

**Evaluación de un Nanofluido de Óxido de Grafeno Amino-modificado en la formación de emulsiones aceite-agua**

**Angie Jimena Bohórquez Lizarralde, Wilmar Chaparro López**

**Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos**

**Director**

**Nicolás Santos Santos**

**M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos**

**Codirector**

**Enrique Mejía Ospino**

**Ph.D en Ciencias Químicas**

**Brayan Alberto Arenas Blanco**

**Físico**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería de Petróleos**

**Bucaramanga**

**2022**

### **Dedicatoria**

*A Dios por ser quién me sostuvo cada año de mi carrera  
y quien abrió las puertas necesarias para poder cumplir este objetivo.*

*A mis padres quienes siempre me impulsaron a esforzarme  
para convertirme en una excelente profesional.*

*A mi mamá especialmente quien no sólo ha sido mi mayor ejemplo y motivación  
sino que el fruto de su trabajo fue en gran parte para apoyar este sueño.*

*A mi papá Ever por enseñarme desde niña a soñar con grandes cosas,  
lo que me animó a postularme a la mejor universidad del país.*

*A toda mi familia que siempre han sido y serán mi gran motor.*

*A mi compañero y amigo Jorge García quien fue un gran apoyo,  
guiándome y enseñándome a lo largo de toda la carrera.*

*A mi compañero de tesis y amigo Wilmar Chaparro, quien fue un  
complemento y apoyo a lo largo de esta investigación.*

***Angie Jimena Bohórquez Lizarralde***

### **Dedicatoria**

*A Dios, por todos los sueños que me ha permitido realizar, por ser mi guía y por llenarme de bendiciones día tras día.*

*A mis padres, que con mucho esfuerzo lograron sacarme adelante, que me llenaron de enseñanzas para convertirme en quien soy hoy en día, y que me han apoyado en todos y cada uno de mis proyectos.*

*Especialmente a mi madre, que a pesar de las adversidades no ha desfallecido y me ha dado su amor, su guía, sus valores, y el mejor ejemplo de lo que es ser una persona empoderada y jechada pa lante!*

*A mis hermanos, que con mucho amor y paciencia me han acompañado en este proceso.*

*A mi hermano del alma John Jairo Díaz (QEPD) que fue un gran ejemplo de una persona valiosa, dedicada y perseverante, y que con un esfuerzo enorme me apoyó en este proceso hasta el final de su vida.*

*A mi compañera Angie Jimena Bohórquez, con quien he compartido muchos momentos inolvidables durante todo este proceso, y por ser un apoyo incondicional para la culminación de este proyecto.*

*A Camilo Camargo, un amigo sin precedentes a quien llevo en el corazón por su constante impulso y apoyo, por acompañarme en las buenas y en las malas, y por mostrarme que en la vida hay cosas por las que vale la pena cambiar, luchar y crecer.*

*A Carlos Ruiz, Paula Chaparro, Daniel Dallos, Camila Chaparro, Jorge García, Tatiana Sarmiento, Emmanuel Bulla, Julio César, Jhonathan Ramirez y a Alex Parra, por haber sido un pilar importante en mi proceso de formación profesional, pero sobre todo, en mi proceso de formación personal, y con quienes compartí gratos e inolvidables momentos.*

*A todas aquellas personas que dejo en el camino y que, en algún momento de mi vida, me brindaron su amistad, un apoyo incondicional, una guía, una compañía y muchas enseñanzas.*

***Wilmar Chaparro López***

### **Agradecimientos**

*A la Universidad Industrial de Santander, nuestra alma máter, y al personal docente, técnico y administrativo de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, quienes nos brindaron la posibilidad de formarnos con conocimientos y habilidades de la más alta calidad.*

*Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), por los recursos, infraestructura, así como el acompañamiento de sus directores, los docentes Rafael Cabanzo Hernández y Enrique Mejía Ospino, y de todos los compañeros quienes compartieron su apoyo y conocimientos para el desarrollo de nuestra investigación.*

*Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), por facilitarnos el uso del equipo DSA25E KRUSS para las medidas de Tensión Interfacial y ángulo de contacto, en especial a Rodrigo Valderrama por su disposición y acompañamiento en el mismo, aún en tiempos de múltiples restricciones después de pandemia.*

*Al Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará, por su ayuda y colaboración en el tratamiento de la roca utilizada para las pruebas de ángulo de contacto.*

*Al Grupo de Investigación en Tomografía Computarizada para Caracterización de Yacimientos (GIT), por permitirnos formar parte del mismo, y por brindarnos su apoyo para el desarrollo de esta investigación.*

*A nuestro director el M.Sc. Nicolás Santos Santos, y a nuestro codirector el Ph.D Enrique Mejía Ospino, por su tiempo, experiencia y colaboración brindados a lo largo del proyecto.*

*A nuestro codirector Brayan Alberto Arenas, por su guía, dedicación y constante acompañamiento a lo largo de todo el proceso de investigación y escritura, apoyo que nos impulsó y nos permitió alcanzar los resultados obtenidos.*

## Contenido

Introducción .....	16
1. Objetivos.....	17
1.1 Objetivo general.....	17
1.2 Objetivos específicos .....	17
2. Marco teórico .....	17
2.1 Recobro Mejorado .....	17
2.1.1 Recobro Mejorado Químico: .....	19
2.2 Emulsiones.....	21
2.2.1 Estabilidad de las emulsiones .....	23
2.2.1.1 Microemulsiones.....	23
2.2.1.2 Macroemulsiones.....	24
2.2.1.3 Estabilización por mecanismo pickering .....	26
2.3 Surfactantes.....	27
2.3.1 Clasificación de los surfactantes.....	29
2.3.1.1 Aniónicos.....	29
2.3.1.2 No iónicos.....	30
2.3.1.3 Catiónicos.....	30
2.3.1.4 Anfóteros o zwitteriónicos.....	30
2.3.2 Concentración micelar crítica .....	30
2.3.3 Factores que afectan los surfactantes.....	32
2.3.3.1 Temperatura.....	32

2.3.3.2 Salinidad .....	33
2.4 Tensión Interfacial .....	34
2.4.1 Factores que afectan la tensión interfacial .....	35
2.4.1.1 Características del crudo. ....	36
2.4.1.2 Temperatura del yacimiento. ....	36
2.4.1.3 Características de la salmuera del yacimiento. ....	36
2.4.1.4 Concentración de surfactante. ....	37
2.4.2 Métodos de medición de la tensión interfacial .....	37
2.5 Mojabilidad.....	41
2.5.1 Distribución de los fluidos en la roca .....	42
2.5.2 Tipos de Mojabilidad .....	43
2.5.2.1 Mojabilidad Homogenea.....	44
2.5.2.2 Mojabilidad Preferencial.....	44
2.5.2.2.1 Hidrofílico:.....	44
2.5.2.2.2 Oleofílico. ....	44
2.5.2.3 Mojabilidad neutra o intermedia. ....	45
2.5.2.4 Mojabilidad heterogénea.....	46
2.5.2.5 Mojabilidad fraccional.....	46
2.5.2.6 Mojabilidad mixta. ....	46
2.5.3 Factores que afectan la mojabilidad.....	48
2.5.3.1 Características de la salmuera de yacimiento. ....	49
2.5.3.2 Características del crudo. ....	49
2.5.3.3 Tipo de roca. ....	49

2.5.3.4 Temperatura y presión. ....	50
2.5.3.5 Presencia de surfactantes. ....	50
2.5.4 Método de medición de la mojabilidad.....	51
2.6 Oxido de grafeno.....	53
2.6.1 Síntesis y obtención. ....	55
2.6.2 Funcionalización Con Alquilaminas.....	55
3. Metodología y diseño experimental.....	57
3.1 Materiales y equipos .....	57
3.1.1 Óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado con Propilamina .....	57
3.1.2 Crudo.....	57
3.1.3 Roca .....	57
3.1.4 Cloruro de Sodio (NaCl).....	58
3.1.5 Equipo Dsa25e Kruss.....	58
3.2 Metodología experimental .....	58
3.2.1 Preparación de las dispersiones del nanofluido .....	58
3.2.2 Medición de tensión interfacial.....	60
3.2.3 Determinación de la Concentración Crítica.....	69
3.2.4 Preparación de las emulsiones .....	70
3.2.5 Determinación de la estabilidad de las emulsiones.....	70
3.2.6 Medición de la mojabilidad .....	71
4. Análisis de resultados .....	74
4.1 Tensión interfacial .....	74
4.2 Determinación de la Concentración Crítica.....	76

4.3 Mojabilidad y ángulo de contacto.....	77
4.4 Análisis de resultados para microscopía.....	79
4.4.1 Resultados y análisis de la prueba de microscopía.....	79
5. Conclusiones.....	83
6. Recomendaciones.....	84
Referencias.....	85

### Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> <i>Resultados obtenidos para el crudo Col-59 en agua destilada y salmuera.</i> .....	62
<b>Tabla 2.</b> <i>Valores de tensión interfacial para el OG y crudo Col-59.</i> .....	64
<b>Tabla 3.</b> <i>Valores de tensión interfacial para el OGPA sin sal y crudo Col-59</i> .....	65
<b>Tabla 4.</b> <i>Valores de tensión interfacial para el OGPA con sal y crudo Col-59</i> .....	68
<b>Tabla 5.</b> <i>Medidas de ángulo de contacto</i> .....	72
<b>Tabla 6.</b> <i>Medida de tensión del aceite en agua destilada y salmuera</i> .....	74
<b>Tabla 7.</b> <i>Valores promedio de Tensión Interfacial para OG, OGPA y OGPA en salmuera</i> .....	75
<b>Tabla 8.</b> <i>Medida en blanco para ángulo de contacto con agua destilada y crudo Col-59.</i> .....	77
<b>Tabla 9.</b> <i>Valores de ángulo de contacto para OG y OGPA.</i> .....	78
<b>Tabla 10.</b> <i>Resultados obtenidos durante las pruebas de microscopía de una emulsión de crudo con OG y otra emulsión de crudo con OGPA</i> .....	80

### Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> <i>Métodos de Recobro Mejorado y sus efectos en la formación</i> .....	19
<b>Figura 2.</b> <i>Esquema general del proceso de inyección de químicos</i> .....	21
<b>Figura 3.</b> <i>Emulsión directa vs emulsión inversa</i> .....	22
<b>Figura 4.</b> <i>Pasos típicos en la evolución de una macroemulsión</i> .....	25
<b>Figura 5.</b> <i>Formación de una emulsión Pickering</i> .....	27
<b>Figura 6.</b> <i>Estructura de un surfactante</i> .....	28
<b>Figura 7.</b> <i>Representación esquemática de una solución micelar</i> .....	29
<b>Figura 8.</b> <i>Agregados formados por los surfactantes</i> .....	31
<b>Figura 9.</b> <i>Determinación de la CMC</i> .....	32
<b>Figura 10.</b> <i>Esquemas de varias técnicas experimentales utilizadas para determinar la tensión interfacial</i> .....	38
<b>Figura 11.</b> <i>(a) Una configuración experimental básica para la tensiometría de gota colgante; (b) una imagen de gota típica adquirida por una cámara digital CMOS.</i> .....	39
<b>Figura 12.</b> <i>Esquema del proceso de tensiometría de gota colgante, pasando de una imagen experimental en bruto a una solución ajustada a partir de la cual puede ser obtenida la TI.</i> .....	41
<b>Figura 13.</b> <i>Distribución de fluidos en la roca debido a la mojabilidad</i> .....	43
<b>Figura 14.</b> <i>Tipos de mojabilidad según el ángulo de contacto</i> .....	45
<b>Figura 15.</b> <i>Distribución de fluidos en los poros de acuerdo al tipo de mojabilidad</i> .....	47
<b>Figura 16.</b> <i>Relación entre el tipo de mojabilidad con el recobro de aceite y con la saturación residual de aceite</i> .....	48

<b>Figura 17.</b> <i>Representación de la ecuación de Young para ángulo de contacto.....</i>	53
<b>Figura 18.</b> <i>Método general de síntesis oxido de grafeno nanoparticulas.....</i>	54
<b>Figura 19.</b> <i>Posible mecanismo de unión de la alquilamina con el OG .....</i>	56
<b>Figura 20.</b> <i>Dispersiones y sonda ultrasónica.....</i>	60
<b>Figura 21.</b> <i>Tensiómetro y montaje con celda y aguja para medidas de tensión interfacial .....</i>	61
<b>Figura 22.</b> <i>Imágenes de las medidas tomadas por el tensiómetro .....</i>	61
<b>Figura 23.</b> <i>OGPA agregado debido a la salinidad de la solución.....</i>	67
<b>Figura 24.</b> <i>Microscopio Óptico laboratorio LEAM.....</i>	71
<b>Figura 25.</b> <i>Roca Berea utilizada para realizar las medidas de ángulo de contacto.....</i>	72
<b>Figura 26.</b> <i>Gráfica tensión interfacial vs concentración del nanomaterial.....</i>	76
<b>Figura 27.</b> <i>Ángulo de Contacto vs concentración de los nanomateriales .....</i>	78

## Resumen

**Título:** Evaluación de un nanofluido de óxido de grafeno amino-modificado en la formación de emulsiones aceite-agua

**Autor:** Angie Jimena Bohórquez Lizarralde, Wilmar Chaparro López

**Palabras Clave:** Óxido de Grafeno, Propilamina, Tensión Interfacial, Recobro de Hidrocarburos

### Descripción

Debido a la necesidad de aumentar el factor de recobro de los hidrocarburos se han estudiado diferentes técnicas de recobro mejorado, volviendo mucho más eficientes las técnicas ya existentes. Entre las técnicas estudiadas para tal fin, se encuentran el uso de nanofluidos que permitan lograr una mayor eficiencia de barrido al momento de producir los hidrocarburos. Por esta razón en este proyecto de investigación se evaluó el efecto del Óxido de Grafeno (OG) y el Óxido de Grafeno funcionalizado con propilamina (OGPA) a nivel de laboratorio, en propiedades interfaciales como la Tensión Interfacial y la mojabilidad, así como la estabilidad de las emulsiones formadas con ayuda de dichos nanomateriales.

Para ello se intentó determinar la concentración crítica de cada uno de los nanomateriales tanto en agua sin sal como en agua con sal, sin embargo, esto sólo se pudo lograr para el OG debido a limitaciones del equipo. Razón por la cual se utilizó la máxima medida que el equipo fue capaz de registrar para el OGPA, en orden de evaluar el efecto de este material en las propiedades interfaciales. Una vez definidos estos valores de concentración se procedió a determinar el valor de la mojabilidad mediante el método de la Gota Cautiva, donde se evidenció un aumento de la misma, acercándola cada vez más a una mojabilidad neutra. Y finalmente se evaluó la estabilidad de las emulsiones a través de un microscopio óptico donde se observaron las imágenes a las 0, 24, 48 horas y 192 horas.

El estudio evidenció que el OGPA tiene la capacidad de mejorar por sí sólo las condiciones que se requieren para lograr un óptimo recobro de hidrocarburos, así como unas emulsiones mucho más estables a lo largo del tiempo. Sin embargo, es un material que por sí sólo presenta muchos desafíos al emplearse en ambientes salinos.

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

\*\* Escuela de Ingeniería de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Director: M.Sc Nicolás Santos Santos. Codirectores: PhD Enrique Mejía Ospino. Fis. Brayan Alberto Arenas Blanco

### Abstract

**Title:** Evaluation of an amino-modified graphene oxide nanofluid in the formation of oil-water emulsions

**Author(s):** Angie Jimena Bohórquez Lizarralde, Wilmar Chaparro López

**Key Words:** Graphene Oxide, Propylamine, Interfacial Tension, Hydrocarbon Recovery

### Description

Due to the need to increase the hydrocarbon recovery factor, different improved recovery techniques have been studied, making existing techniques much more efficient. Among the techniques studied for this purpose, are the use of nanofluids that allow achieving greater sweeping efficiency when producing hydrocarbons. For this reason, in this research project, the effect of Graphene Oxide (OG) and propylamine-functionalized Graphene Oxide (OGPA) was evaluated at the laboratory level, on interfacial properties such as Interfacial Tension and wettability, as well as the stability of the emulsions formed with help of these nanomaterials.

For this, an attempt was made to determine the critical concentration of each of the nanomaterials in both salt-free and brine, however this could only be achieved for the OG due to equipment limitations. For this reason, the maximum measurement that the team was able to record for the OGPA was used, in order to evaluate the effect of this material on the interfacial properties. Once these concentration values were defined, the wettability value was determined using the Sessile Drop method, where an increase in it was evidenced, bringing it closer and closer to a neutral wettability. And finally, the stability of the emulsions was evaluated through an optical microscope where the images were observed at 0, 24, 48 and 192 hours.

The study showed that OGPA has the ability to improve by itself the conditions required to achieve optimal hydrocarbon recovery as well as much more stable emulsions over time. However, it is a material that by itself presents many challenges when used in saline environments.

\*Degree Work

\*\* School of Petroleum Engineering. Faculty of Physicochemical Engineering.

Director: M.Sc Nicolas Santos Santos. Co-directors: PhD Enrique Mejía Ospino. Phys. Brayan Alberto Arenas Blanco

## Introducción

La industria petrolera se enfrenta a grandes retos en cuanto a la recuperación de hidrocarburos. Las dificultades que se presentan dentro de este proceso, suelen estar relacionadas con la mojabilidad de la roca de formación (interacción roca-fluido) y con la tensión interfacial entre los fluidos del yacimiento (interacción fluido-fluido), las cuales influyen significativamente en el tipo de técnica a utilizar para la extracción del crudo.

Una posible solución a este problema es implementar la inyección de nanomateriales (nanofluidos) que disminuyan las fuerzas que se oponen a la producción del crudo. En los últimos años, se ha comprobado que los nanomateriales como el Óxido de Grafeno (OG) pueden potencializar el efecto de los surfactantes y que, al someter dicho óxido a ciertos procesos químicos, éste adquiere la potencial capacidad de actuar bajo el mismo criterio de dichos materiales tensoactivos (surfactantes).

En consecuencia, el presente proyecto se enfoca en estudiar dos factores clave como lo son, la tensión interfacial y la mojabilidad cuando se amino-modifica el nanofluido de Óxido de Grafeno (OG) a nivel de laboratorio, así como la capacidad para generar emulsiones del mismo nanomaterial amino-modificado. Los materiales empleados son: Óxido de Grafeno (OG) y Óxido de grafeno funcionalizado con Propilamina (OGPA), desarrollado en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander.

Para ello, se determinó experimentalmente el comportamiento de la tensión interfacial entre un crudo liviano y soluciones acuosas con nanomateriales; se analizó el efecto de los mismos sobre la mojabilidad de una roca (arenisca) mediante las mediciones del ángulo de contacto; y adicionalmente, se evaluó la estabilidad de las emulsiones mediante microscopía.

De este modo, el presente estudio es una contribución inicial con proyección a la aplicación de futuros pilotos de inyección en campos petroleros para el incremento del factor de recobro, de tal manera que se pueda evidenciar el aporte de los nanomateriales de Óxido de Grafeno amino-modificado (OGPA) en la recuperación de crudo. También se pretende encontrar la posible aplicación del nanomaterial Óxido de Grafeno amino-modificado (OGPA) como surfactante.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Evaluar un nanofluido de óxido de grafeno amino-modificado en la formación de emulsiones aceite-agua.

### **1.2 Objetivos específicos**

Determinar la concentración micelar crítica de los compositos evaluados mediante medidas de tensión interfacial.

Evaluar la estabilidad de las emulsiones mediante microscopía.

Analizar el efecto del nanofluido de óxido de grafeno amino-modificado en la mojabilidad de una roca mediante las mediciones de ángulo de contacto

## **2. Marco teórico**

Durante el desarrollo de un yacimiento se ven involucrados diferentes etapas, desde la exploración hasta la comercialización. Una vez el yacimiento es puesto a producir, va perdiendo su energía, es decir la presión con la que contaba inicialmente. Cuando este se va acercando a su

pico de producción es necesario proponer nuevos métodos para continuar con su explotación ya que es vital que su desarrollo sea económicamente viable.

