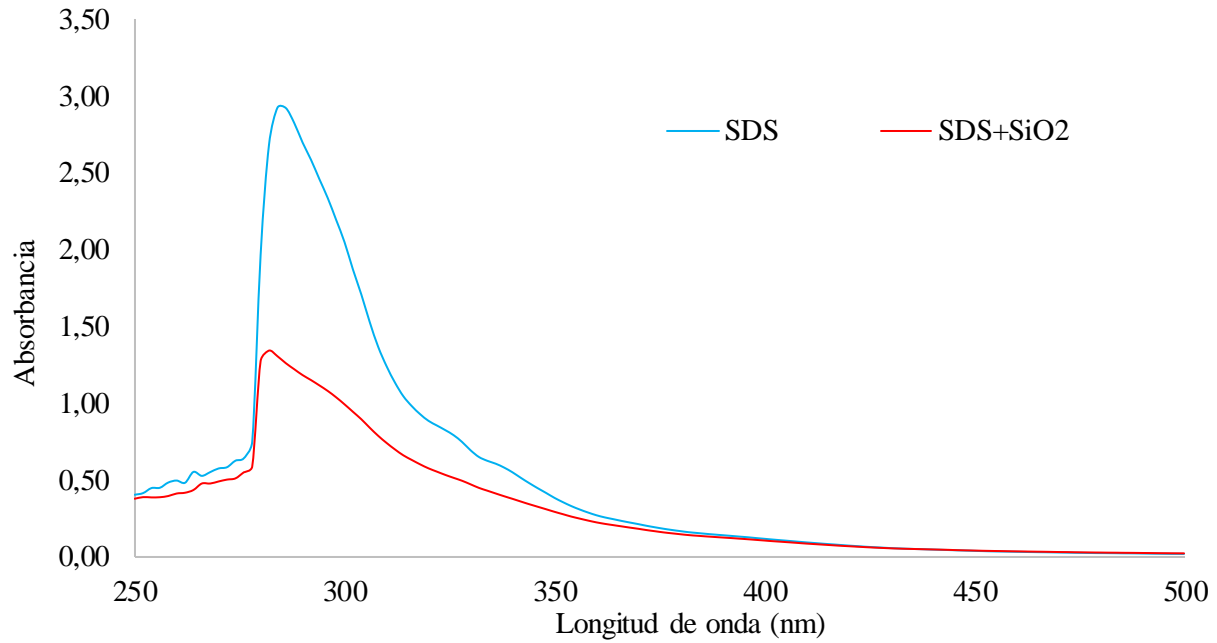
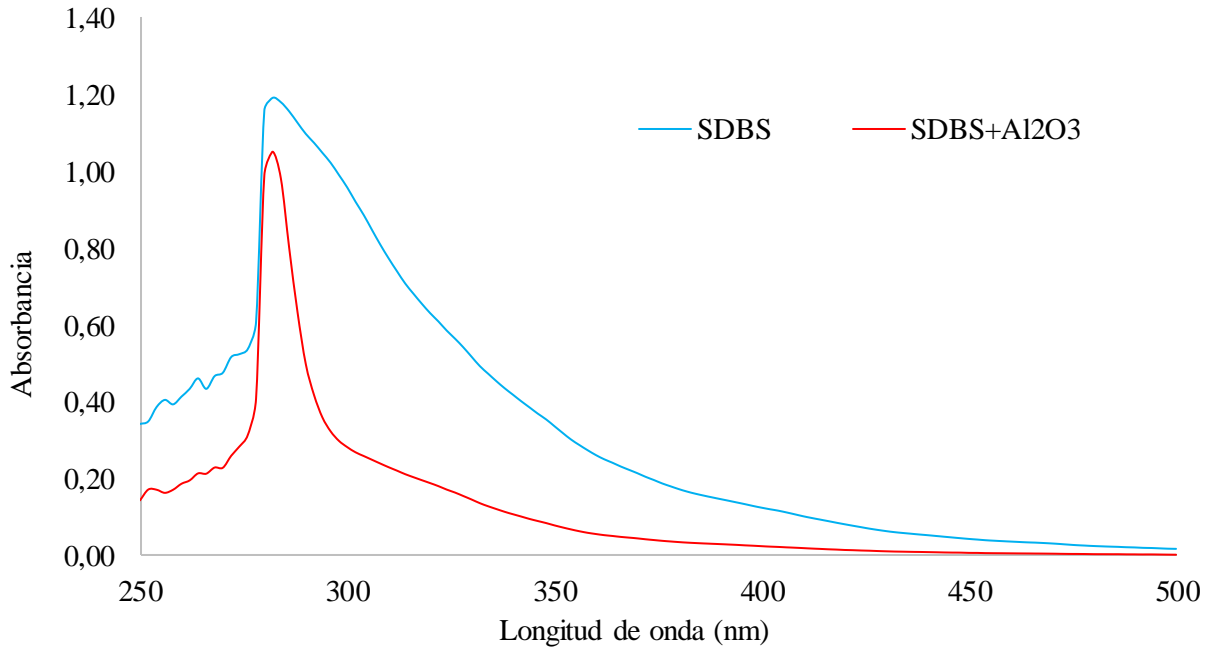


Figura 50.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDS y NPs de sílice

**Figura 51.**

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice F. Método UV-Vis para concentración del crudo de 15,6°API

Figura 52.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 15,6°API

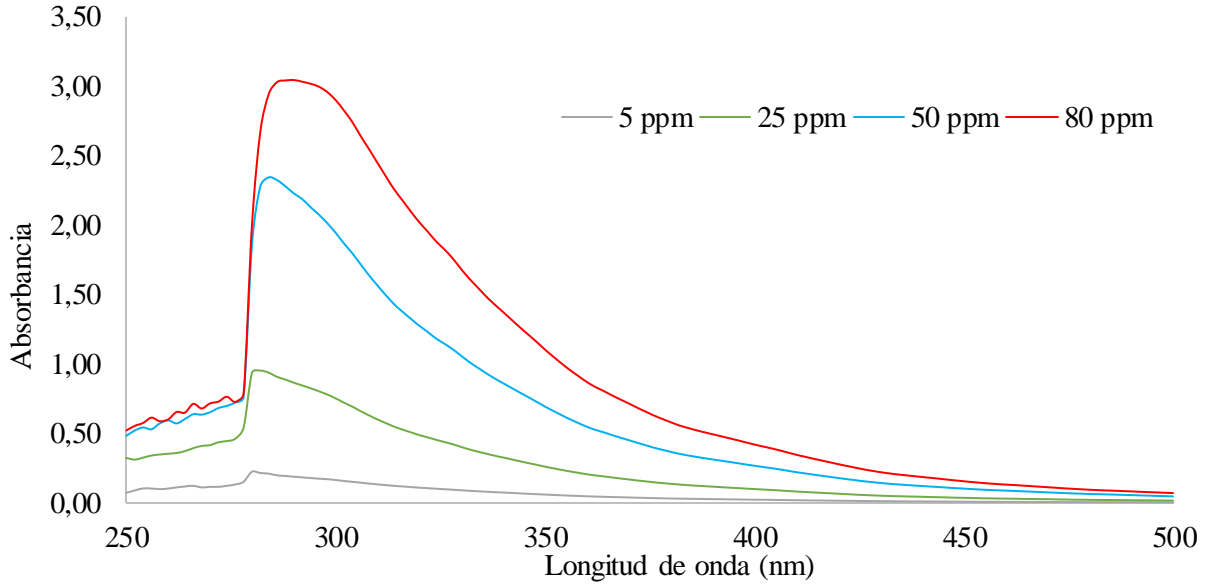


Figura 53.

