

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE
SiO₂ SOBRE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE UN SISTEMA SURFACTANTE-
ACEITE-SALMUERA**

**DANIELA HENAO ALVARADO
DIEGO FERNANDO BECERRA ZAMBRANO**

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

2018

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE
SiO₂ SOBRE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE UN SISTEMA SURFACTANTE-
ACEITE-SALMUERA**

DANIELA HENAO ALVARADO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

DIEGO FERNANDO BECERRA ZAMBRANO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO DE PETRÓLEOS

DIRECTOR

JULIO ÁNDRES PEDRAZA AVELLA

ING. QUÍMICO, QUÍMICO, Dr.

CODIRECTORES

JULIANA CAROLINA VIDAL PRADA

ING. QUÍMICA, Mg.

RONALD ALFONSO MERCADO OJEDA

ING. QUÍMICO, Dr.

SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

ING. DE PETRÓLEOS, M.Sc.

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

2018

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP) y el Laboratorio de Procesos de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS) bajo el Acuerdo de Cooperación No 17 del Convenio Marco de Cooperación Tecnológica y Científica No. 5222395 suscrito entre ECOPETROL y la UIS.

Dedicatoria

A mi mami, Rocio Alvarado, por su incansable entrega, por creer en mí siempre, por darme su apoyo incondicional, y permitirme lograr este sueño.

A mi abuelito, por ser ejemplo de vida, por su tenacidad, por ser el mejor papá del mundo, e inculcar en mí los buenos valores que hoy en día me hacen una mejor persona.

A mi nanuchis, por orar por mí y enseñarme el amor a Dios, a nunca perder la fe, y echarme una manito con sus oraciones siempre que lo necesité.

A mi hermanito Santi, por ser el motor de mi vida.

A Diego, por ser mi amigo, mi compañero de aventuras, mi novio, mi apoyo incondicional, e impulsarme a ser mejor cada día.

A todos mis familiares y amigos, por ser un gran apoyo siempre. Soy afortunada de tenerlos en mi vida. Cada uno de ustedes ha aportado a mi formación profesional y personal.

Daniela Henao Alvarado

Dedicado a

A mis padres, Pedro y Magola, por confiar en mí y apoyarme en cada uno de los caminos que decido recorrer.

A mi hermano Daniel, por apoyarme en los momentos difíciles de este camino.

A mi abuela Lucila, por ser mi fuente de inspiración y motivarme a superarme cada día.

A mi novia Daniela, por acompañarme y apoyarme a lo largo de mi carrera universitaria.

A mis tíos Rosa y Jaime, quienes ya no me acompañan físicamente pero siempre confiaron en mí y no dudaron en que conseguiría este logro.

Y en general a toda mi familia y amigos, ya que sin ellos no sería la persona que soy.

Diego Fernando Becerra Zambrano.

AGRADECIMIENTOS

A Dios que permitió que todo esto fuera posible.

A nuestro director el profesor Julio Andrés Pedraza Avella, por creer en nosotros y darnos la oportunidad de desarrollar el presente trabajo de investigación, orientarnos y apoyarnos en el transcurso de este proyecto.

A nuestra codirectora la ingeniera Juliana Carolina Vidal Prada, por acogernos fraternalmente, por su dedicación, paciencia y compañía cada día en el desarrollo de la parte experimental.

A nuestro codirector el profesor Ronald Alfonso Mercado Ojeda por sus valiosos aportes, orientación, sugerencias, apoyo y colaboración.

A nuestro codirector el profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro por su colaboración y sugerencias en el presente trabajo.

A los profesores de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos, quienes nos brindaron los conocimientos y herramientas para la ejecución de esta labor.

Al Instituto Colombiano del Petróleo por brindarnos la posibilidad de desarrollar este trabajo en sus instalaciones.

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS.....	23
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	23
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
2. MARCO TEÓRICO	24
2.1. SURFACTANTES.....	24
2.2. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA	26
2.3. TENSIÓN INTERFACIAL (TIF).....	27
2.4. NANOPARTÍCULAS.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1. MATERIALES.....	30
3.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN	31
3.3. PREPARACIÓN DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS.....	31
3.4. EQUIPOS	31
3.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA.....	33
3.6. DETERMINACIÓN DE LA SALINIDAD ÓPTIMA	33
3.7. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE NANOPARTÍCULAS.....	34
3.8. BARRIDOS DE SALINIDAD DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS.....	35

3.9. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA A LA SALINIDAD ÓPTIMA EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA	37
4.2. SALINIDAD ÓPTIMA	37
4.3. CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE NANOPARTÍCULAS	38
4.4. BARRIDOS DE SALINIDAD DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS.....	40
4.5. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SURFACTANTE EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS.	44
5. CONCLUSIONES	45
6. RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Representación esquemática de: a) Surfactante, b) Adsorción en la interfase y c) Asociación en fase acuosa.	25
Figura 2. Tensión superficial vs. concentración de surfactante.	27
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología.	30
Figura 4. Representación esquemática de la determinación de tensión interfacial por el método de gota giratoria.	32
Figura 5. Representación esquemática de la determinación de la tensión superficial por el método del anillo Du Nouy.	33
Figura 6. Representación esquemática de la interacción surfactante y nanopartícula.	39
Figura 7. Tensión interfacial vs. concentración de NaCl en sistemas con 0,05 (% m/m) de nanopartículas de SiO ₂ hidrofílicas y: a) 0,025 (% m/m) de surfactante, b) 0,1 (% m/m) de surfactante, c) 0,25 (% m/m) de surfactante.	41
Figura 8. Tensión interfacial vs. concentración de NaCl en sistemas con 0,05% de nanopartículas de SiO ₂ parcialmente hidrofóbicas y: a) 0,025% de surfactante, b) 0,1% de surfactante, c) 0,25% de surfactante.	43

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Matriz experimental para la determinación de la concentración micelar crítica.....	33
Tabla 2. Matriz experimental para determinación de la salinidad óptima.	34
Tabla 3. Matriz experimental para determinación de la concentración optima de nanopartículas.	35
Tabla 4. Matriz de experimentos para realizar barrido de salinidad con nanopartículas hidrofílicas.	35
Tabla 5. Matriz de experimentos para realizar barrido de salinidad con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.....	36
Tabla 6. Matriz experimental para la determinación de concentración micelar crítica.	36
Tabla 7. Concentración micelar critica a diferentes salinidades.....	37

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo A. Determinación de la concentración micelar crítica a diferentes salinidades.	50
Anexo B. Determinación de la salinidad óptima del surfactante a temperatura de 25°C.	52
Anexo C. Determinación de la concentración óptima de nanopartículas a diferentes concentraciones de surfactante y salinidad.	53
Anexo D. Barridos de salinidad de formulaciones con nanopartículas hidrofílicas.	56
Anexo E. Barridos de salinidad de formulaciones con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.	59
Anexo F. Comparación de barridos de salinidad en presencia de nanopartículas hidrofílicas con concentraciones de surfactante más altas.....	62
Anexo G. Comparación de barridos de salinidad en presencia de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas con concentraciones de surfactante más altas.	64
Anexo H. Determinación de la concentración micelar crítica a la salinidad óptima en presencia de nanopartículas.	67

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ SOBRE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE UN SISTEMA SURFACTANTE-ACEITE-SALMUERA *.

AUTORES: DANIELA HENAO ALVARADO **.

DIEGO FERNANDO BECERRA ZAMBRANO ***.

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas de SiO₂, Surfactante aniónico, Tensión interfacial, Concentración micelar crítica, Salinidad.

DESCRIPCIÓN:

Los métodos de recobro químico buscan reducir la saturación de aceite residual, mediante la disminución de la tensión interfacial o el aumento de la eficiencia de barrido. Dicha disminución se puede lograr con agentes surfactantes debido a su naturaleza polar-apolar.