El recobro de los hidrocarburos se puede clasificar en tres etapas, recobro primario o recobro por depleción natural, recobro secundario o mantenimiento de presión y recobro terciario o recobro mejorado del cual se hablará más adelante.

## **2.1 Recobro Mejorado**

La recuperación mejorada del petróleo o también llamada recuperación terciaria hace referencia a una serie de técnicas utilizadas en el desarrollo de un yacimiento con el fin de que este continúe con su etapa productiva, logrando extraer el petróleo residual que se encuentra en los yacimientos, que puede llegar a ser hasta del 75% del aceite original en sitio. Mahboob *et al.*, (2022).

El recobro mejorado ha presentado diferentes definiciones con respecto a los procesos que este abarca. Lo cual se debe a la aparición de dos siglas en inglés, EOR (Enhanced Oil Recovery) e IOR (Improved Oil Recovery) a lo largo de los años, donde ambas se traducen al español como Recuperación Mejorada de Petróleo.

De acuerdo con Alvarado y Manrique, (2010), el Recobro Mejorado es “un conjunto de tecnologías de producción que implican la inyección de energía o fluidos para mejorar la recuperación de petróleo en cualquier etapa de la producción, ya sea primaria, secundaria o terciaria, con el fin de aumentar la recuperación total por encima de lo que es posible mediante métodos tradicionales, es decir, métodos primarios o secundarios (inyección de agua e inyección de gas)”.

Según Alvarado y Manrique (2010) el recobro mejorado se puede clasificar en Recobro Térmico, Recobro Químico (del cual se profundizará en este trabajo) y el Recobro por desplazamiento miscible. De igual manera, cada método de recobro mejorado genera diferentes efectos físicos en el yacimiento como se muestra en la figura 1 y que ayudan a la mejora de la producción y recobro de los hidrocarburos.

**Figura 1.**

*Métodos de Recobro Mejorado y sus efectos en la formación*

Método EOR		Soporte de Presión	Mejoramiento del barrido	Reducción de la IFT	Alteración de la mojabilidad	Reducción de la viscosidad	Dilatación del petróleo	HC fase única	Campo composicional (1)	FRI
Inyección de agua	Agua									Caso base (2)
	Agua preparada									Bajo
Inyección de gas: inmisible	HC									Moderado
	CO <sub>2</sub>									Alto
	N <sub>2</sub>							(3)	(3)	Moderado
Inyección de gas: miscible	HC								(4)	Alto
	HC WAG								(4)	Muy alto
	CO <sub>2</sub>									Alto
	CO <sub>2</sub> WAG									El más alto
Método térmico	Vapor									Alto
	Aire a alta presión									Alto
Método químico	Polímero									Bajo
	Surfactante									Moderado
	ASP									Alto

Fuente: Tomado y adaptado de “Efectos físicos de los métodos de recobro mejorado” Al-Mjeni et al., 2011

**2.1.1 Recobro Mejorado Químico:**

Para hablar de “recobro mejorado químico”, primero es necesario definir el concepto de “recuperación terciaria”. La recuperación terciaria, también llamada recobro mejorado, involucra aquellas técnicas que se emplean para aumentar el factor de recobro de un yacimiento que ya ha sido explotado previamente mediante técnicas secundarias. Generalmente estas técnicas de

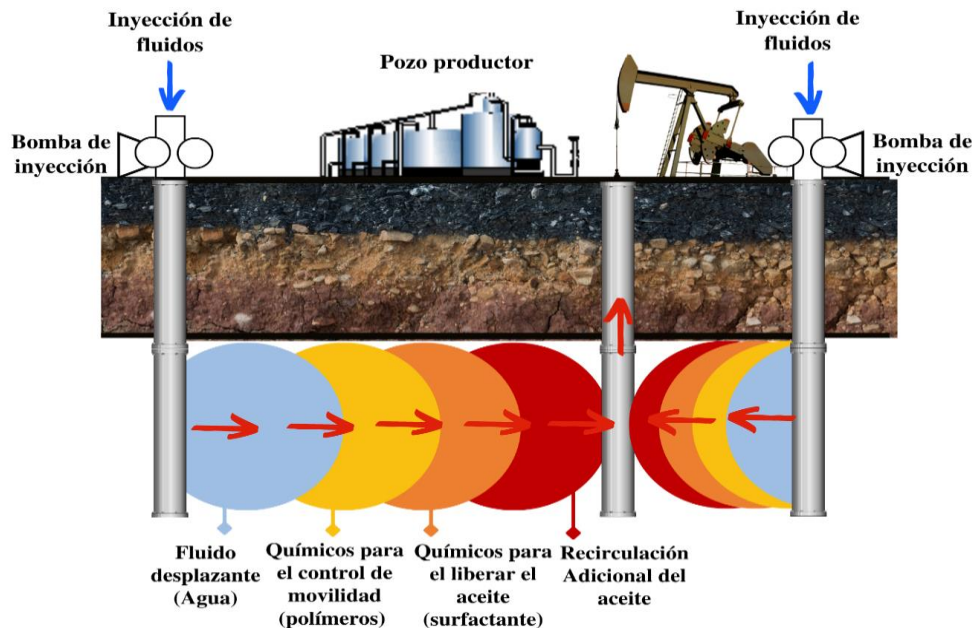
recuperación terciaria se clasifican en: métodos térmicos, inyección de gases, métodos químicos y microbiológicos. Espinosa y Torres, (2015)

Los hidrocarburos en los que se pueden aplicar estas técnicas tienen un amplio rango de características físico-químicas: desde crudos volátiles con altas gravedades API y baja viscosidad, hasta crudos con gravedades API muy bajas y de viscosidad muy alta. Los métodos térmicos se han usado ampliamente para el desplazamiento de aceites pesados, mientras que los procesos de desplazamiento con productos químicos y gases miscibles son usados en aceites que van de intermedios a ligeros. Rangel, *et al.*, (2012)

El recobro mejorado químico involucra, como lo dice su nombre, métodos químicos. Algunas sustancias químicas especiales son inyectadas con el propósito de minimizar la tensión superficial (capilaridad) y disminuir la relación de movilidad con el fin de mejorar el control sobre la misma, es decir, minimizar la canalización. Dentro de los métodos de recuperación involucrados en esta categoría se encuentran la inyección de surfactantes, polímeros y álcalis, o una mezcla de los tres, a lo que se le conoce como inyección de mezcla de álcali-surfactante-polímero (ASP) Espinosa y Torres, (2015). La figura 2 da una visión general del proceso de inyección de químicos para el recobro mejorado:

**Figura 2.**

*Esquema general del proceso de inyección de químicos*



Fuente: Tomado y adaptado de “Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extrapesados” Espinosa y Torres, (2015)

## 2.2 Emulsiones

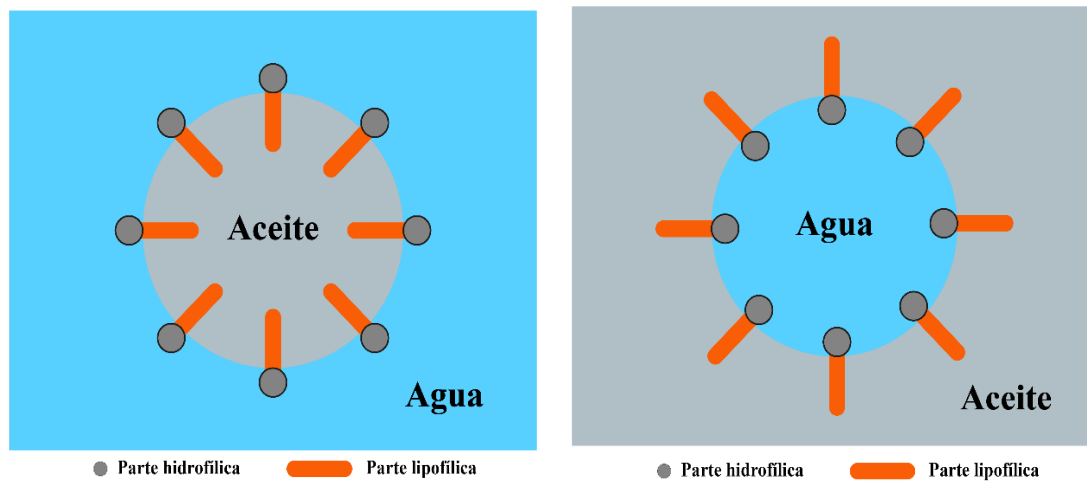
En la industria del petróleo y gas es importante tener en cuenta la formación de emulsiones durante la cadena productiva, ya que estas pueden presentar diferentes desafíos o soluciones a retos en la producción de un yacimiento.

Una emulsión es un sistema en el cual se dispersan dos fluidos inmiscibles. De modo que una de las fases se distribuye en glóbulos dentro de otra y es llamada “fase dispersa”. Mientras que la fase dispersante de dichos glóbulos es llamada “fase continua”, Butt et al., 2003a; Wong et al., (2015). Comúnmente se pueden encontrar dos tipos de emulsiones: la primera, agua en aceite (W/O) donde las gotas de agua se encuentran dispersas en el aceite como fase continua, la cual también recibe el nombre de emulsión inversa; y la segunda, aceite en agua (O/W) donde las gotas

de aceite se encuentran dispersas en el agua como fase continua, o también llamada emulsión directa, como se muestra en la figura 3, Wong et al., (2015). No obstante, a diferencia de las otras áreas e industrias, en la industria de O&G, se conoce como emulsión directa a la dispersión de agua en una fase continua de aceite, y como emulsión inversa a la dispersión de aceite en una fase continua de agua, Guzmán López, (2018).

**Figura 3.**

*Emulsión directa vs emulsión inversa*



Fuente: Tomado y adaptado de “Crude oil emulsión: A review on formation classification and stability of water- in oil emulsions” Wong *et al.*, (2015)

Según Schubert y Armbruster (1989) hay tres factores involucrados en la formación de una emulsión: Dos fluidos inmiscibles que interactúen entre sí (en este caso el agua y el aceite), agentes emulsificantes dentro del crudo y energía o turbulencia que permita la difusión de un líquido dentro del otro, Abdulredha *et al.*, (2020). Lo cual quiere decir que para que una emulsión se forme, es necesario agitar las fases vigorosamente de modo que una se disperse en la otra y a su vez debe haber un surfactante presente con el fin de obtener una emulsión estable, ya que, de lo contrario, la tensión interfacial entre las dos fases provocará que estas se separen rápidamente, Butt *et al.*,

(2003a), lo cual no es conveniente en las emulsiones requeridas para el recobro de los hidrocarburos.

### **2.2.1 Estabilidad de las emulsiones**

Como se mencionó anteriormente, el recobro mejorado químico se implementa con el fin de formar emulsiones que permitan aumentar el volumen de aceite y la eficiencia de desplazamiento del mismo, logrando una mayor recuperación del petróleo, Du et al., (2021). Para esto es necesario crear emulsiones estables, es decir, con una gran resistencia de las gotas de la fase dispersa a coalescer, evitando el rompimiento de la emulsión.

La estabilidad y el comportamiento de las emulsiones depende en gran manera de la presencia y las propiedades de las estructuras adsorbidas (emulsificantes/surfactantes) en la interfase de las dos fases líquidas, El-Sayed, (2012). Sin embargo, no son sólo los surfactantes los que hacen este trabajo, también pueden actuar como emulsificantes diferentes macromoléculas como las proteínas, polisacáridos, polímeros o partículas sólidas, Butt et al., (2003a).

Desde el punto de vista termodinámico se pueden encontrar dos tipos de emulsiones: aquellas que son estables termodinámicamente o también llamadas microemulsiones y las metaestables o inestables termodinámicamente, también conocidas como macroemulsiones, Butt et al., (2003a).

*2.2.1.1 Microemulsiones.* Las microemulsiones son aquellas que tienen un tamaño de gota dispersa de 5-100 nm de diámetro. Este tipo de emulsiones son fluidos termodinámicamente estables y se caracterizan por ser transparentes ya que las gotas son demasiado pequeñas como para dispersar la luz de manera efectiva, Butt et al., (2003a).

Se forman cuando un surfactante, o más comúnmente una mezcla de surfactantes y cosurfactantes, reducen la tensión interfacial aceite/agua a valores ultra bajos (alrededor de  $10^{-3}$  mN/m), lo que permite que los movimientos térmicos dispersen espontáneamente las dos fases inmiscibles, Klier et al., (2000), haciendo que el flujo de estas microemulsiones en los yacimientos se vuelva más atractivo como método de recobro mejorado ya que aumenta el nivel de eficiencia en la extracción del petróleo.

*2.2.1.2 Macroemulsiones.* Las macroemulsiones poseen un diámetro de gota dispersa de 0.5-10  $\mu\text{m}$  y son usualmente opacas ya que las gotas son lo suficientemente grandes para dispersar la luz. Son llamadas metaestables ya que tienden a separarse en dos fases. Este proceso, también llamado demulsificación, algunas veces llega a ser tan lento que puede parecer una emulsión estable, Butt et al., (2003a).

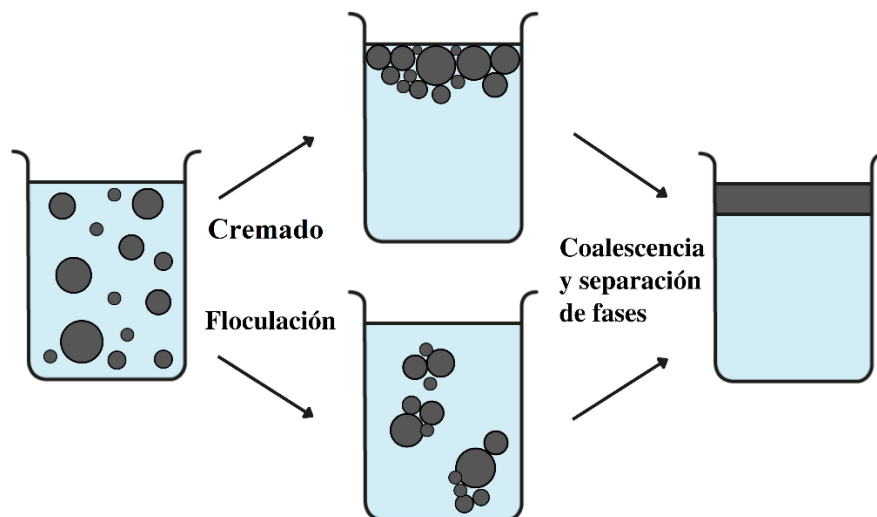
Por general, las macroemulsiones se forman por agitación mecánica, donde no solo las gotas grandes se separan para formar gotas más pequeñas, sino que también las gotas pequeñas ya existentes chocan y se fusionan nuevamente en gotas más grandes. Además, se debe superar una barrera de energía durante la formación de gotas más pequeñas a partir de gotas más grandes. Para esto se puede usar diferentes dispositivos mecánicos como homogeneizadores, agitadores o transductores ultrasónicos, Butt *et al.*, (2003a).

El uso de macroemulsiones para el recobro mejorado ha llamado la atención en la industria por razones económicas debido a la aplicación de bajas concentraciones de surfactantes y su fácil demulsificación. La evolución y eventualmente la demulsificación de las macroemulsiones se da través de una serie de pasos, sin embargo, dependiendo del tipo de macroemulsión estos pasos pueden ser diferentes, Butt *et al.*, (2003a).

Es bastante típico que las gotas dispersas primero formen grupos sueltos sin perder su identidad, proceso al cual se le llama floculación y que es causado por el mínimo de energía secundaria de atracción que existe entre las moléculas cuando se encuentran separadas por grandes distancias, lo que conlleva a que estas se acerquen entre sí, sin que haya contacto entre ellas. Luego, floculadas o no, las gotas pueden migrar hacia el fondo o a la parte superior del recipiente debido a las fuerzas gravitacionales, efecto al cual se le conoce como “cremado”. Una vez que las gotas se han acercado, pueden coagularse en el mínimo de energía primaria. Allí, las películas superficiales entran en contacto molecular directo, pero aún pueden mantener su identidad como gotas separadas. Eventualmente, la película superficial se rompe y las dos gotas se fusionan en una más grande, lo que finalmente conduce a la coalescencia y la demulsificación, como se muestra en la figura 4. Butt et al., (2003a).

#### Figura 4.

*Pasos típicos en la evolución de una macroemulsión*

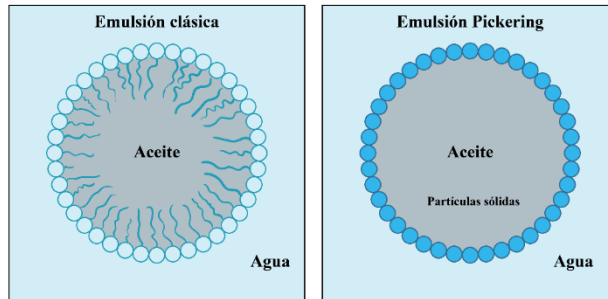


Fuente: Tomado y adaptado de “Physics and Chemistry of interfaces” Butt et al., (2003a)

2.2.1.3 *Estabilización por mecanismo pickering.* La estabilización de las emulsiones por mecanismo pickering se da al utilizar partículas sólidas para la formación de emulsiones, las cuales se adsorben igualmente en la interfase liquido-liquido, como se muestra en la figura 5. Este mecanismo depende del tamaño y la forma de las partículas, así como de la mojabilidad de las partículas y el cubrimiento de las mismas sobre la interfase, Maurya y Mandal, (2018).

La mojabilidad de la partícula es un parámetro importante que afecta la capacidad de la partícula como emulsionante, ya que esta, debe humedecerse parcialmente con las fases de aceite y agua para lograr que la estabilización de la emulsión sea efectiva. Para una partícula de forma esférica, la mojabilidad de la partícula se define por el ángulo de contacto y puede tomarse como el equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de un tensioactivo. Los ángulos de contacto inferiores a  $90^\circ$  tenderán a estabilizar la emulsión aceite en agua (O/W) y los ángulos de contacto superiores a  $90^\circ$  tenderán a estabilizar emulsiones agua en aceite (W/O), Maurya y Mandal, (2018). Mientras que, si las partículas se humedecen completamente por agua o aceite, pueden permanecer en una sola fase y no se formará una emulsión estable.

Este mecanismo ha llamado la atención, ya que se necesitan menos cantidades de partículas para crear emulsiones con distribuciones de tamaño pequeñas, comparado con las cantidades de surfactante necesarios para el mismo objetivo. Además de eso, dichas partículas tienen la capacidad de formar emulsiones con excelente estabilidad y se consideran emulsionantes económicos y ecológicos.

**Figura 5.***Formación de una emulsión Pickering*

Fuente: Tomado y adaptado de “Characterizing pickering emulsions used in pharmaceuticals”

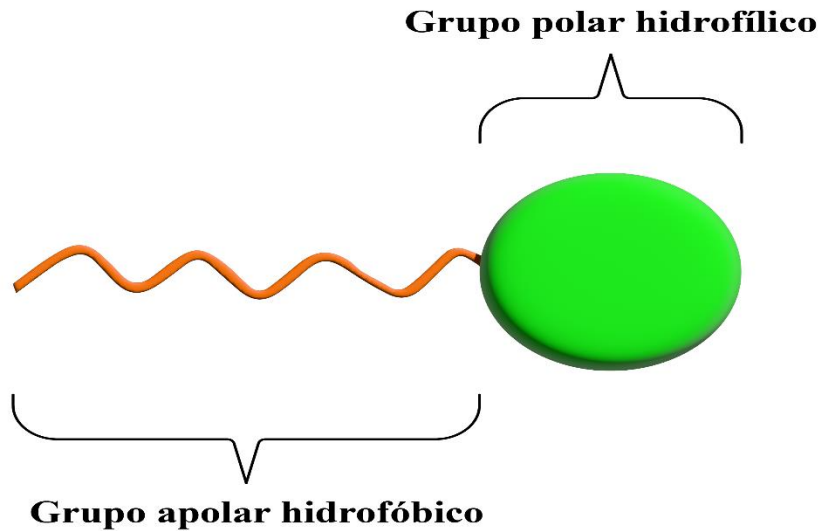
**2.3 Surfactantes**

Los surfactantes son moléculas anfifílicas, que, a bajas concentraciones tienen la capacidad de adsorberse en la o las interfases (la interfase agua-aire/ interfase agua-aceite) de una solución, logrando así reducir y algunas veces incrementar la energía libre interfacial o energía libre de Gibbs, permitiendo la formación de emulsiones, Rosen, (2004).