Línea de tendencia para el crudo de 15,6°API

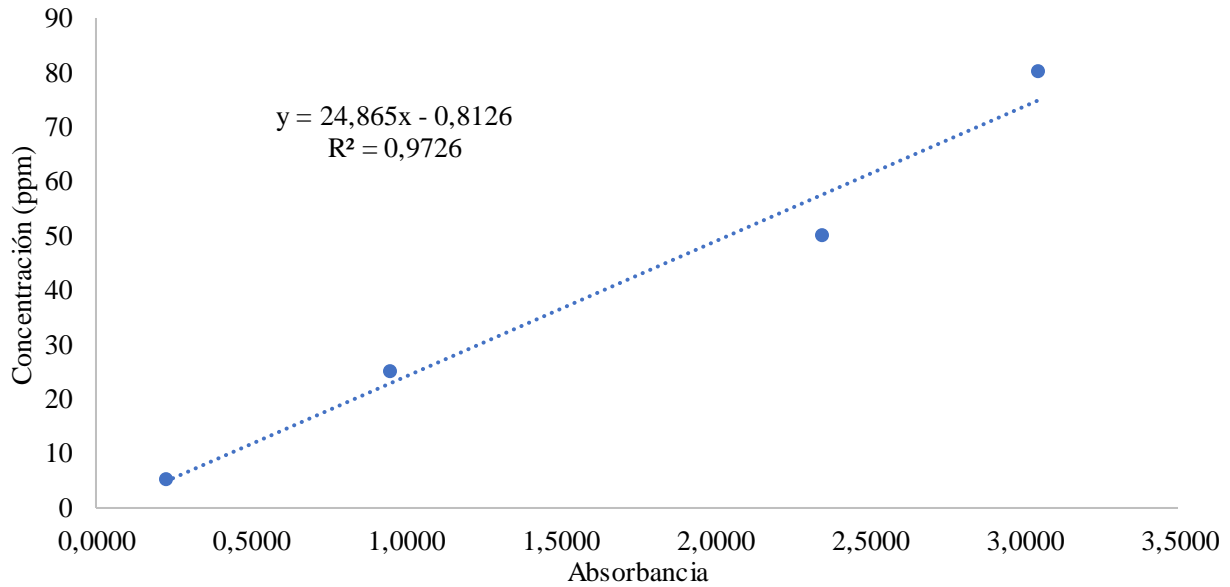
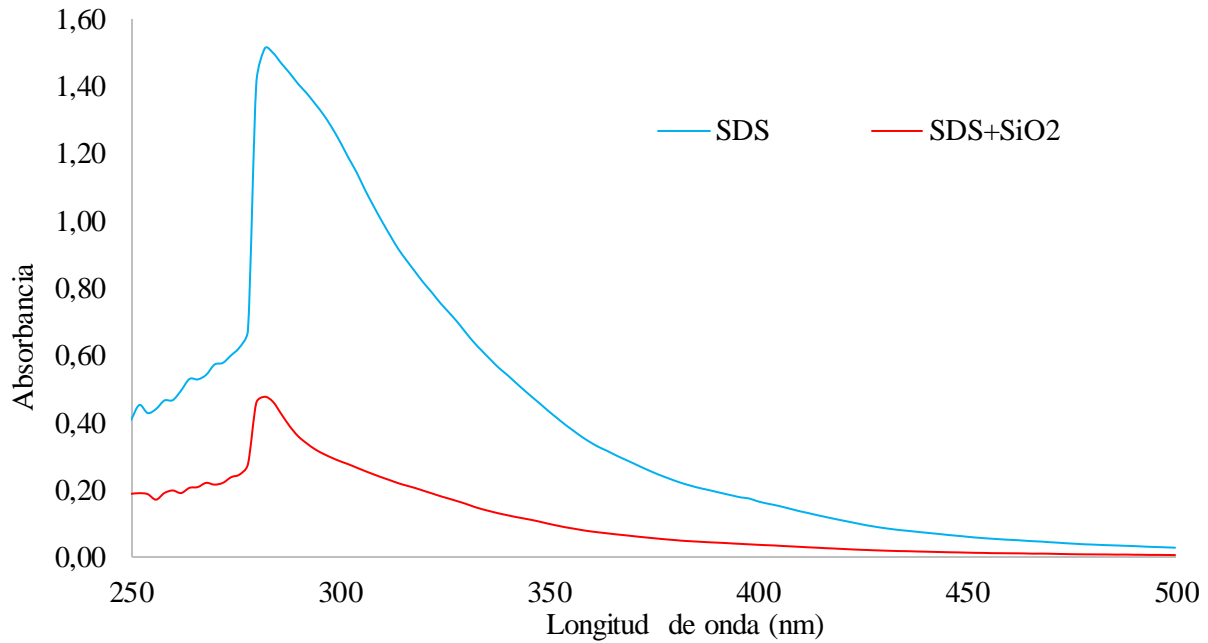
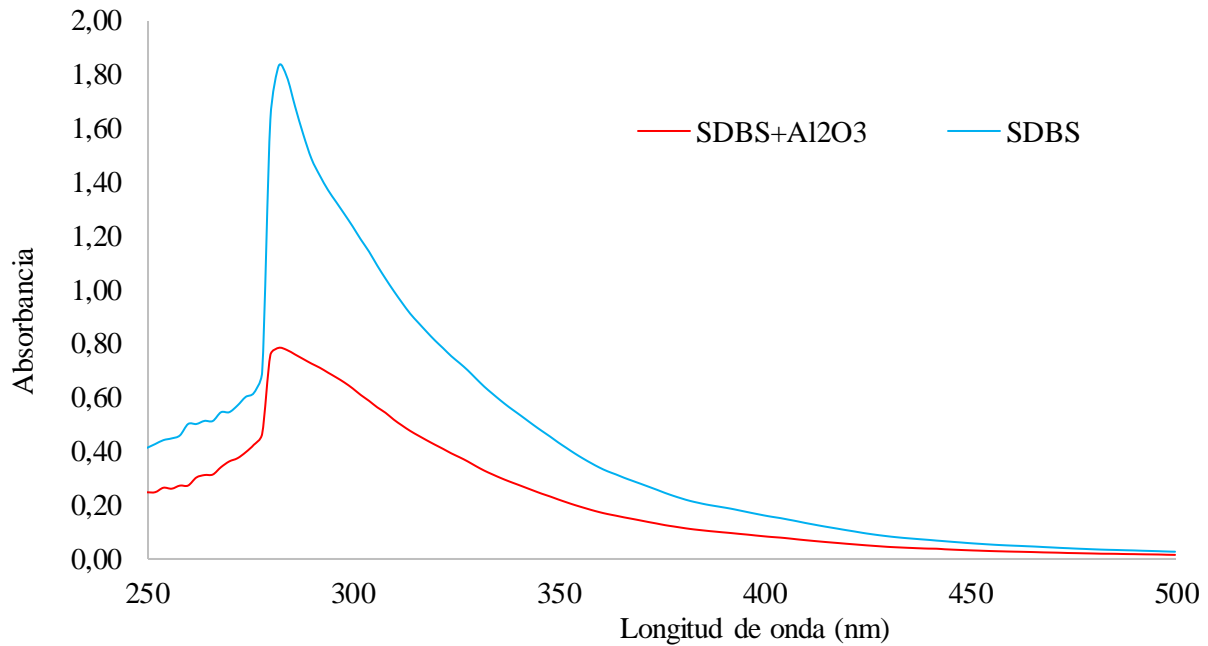


Figura 54.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,6°API con SDS y NPs de sílice

**Figura 55.**

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 15,9°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice G. Método UV-Vis para concentración del crudo de 13,9°API

Figura 56.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 13,9°API

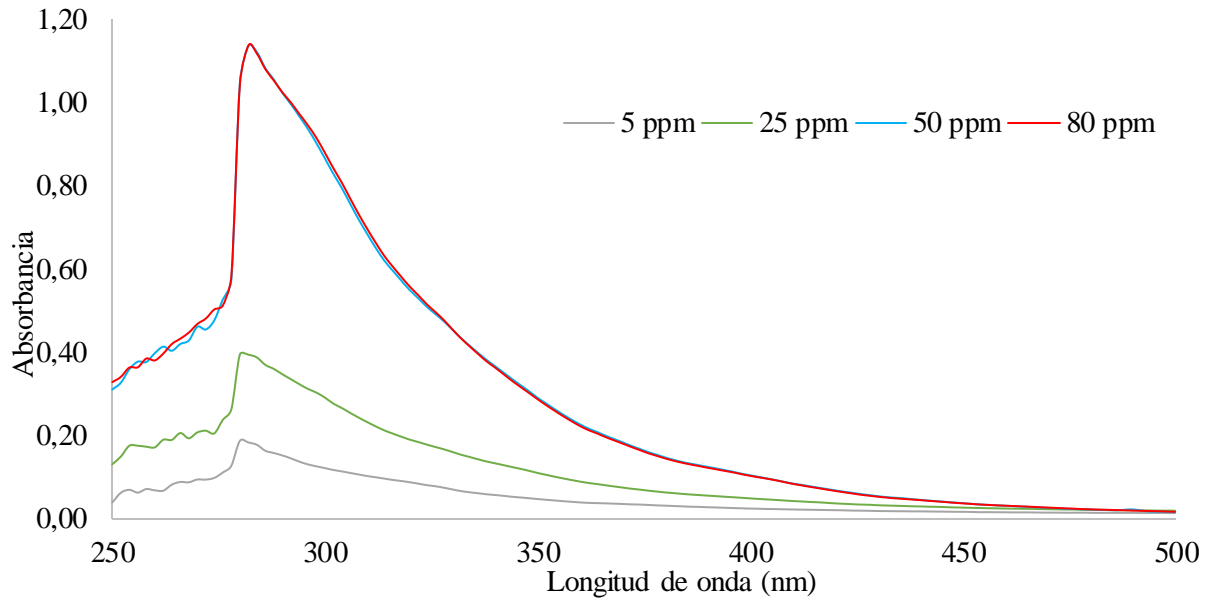


Figura 57.