La inyección de surfactantes está limitada por la adsorción del surfactante en el medio poroso y el alto costo de las formulaciones. El uso de nanopartículas se ha postulado como una estrategia para minimizar estos inconvenientes y existen además evidencias de que estas conducen a una disminución de la tensión interfacial en ambientes libres de sal.

En este trabajo se evaluó a nivel de laboratorio el efecto de la incorporación de nanopartículas de SiO₂ con superficies hidrofílica y parcialmente hidrofóbica, sobre la tensión interfacial de un sistema salmuera-surfactante-aceite. Con este fin se estableció la concentración micelar crítica del surfactante a diferentes salinidades mediante pruebas de tensión superficial, luego se realizó un barrido de salinidad para determinar la salinidad óptima del surfactante mediante pruebas de tensión interfacial y finalmente se evaluó el efecto de las nanopartículas sobre la tensión interfacial en tres escenarios de concentración de surfactante: ligeramente inferior, ligeramente superior y muy superior a la CMC obtenida a la salinidad óptima.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que bajo determinadas condiciones las nanopartículas de SiO₂ pueden conducir a una reducción adicional en la tensión interfacial con respecto a la alcanzada únicamente con el surfactante.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectores: Mg. Juliana Carolina Vidal Prada, Dr. Ronald Alfonso Mercado Ojeda, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

*** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectores: Mg. Juliana Carolina Vidal Prada, Dr. Ronald Alfonso Mercado Ojeda, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

ABSTRACT

TITLE: TEST OF SiO_2 'S NANOPARTICLES PRESENCE'S EFFECT OVER THE SURFACE TENSION OF A SURFACTANT-OIL-BRINE SYSTEM *.

AUTHORS: DANIELA HENAO ALVARADO **.

DIEGO FERNANDO BECERRA ZAMBRANO ***.

KEYWORDS: Silica nanoparticles, Anionic surfactants, Interfacial tension, Critical micellar concentration, Salinity.

DESCRIPTION:

Chemical recovery methods aim to reduce residual oil's saturation through the decrease of the interfacial tension or the increase of sweeping efficiency. This decrease can be achieved with surfactants due to its amphiphilicity.

Surfactant's injection is limited by its adsorption on the porous medium and the high cost of the formulations. Nanoparticle's use has been postulated as a strategy to diminish this issue and there's also evidence that nanoparticles lead to a decrease of the interfacial tension in non-salt environments.

In this paper it was tested at a laboratory research level the integration of SiO_2 hydrophilic and partially hydrophobic nanoparticles over the surfactant interfacial tension of a brine-surfactant-oil system.

To achieve this, the surfactant's critical micellar concentration was determined to different salinities through superficial tension tests, then a salinity sweeping was done to determine the surfactant's optimal salinity through interfacial tension tests and lastly, the nanoparticle's effect over the interfacial tension was assessed in three different scenarios of surfactant's concentration: slightly below, slightly higher and fairly higher to the resulting CMC on optimal salinity.

It can be concluded, based on the results, that under certain set conditions the silica nanoparticles can lead to an additional reduction in the interfacial tension, lower than what could be achieved only with the surfactant.

* Thesis.

** Physic-chemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectors: Mg. Juliana Carolina Vidal Prada, Dr. Ronald Alfonso Mercado Ojeda, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

*** Physic-chemical Engineering Department. Petroleum Engineering School. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectors: Mg. Juliana Carolina Vidal Prada, Dr. Ronald Alfonso Mercado Ojeda, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

INTRODUCCIÓN

El petróleo cubre aproximadamente el 33,3% de la demanda energética a nivel mundial y constituye la materia prima en varios sectores entre los que se destacan las industrias de plástico, pesticidas, productos farmacéuticos, fibras sintéticas, entre otros. Este recurso está fuertemente ligado al estilo de vida que llevamos actualmente y al desarrollo de nuestra sociedad.^{1,2}

Para la obtención de petróleo es necesario perforar varios cientos de metros en sitios específicos del subsuelo y lograr que existan condiciones favorables de presión, permeabilidad, y otros parámetros que permitan la movilización de los hidrocarburos desde el yacimiento hasta la superficie. Se pueden presentar muchos panoramas en donde la operación se torna más compleja, dejando gran cantidad de crudo en el subsuelo a la espera de la implementación de métodos o nuevas tecnologías que logren extraerlo.³

El recobro mejorado de crudo - EOR; *Enhanced Oil Recovery*, es un conjunto de técnicas para mejorar la producción de petróleo que incluyen la inyección de energía o fluidos. La cantidad de crudo que puede ser extraído respecto a lo que contiene el yacimiento, se conoce como factor de recobro.⁴

A nivel mundial el factor de recobro se encuentra entre el 35 al 40%, es decir, que alrededor de dos tercios del crudo sigue aún atrapado en lugares conocidos, esperando por la implementación de nuevas tecnologías que permitan extraerlo. No obstante, el factor de recobro en Colombia es del 19%, valor que está muy por debajo del que se tiene a nivel mundial, ya que aproximadamente el 88% de la producción proviene de producción primaria, 11% de la producción secundaria

¹ BRITISH PETROLEUM COMPANY. Datos informe 2017. BP Stat. Rev. World Energy 2017. [En línea]. 2017. [Recuperado el 2 de Mayo de 2018]. Disponible en internet : https://www.bp.com/content/dam/bp-country/es_es/spain/documents/downloads/PDF/ULTIMA_INFOGRAFIA_INFORME_BP_SR17.pdf.

² REN, Tao. Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: energy use, economics and innovation. Tesis de Doctorado. Utrecht, Países bajos. Universidad de Utrecht. 2009. 219 p.

³ ALLEN, Thomas. y ROBERTS, Alan. Production Operations. 3 edición. Tulsa. 1989. 350 p.

⁴ OTÁLVARO, Julián. Síntesis y evaluación de un novedoso nanofluido basado en bio-surfactante para procesos de recobro mejorado de crudo pesado. Tesis de maestría. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2015. 46 p.

(inyección de agua principalmente), dejando solamente el 1% para el recobro mejorado. Esto pone en evidencia el gran reto para desarrollar e implementar procesos de recobro mejorado en el territorio colombiano. Por cada punto porcentual en que se puede aumentar el factor de recobro podría representar 500 millones de barriles adicionales de reservas, lo que se traduce a prolongar en aproximadamente año y medio las expectativas como productores a la tasa de producción promedio del año 2017 (853000 BPD, Barriles por día).^{5,6}

Entre los distintos métodos utilizados para lograr una recuperación mejorada de petróleo se encuentran los métodos térmicos, miscibles, químicos, entre otros. Estos métodos se encargan de mejorar las condiciones de movilidad, desplazamientos macroscópicos y microscópicos, incrementando la eficiencia de barrido, favoreciendo la recuperación de hidrocarburos.^{7,8} No obstante, los procesos químicos a menudo están limitados por el alto costo de los aditivos químicos, los posibles daños a la formación, la pérdida por degradación de los aditivos químicos y las limitaciones ambientales.

Por lo cual las nanopartículas se han postulado como aditivos químicos en formulaciones de surfactantes para disminuir el costo de la formulación (menor cantidad de surfactante) y reducir las pérdidas de surfactante por adsorción en la roca del yacimiento; adicionalmente existen evidencias de que estas conducen a una disminución de la tensión interfacial en ambientes libres de sal.

⁵ LÓPEZ, Alfonso. Ecopetrol desarrolla con éxito 19 proyectos de recobro de petróleo. 2017. [En línea]. [Recuperado el 19 de Noviembre de 2017]. Disponible en internet :<http://www.portafolio.co/negocios/empresas/ecopetrol-desarrolla-19-proyectos-de-recobro-petrolero-503794>.

⁶ VARGAS, Pedro. Recobro petrolero añadirá 2.500 millones de barriles a las reservas. 2016. [En línea]. [Recuperado el 22 de Noviembre de 2017]. Disponible en internet: <http://www.portafolio.co/economia/gobierno/recobro-petrolero-anadira-500-millones-barriles-reservas-495171>.