Estas moléculas tienen una estructura característica como se muestra en la figura 6, que está compuesta por un grupo o cabeza que presenta afinidad hacia el solvente, la cual se conoce como la parte hidrofílica y un grupo o cola, compuesta por una cadena alquílica que presenta repulsión hacia el solvente, conocida como la parte hidrofóbica o lipofílica. Butt et al., (2003); Rosen, (2004).

**Figura 6.**

*Estructura de un surfactante*

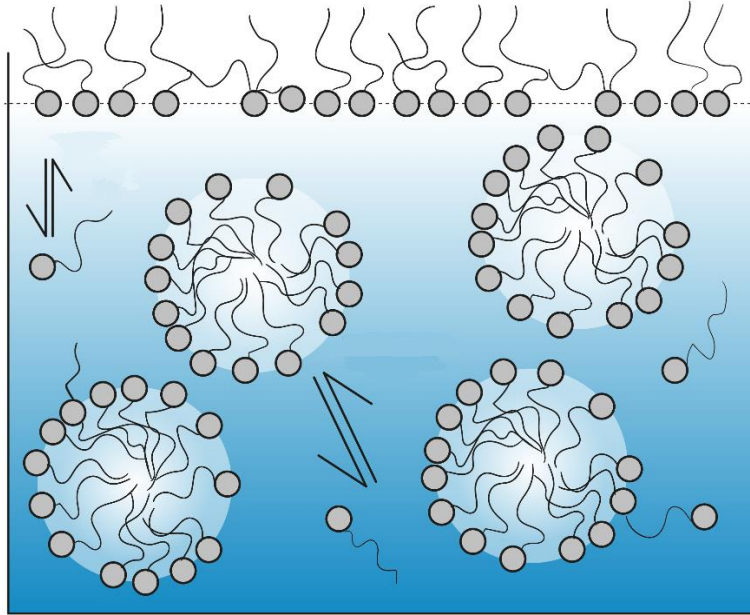


Fuente: Tomado y adaptado de “Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos” Cepeda, (2021)

La palabra surfactante proviene de la contracción de la frase en inglés, “Surface Active Agent” y hace referencia a su capacidad de generar cambios en la energía de las superficies o interfases de una sustancia o solución, debido a que pueden ubicarse en la interfase de una solución, como se muestra en la figura 7.

**Figura 7.**

*Representación esquemática de una solución micelar*



Fuente: Tomado y adaptado de “The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous médium” Chakraborty *et al.*, (2011).

### 2.3.1 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican según la naturaleza de su grupo de cabeza, de la siguiente manera:

**2.3.1.1 Aniónicos.** Son aquellos que poseen una carga negativa en su grupo de cabeza o en su parte hidrofílica. Estos pueden ser grupos carboxilato, sulfonato o sulfato. Este tipo de surfactantes es comúnmente usado en la Industria de los Hidrocarburos ya que presenta un relativo bajo costo, además de su estabilidad a altas temperaturas, Belhaj *et al.*, (2020).

2.3.1.2 *No iónicos*. Estos son surfactantes que no poseen carga en su grupo de cabeza, por lo cual tienen un menor efecto en la reducción de la Tensión Interfacial. Usualmente son usados para mejorar el desempeño de otros surfactantes aumentando también su resistencia a la salinidad, Belhaj *et al.*, (2020).

2.3.1.3 *Catiónicos*. Poseen una carga positiva en su grupo de cabeza. Sin embargo, son surfactantes que presentan problemas ambientales ya que no son fácilmente biodegradables y además tienen una alta adsorción en areniscas por lo que no pueden ser usados para recobro mejorado, Belhaj *et al.*, (2020); Butt *et al.*, (2003a).

2.3.1.4 *Anfóteros o zwitteriónicos*. Estos surfactantes poseen una carga negativa y otra positiva, por lo tanto, su carga es cero. Por esta razón se pueden comportar como surfactantes aniónicos, catiónicos o las combinaciones entre ellos. Esto depende del pH de la solución en la que se encuentren. Entre sus propiedades están su alta tolerancia a la temperatura y a la salinidad. Sin embargo, una de sus restricciones es el alto costo. Butt *et al.*, (2003<sup>a</sup>); Chakraborty *et al.*, (2011).

### **2.3.2 Concentración micelar crítica**

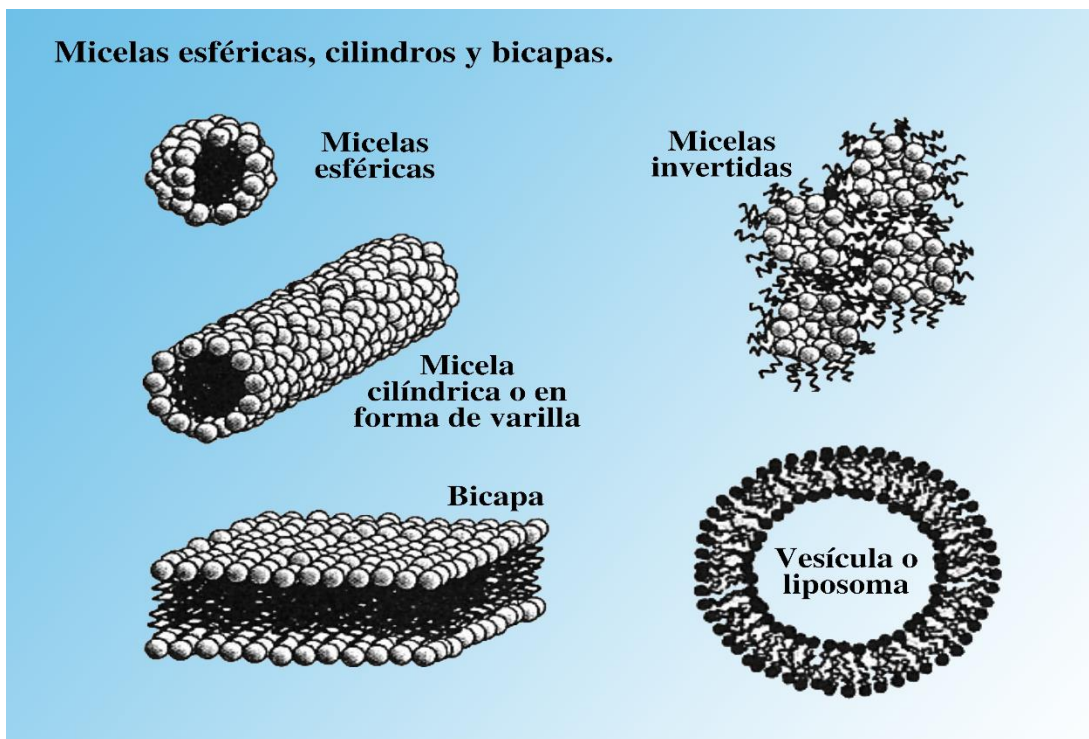
Los surfactantes tienen la capacidad de agregarse espontáneamente en el agua, formando estructuras bien definidas como micelas esféricas, cilindros, bicapas, entre otras, como se muestra en la figura 8. Estas micelas se forman una vez es alcanzada la concentración micelar crítica, es decir, la concentración a partir de la cual la Tensión Interfacial no sufre cambios significativos, aun cuando se agregue más cantidad de surfactante. Una vez alcanzada esta concentración, la

tensión interfacial podría tener cambios con una pequeña pendiente y en la mayoría de las veces permanece constante, como se evidencia en la figura 9.

Sin embargo, la concentración de surfactantes inyectados suele ser mayor a las CMC debido a las pérdidas que se generan por adsorción en la roca, Mahboob et al., (2022).

### Figura 8.

*Agregados formados por los surfactantes*



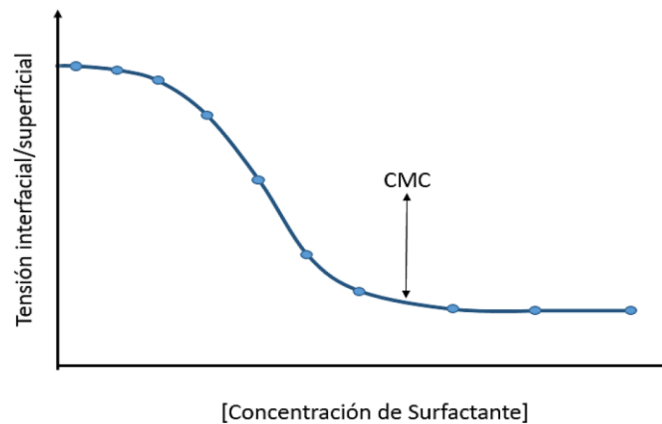
Fuente: Tomado y adaptado de “Physics and chemistry of interfaces” Butt *et al.*, (2003a)

Esto sucede ya que a bajas concentraciones los monómeros del surfactante se desplazan hacia la interfase ubicando su cadena de hidrocarburos en la fase apolar, sea aceite o aire y la cabeza se mantiene en la fase polar, con el fin de evitar el desequilibrio que se puede ocasionar entre su grupo apolar con el agua de la solución, Butt et al., (2003a). Una vez alcanzada la

concentración micelar crítica, se da lugar a la formación de las micelas, que a su vez permiten la solubilización de fluidos en su interior, dando así origen a las microemulsiones, Mahboob et al., (2022).

### Figura 9.

*Determinación de la CMC*



Fuente: Tomado de “The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium”. *Arabian Journal of Chemistry*. Chakraborty, et al. (2011).

### 2.3.3 Factores que afectan los surfactantes

**2.3.3.1 Temperatura.** Los surfactantes iónicos se ven poco afectados por la temperatura, considerando que es un proceso de agregación, mientras que la sal tiene una influencia mucho más fuerte. En este tipo de surfactantes es importante tener en cuenta la temperatura Krafft o punto de Krafft, ya que, si la solución se enfría por debajo de esta temperatura, el surfactante precipita como cristales hidratados o como una fase cristalina líquida. Esta temperatura es el punto en el que la

solubilidad del surfactante o tensioactivo iguala la concentración crítica de micelas. Por debajo de la temperatura de Krafft, la solubilidad es bastante baja y la solución parece no contener micelas, siendo significativamente menos efectivos en la mayoría de las aplicaciones. Mientras que al mantener la temperatura de la solución por encima de la temperatura de Krafft, se hace posible la formación de micelas y la solubilidad aumenta rápidamente Butt et al., (2003a).

Por otro lado, los surfactantes no iónicos tienden a mostrar el efecto contrario: a medida que aumenta la temperatura, se puede llegar a un punto en el que los agregados grandes se precipitan y solidifican en una fase distinta. La temperatura a la que esto sucede se denomina temperatura o punto de nube, que, por lo general, es menos aguda que la temperatura de Krafft Butt *et al.*, (2003a).

*2.3.3.2 Salinidad.* El efecto de la sal es significativo en los surfactantes iónicos y se debe al efecto que tiene entre las fuerzas de atracción y repulsión de los monómeros del surfactante. Los grupos de cabeza de los monómeros presentan repulsión entre ellos, ya que al acercarse entre ellos tienden a deshidratarse, lo que los lleva a una repulsión por hidratación. A medida que los grupos de cabezas se acercan, sus fluctuaciones térmicas se vuelven más pequeñas debido a que están confinados por grupos de cabezas vecinos, de modo que, al reducir su movilidad, también disminuye su entropía lo que conduce a una repulsión Butt et al., (2003a).

Para los grupos de cabeza cargados, hay una repulsión electrostática adicional porque requiere energía para acercar dos cargas iguales. Razón por la cual las CMC de los surfactantes iónicos suelen ser más altas que las CMC de aquellos no iónicos. Por lo que, al añadir sal a la solución, esto tiene un efecto drástico en la micelización de los surfactantes cargados. La CMC de los surfactantes iónicos disminuyen al aumentar la concentración de sal de fondo, ya que esta se

encarga de filtrar eficazmente la repulsión electrostática entre los grupos de cabeza, resultando en mayor facilidad para unir los surfactantes iónicos cuando las cargas se filtran de manera efectiva, Butt et al., (2003a).

## 2.4 Tensión Interfacial

Para definir tensión interfacial se hace necesario hablar de interfase, también denominada superficie, como el área que separa dos fases entre sí. Cuando separa dos líquidos inmiscibles como el agua y el aceite, se denomina interfase líquido-líquido. Cuando separa dos fases sólidas se denomina interfase sólido-sólido y se utiliza para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales sólidos. Mientras que las interfases gas-gas no existen puesto que, por su naturaleza, los gases se mezclan, Butt *et al.*, (2003b)

La tensión superficial/interfacial es una propiedad de la interfase entre dos fases inmiscibles. Cuando ambas son líquidas se denomina tensión interfacial, mientras que cuando una de las fases es aire, se denomina tensión superficial. La tensión interfacial es la energía de Gibbs por unidad de área de la interfase a temperatura y presión fijas. Esta se produce cuando una molécula cercana a la interfase tiene interacciones moleculares diferentes a las de una molécula equivalente que se encuentra dentro del fluido estándar (Schlumberger, s.f.). Este fenómeno se debe al desbalance de fuerzas que se da por la diferencia de densidades entre una fase y otra. Cárdenas y Hernández, (2018)

El término "tensión superficial" está ligado al concepto de que la superficie permanece bajo tensión, Butt et al., (2003b). La unidad de tensión superficial es  $J/m^2$  o  $N/m$ , y se describe igualmente como una medida de cuánta energía (trabajo) se requiere para producir una nueva

unidad de área de interfase entre dos líquidos inmiscibles. Berry et al., (2015). Al hablar de los líquidos los valores de tensión interfacial suelen ser de 20 a 80 mN/m, Butt et al., (2003b).

En los procesos de recobro implementados en la industria de los hidrocarburos se busca reducir la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa de un yacimiento, ya que esto permite aumentar el número capilar, expresado en la ecuación 1.

$$Nc = \frac{\mu \cdot u}{\sigma \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 1}$$

La ecuación 1 nos permite evidenciar que el incrementar la viscosidad del fluido desplazante ( $\mu$ ), incrementar la velocidad de inyección ( $u$ ), reducir la tensión interfacial ( $\sigma$ ) y hacer que el ángulo de contacto ( $\theta$ ) tienda a  $90^\circ$ , son los mecanismos para aumentar el número capilar. Diversos estudios han demostrado que es posible aumentar el factor de recobro al incrementar el número capilar, ya que esto reduce la saturación residual de petróleo. Sin embargo, factores tales como el tamaño de las bombas y la necesidad de evitar las fracturas en el yacimiento son limitaciones prácticas al incrementar las fuerzas viscosas ( $u$  y  $\mu$ ). Por el contrario, se podría aumentar el número capilar en 3 o 4 órdenes de magnitud, si se emplea el surfactante adecuado, lo que podría disminuir la tensión interfacial, por ejemplo, de 20 o 30 mN/m a  $10^{-3}$  o  $10^{-4}$  mN/m. Cárdenas y Hernández, (2018).

#### **2.4.1 Factores que afectan la tensión interfacial**

Las características y el tipo de crudo, la temperatura del yacimiento, la salinidad de la salmuera de yacimiento y la concentración del surfactante a usar, son algunos de los factores que pueden afectar la tensión interfacial entre los fluidos presentes en el yacimiento. Los efectos que estos factores pueden generar sobre la tensión interfacial se describen a continuación.

*2.4.1.1 Características del crudo.* Un factor clave en la búsqueda de una tensión interfacial baja es la naturaleza del aceite que se tiene en el yacimiento; las propiedades y la longitud de la cadena del hidrocarburo varían significativamente las concentraciones de sal y surfactante a las cuales se produce la menor tensión interfacial. Se ha evidenciado que, crudos con un alto contenido de hidrógenos aromáticos, generan una tensión interfacial más baja. Adicional a eso, se ha demostrado que, se puede encontrar una longitud de cadena óptima para aceites parafínicos puros, a la cual el valor de tensión interfacial será mínimo, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.4.1.2 Temperatura del yacimiento.* La tensión interfacial y la CMC de un surfactante se pueden ver afectados por la temperatura, y su efecto es mayor para los surfactantes aniónicos. La concentración de surfactante en la solución puede disminuir cuando este se inyecte al yacimiento, si el punto de nube (temperatura a la cual un componente de la mezcla comienza a solidificarse y deja de ser miscible) de una solución de surfactante es alto, lo cual genera un bajo desempeño del surfactante, al no disminuir la tensión interfacial del modo deseado. Dependiendo de la estructura del surfactante, el punto de nube puede encontrarse entre 30 y 160°C. Además, se ha evidenciado que, se produce degradación del surfactante a altas temperaturas, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.4.1.3 Características de la salmuera del yacimiento.* El desempeño del surfactante a emplear depende en gran medida de la salinidad del agua del yacimiento. En términos generales, la eficiencia del surfactante se ve impactada adversamente por una alta salinidad, por lo cual se recomienda el uso de surfactantes diseñados específicamente para resistir las condiciones de los ambientes con alta salinidad. Lo anterior se debe a que el surfactante tiende a disolverse mayormente en el petróleo a altas concentraciones de sal. Por el contrario, el surfactante se

disuelve preferiblemente en la fase acuosa a bajas concentraciones de sal, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.4.1.4 Concentración de surfactante.* La tensión interfacial no se verá afectada de manera significativa por un aumento en la concentración de surfactante por encima de la CMC. No obstante, para concentraciones inferiores a la CMC la tensión interfacial cambia considerablemente, Cárdenas y Hernández, (2018) En la figura 9 se puede evidenciar este comportamiento.

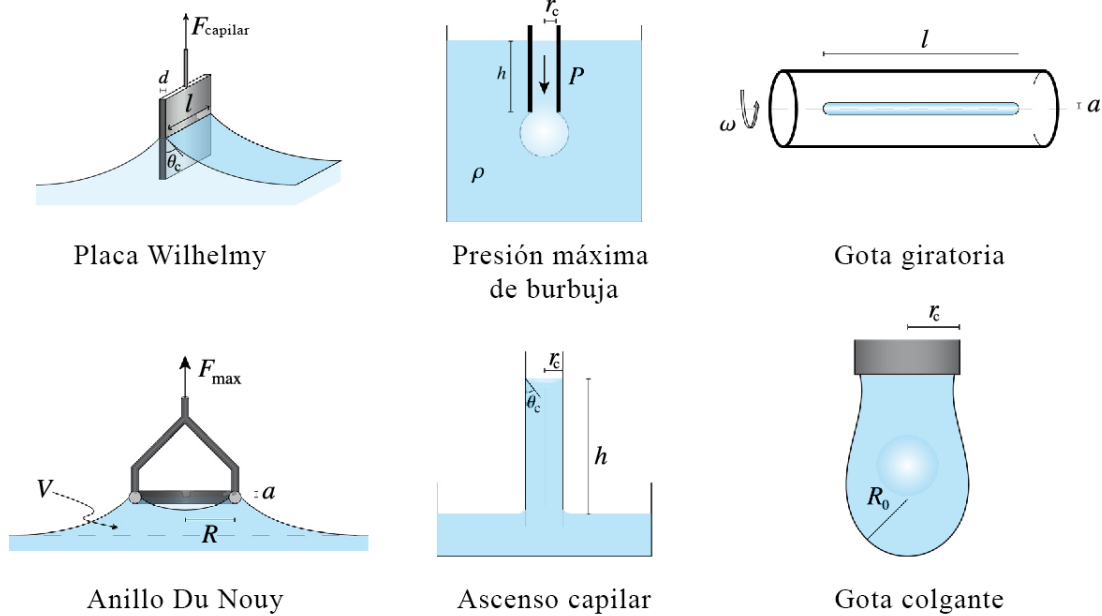
#### **2.4.2 Métodos de medición de la tensión interfacial**

La determinación de la tensión interfacial permite hacer deducciones con respecto a la composición química de las interfases de fluidos y la adsorción y desorción de solutos tensioactivos. Berry et al., (2015)

Existen varias técnicas utilizadas para medir la tensión interfacial de los líquidos. Dentro de las más importantes se encuentran el método de la gota colgante o sésil, el método de la burbuja colgante o sésil, el tensiómetro de anillo de Du-Noüy, el método de la placa de Wilhelmy, el método de presión máxima de burbuja, el método de ascenso capilar y el método de la gota giratoria, Butt *et al.*, (2003b). En la figura 10 se ilustran dichas técnicas experimentales.