Línea de tendencia para el crudo de 13,9°API

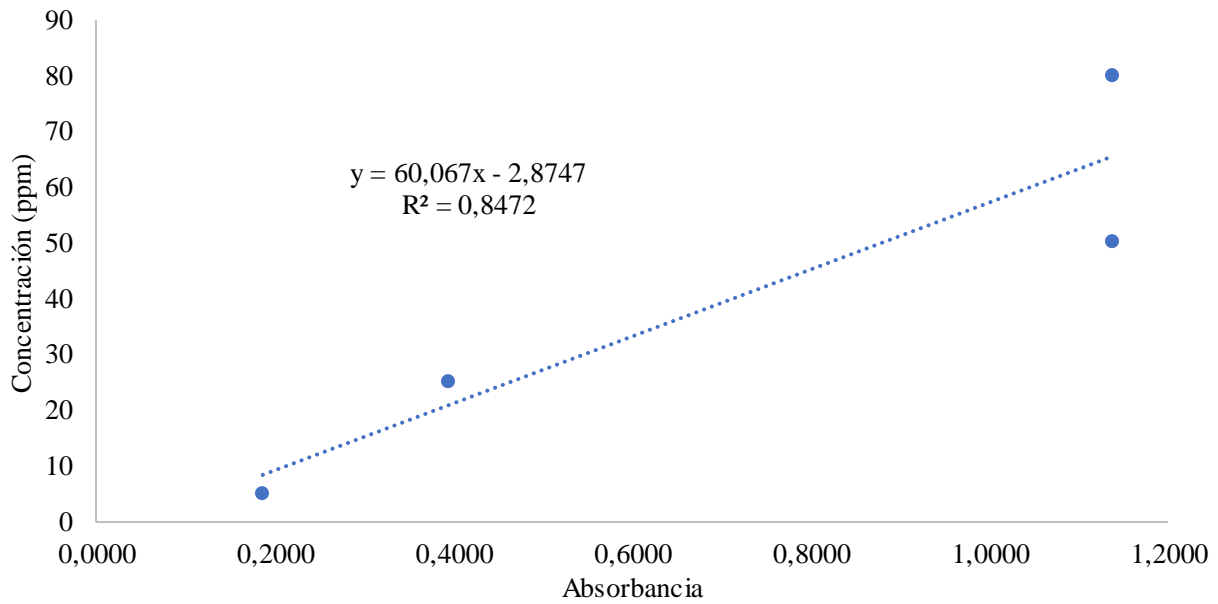


Figura 58.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 13,9°API con SDS y NPs de sílice

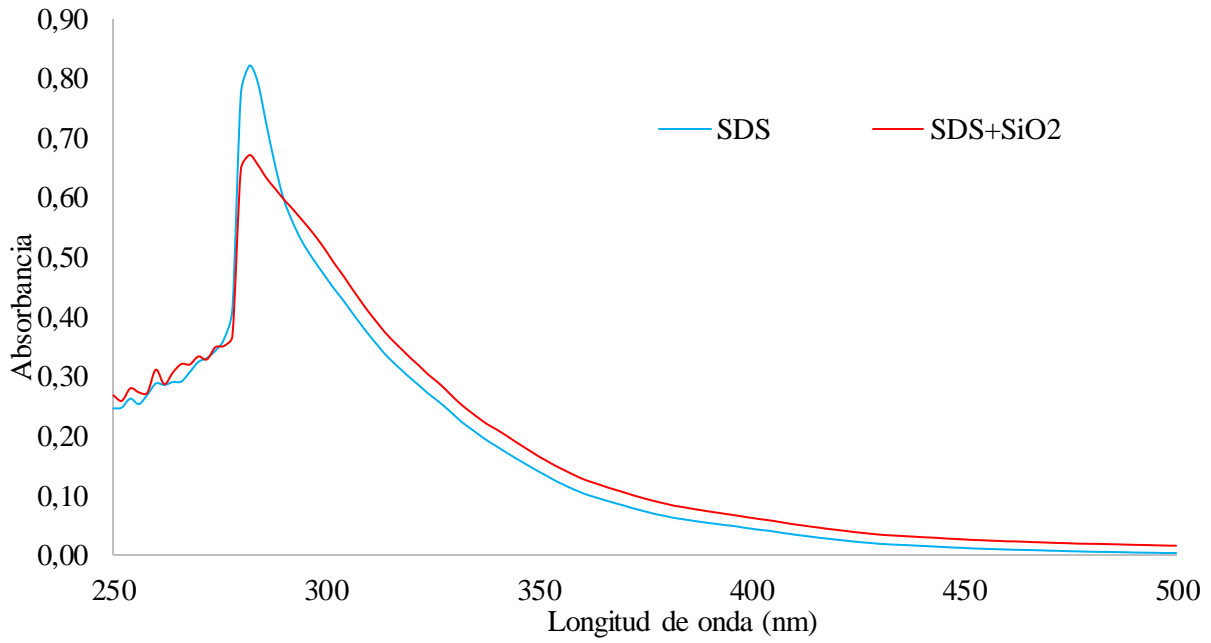
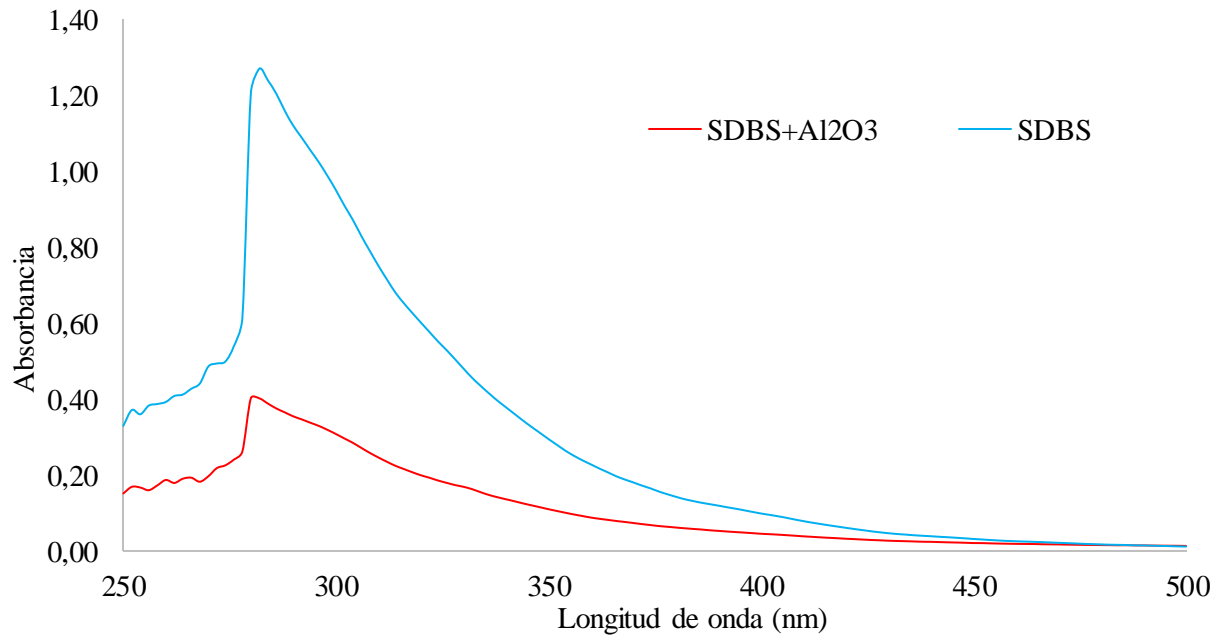


Figura 59.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 13,9°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice H. Método UV-Vis para concentración del crudo de 11,3°API

Figura 60.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 11,3°API

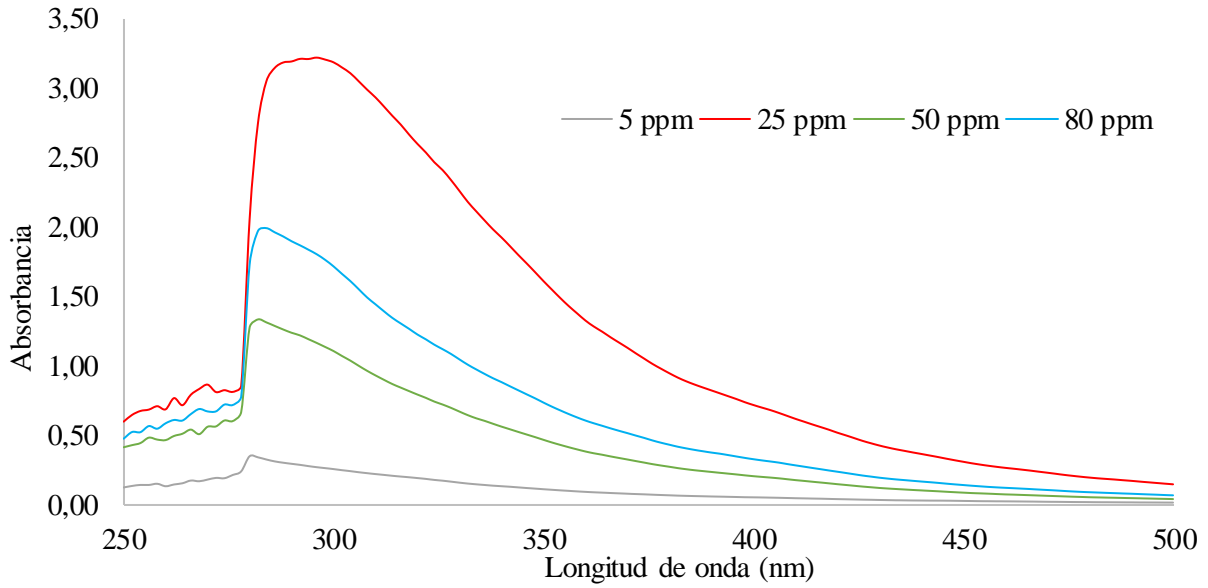


Figura 61.