⁷ GREEN, Don. y WILLHITE, Paul. Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas. 1998. 545 p.

⁸ PARIS DE FERRER, Magdalena. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Maracaibo, Venezuela. 2001. 390 p.

En los últimos años algunos autores se han enfocado en estudiar el efecto que tienen las nanopartículas en las operaciones EOR; Le et al (2011) ⁹ sintetizaron nanopartículas de SiO₂ mediante la técnica sol-gel, reportando la sinergia que se produce en la mezcla de nanopartículas y soluciones de surfactante aniónico (SS16-47A) a una determinada concentración de electrolitos. Se identificó disminución de la tensión interfacial a valores ultrabajos (0,004 dinas/cm) medidos con un tensiómetro de gota giratoria. Mediante desplazamientos encontró que las mezclas de nanopartículas de SiO₂ con menor cantidad de surfactante desplazan el aceite de la misma forma que una solución de mayor concentración de surfactante lo haría. Ogolo et al (2012) ¹⁰ investigaron nueve tipos diferentes de nanopartículas (Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Ni₂O₃, ZnO, ZrO₂, SnO, SiO₂ (hidrofílica y parcialmente hidrofóbica)), dispersándolas en diferentes fluidos como agentes EOR, identificando como, algunas nanopartículas podrían impulsar la recuperación de hidrocarburos, atribuyendo la tendencia a mejorar la recuperación de aceite a través de un cambio de mojabilidad en la roca.

Zargartalebi et al. (2014) ¹¹ obtuvieron un mejoramiento de la efectividad de un surfactante aniónico mediante el uso de nanopartículas de SiO₂ de naturaleza hidrofílica y ligeramente hidrofóbicas, encontrando disminución en la tensión interfacial (TIF) utilizando concentraciones bajas de nanopartículas en el surfactante (Dodecilsulfato sódico-SDS) y un aumento de la tensión interfacial (TIF) con altas concentraciones de nanopartículas en una solución libre de sal. Adicionalmente hallaron una disminución de la adsorción del surfactante en la roca, la adsorción de surfactante sobre la superficie de la roca se redujo en presencia de nanopartículas y esta reducción fue mucho más considerable para las partículas hidrófobas, finalmente haciendo pruebas de flujo, revelaron que el uso de nanopartículas mejora

⁹ LE, Nhu et al. Design and screening of synergistic blends of SiO₂ nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs. En: Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. 6 p.

¹⁰ OGOLO, N., OLAFUYI, O. y ONYEKONWU, M. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Presentado en: Saudi Arab. Sect. Tech. Symp. Exhib. 2012. 9 p.

¹¹ ZARGARTALEBI, Mohammad., KHARRAT, Riyaz. y BARATI, Nasim. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. En: Fuel. 2015. 7 p.

la eficiencia de flujo del surfactante y un aumento en el recobro puede darse con la adición de estas al surfactante.

Sun et al. (2014) ¹² estudiaron la estabilidad y el comportamiento de desplazamiento de nanopartículas de SiO₂ con un surfactante aniónico (Dodecilsulfato sódico-SDS). Adicionalmente realizaron pruebas de tensión interfacial donde concluyeron que la adición de nanopartículas de sílice a la solución reduce la tensión interfacial entre aceite y agua. Los resultados de las inyecciones mostraron que las formulaciones de nanopartículas de SiO₂ y SDS desplazaron más petróleo que las de solamente SDS. La alta recuperación se atribuyó a una mejor estabilidad de las espumas gracias a las nanopartículas.

Pei et al (2015) ¹³ presentaron como nanopartículas de SiO₂ hidrófilas pueden ser usadas para estabilizar emulsiones , lo que indica que la estabilidad de la emulsión puede mejorar significativamente con la adición de nanopartículas de sílice en un sistema con surfactante, agua, aceite; mediante experimentos de inyección con una emulsión previamente estabilizada con nanopartículas obtuvieron una mejora en la recuperación de aceite, en comparación con una emulsión sin nanopartículas , finalmente indicaron que las nanopartículas pueden espesar la emulsión a una movilidad deseable, lo que lleva a mejorar la eficiencia de barrido.

Mohajeri et al (2015) ¹⁴ reportaron una disminución en la tensión interfacial (TIF) con el uso de nanopartículas de ZrO₂, utilizando dos diferentes surfactantes, uno aniónico(SDS) y otro catiónico(C12TAB), adicionalmente observo un cambio en la mojabilidad del medio con el uso de las nanopartículas de naturaleza hidrofílica, lo que genero un aumento en el recobro.

¹² SUN, Qian. et al. Utilization of surfactant-stabilized foam for enhanced oil recovery by adding nanoparticles. En: Energy and Fuels. 2014. 11 p.

¹³ PEI, H. et al. Investigation of Nanoparticle and Surfactant Stabilized Emulsion to Enhance Oil Recovery in Waterflooded Heavy Oil Reservoirs. Presentado en: SPE Canada Heavy Oil Conf. 2015. 11 p.

¹⁴ MOHAJERI, Mahdi. y HEMMATI, Mahmound. An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel. En: J. Pet. Sci. Eng. 2015. 47 p.

H. Vatanparast, et al (2016) ¹⁵ estudiaron las interacciones entre nanopartículas de sílice-hidrofílicas y un surfactante catiónico (Bromuro de cetiltrimetilamonio-CTAB) en un sistema aceite-agua. Realizando mediciones de tensión interfacial (TIF), encontraron que al usar nanopartículas sin surfactante, la reducción de la tensión interfacial es despreciable, esto debido a que la nanopartícula hidrofílica de acuerdo a su naturaleza, no tiene tendencia por adsorberse en la interfase; sin embargo al usar nanopartículas y surfactante obtuvieron tensiones interfaciales (TIF) menores en comparación con un sistema puro; este efecto se produce porque la nanopartícula hidrofílica, que no tiene tendencia a adsorberse en la interfase, se vuelve parcialmente hidrófoba debido a la adsorción del surfactante en la nanopartícula, como resultado de la exposición de la cola hidrofóbica del surfactante hacia el volumen acuoso. Por lo tanto, las nanopartículas con propiedades hidrófobas más altas tienden a adsorberse en la interfase.

Teniendo como antecedentes las investigaciones anteriormente mencionadas, en este trabajo se estudió el efecto de nanopartículas de sílice comerciales (hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas) en ambientes salinos, sobre la tensión interfacial de un sistema surfactante-aceite-salmuera, usando un crudo modelo (heptano) con un EACN equivalente al de un crudo colombiano.

¹⁵ VATANPARAST, Hamid., JAVADI, Aliyar. y BAHRAMIAN, Alireza. Silica nanoparticles cationic surfactants interaction in water-oil system. En: Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2016. 10 p.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar experimentalmente el efecto de nanopartículas de SiO₂ comerciales en la tensión interfacial del sistema surfactante-aceite-salmuera.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la concentración de trabajo del surfactante en el sistema aceite-salmuera a partir de su concentración micelar crítica.
- Determinar el rango de concentraciones de nanopartículas de SiO₂ de tamaño similar y diferente afinidad superficial que permita obtener sistemas de surfactante-aceite-salmuera-nanopartículas.
- Evaluar a través de un diseño de experimentos el efecto de nanopartículas de SiO₂ de tamaño similar y diferente afinidad superficial sobre la tensión interfacial de sistemas de surfactante-aceite-salmuera-nanopartículas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. SURFACTANTES

Los surfactantes o agentes de superficie activa permiten modificar el valor de tensión superficial/interfacial, pues sus moléculas poseen a la vez un grupo polar (cabeza) y un grupo apolar (cola) (*ver Figura 1 a*). Los grupos polares más comunes son: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado. En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo o alquil-arilo con típicamente de 12 a 20 átomos de carbono.^{16,17} Se pueden encontrar distintas clasificaciones de surfactantes según el criterio que se escoja.