**Figura 10.**

*Esquemas de varias técnicas experimentales utilizadas para determinar la tensión interfacial.*



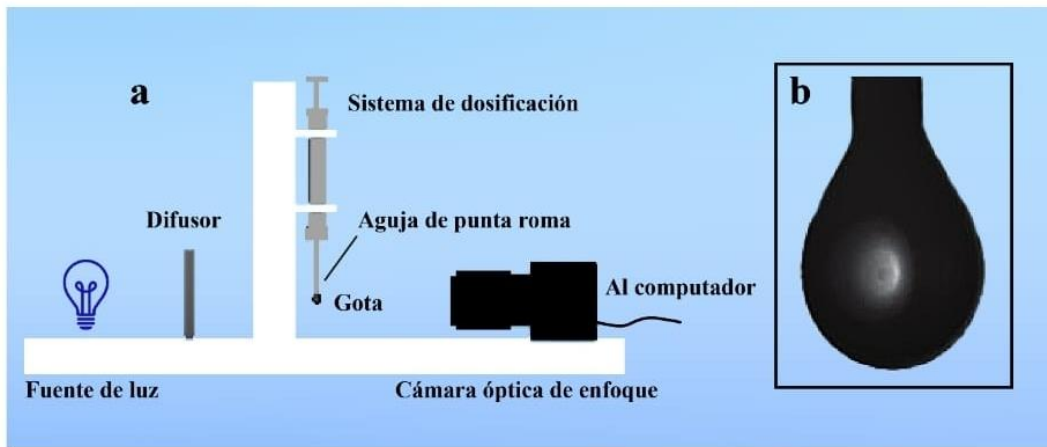
Fuente: Tomado y adaptado de “Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop Tensiometry” Berry *et al.*, (2015).

Podría decirse que el método más simple (en términos de instrumentación), más robusto y más versátil de estos métodos es la tensiometría de gota colgante, cuya medición consiste simplemente en la formación de una gota de líquido suspendida de una aguja, donde el tamaño de la gota debe ser un poco menor al tamaño en el cual la gota se separa espontáneamente de la aguja Berry *et al.*, (2015); Cárdenas y Hernández, (2018). La técnica mide ópticamente el contorno de la gota colgante; luego, el contorno medido se ajusta a un contorno calculado iterativamente utilizando la ecuación de Young-Laplace, y de este ajuste se obtiene la tensión interfacial, Butt *et al.*, (2003b).

El equipo experimental requerido para la tensiometría de gota colgante es casi trivial en su simplicidad. Todo lo que se requiere es una aguja, una cámara y una fuente de luz. Una configuración experimental básica se muestra en la Figura 11.

**Figura 11.**

(a) Una configuración experimental básica para la tensiometría de gota colgante; (b) una imagen de gota típica adquirida por una cámara digital CMOS.



Fuente: Tomado y adaptado de “Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop Tensiometry” Berry et al., (2015)

Aunque la configuración experimental es relativamente simple, se deben considerar varios factores para garantizar que la imagen tenga la calidad suficiente para determinar con precisión la tensión interfacial. Fundamentalmente, la fuente de luz debe difundirse para garantizar que no se produzcan distorsiones ópticas en la periferia de la gota, y deben evitarse reflejos de la interfase de la gota que surjan de otras fuentes. Berry et al., (2015)

En particular, el tamaño de la gota debe ser del tamaño adecuado para garantizar que los efectos gravitatorios no sean despreciables. Una preocupación adicional es el problema de la

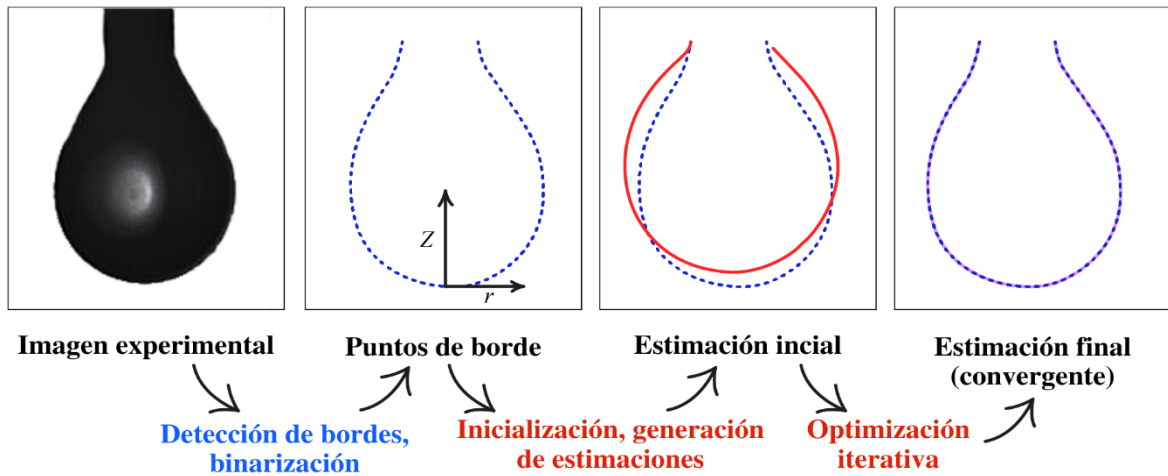
oscilación de las gotas inducida por las vibraciones que se originan externamente al aparato experimental y también por las corrientes de aire. Berry et al., (2015)

Finalmente, el requisito de la simetría de las gotas es fundamental para obtener mediciones precisas de la tensión interfacial y, por lo tanto, la aguja debe estar absolutamente vertical (es decir paralelo a la gravedad), Berry et al., (2015). Una imagen típica que se adapta bien a los factores descritos anteriormente se muestra en la Figura 11.

Aunque el método de la gota colgante es conceptualmente sencillo, ajustar la ecuación de Young-Laplace a una imagen experimental requiere una rutina computacional compleja. Este procedimiento se puede dividir en dos subrutinas: en primer lugar, el perfil de la gota se extrae de una imagen experimental y, en segundo lugar, la ecuación de Young-Laplace se resuelve iterativamente para encontrar los parámetros físicos que describen con mayor precisión el perfil de la gota extraído utilizando técnicas de optimización, Berry et al., (2015). El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 12.

**Figura 12.**

Esquema del proceso de tensiometría de gota colgante, pasando de una imagen experimental en bruto a una solución ajustada a partir de la cual puede ser obtenida la TI.



Fuente: Tomado y adaptado de “Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop Tensiometry” Berry et al., (2015)

Una vez formada la gota, esta se fotografía y se miden las dimensiones, para posteriormente, calcular la tensión interfacial usando la ecuación 3; donde  $(\Delta\rho)$  es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa,  $(g)$  es la constante gravitacional,  $(de)$  es el máximo diámetro ecuatorial de la gota y  $(H)$  un factor de corrección de forma adimensional, Cárdenas y Hernández, (2018).

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d e^2}{H} \quad \text{Ec. 2}$$

## 2.5 Mojabilidad

La mojabilidad (también llamada humectabilidad) se define como la tendencia que tiene un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible, Cárdenas y Hernández, (2018). En otras palabras, la

mojabilidad también se puede definir como, la preferencia relativa de una superficie sólida a ser cubierta por uno de los fluidos inmiscibles con los cuales se encuentra en contacto (para este caso, considérese el agua o el aceite). Salgado y González, (2005)

En el área de ingeniería de petróleos, la superficie sólida es la roca de yacimiento, que puede ser arenisca, dolomita o caliza; y los fluidos que coexisten en los intersticios de la roca o espacios porosos son agua, aceite y gas. Los fluidos existentes en el medio poroso de la roca se pueden clasificar en mojantes y no mojantes, característica que depende no solo de la naturaleza de los fluidos inmiscibles, sino también, del tipo de roca con la cual se encuentran en contacto. Mojantes son aquellos que tienen más inclinación a adherirse a la roca de yacimiento, y no mojantes los que no se adhieren a la roca o lo hacen de manera muy parcial (Rocha y Sabogal, 2018). Sin embargo, puesto que en este sistema el gas es una fase no mojante, solamente se considera al aceite y al agua como posibles fases mojantes. Salgado y González, (2005).

### **2.5.1 Distribución de los fluidos en la roca**

La distribución de fluidos en el medio poroso de un yacimiento es una función de la saturación de los fluidos y de la característica mojante de la roca.

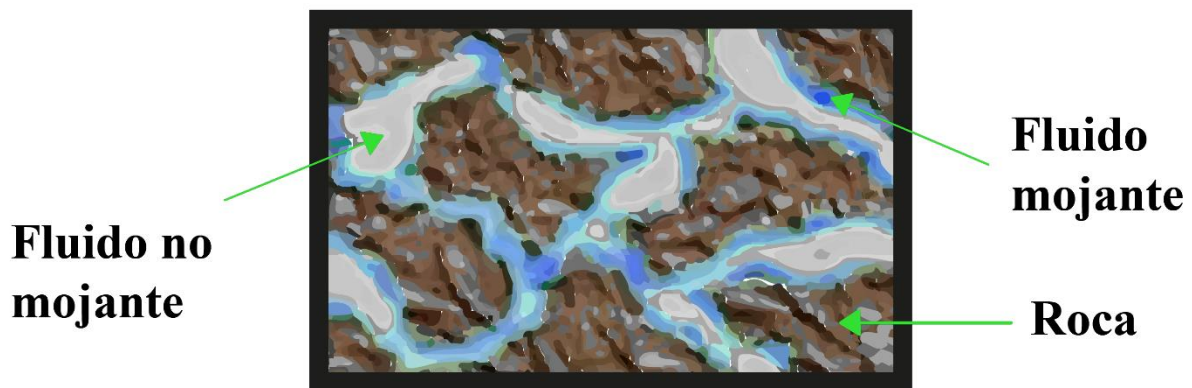
En general, en un sistema de mojabilidad uniforme, en equilibrio y considerando una saturación lo suficientemente alta del fluido mojante, la distribución de los fluidos en los poros es la siguiente: El fluido mojante tiende a ocupar los capilares de menor diámetro dentro de la red porosa. De esta manera, estará en contacto con la mayor parte de la superficie de la roca, lo que lo hace más difícil de movilizar a través del medio poroso. Por el contrario, el fluido no mojante tiende a ocupar los capilares de mayor diámetro dentro de la red porosa, ubicándose

preferentemente en el centro de los mismos (ver Figura 13) y, en consecuencia, la fase no mojanante es más móvil a través del medio poroso.

El fluido mojanante a una baja saturación presentará una baja movilidad debido a la adhesión que tiene a las superficies de la roca, mientras que el fluido no mojanante que ocupa el resto de los poros tendrá una mayor movilidad debido a su ubicación más favorable, que le permite fluir con mayor facilidad sobre la película mojanante. Salgado y González, (2005)

### Figura 13.

*Distribución de fluidos en la roca debido a la mojanabilidad*



#### 2.5.2 Tipos de Mojanabilidad

Es evidente que el carácter mojanante de la roca depende de la interacción específica del sistema roca/aceite/salmuera, Salgado y Gonzalez, (2005). En consecuencia, la mojanabilidad es propia de cada sistema, y se hace importante a la hora de evaluar el desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recobro mejorado de petróleo, Rocha y Sabogal, (2018)

La mojanabilidad se puede expresar convenientemente midiendo el ángulo de contacto entre la superficie líquido-sólido. Por convención, dicho ángulo de contacto se representa con el símbolo ( $\theta$ ) y siempre se mide desde el líquido hacia el sólido (a través del agua, que es la fase más densa),

como se puede observar en la figura 14, Cárdenas y Hernández, (2018); Salgado y González, (2005).

*2.5.2.1 Mojabilidad Homogénea.* Se considera que un sistema es de mojabilidad uniforme u homogénea, cuando se presentan las mismas características mojanter en toda su extensión. A este tipo de mojabilidad pertenecen los sistemas de mojabilidad preferencial (ya sea al agua o al petróleo) y los sistemas de mojabilidad intermedia o neutra, Salgado y González, (2005).

#### 2.5.2.2 Mojabilidad Preferencial

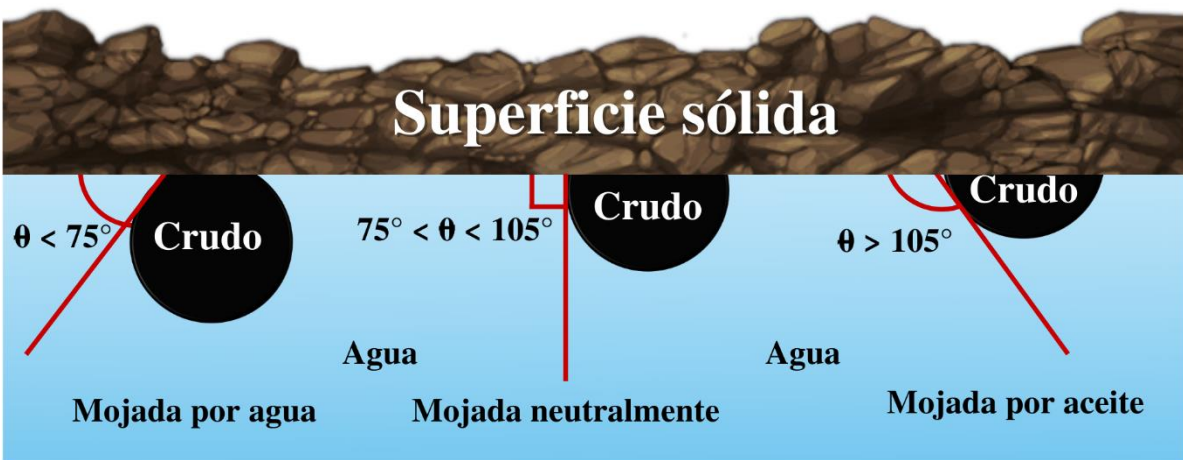
*2.5.2.2.1 Hidrofílico:* El yacimiento es hidrofílico cuando la roca prefiere el contacto con el agua, Rocha y Sabogal, (2018). Según la norma API RP 42, si el ángulo de contacto ( $\theta$ ) se encuentra por debajo de los  $75^\circ$  (ver Figura 14), se dice que la roca del yacimiento tiene mojabilidad preferencial al agua. Es decir, todos los poros de la roca tienen preferencia por el agua, dando como resultado que el aceite contenido en el yacimiento se ubique en el centro de los poros, rodeado por agua, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.5.2.2.2 Oleofílico.* El yacimiento es oleofílico cuando la roca prefiere el contacto con el aceite, Rocha y Sabogal, (2018). Según la norma API RP 42, si el ángulo de contacto ( $\theta$ ) se encuentra por encima de los  $105^\circ$  (ver Figura 14), se dice que la roca del yacimiento tiene mojabilidad preferencial al aceite. Es decir, que contrario al anterior caso, todos los poros de la roca tienen preferencia por el aceite, dando como resultado que el agua contenida en el yacimiento se ubique en el centro de los poros, rodeada por aceite, Cárdenas y Hernández, (2018).

2.5.2.3 *Mojabilidad neutra o intermedia.* Se dice que el sistema presenta mojabilidad neutra o intermedia cuando la superficie de la roca no tiene una fuerte preferencia por el agua o por el aceite. En este caso se asume que todas las fracciones de la superficie de la roca tienen una débil pero igual preferencia a ser mojadas ya sea por agua o por aceite, Salgado y Gonzalez, (2005). Según la norma API RP 42, si el ángulo de contacto ( $\theta$ ) se encuentra entre  $75^\circ$  y  $105^\circ$ , la mojabilidad del sistema es neutra o intermedia, como muestra la Figura 14. Cárdenas y Hernández, (2018).

**Figura 14.**

*Tipos de mojabilidad según el ángulo de contacto*



**Tipos de mojabilidad**

Fuente: Tomado y adaptado de: “Efecto de los Nanofluidos de Óxido de Grafeno y Óxido de Silicio Sobre la Acción de un Surfactante en la Mojabilidad y la Tensión Interfacial para Recobro Mejorado Químico” Cárdenas y Hernández, (2018)

*2.5.2.4 Mojabilidad heterogénea.* Se considera que un yacimiento es de mojabilidad heterogénea cuando algunas áreas de la superficie interna de la roca son mojadas por agua, mientras que las restantes son mojadas por aceite. La explicación a esto se debe a que las rocas están constituidas de diferentes minerales y, por tanto, diferentes propiedades de adsorción Salgado y González, (2005). Dentro de la mojabilidad heterogénea encontramos la mojabilidad fraccional y la mojabilidad mixta, descritas a continuación:

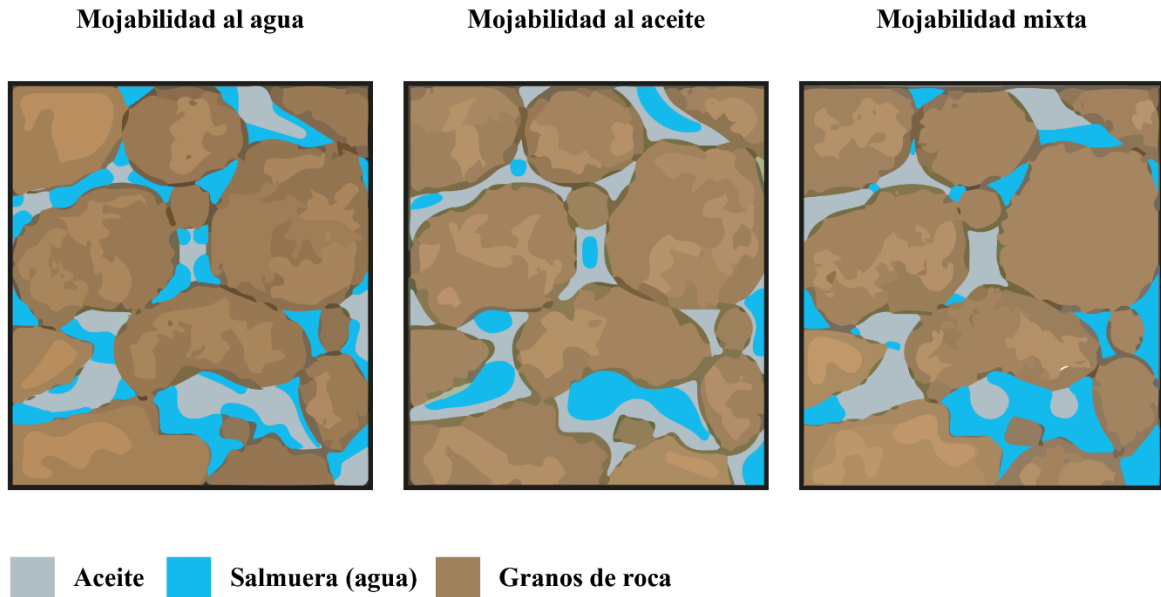
*2.5.2.5 Mojabilidad fraccional.* En este tipo de mojabilidad, una zona de la roca es mojada por aceite, y el resto de la roca es mojada por agua. Es importante mencionar que este tipo de mojabilidad se diferencia de la mojabilidad neutra o intermedia, debido a que en esta última todas las zonas de la superficie de la roca tienen una leve pero igual preferencia a ser mojadas por agua o por aceite, Rocha y Sabogal, (2018).