Línea de tendencia para el crudo de 11,3°API

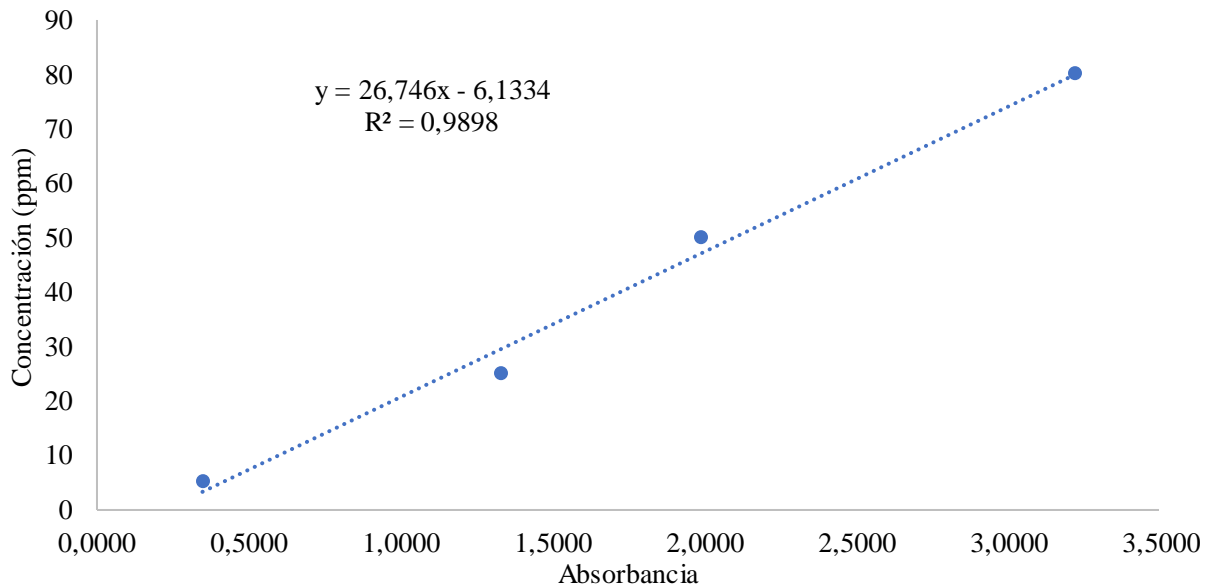


Figura 62.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 11,3°API con SDS y NPs de sílice

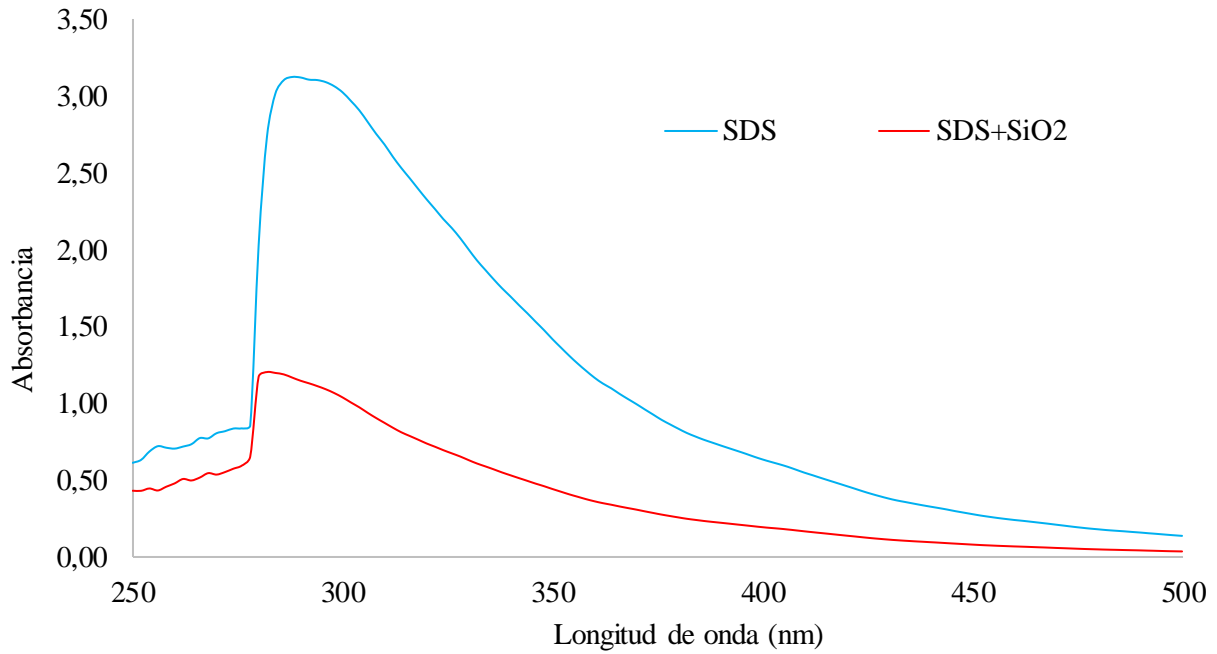
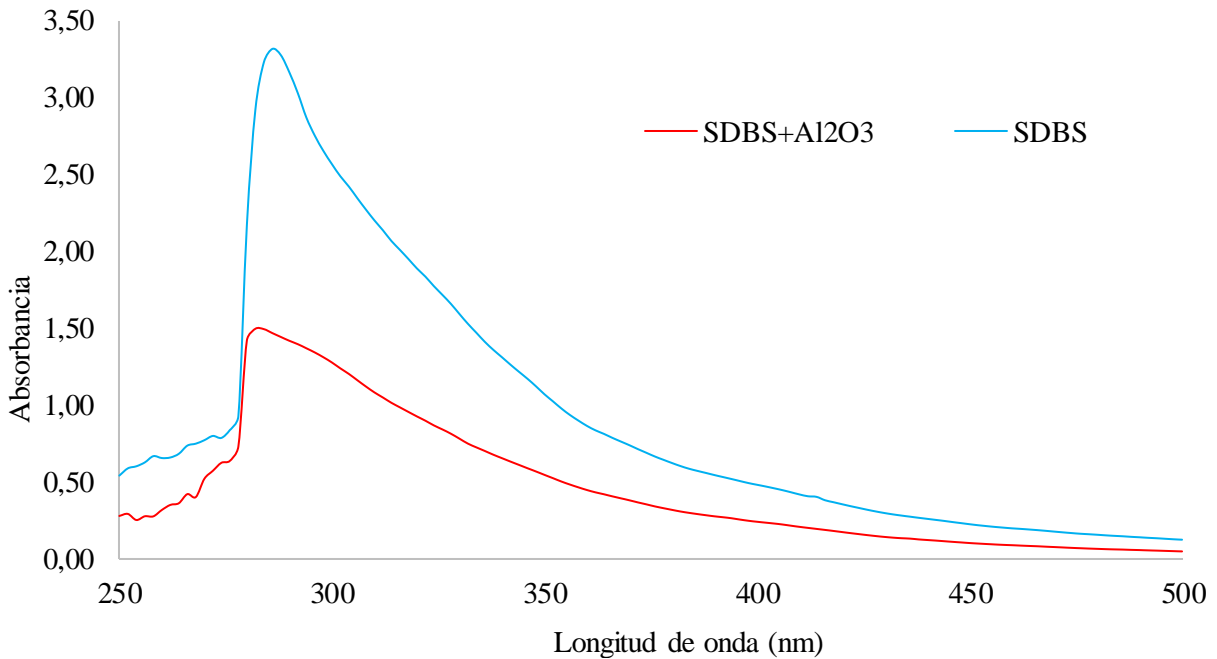


Figura 63.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 11,3°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice I. Método UV-Vis para concentración del crudo de 16,7°API