Los surfactantes se pueden clasificar según la carga en: surfactantes aniónicos (cabeza cargada negativamente, son los más utilizados en EOR porque son resistentes a la retención y pueden resultar bastante económicos), surfactantes no iónicos (se utilizan con grupos propoxi y etoxi en aplicaciones específicas de EOR, generalmente como cosurfactantes porque son más costosos que los aniónicos), surfactantes catiónicos (cabeza cargada positivamente - costo elevado) y surfactantes anfóteros (cabeza cargada positiva y negativamente a la vez, han sido evaluados para EOR a nivel de investigación y desarrollo).^{17,18,19}

Debido a su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante puede satisfacer su doble afinidad por un solvente polar y por un solvente apolar. Cuando una molécula de surfactante se sitúa en la interfase, bien sea agua-aire o agua-aceite, el grupo polar se ubica en el agua mientras que el grupo apolar se establece fuera del agua, lo cual conduce a la reducción de la tensión superficial o interfacial.¹⁸

¹⁶ SALAGER, Jean Louis. Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. Cuad. FIRP S122-N, 5 versión. Merida, Venezuela. 2002. 38 p.

¹⁷ SALAGER, Jean Louis. Surfactantes: tipos y usos. Cuad. FIRP S300-A, 2 versión. Merida, Venezuela. 2002. 53 p.

¹⁸ SALAGER, Jean Louis. El mundo de los surfactantes. Cuad. FIRP S311-A. Merida, Venezuela. 1992. 36 p.

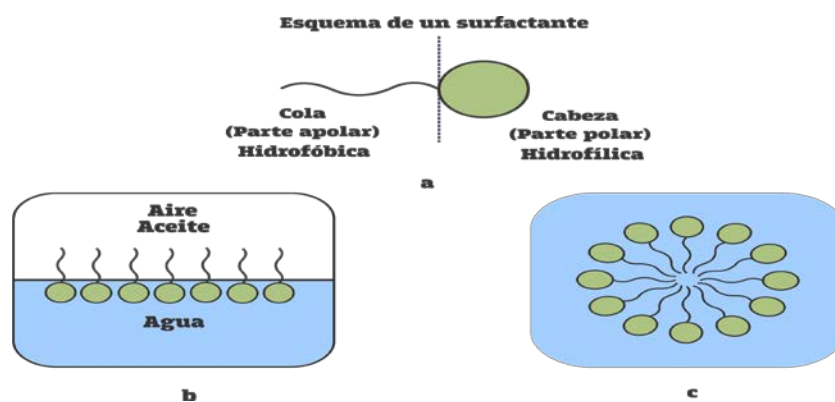
¹⁹ JIMÉNEZ, Ana. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. 2009. 112 p.

Los surfactantes tienen dos propiedades fundamentales que le permiten lograr su función, como son: su capacidad de adsorberse y su tendencia a asociarse.

La adsorción es el proceso en el cual un átomo o una molécula de sustancia se adhiere en la superficie de un sólido o en la interfase de dos fluidos. Este fenómeno es un medio para satisfacer las fuerzas de atracción existentes entre una superficie o una interfase, (ver Figura 1 b). La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, es lo que ocasiona una reducción de la tensión superficial o interfacial.^{18,20}

La adición de pequeñas cantidades de surfactante al agua provoca la reducción en la tensión; sin embargo, al superar determinado valor de la concentración de surfactante, la tensión no disminuye más. Esta discontinuidad se da también en muchas otras propiedades fisicoquímicas de la solución, indicando un cambio de estructura en estas soluciones; en donde las moléculas de surfactante, hasta entonces en estado monómero, se asocian para formar agregados multimoleculares de distinta naturaleza (ver Figura 1 c): entidades de dimensiones finitas (micelas, vesículas) o estructuras cuasi-infinitas, como diversos tipos de cristales líquidos. El caso más frecuente es el de formación de estructuras micelares.^{18,20}

Figura 1. Representación esquemática de: a) Surfactante, b) Adsorción en la interfase y c) Asociación en fase acuosa.



Fuente: Tomado de Biolin Scientific (en línea); consultado 15 de abril de 2018; modificado por los autores.

²⁰ SALAGER, Jean Louis. Adsorción y Mojabilidad. Cuad. FIRP S160A, 2 versión. Merida, Venezuela. 1998. 14 p.

2.2. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

La concentración en donde se forman las estructuras micelares anteriormente mencionadas se conoce como concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante, siendo este el valor en el cual la propiedad de solución de la molécula presenta un cambio abrupto (*ver Figura 2*). Cuando se alcanza esta concentración, los iones de superficie activa o moléculas en solución se asocian para formar las micelas. Los primeros agregados formados son generalmente de forma esférica. Cuando hay un exceso de micelas la actividad superficial o interfacial no cambia, sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar sí varía con la cantidad de micelas.^{4,21}

Para cada molécula de tensoactivo existe un valor característico de CMC a una temperatura y concentración de electrolito dada. A causa de la presencia de electrolitos se produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y por lo tanto resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas, favoreciendo la formación de micelas; de forma general se puede decir que la presencia de electrolitos tiende a disminuir el valor de la CMC. Este efecto es más significativo para los iones divalentes que para los monovalentes.²¹

Por otro lado, un incremento en la temperatura tendría dos efectos en la CMC, en primer lugar, decrece y luego vuelve a crecer, esto se debe a dos efectos opuestos. Primero, un aumento de temperatura produce una reducción de hidratación del grupo hidrofílico; este efecto es aquel que produce el punto de turbidez de los surfactantes no iónicos y por lo tanto tiende a favorecer la micelización, es decir producir micelas a menor concentración (CMC disminuye). Conforme aumenta la temperatura se produce una desorganización creciente de las moléculas de agua que se encuentran cerca del grupo no polar; como consecuencia el desajuste agua-

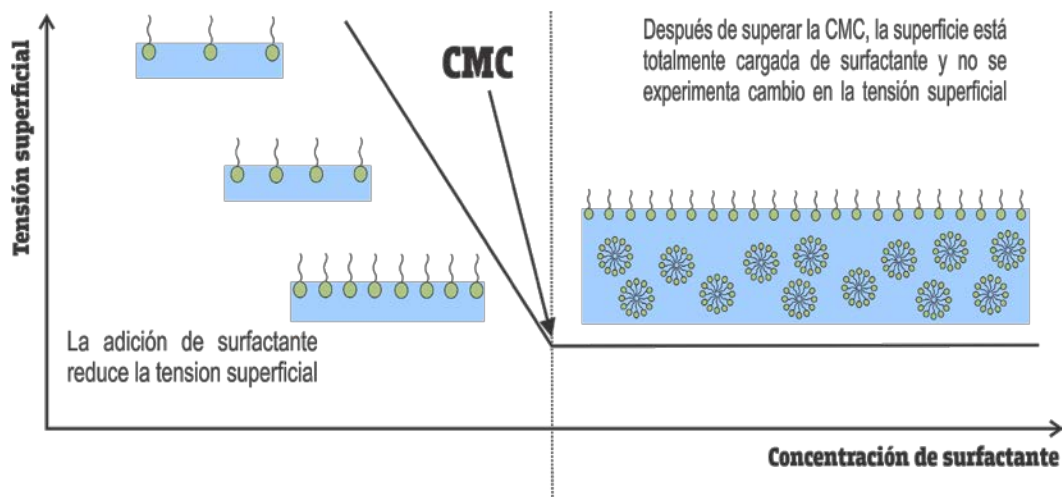
²¹ SALAGER, Jean Louis. Surfactantes en solución acuosa. Cuad. FIRP S201-A, 2 versión. Merida, Venezuela. 1998. 26 p.

grupo no polar decrece o, en otros términos, la compatibilidad aumenta lo que desfavorece la formación de las micelas (CMC aumenta).²¹

Estos efectos son importantes por las características particulares que conllevan a la formación de las micelas.