*2.5.2.6 Mojabilidad mixta.* Se trata de un tipo especial de mojabilidad fraccional, en la cual las superficies mojadas por aceite forman caminos continuos a través de los poros grandes, mientras que los poros pequeños no contienen aceite y permanecen mojados por agua. Rocha y Sabogal, (2018)

La Figura 15 da una visión general de la distribución de los fluidos en el medio poroso cuando el sistema presenta mojabilidad al agua (homogénea), mojabilidad al aceite (homogénea), y mojabilidad mixta (heterogénea)

**Figura 15.**

*Distribución de fluidos en los poros de acuerdo al tipo de mojabilidad*

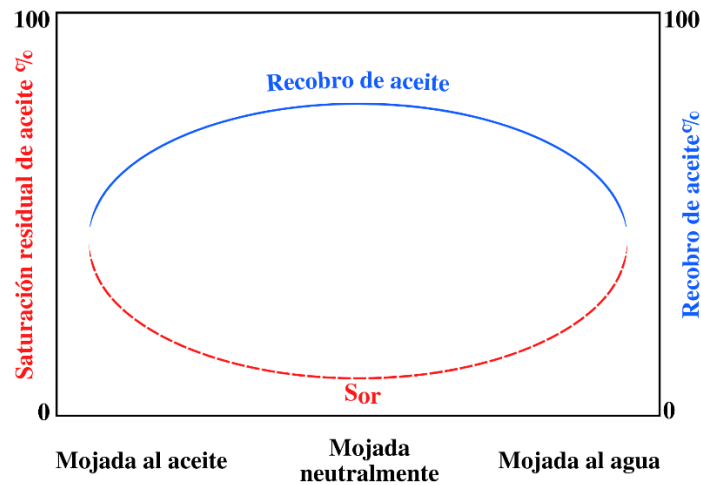


Fuente: Tomado y adaptado de “Alteración de la mojabilidad de yacimientos de petróleo mediante el uso de nanotecnología” Rocha y Sabogal, (2018)

Adicional a esto, se han realizado diversos estudios que han permitido establecer una relación entre el tipo de mojabilidad de la roca con el recobro de aceite y con la saturación residual de aceite. La Figura 16 es una gráfica que correlaciona dichos factores y demuestra que, para valores extremos de mojabilidad (mojabilidad al agua o al aceite), el recobro de aceite es más bajo que para valores intermedios de mojabilidad (mojabilidad neutra). Cárdenas y Hernández, (2018)

**Figura 16.**

*Relación entre el tipo de mojabilidad con el recobro de aceite y con la saturación residual de aceite*



Fuente: Tomado y adaptado de “Efecto de los nanofluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro Mejorado Químico” Cárdenas y Hernández, (2018).

### 2.5.3 Factores que afectan la mojabilidad

Las características de los fluidos de yacimiento y la litología de la roca de interés son los principales factores por los cuales se puede ver afectada la mojabilidad de un yacimiento. No obstante, otros agentes que pueden afectar la mojabilidad son la temperatura y la presión, la invasión del fluido de perforación y la profundidad de los contactos de los fluidos en el yacimiento Cárdenas y Hernández, (2018). Sin embargo, a continuación, se presentan los factores más determinantes y estudiados que afectan la mojabilidad del yacimiento.

*2.5.3.1 Características de la salmuera de yacimiento.* Un factor que afecta la mojabilidad de la roca es las características de la salmuera de yacimiento. Estudios han demostrado que, se puede alterar la mojabilidad de la roca, pasando de mojada por aceite a mojada por agua o a mojabilidad neutra, al disminuir la concentración de sal de la salmuera de yacimiento. Además, también se ha comprobado que al incrementar la concentración del ion  $Ca^{2+}$  una roca puede hacerse menos hidrofílica. Actualmente se están realizando estudios enfocados a controlar solo las características de la salmuera para así, poder llegar a alterar la mojabilidad de la roca, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.5.3.2 Características del crudo.* Aunque es bien sabido que la mojabilidad de la roca en yacimiento se puede ver afectada significativamente por la composición del crudo, aún no se conoce muy bien cuáles son los componentes del mismo que más la afectan. No obstante, se ha estudiado ampliamente la influencia de los asfaltenos en la mojabilidad. En términos generales, los asfaltenos se definen como la parte del crudo que no es soluble y, por tanto, se precipita en alcanos (como el n-pentano o el n-heptano). Diversos estudios han demostrado que la roca puede cambiar de mojada por agua a mojada por aceite, al adsorberse los asfaltenos en la superficie de la misma, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.5.3.3 Tipo de roca.* Otro factor que afecta la mojabilidad de la roca es la composición mineralógica de la misma, debido a que los minerales que la conforman (como cuarzo, feldespato, arcillas y carbonatos) tienen diferente potencial de interacción de energía entre ellos y las moléculas de líquido, y poseen diferente polaridad. Por tanto, la mojabilidad de la superficie de la roca es diferente de acuerdo a su mineralogía. Por ejemplo, se ha encontrado que los carbonatos

tienen menor hidrofiliidad comparados con el cuarzo y el feldespato que son altamente hidrofílicos. Además, la capacidad de adsorbencia de la roca hacia los iones presentes en el agua o hacia los componentes polares del crudo, se ve determinada por las arcillas, debido a que estas tienen diferente capacidad de intercambiar cationes, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.5.3.4 Temperatura y presión.* La alteración de la mojabilidad de la roca también se relaciona con los cambios de temperatura y presión, normalmente por cambios en las características de los fluidos del yacimiento (crudo y salmuera), que a su vez influyen la mojabilidad de la roca. Por ejemplo, la mojabilidad de la roca puede cambiar al adsorber asfaltenos precipitados, influenciados por cambios en la composición del crudo, debidos a su vez, a un cambio de temperatura y presión, Cárdenas y Hernández, (2018).

*2.5.3.5 Presencia de surfactantes.* La mojabilidad de una roca se puede ver afectada por la capacidad que tienen los surfactantes de alterar la misma, debido a dos mecanismos principales. El primero de ellos es la adsorción del surfactante en la superficie de la roca; la alteración de la mojabilidad en este caso depende de la capacidad del surfactante para ser adsorbido, de la orientación del mismo al ser adsorbido (grupo polar o apolar) y de la estructura molecular del surfactante (balance oleofílico e hidrofílico), de manera que, dependiendo de qué grupo del surfactante quede libre en la superficie, la roca tenderá a ser oleofílica (lipofílica) o hidrofílica. El segundo mecanismo, tiene que ver con la formación de pares iónicos de los surfactantes presentes en el aceite y el surfactante, que generalmente resulta en un incremento de la oleofiliidad de la roca, Cárdenas y Hernández, (2018).

#### 2.5.4 Método de medición de la mojabilidad

A lo largo de los años se han propuesto varios métodos cualitativos y cuantitativos para medir la mojabilidad de un sistema. El método del “ángulo de contacto” se encuentra dentro de los métodos cuantitativos más importantes. Este método mide la mojabilidad de una superficie específica, mientras que otros métodos, como los métodos de Amott y U.S.B.M. (también cuantitativos) miden la mojabilidad promedio de un corazón. Salgado y González, (2005).

Método del ángulo de contacto: El ángulo de contacto es uno de los mejores métodos para determinar la mojabilidad cuando se usan fluidos puros y corazones sintéticos, debido a que no existe la probabilidad de que los surfactantes u otros compuestos alteren la mojabilidad. Salgado y González, (2005).

Este método, como su nombre lo indica, tiene como objetivo encontrar el valor de un ángulo llamado “ángulo de mojabilidad o ángulo de contacto”, el cual se define como el ángulo de equilibrio medido a través de la fase acuosa entre la superficie sólida de la roca y la interfase agua-aceite, Cárdenas y Hernández, (2018). El valor de dicho ángulo depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido, y las fuerzas cohesivas del líquido, Rocha y Sabogal, (2018)

Se emplean muchos métodos para medir el ángulo de contacto, entre los que se encuentran: el método de la placa inclinada, el método de la gota cautiva o sésil (también llamado método de las burbujas), el método de la varilla vertical, el método tensiométrico, el método de cilindro y el método capilar. Sin embargo, la mayoría de estos métodos no se usan en la industria del petróleo, debido a que se necesita esperar un tiempo considerable para que el ángulo de contacto alcance el equilibrio por causa de los agentes activos de superficie del crudo. De los métodos mencionados

anteriormente, el que más se utiliza en la industria del petróleo es el de la gota cautiva (una variante del método de la gota sésil), Salgado y González, (2005).

El proceso de medición del ángulo de contacto consiste en posicionar una superficie sólida pulida dentro de una celda limpia. Posteriormente, la celda se llena con agua, sumergiendo la roca o mineral. Luego de un tiempo de añejamiento, con una aguja hipodérmica, se posiciona una gota de aceite en la parte inferior del mineral (puesto que el aceite es menos denso que el agua), de manera que la gota pueda ser vista a través de los dos lados de la celda. De manera alternativa, si el aceite usado en la prueba es transparente, entonces la celda puede ser llenada con aceite y una gota de agua se ubica en la parte superior del mineral (puesto que el agua es más densa que el aceite), Cárdenas y Hernández, (2018). Luego, la gota se deja en reposo hasta alcanzar el equilibrio y se procede a medir el ángulo de contacto, Salgado y González, (2005).

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

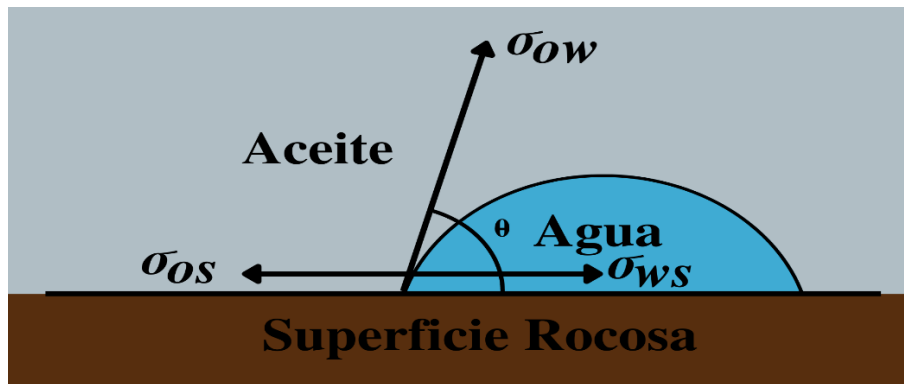
$$\sigma_{OW} \cos \theta = \sigma_{OS} - \sigma_{WS} \quad \text{Ec. 3}$$

En donde,  $\sigma_{OW}$  indica la tensión interfacial entre el aceite y el agua,  $\sigma_{OS}$  indica la tensión interfacial entre el aceite y el sólido,  $\sigma_{WS}$  indica la tensión interfacial entre el agua y el sólido, y  $\theta$  representa el ángulo de contacto (ángulo de la línea de contacto del agua/ aceite/sólido). Salgado y González, (2005)

En la figura 17 se muestra un sistema aceite/agua/sólido, en donde se representa las energías superficiales del sistema, las cuales se relacionan por medio de la ecuación de Young (ecuación 1). Salgado y González, (2005)

**Figura 17.**

*Representación de la ecuación de Young para ángulo de contacto*



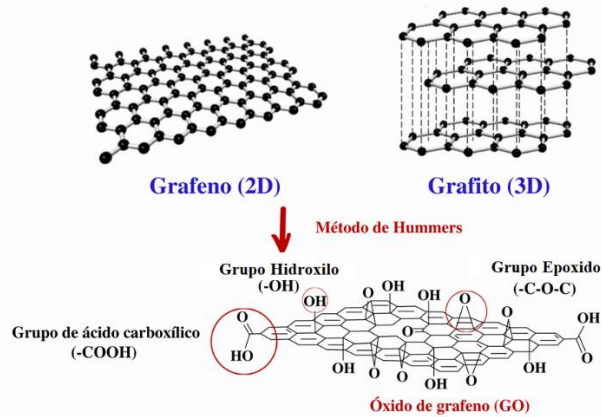
Fuente: Tomado y adaptado de “Efecto de la Mojabilidad en las propiedades petrofísicas y Operaciones de recobro secundario” Salgado y González, (2005)

## 2.6 Óxido de Grafeno

El OG es un nanomaterial emergente y prometedor en diversas áreas de la ciencia debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y químicas, Ajala et al., (2022). Sin embargo, para hablar de él, se hace necesario definir el “grafeno” como una capa bidimensional (2D) de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  conectados entre sí en una estructura hexagonal, Aramendiz y Imqam, (2020) como se muestra en la figura 18.

**Figura 18.**

Representación gráfica del grafito, grafeno y OG.



Fuente: Tomado y adaptado de “A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, Synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment” Ajala *et al.*, (2022)

Por lo tanto, el OG es, en esencia, una hoja de grafeno funcionalizada con grupos funcionales ricos en oxígeno, como lo son los hidroxilos, epóxidos y carboxilos ubicados tanto en el plano basal como en los bordes, los cuales le confieren una buena procesabilidad química y física al material, Zhu *et al.*, (2022). Es decir, que sus propiedades químicas y físicas pueden ser modificadas o mejoradas mediante la agregación de estos grupos funcionales dependiendo en gran medida de la ruta utilizada para su síntesis, Carr *et al.*, (2022).

Este material ha despertado un gran interés en la investigación debido a que tiene un área de superficie similarmente alta a la del grafeno, con la presencia de grupos que contienen oxígenos que le otorgan las ventajas distintivas de procesamiento y manejo de dispersabilidad en agua y anfifilicidad. Dicha anfifilicidad se debe a que se cree que una proporción significativa del plano basal presenta dominios de carbono, generando un efecto hidrofóbico en el plano de las láminas,

mientras que se propone que los bordes altamente ácidos se considera que son hidrofílicos, McCoy *et al.*, (2019).

*2.6.1 Síntesis y obtención.* El OG fue sintetizado por primera vez en 1859 por Brodie, quien agregó una porción de clorato de potasio a una suspensión oxidante de grafito en ácido nítrico fumante. Más adelante, en 1898, Staudenmaier implementó mejoras al método desarrollado por Brodie adicionando ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez a la mezcla y agregó también clorato durante la reacción, logrando de esta manera obtener OG altamente oxidado en una sola vasija de reacción, lo cual permite optimizar el proceso. En 1958 Hummers y Offeman desarrollaron un método que consiste en oxidar el grafito con una solución de permanganato de potasio y nitrato de sodio en una solución concentrada de ácido sulfúrico, el cual hoy en día es uno de los métodos más utilizados debido al corto tiempo de reacción requerido y ya que está ausente de ClO<sub>2</sub>, Marcano *et al.*, (2010); Tovar Martínez *et al.*, (2017).

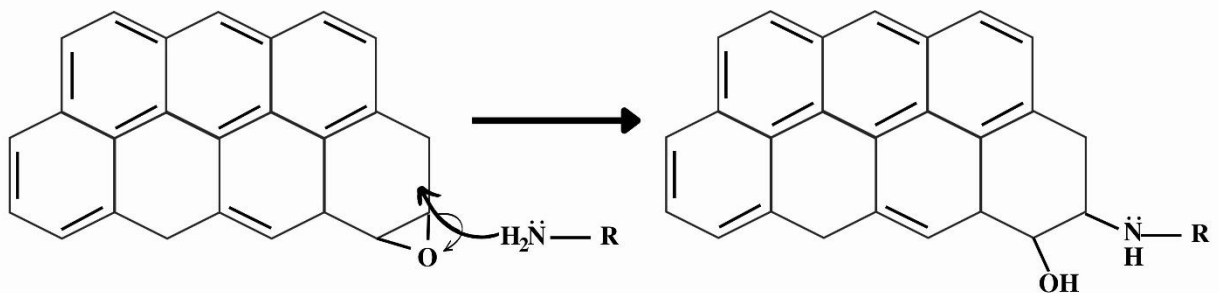
*2.6.2 Funcionalización Con Alquilaminas.* Una característica muy importante del OG es su naturaleza hidrofílica, la cual le es conferida por los grupos funcionales oxigenados que se unen tanto a la superficie como a los bordes del mismo y que a su vez le otorgan la capacidad de ser dispersado en matrices acuosas. A pesar de que, gracias a su plano basal de carbonos, el OG también tiene un leve carácter anfipático, este no es suficiente para ser usado como precursor de un surfactante en la formación de emulsiones aceite-agua. Debido a esto, se hace necesario modificar el OG adicionando grupos funcionales que puedan cambiar su carácter hidrofílico en uno intermedio entre hidrofílico y oleofílico. Las alquilaminas son una buena opción debido a que son reactivas frente al OG, y con frecuencia se utilizan para funcionalizar el mismo, para así,

mejorar su dispersabilidad en solventes orgánicos, Contreras, (2021). Un estudio realizado por Shanmugharaj y colaboradores reportó pruebas con alquilaminas de diferente longitud de cadena para modificar el OG y así comparar su efecto en la humectabilidad del OG. Dicho estudio concluyó que a medida que la cadena de la alquilamina era más larga, aumentaba su hidrofobicidad en el OG, llegando a crear con octadecilamina y hexadecilamina un material súper hidrofóbico. Shanmugharaj *et al.*, (2013)

Algunos reportes muestran que el OG experimenta una reacción de sustitución nucleofílica con los grupos  $-NH_2$  de la alquilamina, al presentar grupos epoxi en su plano basal, (Contreras, 2021). Sin embargo, en otros reportes se muestra que, además de presentarse una sustitución nucleofílica, se presentan reacciones de amidación. Se puede esperar que se presenten sustituciones nucleofílicas entre epoxi y alquilaminas, y reacciones de amidación en los bordes del OG, debido a que este posee grupos epoxi en su plano basal y grupos carboxílicos en los bordes (Figura 19). Contreras, 2021; Shanmugharaj *et al.*, (2013)

### Figura 19.

*Possible mecanismo de unión de la alquilamina con el OG*



Fuente: Tomado y adaptado de: “Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado para la remediación de aguas de producción de la industria petrolera” Contreras, (2021).

### **3. Metodología y diseño experimental**

#### **3.1 Materiales y equipos**

A continuación, se presenta una descripción del nanomaterial, el tipo de crudo, la salinidad de la salmuera y el tipo de roca seleccionada, así como los equipos utilizados para realizar las mediciones de tensión interfacial, ángulo de contacto y estabilidad de las emulsiones.

##### **3.1.1 Óxido de Grafeno y Óxido de Grafeno funcionalizado con Propilamina**

El OG y el OGPA fueron obtenidos y suministrados por el laboratorio LEAM mediante el método de Hummers modificado, como se evidencia en el artículo “Study of the water-oil interfacial activity of amino-modified Graphene oxide” Arenas-Blanco et al., (2022).

##### **3.1.2 Crudo**

Para las pruebas se utilizó el crudo proveniente del campo colorado disponible en el laboratorio LEAM, el cual posee una densidad de 39,6° API, lo que lo hace un crudo liviano.

##### **3.1.3 Roca**

Para las medidas de ángulo de contacto se utilizó un núcleo de roca Berea, proporcionado por el laboratorio LEAM, que posteriormente fue sometido a un proceso de limpieza realizado por el laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación del Parque Tecnológico de Guatiguará, el cual se describe a continuación:

El núcleo de Berea seleccionado fue limpiado con una mezcla de acetona y metanol, haciendo uso de un extractor Soxhlet por 17 horas. Posteriormente, el núcleo fue puesto en horno

a 80°C por 14 horas. Luego de su secado, la roca fue cortada en partes más pequeñas, seguido de un pulido manual para tener una superficie lisa.

#### **3.1.4 Cloruro de Sodio (NaCl)**

Para las medidas con salmuera se utilizó una concentración de 2000 ppm de NaCl, ya que el campo colorado presenta una mayor concentración de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) de 9000 a 26000 ppm, además se tuvo en cuenta las limitaciones del equipo ya que en la toma de medidas no acepta concentraciones mayores a 2000 ppm de NaCl.

#### **3.1.5 Equipo Dsa25e Kruss**

Se utilizó este equipo para la medición de Tensión Interfacial y Ángulo de Contacto el cual se encuentra ubicado en el Centro de Investigaciones en Catálisis CICAT-UIS ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará. El software utilizado por este equipo es ADVANCE, el cual permite mediante la medición de los contornos determinar la Tensión interfacial y el ángulo de contacto para una gota pendiente.