Figura 64.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo de 8,7°API

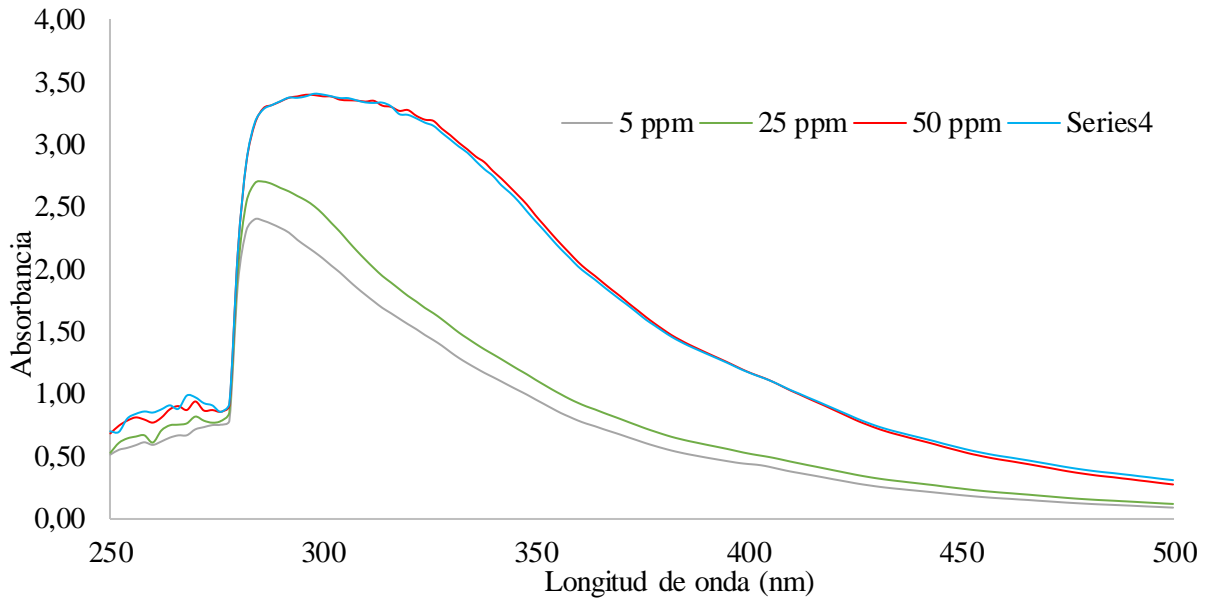


Figura 65.

Línea de tendencia para el crudo de 8,7°API

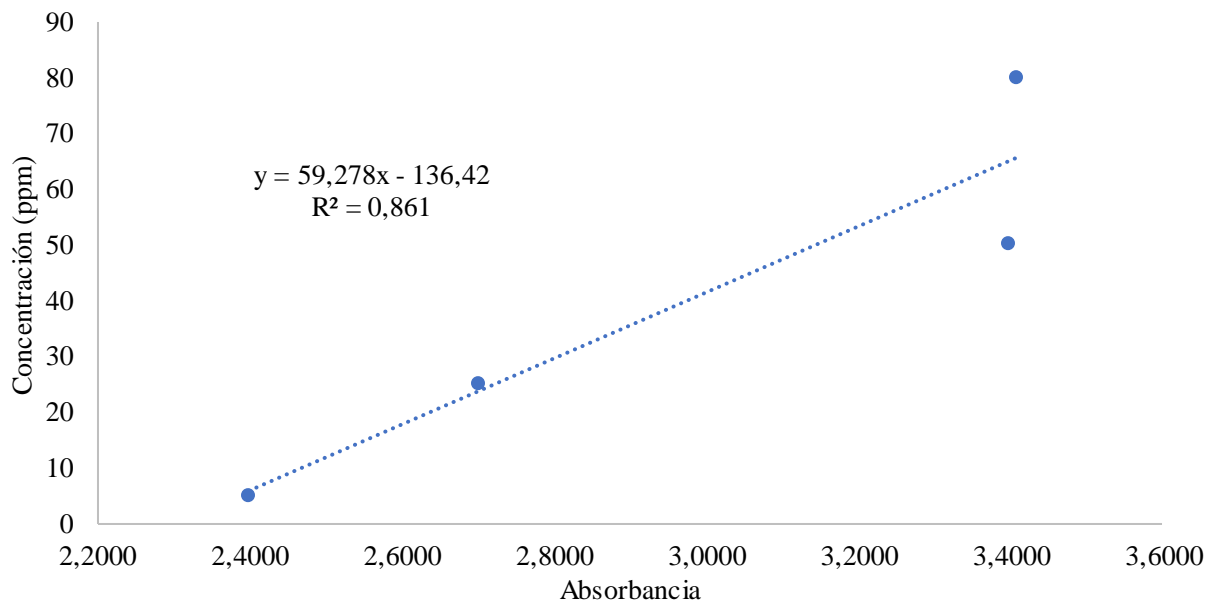


Figura 66.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 8,7°API con SDS y NPs de sílice

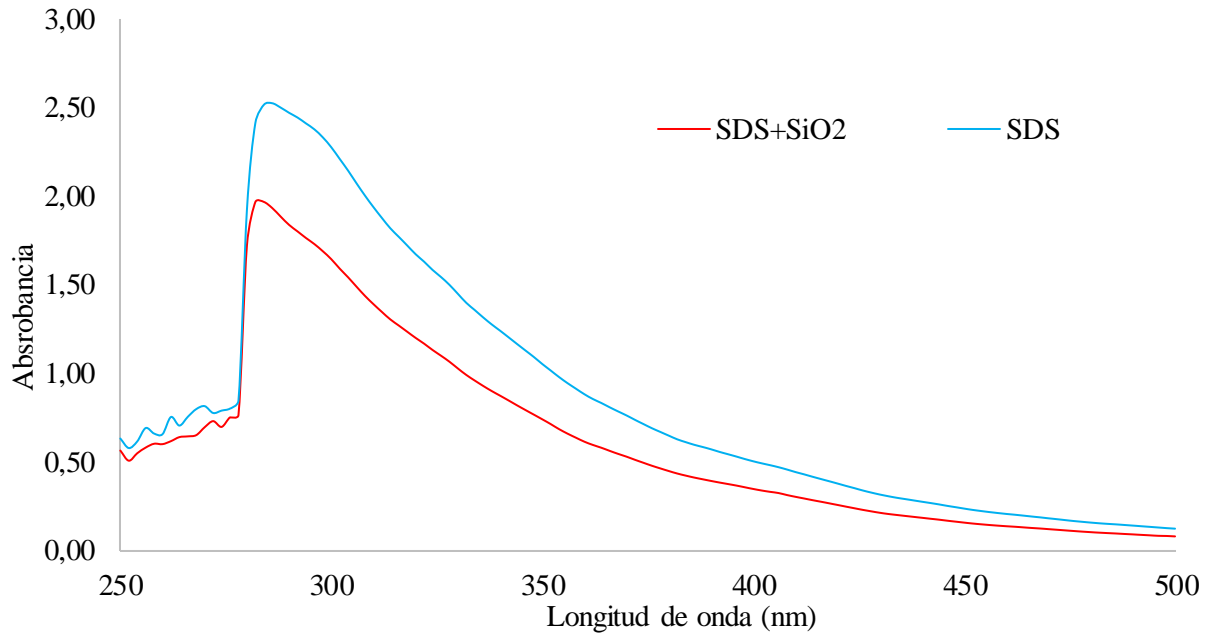
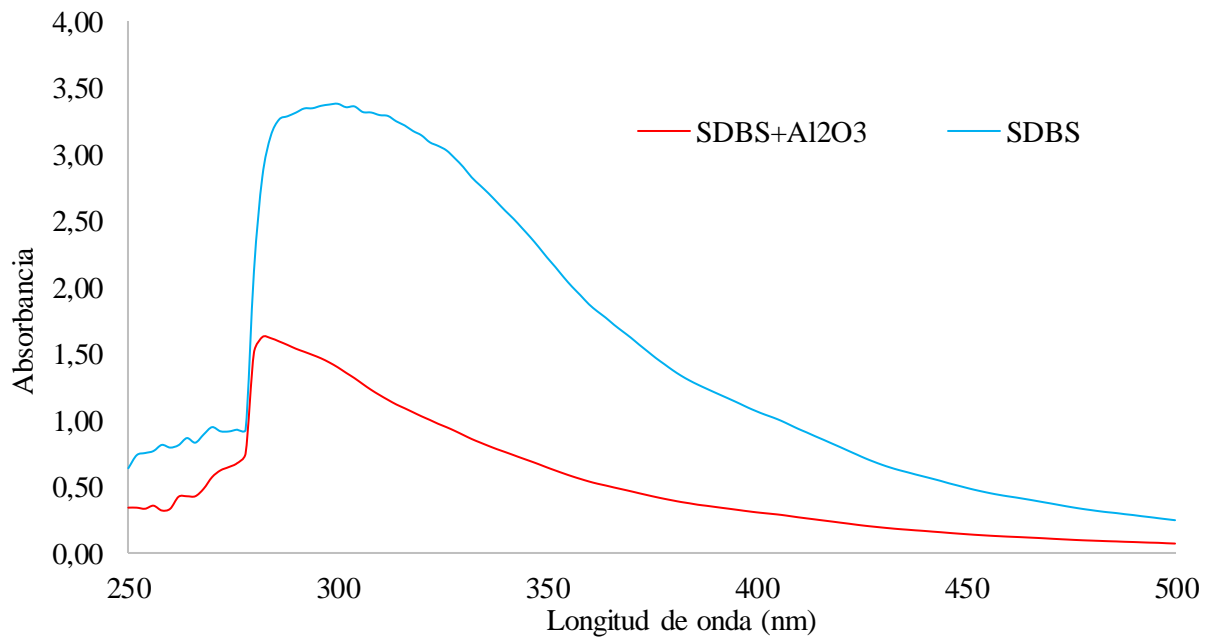


Figura 67.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 8,7°API con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice J. Método UV-Vis para concentración del crudo con 10% de asfaltenos

Figura 68.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 10% de asfaltenos