La técnica más común para medir la CMC es la medida de la tensión superficial, que muestra un mínimo de tensión una vez que se alcanza la CMC, después permanece prácticamente constante con el aumento en la concentración de surfactante.⁴

Figura 2. Tensión superficial vs. concentración de surfactante.



Fuente: Tomado de Biolín Scientific (en línea); consultado 15 de abril de 2018; modificado por los autores.

2.3. TENSIÓN INTERFACIAL (TIF)

Se define como la tensión que existe entre dos líquidos inmiscibles (agua y aceite) que están en contacto. Dicha tensión existe porque las moléculas que conforman la interfase están sometidas a fuerzas con magnitudes diferentes que las moléculas que se encuentran en el interior de cada uno de los líquidos; así mismo existen interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que lleva a que la tensión en la interfase (tensión interfacial) tenga un

valor intermedio entre las tensiones superficiales de los líquidos.²² Esta tensión por lo general se expresa en unidades de [mN/m] milinewtons-metro.

Al momento de medir tensión superficial/interfacial es importante destacar que los surfactantes son susceptibles de aumentar su afinidad por el agua o el aceite, dependiendo de las variables de formulación que se maneje en el sistema agua-surfactante-aceite. Entre ellas podemos encontrar el tipo de surfactante, temperatura, salinidad del medio acuoso, estructura molecular del aceite y alcohol.²³

- Tipo de surfactante: Al tener un surfactante con una cadena hidrocarbonada larga, este se hace más hidrofóbico y su afinidad por el agua decrece; por el contrario, si la cadena hidrocarbonada es ramificada, el surfactante es sensiblemente menos hidrofóbico que el surfactante de cadena lineal.²³
- Temperatura: Una variación en la temperatura provoca efectos inversos en la hidrofiliidad de los surfactantes según sea su naturaleza. Para un surfactante iónico, incrementa un poco la hidrofiliidad ya que favorece la disociación de pares de iones. En el caso de los surfactantes no iónicos, disminuye sensiblemente la hidrofiliidad del surfactante al romper los enlaces puente de hidrogeno entre las moléculas de agua y la parte polar del surfactante.²³
- Salinidad del medio acuoso: Un aumento de la salinidad del medio acuoso disminuye la actividad del agua y por consecuencia, la afinidad del surfactante por la fase acuosa, ocasionando un aumento de la afinidad de este por la fase oleosa.²³
- Estructura molecular del aceite: Cuando el EACN (número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano equivalente) del aceite es elevado, el poder solubilizante de este va a ser más bajo. El reemplazo de un alcano lineal por un alcano cíclico o ramificado, poseedores del mismo número de carbonos, aumenta la afinidad del surfactante por el aceite.²³

²² DE SALAGER, Raquel. Tension Interfacial. Cuad. FIRP S203-A. Merida, Venezuela. 2005. 11 p.

²³ SALAGER, Jean Louis., ANTON, Raquel., ANDEREZ, José. y AUBRY, Jean-Marie. Formulación de microemulsiones por el método de HLD. Cuad. FIRP S211-T, 2 versión. Merida, Venezuela. 2015. 33 p.

- Alcohol: Los alcoholes de cadena corta son hidrofílicos e incrementan sustancialmente la afinidad del surfactante por la fase acuosa, mientras que los alcoholes de cadena más larga cambian la afinidad por el aceite.²³

2.4. NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas se definen como partículas con rangos de tamaño de 1 a 100 nm; que al tener un tamaño nanométrico poseen propiedades especiales que son únicas, y se atribuyen a sus proporciones de nanoescala, por ejemplo, las nanopartículas de metales con tamaños inferiores a 100 nm pueden llegar a ser más fuertes que el mismo material cuando este tiene un tamaño mayor de partícula. Estos cambios se pueden ver reflejados en las propiedades químicas, ya que los nanomateriales poseen un área superficial relativamente alta en relación con su volumen y someten además a los electrones a un confinamiento cuántico en su interior.^{24,25}

De igual forma, esta reducción del tamaño del sistema tiende a cambiar la reactividad química puesto que se incrementa la cantidad de átomos en la superficie; estos átomos son inestables, tienen un mayor nivel energético y las fuerzas con que son atraídos por los átomos que se encuentran en el interior de la masa son muy débiles; por consiguiente, tienen un mayor potencial de reacción con átomos superficiales de otras nanopartículas más próximas, velocidades de reacción superiores y forman enlaces químicos más fuertes. Por ejemplo, una sustancia puede, no ser soluble en agua a escala micro, pero se disolverá fácilmente cuando esté a escala nano.²⁴

En este trabajo son de interés las nanopartículas de sílice, ya que se transportan fácilmente por los poros, y son compatibles con la naturaleza del yacimiento porque se sintetizan a partir del óxido de silicio que representa un gran porcentaje de la composición mineralógica del yacimiento, reduciendo el daño al medio ambiente.²⁵

²⁴ ENGESET, Bjornar. The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes. Universidad de Noruega de Ciencia y Tecnología. 2012. 111 p.

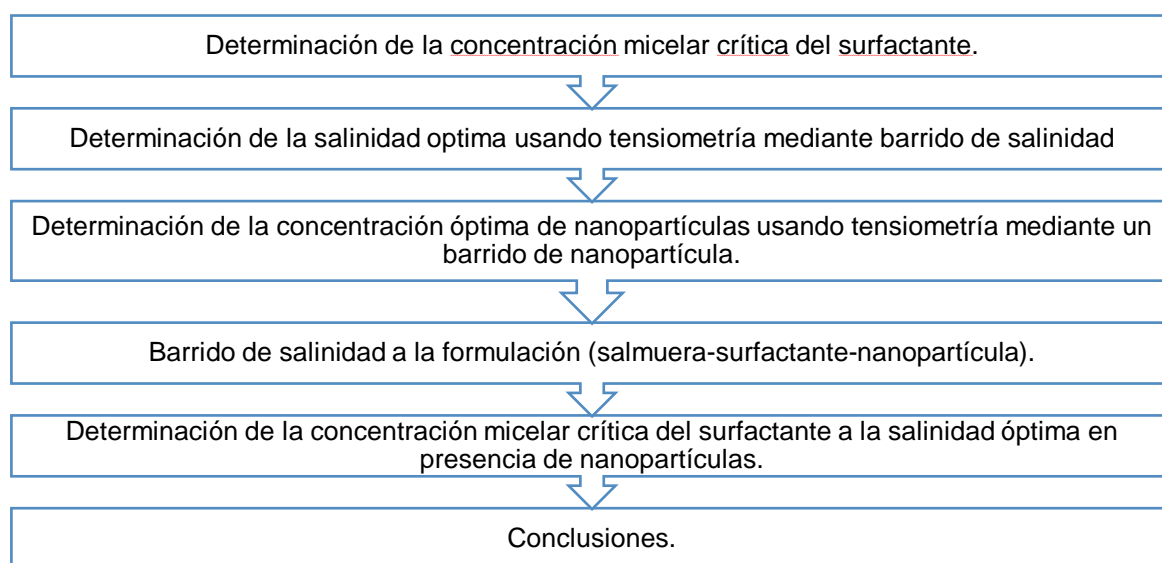
²⁵ SUN, Xiaofei., ZHANG, Yanyu., CHEN, Guangpeng. y GAI, Zhiyong. Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress. En: Energies. 2017. 33 p.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología que se describe en este capítulo se planteó para darle cumplimiento a los objetivos de este trabajo, utilizando un diseño de experimentos clásico, en ella también se describen los materiales utilizados y el protocolo de preparación de las formulaciones con nanopartículas.

La Figura 3 presenta mediante un diagrama de flujo la metodología experimental a seguir.

Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología.



3.1. MATERIALES

Surfactante: Para la realización de esta investigación se usó un surfactante aniónico. El surfactante de nombre comercial Enordet J13131 de la empresa Shell fue el seleccionado para la realización de este trabajo, porque tiene una aplicabilidad de salinidad media y baja permitiendo lograr un barrido de salinidad a las condiciones que se requiere. Este surfactante es un alcohol alcoxi sulfato (AAS), con una cadena de carbonos C12-C13; contiene 13 moles de óxidos de propileno (13PO) / mol de alcohol (mol/mol).

Nanopartículas: Las nanopartículas utilizadas fueron adquiridas con Evonik industries.

- Nanopartículas de SiO₂ hidrofílicas referencia Aerosil 300 con un área superficial de 300 ± 30 m²/g y
- Nanopartículas de SiO₂ parcialmente hidrofóbicas Aerosil R812S con un área superficial de 260 ± 30 m²/g.

Estas dos nanopartículas poseen un tamaño entre 10 y 15 nm.

Salmuera: Se preparó una salmuera sintética al 10% m/V de NaCl sin presencia de iones divalentes.

Aceite: Como fase orgánica se usó heptano con una densidad de 0,6838 g/cm³.

3.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

- Todas las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C.
- Para cada medida de tensión interfacial se estableció un tiempo de 15 minutos de permanencia en el tensiómetro.
- Los pasos que componen la metodología experimental se realizan dos veces ya que se tienen dos tipos de nanopartículas con diferente superficie activa (hidrofílica y parcialmente hidrofóbica)

3.3. PREPARACIÓN DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS

En primer lugar, se pesó la cantidad necesaria para cada formulación, segundo se agregó el surfactante con el fin de propiciar las interacciones entre ellos, seguidamente se agregó agua tipo 1 y por último NaCl, posteriormente se dejaron en agitación magnética por 1 hora y finalmente 1 hora de ultrasonido para dispersar las nanopartículas en el fluido.

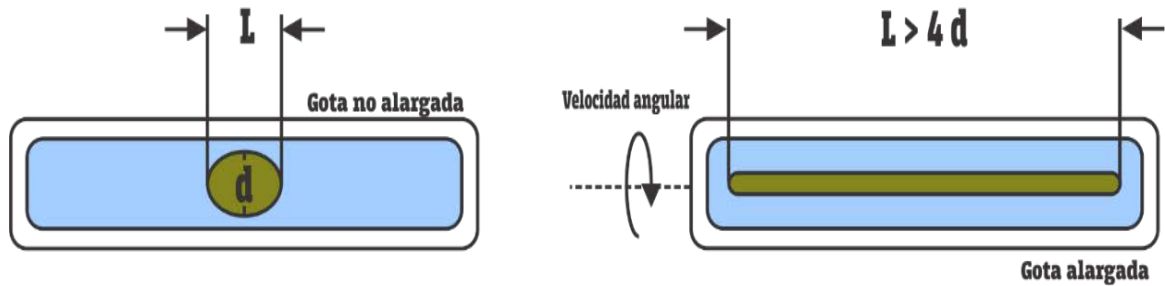
3.4. EQUIPOS

Tensiómetro de gota giratoria

En este método se coloca una gota de un fluido menos denso dentro de un capilar de vidrio que tiene el otro fluido más denso, a un movimiento de rotación rápido. La

fuerza centrífuga aplicada induce un alargamiento axial de la gota al cual se oponen las fuerzas capilares.²⁶

Figura 4. Representación esquemática de la determinación de tensión interfacial por el método de gota giratoria.



Fuente: Tomado de "métodos de medición de la tensión superficial o interfacial" pág. 17; modificado por los autores.

Con este método el valor de la tensión se calcula mediante la relación:

$$TIF = 0.000000144 * (\delta_{acuosa} - \delta_{oleosa}) * d^3 * RPM^2 \quad (1)$$

Donde:

δ_{acuosa} = Densidad de la fase acuosa (gr/cm^3)

δ_{oleosa} = Densidad de la fase oleosa (gr/cm^3)

d = Diametro de la gota (mm)

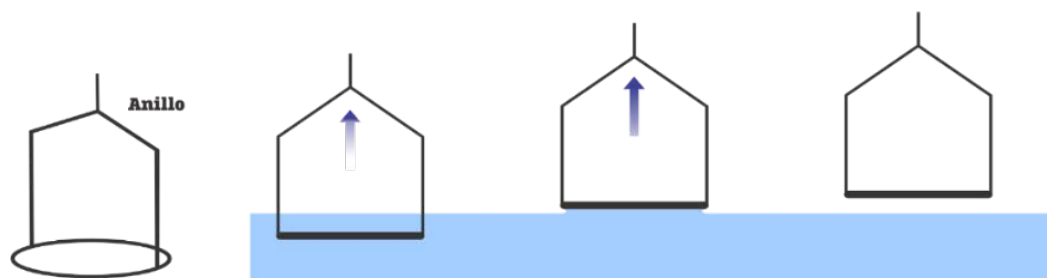
RPM = Revoluciones por minuto del equipo

Tensiómetro del anillo Du Nouy

Este método consiste en colocar, un anillo sobre la superficie del líquido y medir la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie. Para ejecutar este método debe asegurarse el mojado completo del anillo para obtener resultados reproducibles y de significado.²⁶

²⁶ SALAGER, Jean Louis. y ANTON, Raquel. Metodos de medicion de la tension superfcial o interfacial. Cuad. FIRP S205-B. Merida, Venezuela. 2005. 20 p.

Figura 5. Representación esquemática de la determinación de la tensión superficial por el método del anillo Du Nouy.



Fuente: Tomado de "métodos de medición de la tensión superficial o interfacial" pág. 6; modificado por los autores.

3.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Se midió la concentración micelar crítica (CMC) a diferentes salinidades, para determinar como la presencia de electrolitos afectaba dicho valor de concentración. Para esto se usó el método del anillo Du Nouy, en donde se midió la tensión superficial de los sistemas establecidos, en la Tabla 1 se presenta la matriz utilizada para obtener los distintos valores de CMC. Con los valores de tensión superficial obtenidos se construyó una gráfica de tensión superficial vs concentración de surfactante, y el valor de la CMC corresponde al punto de la gráfica, en el cual cambia la tendencia al realizar dos líneas rectas sobre los datos.

Tabla 1. Matriz experimental para la determinación de la concentración micelar crítica.

Parámetro	Condición (% m/V)								
	Salmuera	NaCl							
0,00			0,75		1,50		2,25		
Surfactante	Shell Enordet J13131								
	0,010	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,500	1,000

Total de experimentos =36

3.6. DETERMINACIÓN DE LA SALINIDAD ÓPTIMA

La afinidad del surfactante es susceptible de ser modificada dependiendo de la variable a considerar y al tener un surfactante de tipo iónico, cambios en la concentración de sal del sistema pueden afectar considerablemente la afinidad del

surfactante por el medio acuoso haciendo que este tenga un aumento en la tendencia a preferir la fase orgánica a medida que aumenta la concentración de sal hasta encontrar un óptimo, en donde se logra medir el valor de tensión más bajo, modificando únicamente este parámetro.²³

La Tabla 2 describe los experimentos llevados a cabo para efectuar los barridos de salinidad a diferentes concentraciones de surfactante en el tensiómetro de gota giratoria, fijando la misma temperatura de operación para todas las medidas. La concentración de NaCl se varió para cada una de las concentraciones de surfactante entre 0,3 y 3% para cada uno de los sistemas.

Con los resultados de CMC y los barridos de salinidad, se establecen las concentraciones de trabajo del surfactante.

Tabla 2. Matriz experimental para determinación de la salinidad óptima.