### **3.2 Metodología experimental**

#### **3.2.1 Preparación de las dispersiones del nanofluido**

Con el fin de determinar la Tensión Interfacial se prepararon dispersiones del nanomaterial en medio acuoso y salmuera a diferentes concentraciones de nanomaterial y salmuera de la siguiente manera:

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en investigaciones anteriores donde la Concentración crítica se encuentra entre 0 y 1000 ppm de nanomaterial, se toma la decisión de

preparar patrones de 20 ml de solución acuosa con concentraciones del nanomaterial de 0 a 1000 ppm en intervalos de 125 ppm Cepeda, (2021).

La cantidad de material necesaria para cada dispersión se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración de sto (ppm)} = \frac{\text{masa de soluto (mg)}}{\text{volumen de solución (L)}} \quad \text{Ec. 4}$$

Sin embargo, debido a la cantidad de material disponible en el laboratorio, lo que se hizo fue preparar 40 ml de solución a 1000 ppm, de modo que 20 ml se usaron para realizar diluciones para obtener las soluciones a 125, 250 y 500 ppm. Para ello se usó la ecuación 5, donde  $c_1$  y  $v_1$  hacen referencia a la concentración inicial del nanomaterial y el volumen de la solución a dicha concentración; y  $c_2$  y  $v_2$  representan la concentración final o deseada del nanomaterial y el volumen final de la solución, con el fin de calcular el volumen de agua necesario para alcanzar dichas concentraciones.

$$c_1 v_1 = c_2 v_2 \quad \text{Ec. 5}$$

Al despejar dicha ecuación y reemplazar los valores conocidos tendríamos que:

$$1000 \text{ ppm} * 20 \text{ ml} = 500 \text{ ppm} * v_2$$

Donde  $v_2$  representa el volumen de solución necesario para que el nanofluido tenga la concentración final deseada, en este caso, serían 40 ml, lo cual indica que es necesario agregar 20 ml de agua destilada y así lograr tener una concentración de 500 ppm. Este proceso se realizó hasta lograr la concentración de 125 ppm.

Para las soluciones con OG, las concentraciones de 375, 625, 750 y 875 ppm se calcularon mediante la ecuación 4, la cantidad de material necesario para los 20 ml de solución deseada, y

una vez agregado el OG al agua se sometió a la sonda ultrasónica por 5 min para homogeneizar las soluciones.

En la figura 20 se muestran las dispersiones de nanofluido y la sonda ultrasónica utilizada para su respectiva preparación.

### **Figura 20.**

#### *Dispersiones y sonda ultrasónica*



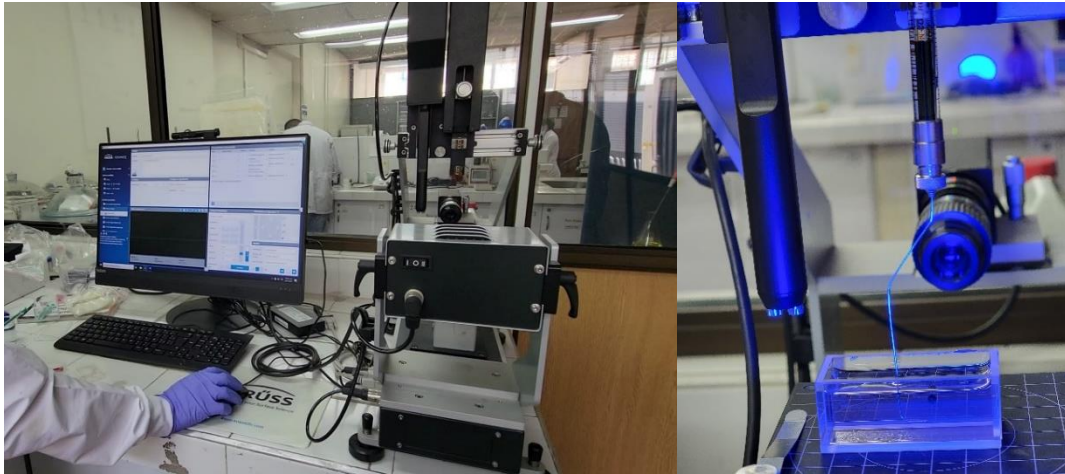
### **3.2.2 Medición de tensión interfacial**

La tensión Interfacial se midió para los dos nanofluidos preparados (OG y OGPA) a las diferentes concentraciones mediante el equipo DSA25E KRUSS (Figura 21), el cual cuenta con el software ADVANCE mediante el método de gota colgante, siguiendo el procedimiento planteado por la norma API RP 42, utilizando el crudo Col-59.

Se realizó inicialmente una medida en blanco con el crudo Col-59 y agua desionizada y otra con crudo Col-59 y salmuera (cuyos resultados se obtuvieron a partir de las gotas formadas como las que se observan en la Figura 22), esto con el fin de obtener un valor inicial de referencia para la Tensión Interfacial en ausencia de nanopartículas.

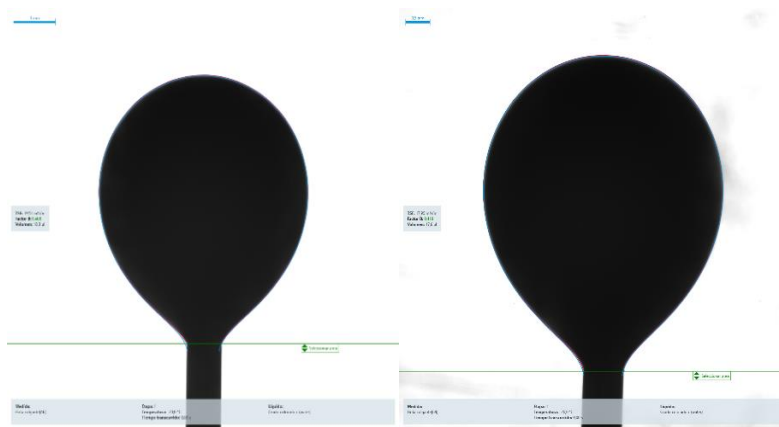
**Figura 21.**

*Tensiómetro y montaje con celda y aguja para medidas de tensión interfacial*



**Figura 22.**

*Imágenes de las medidas tomadas por el tensiómetro*



Para determinarla se tomaron medidas cada segundo durante un minuto, de modo que se obtuvieron para cada una, 60 medidas de Tensión Interfacial como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.***Resultados obtenidos para el crudo Col-59 en agua destilada y salmuera*

Número de etapa	Tensión Interfacial [mN/m]	
	Agua destilada sin sal (0ppm)	Salmuera(2000ppm)
1	19,51	17,95
2	19,61	17,88
3	19,56	17,93
4	19,61	17,90
5	19,59	17,89
6	19,58	17,85
7	19,59	17,91
8	19,58	17,90
9	19,56	17,85
10	19,58	17,93
11	19,61	17,88
12	19,55	17,83
13	19,58	17,87
14	19,55	17,89
15	19,61	17,75
16	19,50	17,74
17	19,59	17,87
18	19,57	17,90
19	19,61	17,87
20	19,55	17,86
21	19,59	17,86
22	19,55	17,85
23	19,52	17,83
24	19,56	17,85
25	19,58	17,84
26	19,52	17,83
27	19,53	17,84
28	19,55	17,86
29	19,58	17,84
30	19,58	17,81
31	19,50	17,82
32	19,55	17,80
33	19,55	17,80
34	19,55	17,79
35	19,54	17,80
36	19,56	17,80
37	19,54	17,80
38	19,50	17,78
39	19,48	17,78
40	19,54	17,78
41	19,54	17,76
42	19,53	17,77
43	19,49	17,71
44	19,54	17,77
45	19,43	17,78
46	19,49	17,76
47	19,43	17,77
48	19,53	17,75
49	19,55	17,75

Número de etapa	Tensión Interfacial [mN/m]	
	Agua destilada sin sal (0ppm)	Salmuera(2000ppm)
50	19,42	17,75
51	19,42	17,74
52	19,54	17,73
53	19,53	17,73
54	19,51	17,72
55	19,48	17,73
56	19,42	17,72
57	19,42	17,72
58	19,52	17,70
59	19,48	17,71
60	19,49	17,74

A partir de estos datos se calculó un valor promedio de la tensión y la desviación estándar para cada uno de estos valores como se muestra en la tabla 6. Cabe resaltar que no se realizaron medidas para el OG con salmuera ya que el material se agrega instantáneamente impidiendo obtener cualquier medición.

Una vez tomada la medida en blanco se realizaron las medidas para el OG de 125 ppm a 875 ppm ya que por limitaciones del equipo no se pudo obtener el valor de la tensión para la concentración de 1000 ppm, debido a que la lámpara no tenía la suficiente potencia para atravesar el OG a medida que aumentaba su concentración impidiendo que la cámara captara el contorno de la gota formada en la jeringa. Para el OG se tomaron de igual forma, 60 medidas a cada concentración como se muestra en la tabla 2 y a partir de estos se calculó la Tensión promedio para cada una de las concentraciones del material y su respectiva desviación estándar, los cuales se evidencian en la tabla 7.

**Tabla 2.***Valores de tensión interfacial para el OG y crudo Col-59*

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OG a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso sin sal						
	125 ppm	250 ppm	375 ppm	500 ppm	625 ppm	750 ppm	875 ppm
1	18,70	18,44	18,08	17,86	17,90	17,97	17,89
2	18,69	18,44	18,09	17,86	17,91	17,98	17,86
3	18,69	18,44	18,08	17,87	17,90	17,83	17,94
4	18,69	18,45	18,08	17,86	17,89	17,88	17,88
5	18,69	18,44	18,08	17,87	17,88	18,13	17,88
6	18,67	18,45	18,09	17,85	17,90	17,94	17,96
7	18,68	18,44	18,08	17,85	17,89	17,90	17,92
8	18,66	18,43	18,08	17,87	17,89	17,90	17,85
9	18,68	18,44	18,08	17,88	17,87	17,93	17,93
10	18,68	18,43	18,08	17,85	17,88	17,93	17,91
11	18,67	18,44	18,08	17,86	17,88	17,93	17,90
12	18,66	18,43	18,07	17,85	17,88	17,88	17,87
13	18,66	18,43	18,06	17,85	17,87	18,06	17,87
14	18,64	18,42	18,09	17,84	17,85	17,84	17,83
15	18,65	18,44	18,09	17,83	17,87	17,96	17,86
16	18,65	18,44	18,08	17,84	17,87	18,03	17,98
17	18,65	18,42	18,09	17,85	17,87	17,97	17,90
18	18,65	18,44	18,08	17,85	17,88	18,04	18,00
19	18,65	18,44	18,09	17,86	17,86	17,94	17,86
20	18,63	18,44	18,08	17,85	17,85	18,21	17,89
21	18,63	18,45	18,07	17,85	17,85	17,94	17,99
22	18,63	18,42	18,09	17,85	17,85	17,96	17,92
23	18,61	18,43	18,06	17,85	17,85	18,07	17,85
24	18,62	18,44	18,06	17,83	17,85	18,14	17,94
25	18,61	18,42	18,07	17,84	17,86	18,06	17,99
26	18,61	18,44	18,08	17,86	17,85	18,00	17,87
27	18,60	18,44	18,07	17,85	17,85	18,17	17,86
28	18,61	18,44	18,06	17,84	17,85	17,97	17,91
29	18,62	18,42	18,07	17,85	17,83	17,99	17,83
30	18,61	18,45	18,06	17,83	17,82	17,99	17,85
31	18,59	18,42	18,08	17,83	17,82	17,92	17,84
32	18,60	18,43	18,08	17,85	17,83	18,06	17,86
33	18,60	18,43	18,07	17,82	17,82	18,00	17,92
34	18,60	18,42	18,06	17,84	17,83	17,94	18,04
35	18,59	18,44	18,07	17,81	17,82	17,81	17,86
36	18,59	18,44	18,06	17,81	17,82	18,21	17,91
37	18,59	18,43	18,05	17,83	17,82	18,14	17,86
38	18,59	18,42	18,07	17,82	17,82	17,93	17,92
39	18,59	18,43	18,07	17,82	17,81	17,99	17,87
40	18,58	18,44	18,07	17,82	17,82	17,90	17,97
41	18,59	18,44	18,06	17,83	17,84	17,97	17,81
42	18,57	18,41	18,07	17,80	17,82	17,98	17,89
43	18,57	18,43	18,07	17,81	17,81	18,10	17,81
44	18,58	18,44	18,06	17,81	17,82	18,03	17,80
45	18,57	18,42	18,06	17,82	17,82	18,01	17,78
46	18,57	18,42	18,04	17,81	17,80	18,07	17,85

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OG a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso sin sal						
	125 ppm	250 ppm	375 ppm	500 ppm	625 ppm	750 ppm	875 ppm
47	18,57	18,43	18,06	17,81	17,82	18,03	17,89
48	18,55	18,43	18,06	17,81	17,81	18,07	17,83
49	18,56	18,42	18,04	17,80	17,82	17,98	17,80
50	18,56	18,42	18,05	17,82	17,81	18,23	18,02
51	18,56	18,41	18,06	17,82	17,80	18,08	17,80
52	18,56	18,42	18,07	17,82	17,81	18,06	17,82
53	18,56	18,43	18,06	17,80	17,81	18,13	17,81
54	18,56	18,42	18,06	17,82	17,79	18,15	17,98
55	18,55	18,42	18,06	17,80	17,80	18,18	17,90
56	18,55	18,42	18,06	17,82	17,80	18,16	17,90
57	18,55	18,42	18,06	17,82	17,79	18,10	17,97
58	18,54	18,43	18,07	17,81	17,80	18,15	17,98
59	18,53	18,42	18,07	17,82	17,78	18,06	17,96
60	18,55	18,43	18,07	17,84	17,80	18,08	17,85

Una vez se obtuvieron las medidas de OG, se procedió a realizar las medidas para el OGPA con agua destilada para intervalos de 125 ppm como se realizó con el OG, sin embargo, el OGPA presenta una tonalidad más oscura que la del OG, lo que dificultó las medidas debido a la potencia de la lámpara del tensiómetro. Por esta razón se prepararon dispersiones a concentraciones más bajas, en intervalos de 50 ppm desde 50 ppm hasta 375 ppm que fue la concentración máxima a la que el equipo pudo medir en las mediciones iniciales. De igual forma, con el objetivo de comparar el efecto del OGPA con respecto al OG también se prepararon dispersiones a las concentraciones de 125 y 375 ppm, como se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.**

*Valores de tensión interfacial para el OGPA sin sal y crudo Col-59*

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OGPA a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso sin sal								
	50 ppm	100 ppm	125 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	375 ppm
1	19,39	18,84	18,40	18,25	18,20	17,90	17,83	17,71	17,06
2	19,40	18,83	18,42	18,28	18,05	17,92	17,97	17,88	16,93
3	19,37	18,61	18,39	18,29	18,07	17,98	17,94	17,70	17,03
4	19,38	18,62	18,39	18,24	18,01	17,97	17,83	17,85	17,04
5	19,36	18,65	18,35	18,16	17,83	17,99	17,85	18,02	17,05

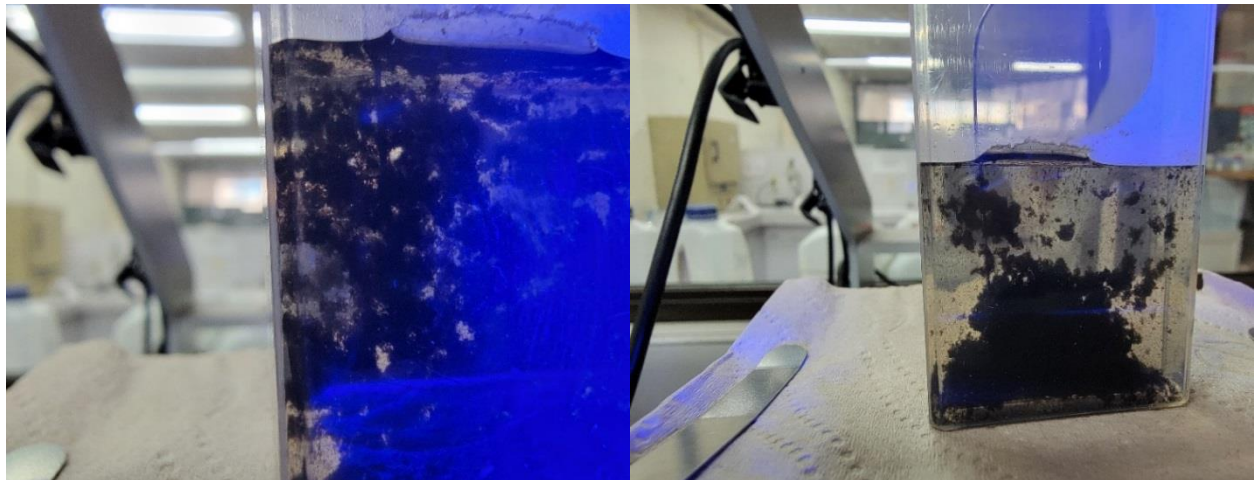
Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OGPA a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso sin sal								
	50 ppm	100 ppm	125 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	375 ppm
6	19,40	18,70	18,40	17,58	17,85	18,02	17,87	17,91	16,95
7	19,37	18,74	18,38	18,32	17,98		17,82	17,89	16,92
8	19,37	18,73	18,39	18,36	17,96	17,99	17,80	18,04	16,97
9	19,33	18,81	18,39	18,36	18,06	17,98	17,83	17,91	16,58
10	19,36	18,82	18,37	18,32	18,31	17,98	17,88		17,02
11	19,34	18,79	18,36	18,31	18,34	17,94	17,80	17,73	
12	19,38	18,78	18,31	18,21	18,40	17,96	17,88	17,48	16,89
13	19,34	18,79	18,29	18,24	18,24	17,95	17,84	17,84	16,96
14	19,37	18,80	18,35	18,26	18,24	18,00	17,83	17,78	17,04
15	19,35	18,76	18,34	18,22	18,22	18,02	17,82	17,72	17,07
16	19,38	18,75	18,37	18,16	18,24	17,93	17,79	17,71	16,97
17	19,31	18,86	18,33	18,21	18,16	17,92	17,80		17,04
18	19,33	18,79	18,34	18,23	17,92	17,90	17,82		16,96
19	19,34	18,75	18,34	18,14	18,27	17,95	17,89	17,67	17,02
20	19,32	18,69	18,33	18,10	17,98	17,89	17,85	17,69	17,13
21	19,34	18,71	18,40	18,16	18,43	17,97	17,86	17,78	17,23
22	19,32	18,54	18,37	18,19	18,26	17,99	17,85	17,77	17,25
23	19,30	18,72	18,36	18,26	18,11	17,98	17,86	17,76	17,19
24	19,34	18,71	18,36	18,29	18,20	18,01	17,86	17,70	
25	19,30	18,96	18,35	18,23	18,21	17,98	17,85	17,68	17,24
26	19,33	18,74	18,32	18,27	18,14	17,98	17,81	17,79	17,06
27	19,31	18,76	18,32	18,27	18,15	17,96	17,83	17,80	
28	19,29	18,75	18,32	18,33	18,12	18,08	17,84	17,73	17,18
29	19,31	18,74	18,33	18,32	18,30	17,99	17,78	17,72	17,20
30	19,32	18,74	18,36	18,30	18,12	18,22	17,87	17,48	16,77
31	19,31	18,74	18,32	18,29	18,33	18,03	17,85	17,44	17,08
32	19,29	18,81	18,31	18,01	18,29	17,96	17,85	17,56	17,04
33	19,32	18,73	18,36	18,35	18,22	18,03	17,81	17,48	16,94
34	19,31	18,70	18,21	18,28	18,22	17,99	17,80	17,46	
35	19,28	18,72	18,28	18,31	18,07	18,04	17,84	17,56	
36	19,27	18,74	18,27	18,21	18,00	18,04	17,80		
37	19,28	18,62	18,27	18,16	18,08	17,94	17,69		17,02
38	19,30	18,73	18,28	18,23	18,14		17,86	17,62	
39	19,33	18,71	18,33	18,19	18,19	18,06	17,73		17,00
40	19,28	18,77	18,36	18,28	18,06	18,08	17,77	17,76	17,03
41	19,26	18,69	18,33	18,18	18,03		17,72	17,63	16,93
42	19,27	18,70	18,37	18,24	18,16	17,98	17,69	17,63	
43	19,25	18,74	18,35	18,23	18,00	18,08	17,73	17,52	17,09
44	19,28	18,72	18,33	18,20	17,98	17,97	17,76	17,56	17,01
45	19,31	18,76	18,32	18,15	18,06	18,01	17,75	17,57	17,04
46	19,29	18,75	18,37	18,21	18,24		17,73	17,54	17,01
47	19,30	18,72	18,39	18,23	18,18	18,03	17,76	17,62	17,01
48	19,29	18,81	18,39	17,74	18,24	18,04	17,75	17,59	16,99
49	19,27	18,71	18,41	18,27	18,19	18,07	17,70	17,52	16,91
50	19,28	18,93	18,39	18,27	18,10	18,03	17,69	17,53	
51	19,24	18,79	18,39	18,30	18,20	18,05	17,76	17,67	
52	19,24	18,75	18,30	18,23	18,23	17,98	17,72	17,64	
53	19,24	18,73	18,34	18,27	18,26	18,02	17,73	17,60	16,98
54	19,27	18,76	18,33	18,22	18,21		17,70	17,73	16,87
55	19,27	18,74	18,34	18,14	17,95		17,58	17,57	16,87
56	19,16	18,79	18,32	18,10	18,10	18,00	17,71	17,59	16,83
57	19,20	18,68	18,28	18,24	18,08	17,98	17,67	17,54	

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OGPA a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso sin sal								
	50 ppm	100 ppm	125 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	375 ppm
58	19,23	18,74	18,31	18,14	17,84	18,03	17,56	17,47	16,89
59	19,18	18,68	18,26	18,16	18,20	18,00	17,64	17,39	
60	19,24	18,72	18,26	18,25	17,96	17,98		17,41	

Para las mediciones de OGPA en salmuera se realizaron las medidas con el mismo procedimiento que se realizaron para el OGPA sin sal, sin embargo sólo fue posible tomar medidas hasta 150 ppm, debido a que el material no es resistente a la sal por lo que una vez dispersado el material se agregaba muy rápidamente como se muestra en la figura 23, razón por la cual se agitaron las dispersiones durante 5 minutos en la sonda ultrasónica con una amplitud del 40% y utilizando una cama de hielo con el fin de evitar la degradación del material debido a calentamiento de la muestra, obteniendo los resultados que se observan en la tabla 4.