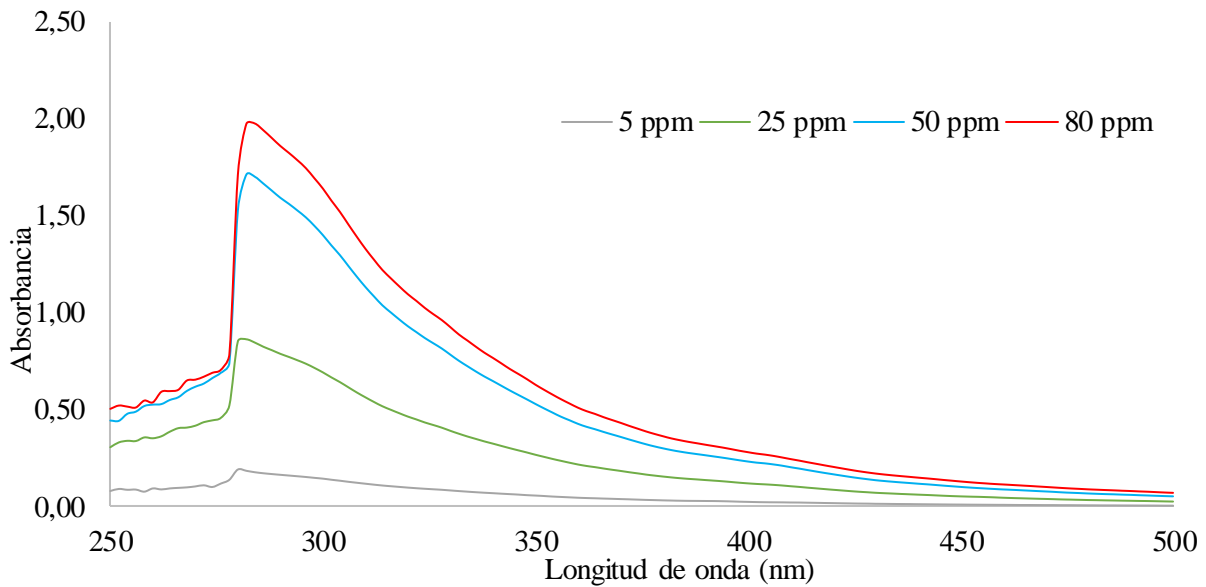


Figura 69.

Línea de tendencia para el crudo con 10% de asfaltenos

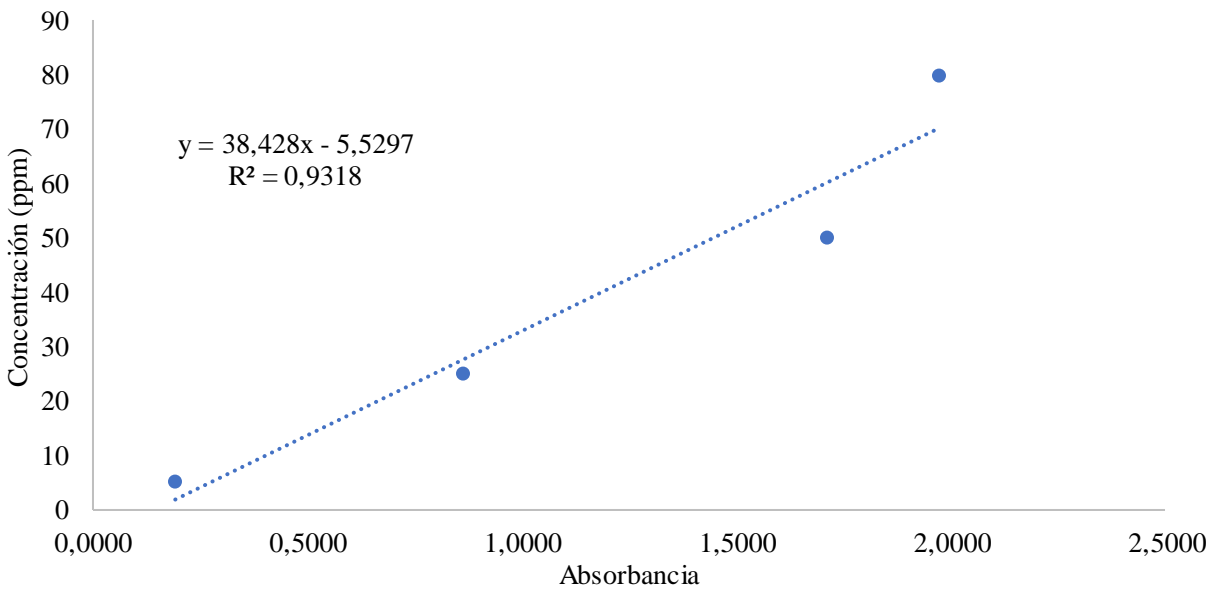
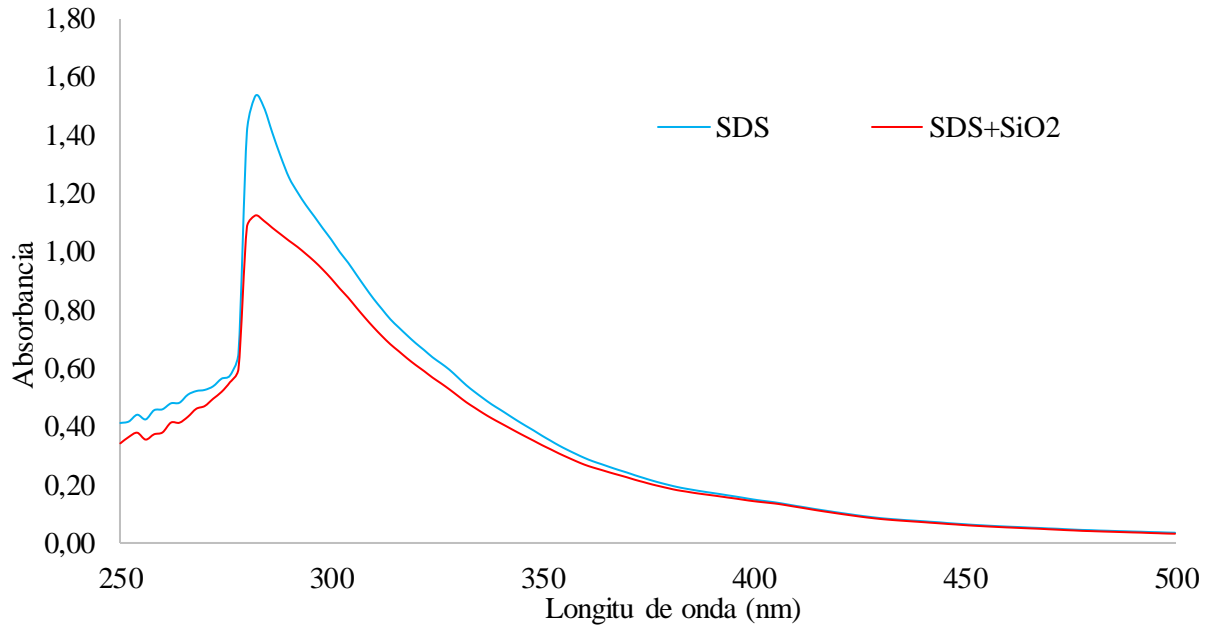
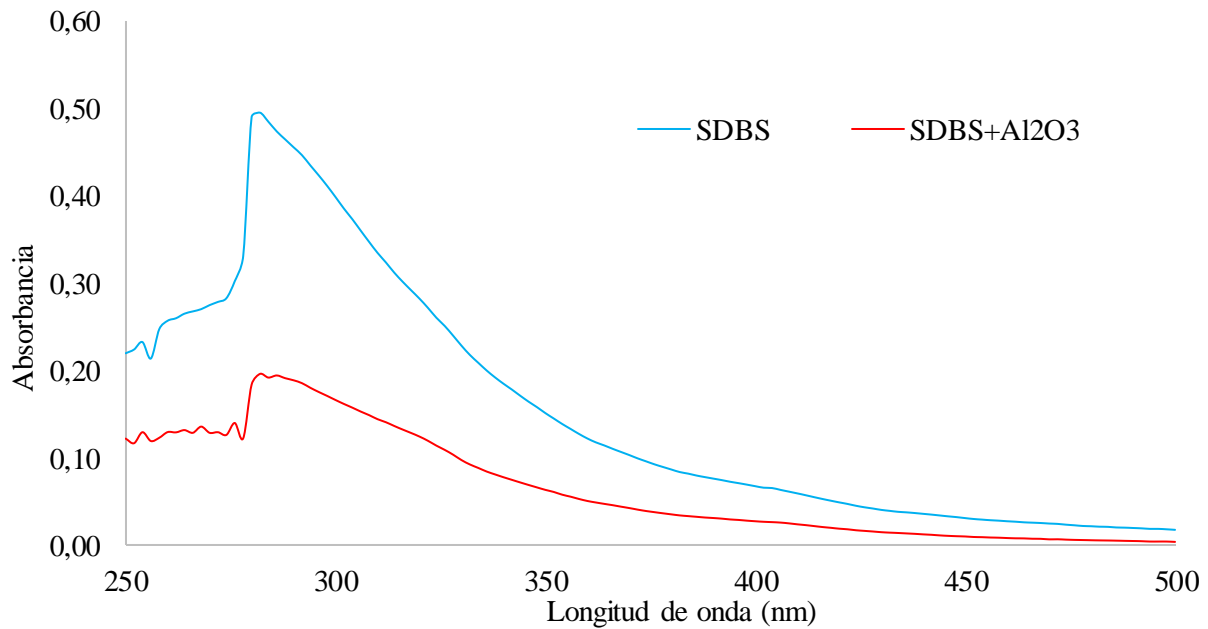