Parámetro	Condición (% m/V)					
Aceite	Heptano C7+					
Surfactante	Shell Enordet J13131					
	0,025	0,100	0,250	0,500	1,000	
Salmuera	NaCl					
	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0

Total de experimentos = 30

3.7. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE NANOPARTÍCULAS

La presencia de nanopartículas en el medio acuoso no está descrita como un parámetro que modifique la afinidad del surfactante por un medio en específico; pero se tiene la hipótesis que la interacción nanopartícula-surfactante beneficia la función de este en la interfase logrando alcanzar tensiones más bajas cuando está presente la nanopartícula.¹¹

En la Tabla 3 se presenta la matriz de experimentos para realizar el barrido de nanopartículas variando la concentración entre 0,010 y 0,150(% m/m), a las concentraciones de trabajo de surfactante establecidas (0,025; 0,100 y 0,250 (% m/m)) y para cada una de ellas se evaluó el barrido de nanopartícula a 3

concentraciones de NaCl (0,3; 1,5; 3,0 (% m/m)), con el fin de definir si la cantidad de nanopartículas presentes en el sistema influye en la medida de tensión.

Tabla 3. Matriz experimental para determinación de la concentración óptima de nanopartículas.

Parámetro	Condición (% m/m)					
Aceite	Heptano (C7)					
Surfactante	Shell Enordet J13131					
	0,025		0,100		0,250	
Salmuera	NaCl					
	0,3;		1,5		3,0	
Nanopartículas	Nanopartículas de SiO ₂ hidrofílicas (Evonik Aerosil 300)			Nanopartículas de SiO ₂ parcialmente hidrofóbicas (Evonik Aerosil R812)		
	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,150

Total de experimentos =108

3.8. BARRIDOS DE SALINIDAD DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS

Este barrido de salinidad se realizó a los nuevos sistemas que tienen nanopartículas presentes y se compararon con los sistemas base, con el fin de establecer si las nanopartículas tienen un efecto en la medida de la tensión. En las tablas 4 y 5 se presentan las matrices empleadas para la realización de los experimentos con nanopartículas hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas.

Tabla 4. Matriz de experimentos para realizar barrido de salinidad con nanopartículas hidrofílicas.

Parámetro	Condición (% m/m)					
Aceite	Heptano C7+					
Surfactante	Shell Enordet J13131					
	0,025		0,100		0,250	
Nanopartículas	Nanopartículas de SiO ₂ hidrofílicas (Evonik Aerosil 300)					
	0,05					
Salmuera	NaCl					
	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0

Total de experimentos =18

Tabla 5. Matriz de experimentos para realizar barrido de salinidad con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

Parámetro	Condición (% m/m)					
Aceite	Heptano C7+					
Surfactante	Shell Enordet J13131					
	0,025		0,100		0,250	
Nanopartículas	Nanopartículas de SiO ₂ parcialmente hidrofóbicas (Evonik Aerosil R812)					
	0,025			0,075		
Salmuera	NaCl					
	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0

Total de experimentos =18

3.9. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA A LA SALINIDAD ÓPTIMA EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS

Se realizó nuevamente la medida de la concentración micelar crítica (CMC) a la salinidad óptima en presencia de nanopartículas para determinar si estas tienen un efecto en dicha medida.

En la Tabla 6 se presenta una explicación más detallada de la forma en que se realizó esta medida.

Tabla 6. Matriz experimental para la determinación de concentración micelar crítica.

Parámetro	Condición (% m/m)									
Salmuera	NaCl									
	1,5									
Nanopartículas	Nanopartículas de SiO ₂ hidrofílicas (Evonik Aerosil 300)					Nanopartículas de SiO ₂ parcialmente hidrofóbicas (Evonik Aerosil R812)				
	0,05					0,075				
Surfactante	Shell Enordet J13131									
	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,500	1,000

Total de experimentos =20

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada en el capítulo anterior.

4.1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Los valores de CMC que se obtuvieron al cambiar el porcentaje de salinidad presente en el sistema, se muestran en la Tabla 7. Los resultados obtenidos muestran que, al tener mayores concentraciones de salinidad, la concentración micelar crítica disminuye, como consecuencia de la presencia de electrolitos porque favorecen los efectos de micelización, necesitando una menor cantidad de surfactante para lograr alcanzar la CMC.

Las gráficas obtenidas se pueden consultar en el *Anexo A*.

Tabla 7. Concentración micelar crítica a diferentes salinidades.

Porcentaje de salinidad (% m/V)	Concentración micelar crítica del surfactante (% m/V)
0,00	0,220
0,75	0,073
1,50	0,050
2,25	0,013

4.2. SALINIDAD ÓPTIMA

Del barrido de salinidad por tensiometría, se obtiene que el valor óptimo corresponde a 1,5 (% m/V) NaCl para todos los sistemas que fueron evaluados. No se observa cambio en la ubicación del óptimo de salinidad a medida que aumenta la concentración de surfactante ya que esta no hace parte de las variables de formulación de barrido que puedan modificar la afinidad del surfactante por un medio diferente al acuoso; sin embargo, a mayor concentración de surfactante, se puede observar una menor tensión interfacial. Esto se debe a que existe mayor cantidad de moléculas que migran a la interface a medida que la concentración global en el sistema es más importante. Para ver la gráfica obtenida de los barridos de salinidad a diferentes concentraciones de surfactante ver *Anexo B*.

Una vez determinado el valor de CMC a la salinidad óptima y los demás valores a distintas salinidades, se estableció que las concentraciones de trabajo del

surfactante que serán sometidas a evaluación en presencia de nanopartículas son 0,025; 0,1 y 0,25 (% m/V) ya que en este rango es posible evaluar 3 escenarios importantes, como son: anterior, superior y muy superior de la CMC al respectivo óptimo de salinidad, puesto que una suposición encontrada en la literatura es que a concentraciones cercanas a CMC, la nanopartícula tendría efecto en la disminución de la tensión interfacial.²⁷

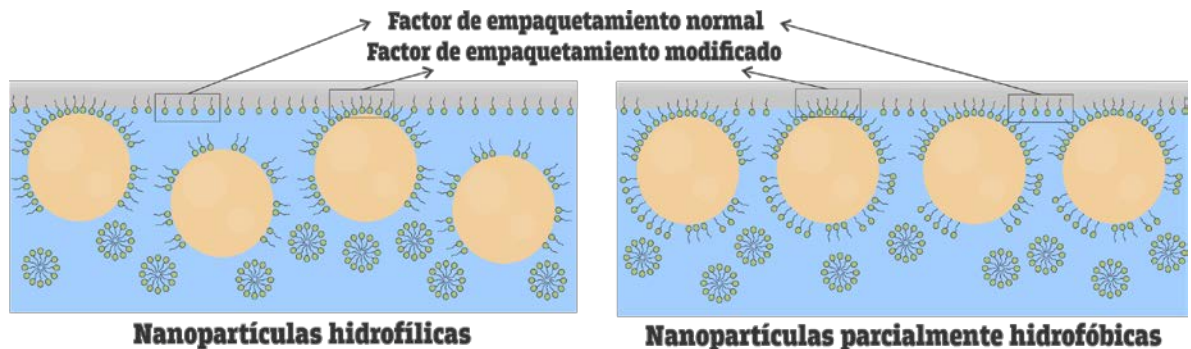
4.3. CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE NANOPARTÍCULAS