### Figura 23.

*OGPA agregado debido a la salinidad de la solución*



**Tabla 4.***Valores de tensión interfacial para el OGPA con sal y crudo Col-59*

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OGPA a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso salino (2000 ppm de NaCl)			
	50 ppm	100 ppm	125 ppm	150 ppm
1	17,55	17,20	16,84	16,25
2	17,44	17,19	17,00	16,22
3	17,53	17,21	16,96	16,26
4	17,52	17,15	16,76	16,30
5	17,67	17,18	16,98	16,15
6	17,48	17,18	17,03	16,29
7	17,64	17,16	17,04	16,21
8	17,52	17,15	16,89	16,18
9	17,62	17,17	16,93	16,27
10	17,42	17,13	16,91	16,20
11	17,39	17,15	16,75	16,20
12	17,36	17,14	16,86	16,22
13	17,45	17,14	16,87	16,25
14	17,47	17,12	16,89	16,12
15	17,52	17,16	16,88	16,02
16	17,51	17,13	16,91	16,29
17	17,41	17,10	16,91	16,18
18	17,60	17,13	16,95	16,18
19	17,47	17,12	16,76	16,15
20	17,42	17,13	16,94	16,10
21	17,49	17,11	16,80	16,14
22	17,45	17,10	17,17	16,11
23	17,52	17,06		15,97
24	17,54	17,10		15,99
25	17,47	17,08		16,09
26	17,48	17,07		15,97
27	17,45	17,09		16,10
28	17,37	17,08		16,16
29	17,49			16,05
30	17,44	17,06		16,05
31	17,31	17,05		16,11
32		17,03		16,02
33	17,62	17,06		16,02
34	17,36	17,07		16,07
35	17,57	17,05		16,00
36	17,45	17,05		15,95
37	17,28	17,04		15,95
38	17,27	17,02		15,99
39	17,37	17,06		15,98
40	17,31	17,02		16,07
41	17,30	17,08		15,83
42	17,31	17,07		15,90
43	17,32	17,05		15,86
44	17,38	17,05		15,83
45	17,43	17,04		15,94
46	17,49	17,02		16,07
47	17,40	17,00		15,93

Número de etapa	Tensión interfacial [mN/m] con OGPA a diferentes concentraciones y disperso en medio acuoso salino (2000 ppm de NaCl)			
	50 ppm	100 ppm	125 ppm	150 ppm
48	17,44	17,04		15,92
49	17,29	17,03		15,94
50	17,26	17,01		15,85
51		17,04		15,95
52	17,35	17,02		15,93
53	17,37	17,05		15,72
54	17,20	17,20		15,78
55	17,19			15,83
56		17,00		15,87
57	17,37	17,03		15,71
58	17,26	17,02		15,81
59	17,20			15,84
60	17,18	17,01		15,76

Una vez se obtuvieron las medidas para cada una de las condiciones planteadas anteriormente, se procedió a calcular la Tensión Interfacial promedio y la desviación estándar, valores que se evidencian en la tabla 7, y que permiten más adelante encontrar el valor de la Concentración crítica.

### 3.2.3 Determinación de la Concentración Crítica

Los materiales gráfenicos son partículas sólidas que forman emulsiones tipo pickering, de modo que no se comportan como un surfactante común que tiende a formar micelas en la emulsión, razón por la cual para efecto de esta investigación se usa el término concentración crítica ya que la emulsión no se forma por micelas sino por gotas. Una vez obtenidos los valores de Tensión para cada una de las concentraciones, se grafican los resultados en una gráfica de Concentración del material vs Tensión Interfacial con el fin de definir la Concentración crítica del OG, OGPA y OGPA en salmuera.

Esto se realiza para determinar a qué concentraciones de nanomaterial se prepararían las emulsiones y las dispersiones a las que se les medirá el ángulo de contacto.

### **3.2.4 Preparación de las emulsiones**

Una vez se determinó la Concentración crítica se procede a preparar las emulsiones con el fin de evaluar la capacidad del material de emulsionar el crudo. Para ello se utilizaron tubos de ensayo con 10ml del nanofluido a los cuales se le agregaron con ayuda de una micropipeta, 10, 25, 50, 75 y 100  $\mu$ l de crudo, los cuales fueron sometidos a agitación mediante la sonda por 3 min con una amplitud del 40% para así formar la emulsión.

Sin embargo, no se pudo preparar emulsión con salmuera ya que el material no resiste la salinidad provocando que tanto el OG como el OGPA no se disuelvan correctamente en el agua.

### **3.2.5 Determinación de la estabilidad de las emulsiones**

Una vez preparadas las emulsiones, se determinó qué tanta cantidad de crudo era capaz de emulsionar el nanofluido y se procedió a observar mediante el Microscopio Óptico Olympus BX51 (figura 24) disponible en el laboratorio LEAM, el tamaño de las gotas formadas y su estabilidad. Estas medidas se tomaron a las 0, 24, 48 y 192 horas, las cuales fueron analizadas mediante el software ImageJ, donde las micrografías obtenidas mediante el microscopio, son sometidas a un tratamiento mediante ciertos filtros para así obtener una imagen clara en la que se procede a realizar la medida de los diámetros de las gotas de la emulsión.

**Figura 24.**

*Microscopio Óptico Olympus BX51, laboratorio LEAM*

**3.2.6 Medición de la mojabilidad**

El efecto del nanofluido en la mojabilidad de la roca se evaluó midiendo el ángulo de contacto mediante el equipo DSA25E KRUSS, disponible en el CICAT, haciendo uso del método de la gota cautiva de acuerdo con la norma APR RP42.

Para esto se usó como superficie sólida una roca berea proporcionada por el laboratorio LEAM (Figura 25), la cual fue cortada y sometida a un proceso de limpieza en el laboratorio de Análisis Petrofísicos del Parque Tecnológico Guatiguará con el fin de obtener trozos de roca lo suficientemente pequeños para ser introducidos en la celda requerida para tomar las mediciones en el equipo.

**Figura 25.**

*Roca Berea utilizada para realizar las medidas de ángulo de contacto*



Para esto se tomaron medidas con solo agua destilada con el fin de tener un valor de referencia y evaluar el efecto del nanomaterial sobre la mojabilidad de la roca y también se midió el efecto a las concentraciones críticas y valores de referencia para el OGPA ya que como se mencionó anteriormente no se pudo encontrar el valor de la concentración crítica por restricciones del equipo. Dichos valores se encuentran en la tabla 5.

**Tabla 5.**

*Medidas de ángulo de contacto*

Número de etapa	Agua destilada (sin sal)	Ángulo de contacto al agua [°]		
		OG (375 ppm) disperso en medio acuoso sin sal	OG (500 ppm) disperso en medio acuoso sin sal	OGPA (375 ppm) disperso en medio acuoso sin sal
1	18,43	23,86	51,57	47,25
2	18,27	24,46	51,29	47,12
3	17,92	23,82	51,57	47,27
4	18,12	23,63	51,23	47,39
5	18,02	23,68	51,27	47,17
6	17,30	23,71	51,23	47,30
7	17,35	23,57	51,33	47,92
8	16,83	23,83	51,49	47,16
9	16,88	23,57	51,36	47,33
10	17,24	23,34	51,43	47,30

Número de etapa	Ángulo de contacto al agua [°]			
	Agua destilada (sin sal)	OG (375 ppm) disperso en medio acuoso sin sal	OG (500 ppm) disperso en medio acuoso sin sal	OGPA (375 ppm) disperso en medio acuoso sin sal
11	16,99	23,34	51,25	46,96
12	16,83	23,50	51,27	47,27
13	16,99	22,97	51,33	47,45
14	16,83	23,31	51,32	47,14
15	16,57	23,23	51,27	47,33
16	16,51	23,20	51,23	47,27
17	16,51	23,57	51,37	47,04
18	16,67	23,57	51,27	47,19
19	16,04	24,06	51,20	47,01
20	16,36	24,02	51,33	46,94
21	15,88	23,53	51,20	47,01
22	16,09	23,88	51,37	46,94
23	15,73	23,32	51,33	47,33
24	15,88	23,54	51,20	47,46
25	15,41	23,77	51,15	47,47
26	14,50	23,77	51,25	49,41
27	15,78	23,81	51,29	47,92
28	15,35	23,73	51,25	47,56
29	15,73	23,65	51,29	47,59
30	14,93	23,69	51,20	47,32
31	14,72	23,46	51,20	47,56
32	15,35	23,46	51,16	46,83
33	15,42	23,23	51,29	47,86
34	15,67	23,20	51,06	47,33
35	15,35	22,97	51,16	49,44
36	15,35	22,81	51,17	47,19
37	15,30	22,58	51,26	47,62
38	15,35	22,81	51,01	47,46
39	15,03	22,74	51,16	47,46
40	14,61	22,70	51,16	47,01
41	12,11	22,89	51,14	48,41
42	15,03	22,89	51,22	48,22
43	14,93	23,05	51,08	50,40
44	15,14	23,32	51,04	47,25
45	14,82	23,09	51,11	47,33
46	15,20	23,12	51,08	47,08
47	13,59	23,39	51,17	49,76
48	14,61	22,93	51,06	47,04
49	14,93	22,97	51,16	50,58
50	15,35	23,04	51,08	51,90
51	15,35	22,74	51,02	52,00
52	14,82	22,81	51,09	47,14
53	14,93	23,12	50,95	52,00
54	14,88	22,55	51,09	51,82
55	14,50	22,89	51,04	50,35
56	15,25	22,85	50,95	46,91
57	14,88	22,55	51,09	47,29
58	14,82	22,81	51,03	47,14
59	14,77	23,04	51,03	49,79
60	14,88	22,97	51,08	52,02

Estos valores fueron promediados y se obtuvo su desviación estándar como se muestra en las tablas 8 y 9, para realizar una gráfica de ángulo de contacto vs concentración del nanomaterial y así observar el cambio y el efecto de este en la roca.

#### 4. Análisis de resultados

##### 4.1 Tensión interfacial

Para la medida en blanco con agua destilada y salmuera se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 6), donde se puede observar que la sola salmuera pudo disminuir la tensión interfacial del sistema:

**Tabla 6.**

*Medida de tensión del aceite en agua destilada y salmuera*

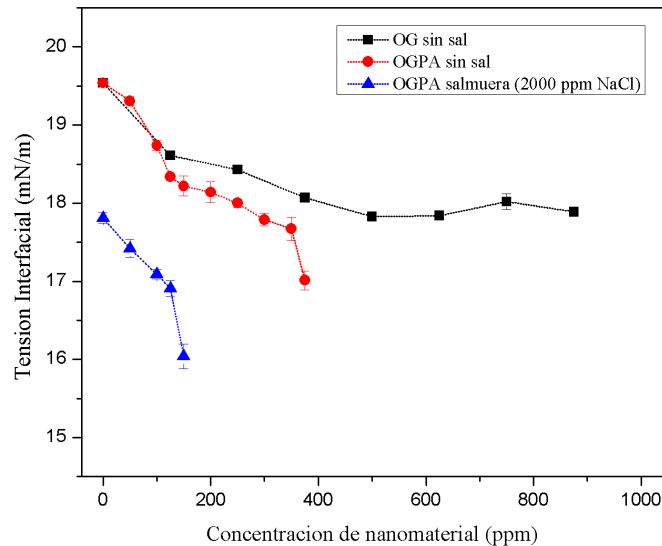
Fase oleosa	Fase acuosa	Tensión Interfacial [mN/m]	Desviación estándar
Crudo pozo Col-59	Agua destilada	19,54	0,05
	Agua destilada + 2000 ppm NaCl	17,81	0,07

Una vez establecida la medida de referencia se obtuvieron los valores de Tensión para el OG, OGPA y OGPA con sal, los cuales fueron calculados promediando las 60 medidas arrojadas por el equipo, calculando la desviación estándar para cada una de ellas, como se evidencia en la tabla 7.

**Tabla 7.***Valores promedio de Tensión Interfacial para OG, OGPA y OGPA en salmuera*

Nanomaterial	Concentración de nanomaterial [ppm]	Tensión interfacial [mN/m]	Desviación estándar
<b>OG disperso en medio acuoso sin sal</b>	125	18,61	0,05
	250	18,43	0,01
	375	18,07	0,01
	500	17,83	0,02
	625	17,84	0,03
	750	18,02	0,10
	875	17,89	0,06
<b>OGPA disperso en medio acuoso sin sal</b>	50	19,31	0,05
	100	18,74	0,07
	125	18,34	0,04
	150	18,22	0,13
	200	18,14	0,13
	250	18,00	0,05
	300	17,79	0,08
<b>OGPA disperso en medio acuoso salino (2000 ppm de NaCl)</b>	350	17,67	0,15
	375	17,01	0,12
	50	17,42	0,12
	100	17,09	0,06
	125	16,91	0,10
	150	16,04	0,16

A partir de la tabla 7 se construye la gráfica Tensión Interfacial vs Concentración del nanomaterial, como se evidencia en la figura 26, donde se observa cómo la Tensión Interfacial disminuye en comparación con la medida en blanco al utilizar el nanofluido de OG y OGPA. De igual forma el resultado muestra que el OGPA tiene un mejor efecto que el OG en cuanto a la disminución de la Tensión Interfacial.

**Figura 26.***Gráfica Tensión Interfacial vs Concentración del nanomaterial*

En la figura 26 se puede evidenciar el comportamiento de la Tensión interfacial en medio acuoso sin sal, donde al agregar el nanomaterial se generó una disminución de la misma sin ayuda de ningún surfactante debido a las propiedades anfifílicas del OG como se mencionó en el capítulo 2. De igual forma al comparar los resultados obtenidos entre el OG y el OGPA se evidencia que el OG funcionalizado con propilamina tiene un efecto mayor en la tensión interfacial y se evidencia que incluso en la salmuera la tendencia es a disminuir la Tensión interfacial. Adicionalmente, cabe mencionar que el OGPA presentó una mayor resistencia a la agregación en un ambiente salino, comparado con el OG.

#### 4.2 Determinación de la Concentración Crítica

Para el cálculo Concentración crítica se utilizó la gráfica de Tensión Interfacial vs Concentración del nanomaterial (Figura 26), donde se encontró que para el OG fue a 500 ppm que

fue el punto en el que se estabiliza la pendiente de la gráfica y no se observan cambios notorios a pesar de aumentar la concentración del OG.

Sin embargo, para el OGPA en agua destilada y en Salmuera no se pudo determinar debido a las limitaciones del equipo, por lo que se usaron como medidas de referencia las últimas que se pudieron realizar las cuales fueron 375 ppm en agua destilada y 150 en salmuera.

Es importante resaltar que el OGPA a 375 ppm logró disminuir la tensión interfacial en un 5,86% en comparación con el OG a esa misma concentración y un 4,59% en comparación con el OG a 500 ppm, lo que lleva a concluir que este material tiene un poder tensoactivo (anfifílico) mayor al del OG.

Una vez establecidos estos valores, se procede a analizar los valores de ángulo de contacto utilizando dichas concentraciones y la estabilidad de las emulsiones generadas.

### 4.3 Mojabilidad y ángulo de contacto

Para las medidas de ángulo de contacto también se realizó una medida en blanco con agua destilada como se muestra en la tabla 8 y así establecer una referencia con respecto a los cambios generados por el OG y el OGPA.

**Tabla 8.**

*Medida en blanco para ángulo de contacto con agua destilada y crudo Col-59*

Gota	Medio inmerso	Ángulo de contacto al agua	Desviación estándar	Tipo de mojabilidad
Crudo pozo Col-59	Agua destilada (sin sal)	15,75°	1,19	Al agua

Una vez obtenido el valor de la medida en blanco se procede a obtener las medidas para OG 375 y 500 ppm, así como de OGPA a 375 ppm, que se muestran a continuación en la tabla 9.

**Tabla 9.**

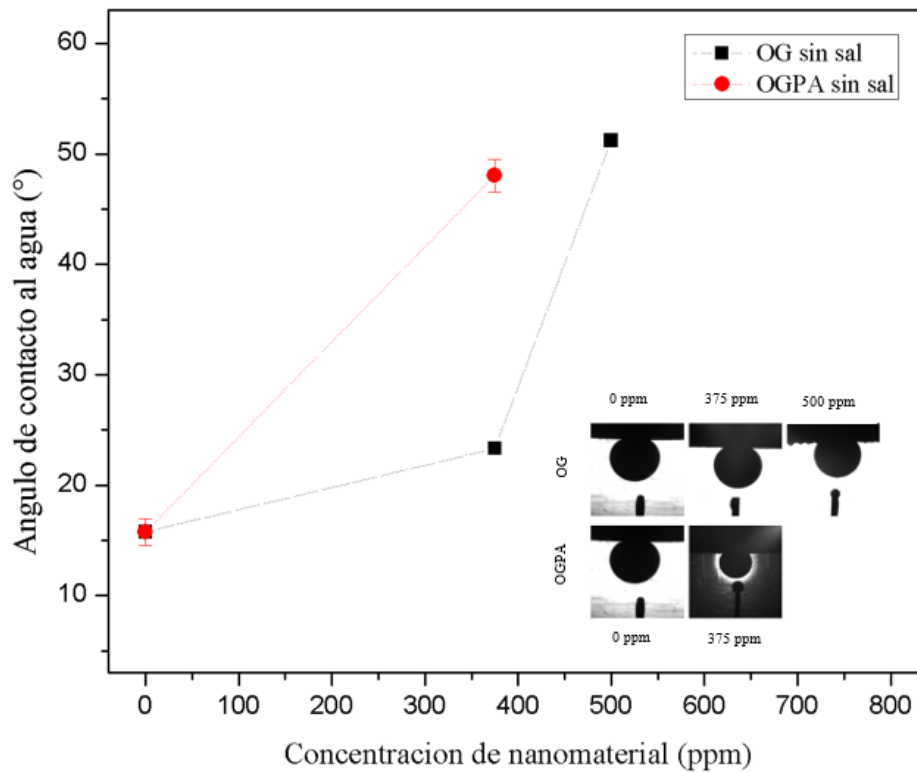
*Valores de ángulo de contacto para OG y OGPA*

Nanomaterial	Concentración de nanomaterial [ppm]	Ángulo de contacto al agua [°]	Desviación estándar	Tipo de mojabilidad
OG disperso en medio acuoso sin sal	375	23,30	0,43	Al agua
	500	51,20	0,14	Al agua
OGPA disperso en medio acuoso sin sal	375	48,02	1,50	Al agua

Con esta tabla se realizó una gráfica de Concentración vs Ángulo de contacto (Figura 27) del nanomaterial y allí se puede resaltar que el OGPA tiene la capacidad de aumentar en mayor medida el ángulo de contacto lo cual indica que la mojabilidad de la roca se acerca cada vez más a la mojabilidad neutra.