Figura 70.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 10% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice

**Figura 71.**

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 10% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice K. Método UV-Vis para concentración del crudo con 20% de asfaltenos

Figura 72.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 20% de asfaltenos

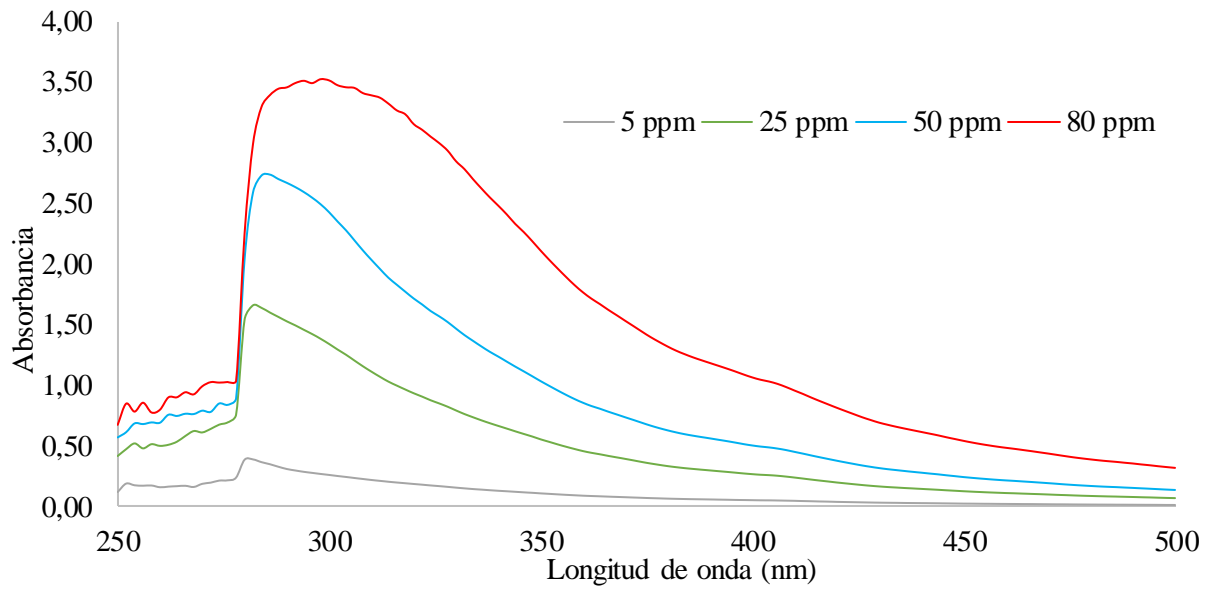


Figura 73.

Línea de tendencia para el crudo con 20% de asfaltenos

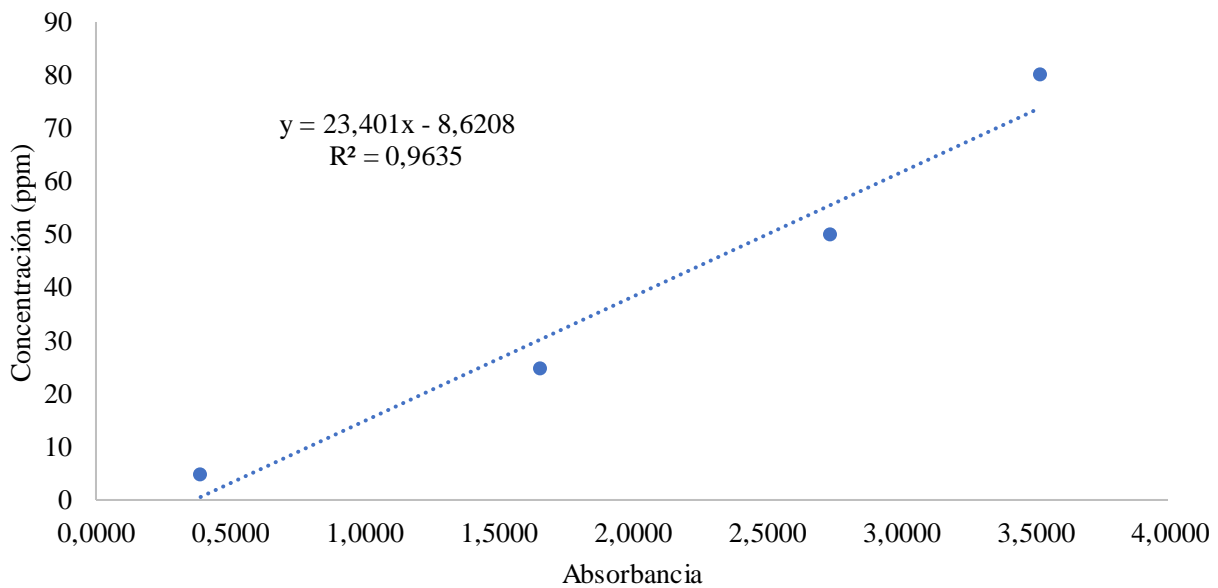
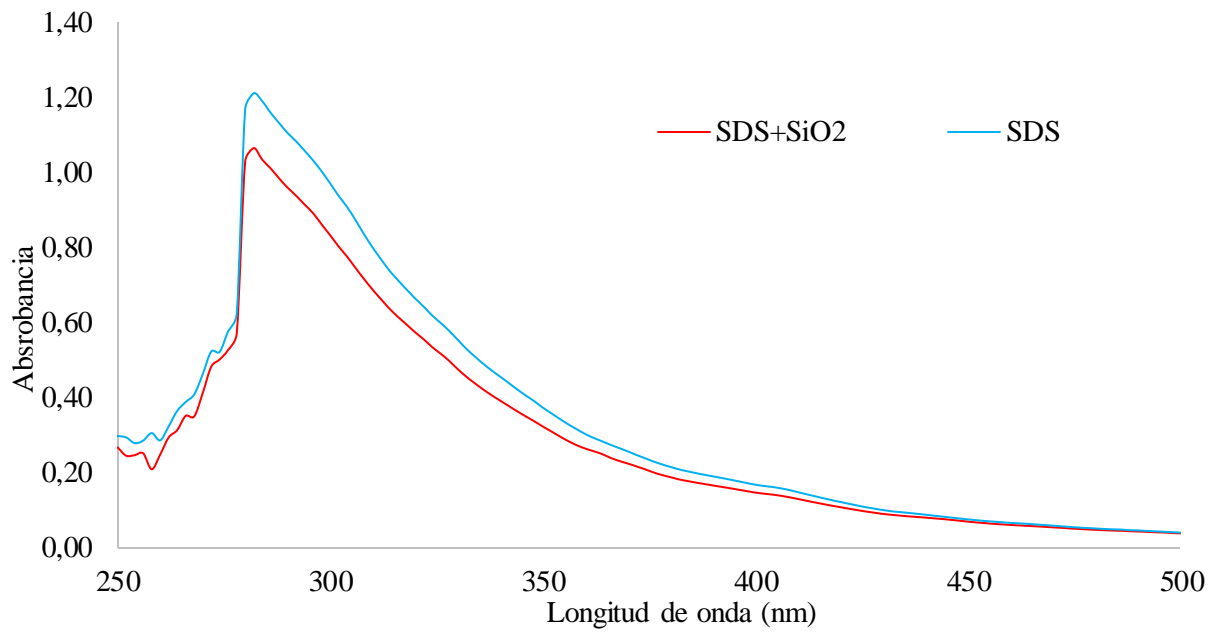
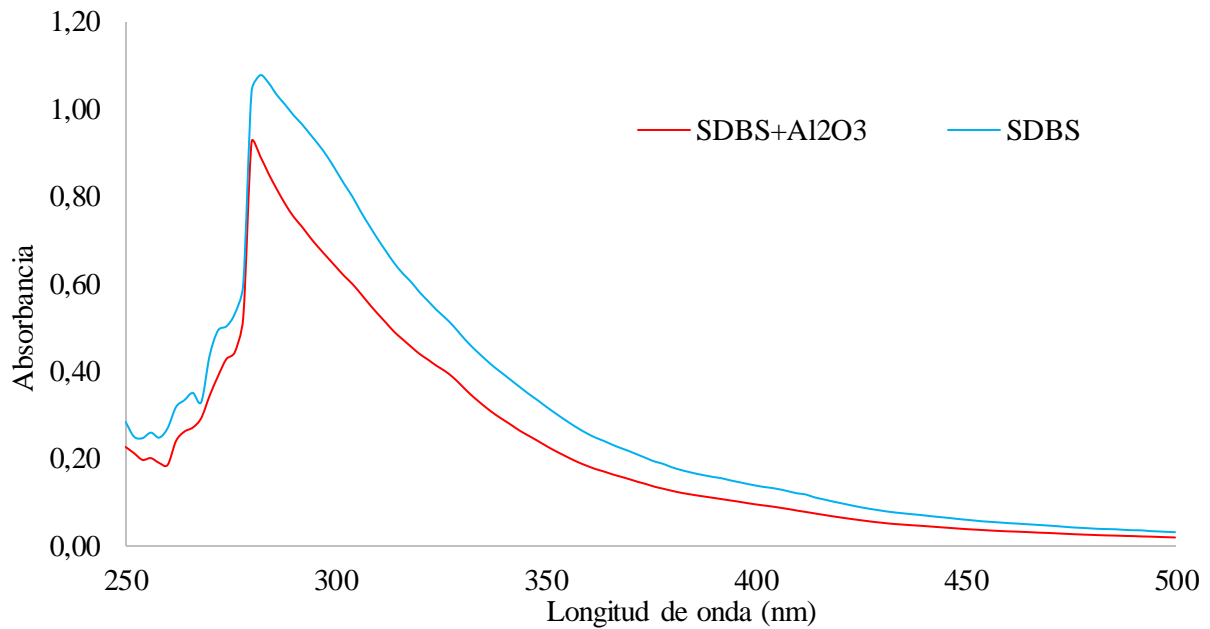


Figura 74.

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 20% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice

**Figura 75.**

Espectro de absorción UV-Vis del crudo de 20% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina



Apéndice J. Método UV-Vis para concentración del crudo con 30% de asfaltenos

Figura 76.

Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para el crudo con 30% de asfaltenos

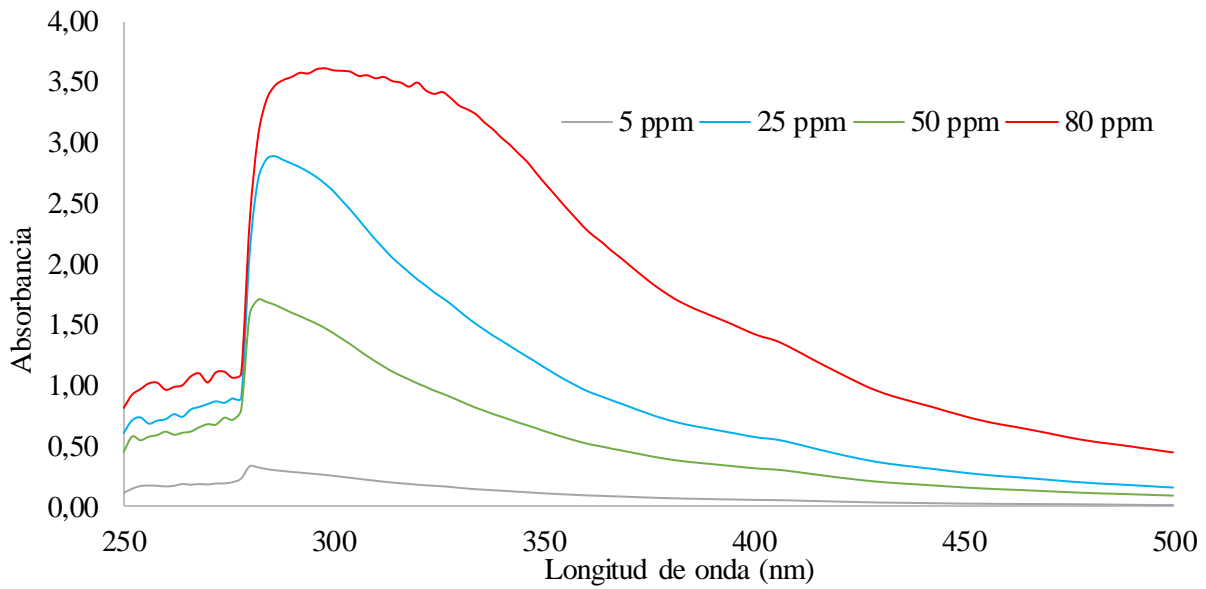


Figura 77.

Línea de tendencia para el crudo con 30% de asfaltenos

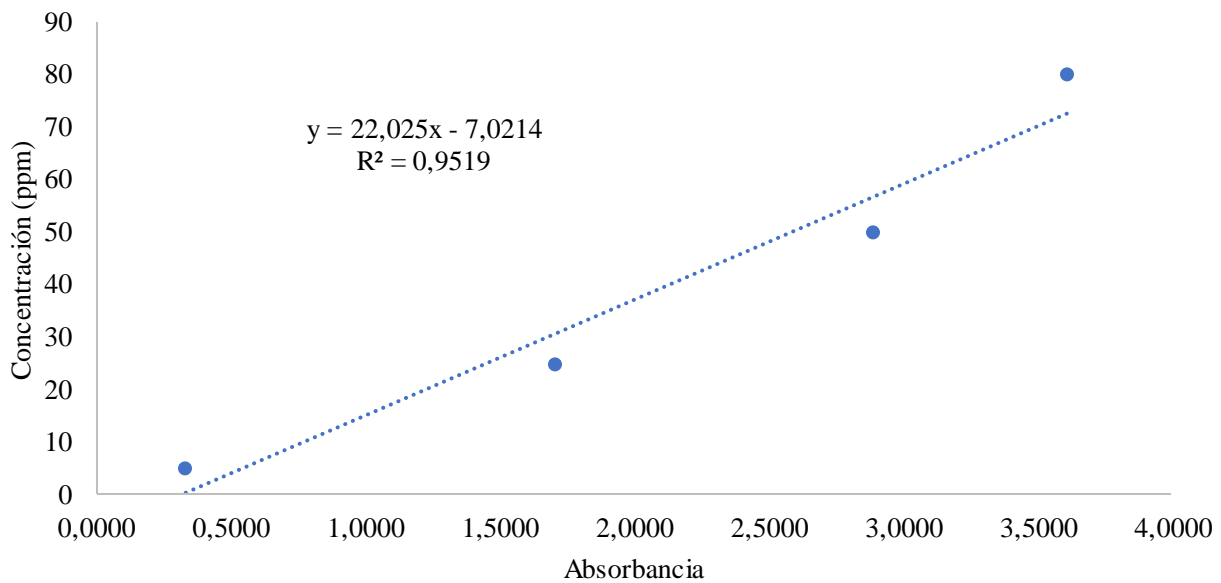
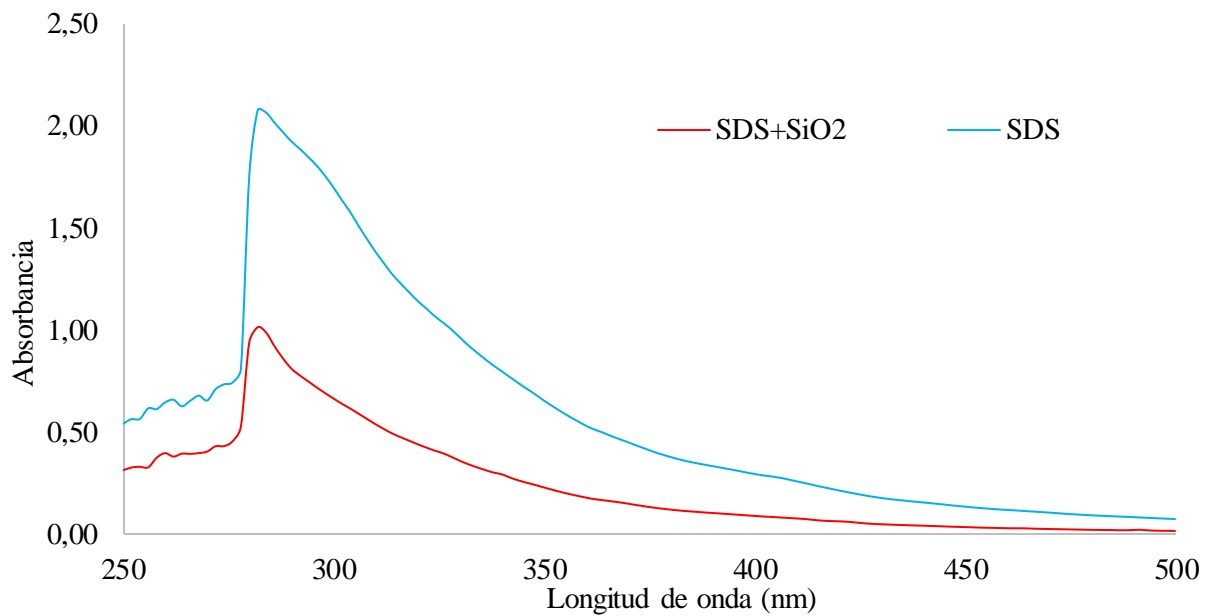


Figura 78.

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 30% de asfaltenos con SDS y NPs de sílice

**Figura 79.**

Spectro de absorción UV-Vis del crudo de 30% de asfaltenos con SDBS y NPs de alúmina