**Figura 27.**

*Ángulo de Contacto vs concentración de los nanomateriales*



Lo que indica que el OGPA tiene la capacidad de aumentar el ángulo de contacto en un 106,1%, el cual se acerca a la mojabilidad neutra deseada en los procesos de recobro mejorado.

#### **4.4 Análisis de resultados para microscopía**

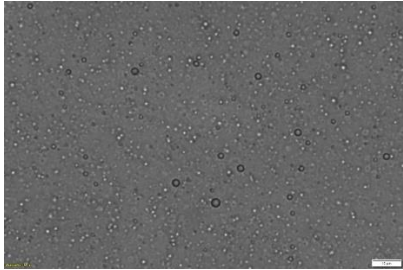
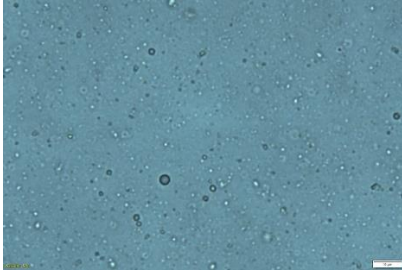
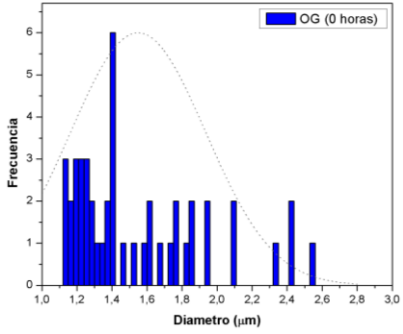
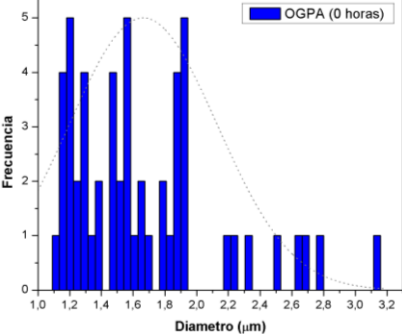
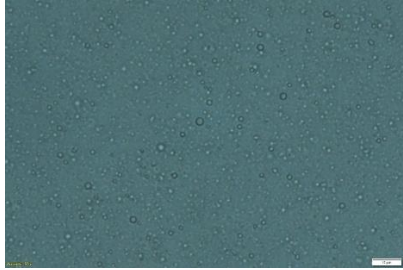
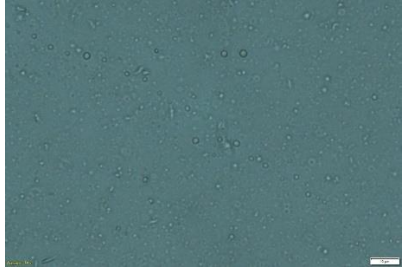
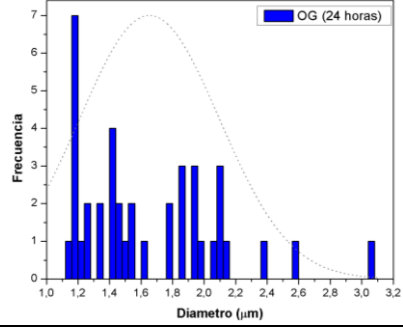
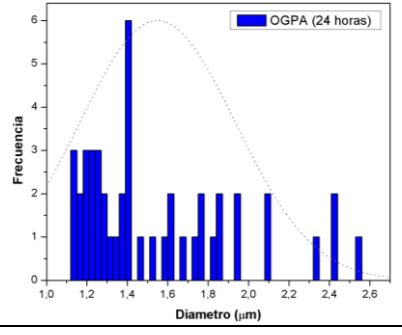
Con el propósito de hacer un análisis en cuanto a estabilidad de las emulsiones mediante microscopía, se tuvieron en cuenta tanto el OG, como el OGPA a la misma concentración con fines comparativos. Dicha concentración fue la máxima concentración a la que se pudo medir la OGPA, es decir, 375 ppm.

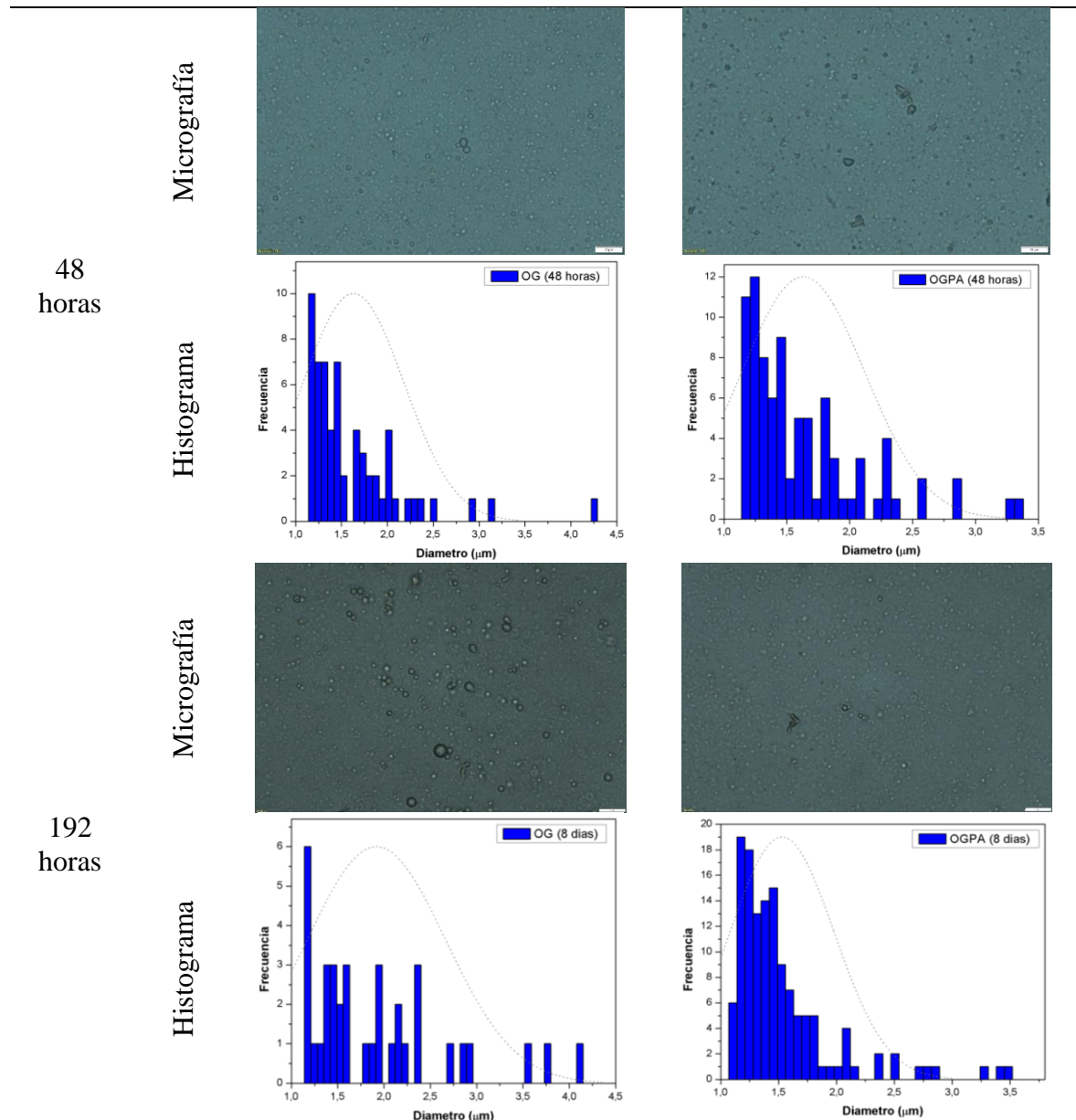
##### **4.4.1 Resultados y análisis de la prueba de microscopía**

En la tabla 10 se aprecian los resultados obtenidos durante las pruebas de microscopía de una emulsión de crudo con dispersión de OG en agua destilada a 375 ppm, y otra emulsión de crudo con dispersión de OGPA en agua destilada a 375 ppm, a diferentes intervalos de tiempo. Dentro de los resultados obtenidos se encuentran: las micrografías capturadas por el microscopio óptico de alta resolución a cada nanomaterial (la línea blanca en la parte inferior derecha de cada micrografía representa la escala de referencia, la cual en todos los casos es de 10 $\mu$ m) y en cada intervalo de tiempo; también se encuentran los histogramas de frecuencia, que son un análisis estadístico obtenido mediante el software OriginLab, y que, a su vez fue basado en un tratamiento de dichas micrografías empleando el software ImageJ.

**Tabla 10.**

*Resultados obtenidos durante las pruebas de microscopía de una emulsión de crudo con OG y otra emulsión de crudo con OGPA*

Parámetros		Nanomaterial	
Tiempo transcurrido	Tipo de imagen	OG (375 ppm)	OGPA (375 ppm)
0 horas	Micrografía		
	Histograma		
24 horas	Micrografía		
	Histograma		



Haciendo un primer análisis visual a las micrografías presentes en la tabla 10, se puede observar cómo tanto para el caso del OG, como para el OGPA, se comienzan a formar gotas cada vez más grandes y en mayor cantidad a medida que pasa el tiempo. Sin embargo, también es notorio que en el caso del OG, las gotas de mayor tamaño resultaron ser más grandes y en mayor cantidad que en el caso de las gotas del OGPA a las 192 horas (8 días) de haber sido preparadas las emulsiones.

Por otro lado, en la tabla 10 también se muestran los histogramas de frecuencia, que como se mencionó anteriormente, son un análisis estadístico y que, en este caso, representan un conteo de referencia de la mayor cantidad de gotas presentes en cada micrografía y sus respectivos diámetros. En base a dichos histogramas, se puede observar cómo efectivamente con el paso del tiempo comienzan a aparecer gotas cada vez más grandes y con mayor frecuencia en ambos casos (OG y OGPA). No obstante, también se puede apreciar cómo en el caso del OGPA, la mayoría de las gotas tienden a no crecer tanto, y las que más crecen (por efecto de floculación y coalescencia), llegan a un tamaño mucho menor que las gotas más grandes formadas en el caso del OG a las 192 horas de preparadas las emulsiones. Esto se puede notar con el hecho de que en los histogramas del OGPA, la mayoría de las gotas tienden a permanecer en la misma región de diámetros pequeños, y en la región de diámetros mayores se encuentran muy pocas gotas, y este comportamiento tiende a ser el mismo con el paso del tiempo. Por el contrario, en el caso del OG, al principio la mayoría de las gotas se encuentran en la región de menor tamaño, pero con el paso del tiempo, se comienzan a distribuir en las zonas de tamaño medio y mayor tamaño (a las 192 horas).

Finalmente, tras el análisis visual de las micrografías y el análisis estadístico de los histogramas de frecuencia, al comparar los resultados se corrobora que las emulsiones preparadas con OGPA a una concentración de 375 ppm, son muy estables con el paso del tiempo en comparación a las emulsiones preparadas con OG a la misma concentración, como se observa en la tabla 10.

## 5. Conclusiones

A partir de las curvas de Tensión Interfacial se estimó que la concentración crítica para el OG es de 500 ppm, y para el OGPA en agua destilada y en Salmuera se usaron como concentraciones críticas de referencia las últimas medidas que se pudieron realizar, las cuales fueron 375 ppm en agua destilada y 150 ppm en salmuera.

Se pudo evidenciar que la Tensión Interfacial tiene un comportamiento decreciente tanto para el OG como para el OGPA, siendo este último, el nanomaterial que a 375 ppm logra disminuir en mayor proporción la tensión interfacial, logrando hasta un 5,86% más, comparado con la disminución obtenida mediante el OG a 375 ppm y hasta un 4,59% más, al compararlo con la disminución de la tensión que se obtuvo mediante el OG a su concentración crítica (500 ppm).

Se evidenció que el comportamiento de la tensión interfacial para el caso del OGPA con sal, mantiene una tendencia decreciente a medida que la concentración del nanomaterial aumenta.

Se observó que la sal tiene una influencia importante en la estabilidad del OG y el OGPA, donde el OGPA presentó una mayor resistencia a la agregación en un ambiente salino, en comparación con el OG.

Al realizar un análisis estadístico de las micrografías e histogramas, se evidenció que las emulsiones preparadas con OGPA a 375 ppm, son más estables con el paso del tiempo en comparación a las emulsiones preparadas con OG a la misma concentración, puesto que el tamaño de las gotas en el caso del OGPA, no tuvo una variación considerable después de 192 horas (8 días) de preparada la emulsión; mientras que para ese mismo tiempo, en el caso del OG, además de ser más notoria la variación del tamaño de las gotas, se evidenciaron trazas libres de crudo en la emulsión.

El OGPA a 375 ppm logró aumentar el ángulo de contacto un 106,1% más que el OG a la misma concentración, haciendo que la superficie de la roca fuera menos mojada por agua. Esto se puede interpretar como algo positivo puesto que, lo que se busca con dichos nanomateriales es lograr una tendencia de cambio hacia mojabilidad neutra, ya que es el tipo de mojabilidad ideal en la cual se produce el mayor recobro de crudo.

Se evidenció que el OGPA logró generar un aumento en el ángulo de contacto muy similar al aumento generado por el OG a su concentración crítica (500 ppm), lo cual lleva a inferir que usando OGPA, el ángulo de contacto seguirá aumentando hasta alcanzar la concentración crítica (concentración en la que se logra la mayor disminución en la Tensión Interfacial y el máximo cambio en el ángulo de contacto), llegando incluso a valores superiores que los alcanzados a la concentración crítica del OG.

## **6. Recomendaciones**

Hacer uso de un tensiómetro con una lámpara de mayor potencia, una cámara con mejor resolución y una celda cuyas dimensiones permitan un mejor paso de luz a través de la misma, con el fin de obtener una imagen clara que facilite la toma de medidas por parte del software, mejorando la confiabilidad de las mismas.

Investigar algún material y/o proceso mediante el cual se pueda mejorar la estabilidad del OGPA en un medio salino, de tal manera que se puedan realizar estudios posteriores del efecto del mismo en presencia de sal sobre la tensión interfacial, mojabilidad y estabilidad de las emulsiones.

Continuar el estudio del OGPA ampliando el rango de las concentraciones evaluadas.

Estudiar la estabilidad de las emulsiones durante un periodo de tiempo más prolongado y mediante otro tipo de técnicas.

Se recomienda continuar investigando el uso de un nanomaterial de OG modificado con una amina de cadena más larga sobre la tensión interfacial, la mojabilidad de la roca y la estabilidad de las emulsiones para recobro mejorado de crudo.

### Referencias

- Abdulredha, M.; Siti A.; Luqman, C. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. In *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 13, Issue 1, pp. 3403–3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014>
- Ajala, O.; Tijani, J; Bankole, M. y Abdulkareem, A. S. (2022). A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, Synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. in *environmental nanotechnology, monitoring and management* (Vol. 18). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100673>
- Alvarado, V. y Manrique, E. (2010). Enhanced oil recovery: field planning and development strategies. Gulf Professional Pub./Elsevier.
- Aramendiz, J., y Imqam, A. (2020). Silica and graphene oxide nanoparticle formulation to improve thermal stability and inhibition capabilities of water-based drilling fluid applied to Woodford shale. *SPE Drilling and Completion*, 35(2), 164–179. <https://doi.org/10.2118/193567-PA>

- Arenas, B., Cepedak M.; Cabanzo H. y Mejía, E. (2022). Study of the water-oil interfacial activity of amino-modified graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129034>
- Belhaj, A., Elraies, K., Mahmood, S., Zulkifli, N, Akbari, S.y Hussien, O. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(1), 125–137. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>
- Berry, J., Neeson, M., Dagastine, R., Chan, D; Tabor, R. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. In *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 454, pp. 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>
- Butt, H., Graf, K; Kappl, M. (2003a). (2003b). *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH.
- Cárdenas, N., y Hernández, D. (2018). Efecto de los nanofluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico. [http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/pags/pub/informacion/recurso\\_ejemplos\\_TG.jsp](http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/pags/pub/informacion/recurso_ejemplos_TG.jsp)
- Carr, A, Kumal, R.; Bu, W.; Uysal, A. (2022). Effects of ion adsorption on graphene oxide films and interfacial water structure: A molecular-scale description. *Carbon*, 195, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.077>
- Cepeda, R. (2021). Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos.

- Chakraborty, T., Chakraborty, I., y Ghosh, S. (2011). The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(3), 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.045>
- Contreras, S. (2021). Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado para la remediación de aguas de producción de la industria petrolera.
- Delgadillo, C., Espinosa, C., Díaz, V., Ruiz, M., y Manrique, E. (2020). Nuevas tecnologías de recobro químico y su aplicabilidad en yacimientos colombianos. In *Fuentes el Reventon Energetico* (Vol. 18, Issue 2, pp. 9–24). Universidad Industrial de Santander. <https://doi.org/10.18273/REVFUE.V18N2-2020001>
- Du, D. Jun, Pu, W. fen, Chen, B. wen, Varfolomeev, M. A., y Liu, R. (2021). Experimental study on EOR potential of water-in-oil emulsion via CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> triggered wormlike micelle solution. *Fuel*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119639>
- Espinosa, C; Torres, K. (2015). Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extra-pesados.
- Klier, J., Tucker, C., Kalantar, T., Patrick, D.; Green (2000). *Properties and Applications of Microemulsions*.
- Mahboob, A.; Kalam, S., Kamal, M., Hussain, S.; Solling, T. (2022). EOR Perspective of microemulsions: A review. In *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 208. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109312>
- Marcano, D., Kosynkin, D., Berlin, J.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.; Lu, W.; Tour, J. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>

- Maurya, N.; Mandal, A. (2018). Investigation of synergistic effect of nanoparticle and surfactant in macro emulsion based EOR application in oil reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 370–384. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.049>
- McCoy, T.; Turpin, G.; Teo, B.; Tabor, R. (2019). Graphene oxide: a surfactant or particle? In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 39, pp. 98–109). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.010>
- Mendoza, M., Rodríguez-L.; Luis, J. (2007). Redalyc.La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=11502906>
- Rangel E., Zepeda M. Domínguez V., Porres L; Martínez R. (2012). El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR.
- Rocha, R., y Sabogal, J. (2018). Alteración de la mojabilidad de yacimientos de petróleo mediante el uso de nanotecnología.
- Rosen, M. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena third edition*. www.copyright.com.
- Salgado, B.; González, L. (2005). Efecto de la Mojabilidad en las propiedades petrofísicas y Operaciones de recobro secundario.
- Shanmugaraj, A., Yoon, J., Yang, W.; Ryu, S. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.054>
- Sikiru, S., Rostami, A., Soleimani, H., Yahya, N., Afeez, Y., Aliu, O., Yusuf, J. Y.; Oladosu, T. L. (2021). Graphene: Outlook in the enhance oil recovery (EOR). In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 321). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114519>

Tovar M.; López, R., Reyes, R., San, L.; Potosí, S. (2017). Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico.

Wong, S., Lim, J.; Dol, S. (2015). Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006>

Zhu, Y., Kong, G., Pan, Y., Liu, L., Yang, B., Zhang, S., Lai, D.; Che, C. (2022). An improved Hummers method to synthesize graphene oxide using much less concentrated sulfuric acid. *Chinese Chemical Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.01.060>