Con una concentración fija de surfactante y 3 puntos determinados de salinidad se realizó el barrido de nanopartícula. Los valores obtenidos de tensión interfacial se compararon con los sistemas que no tenían nanopartículas presentes. Observando que para concentraciones de nanopartículas hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas entre 0,05 y 0,075 (% m/m) respectivamente, en la mayoría de los sistemas se encuentra ubicado un valor óptimo o rangos de concentración de nanopartículas donde se logran obtener valores más bajos de tensión, que los que se obtienen con una formulación que contiene solo surfactante. Este comportamiento obedece a que las nanopartículas están interactuando con el surfactante, mediante la adsorción de este en la superficie de la nanopartícula alterando el ordenamiento normal que pudiese tener este, modificando el factor de empaquetamiento y provocando que una mayor cantidad de surfactante junto con nanopartículas puedan ubicarse en la interfase, logrando así una reducción de la tensión interfacial (*ver Figura 6*). Sin embargo este comportamiento no ocurrió a lo largo de todos los barridos de nanopartículas realizados, ya que dependió de la concentración de nanopartículas que estuviesen en el sistema y fue más evidente dependiendo de la funcionalización de la nanopartícula (las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, tienen una alta afinidad a permanecer en la interfase por si solas y pueden eventualmente posicionar más fácil el surfactante que se adsorbió en su superficie, contrario a las nanopartículas hidrofílicas, debido a que su tendencia es a permanecer en el medio

²⁷ ZARGARTALEBI, Mohammad., BARATI, Nasim. y KHARRAT, Riyaz. Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors. En: J. Pet. Sci. Eng. 2014. 35 p.

acuoso preferentemente). Para concentraciones de nanopartícula entre 0,010 y 0,025 (% m/m) los valores de tensión obtenidos son similares (nanopartículas parcialmente hidrofóbicas) o superiores a la línea base (nanopartículas-hidrofílicas). Atribuyendo esto a que, cuando se tienen nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, su tendencia es a ubicarse en un medio diferente al acuoso, por lo tanto, la cantidad de surfactante que pueda ubicarse en la superficie de la nanopartícula va a estar en contacto con la interfase de igual forma, manteniendo el valor de tensión. Por otro lado, cuando se tienen nanopartículas hidrofílicas a concentraciones bajas, al ser una nanopartícula que tiende a estar en un primer momento en el seno del medio acuoso, el surfactante que pueda estar en su superficie no va a poder ubicarse en la interfase ocasionando un valor más alto de tensión interfacial.

Figura 6. Representación esquemática de la interacción surfactante y nanopartícula.



Para concentraciones altas de nanopartículas (0,1 y 0,15 (% m/m)), la tendencia en su mayoría es que obtengamos valores de tensión más altos que cuando esta no está presente ya que las fuerzas gravitacionales actúan sobre las nanopartículas depositándolas en el fondo del recipiente junto con el surfactante que se adsorbió a su superficie.

Las gráficas obtenidas para los barridos de nanopartículas llevados a cabo se pueden consultar en el *Anexo C*.

4.4. BARRIDOS DE SALINIDAD DE FORMULACIONES CON NANOPARTÍCULAS

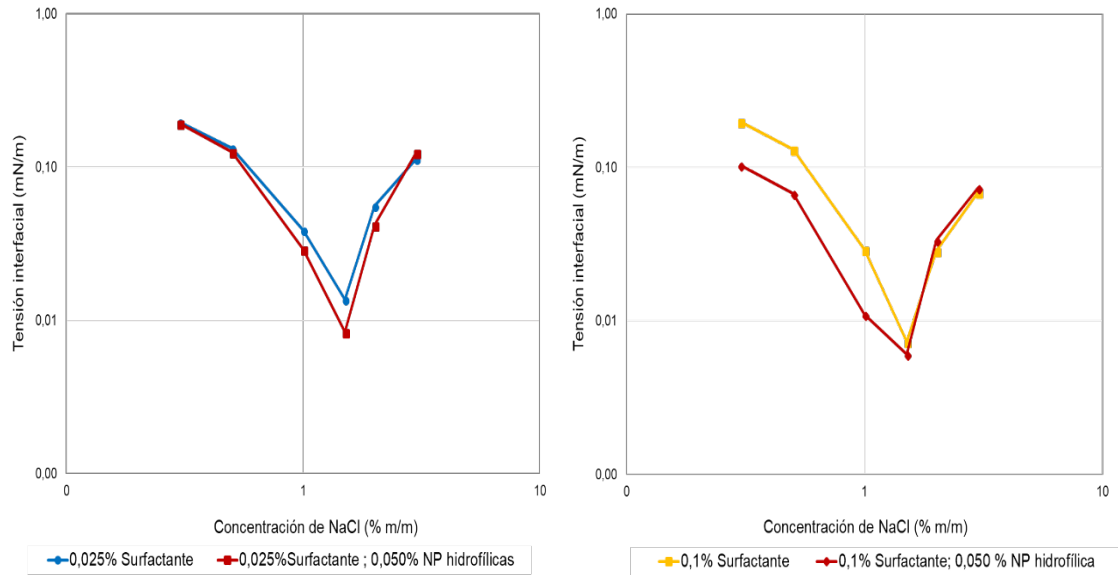
- Nanopartículas de SiO₂ hidrofílicas.

Se llevó a cabo el barrido de salinidad para las nuevas formulaciones que contienen nanopartículas hidrofílicas. La concentración de nanopartículas para este barrido se fijó en 0,05 (% m/m) como resultado del barrido de nanopartículas puesto que, a dicha concentración, se logran obtener los valores más bajos de tensión. Para una concentración de 0,025 (% m/m) de surfactante con 0,05 (% m/m) de nanopartícula hidrofílica, en la gráfica del barrido de salinidad, se perciben menores valores de tensión interfacial, en un rango de salinidad comprendido entre 0,5 y 2 (% m/m) comparados con el sistema base. La modificación en esta zona se debe quizás a la suposición de Zargartalebi M et al, que describen como la presencia de nanopartículas tienen un efecto en la disminución de la tensión cuando la concentración de surfactante es inferior a la CMC, ya que a estas concentraciones, la nanopartícula llega a interactuar en el momento en que se tiene la interfase saturada con surfactante y el surfactante restante en el seno del fluido busca formar nuevas estructuras, situación que puede ser beneficiosa para la interacción surfactante-nanopartícula. Cuando la concentración de surfactante aumentó a 0,1(% m/m), visualmente ocurrió una modificación en la gráfica, para un rango de salinidad entre 0,3 y 1,5 (% m/m), lo que es consecuente, ya que en estos rangos de salinidad la CMC del surfactante será cercana a 0,1 (% m/m).

Para una concentración de 0,25 (% m/m) de surfactante solamente se evidencia un efecto a la salinidad de 0,3 (% m/m) NaCl a causa de que la CMC en este punto es cercana al valor de 0,25 (% m/m), luego de aumentar la salinidad, ya se abra superado la CMC y la adición de nanopartículas al sistema no tendrá ningún efecto en la tensión interfacial.

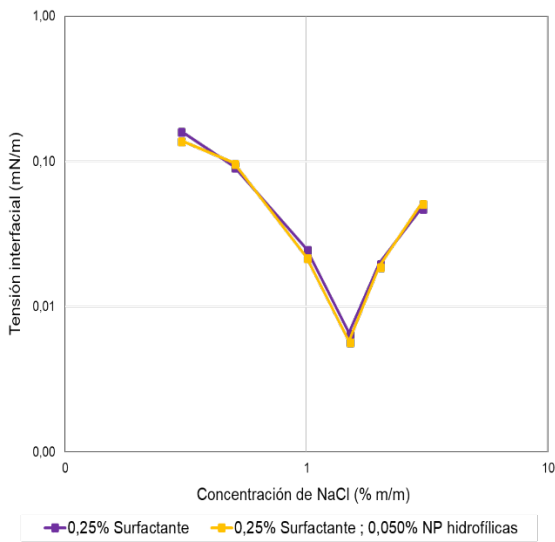
Los valores de tensión y las gráficas obtenidas es este numeral se pueden consultar, con más detalle en el *Anexo D*.

Figura 7. Tensión interfacial vs. concentración de NaCl en sistemas con 0,05 (% m/m) de nanopartículas de SiO₂ hidrofílicas y: a) 0,025 (% m/m) de surfactante, b) 0,1 (% m/m) de surfactante, c) 0,25 (% m/m) de surfactante.



a)

b)



c)

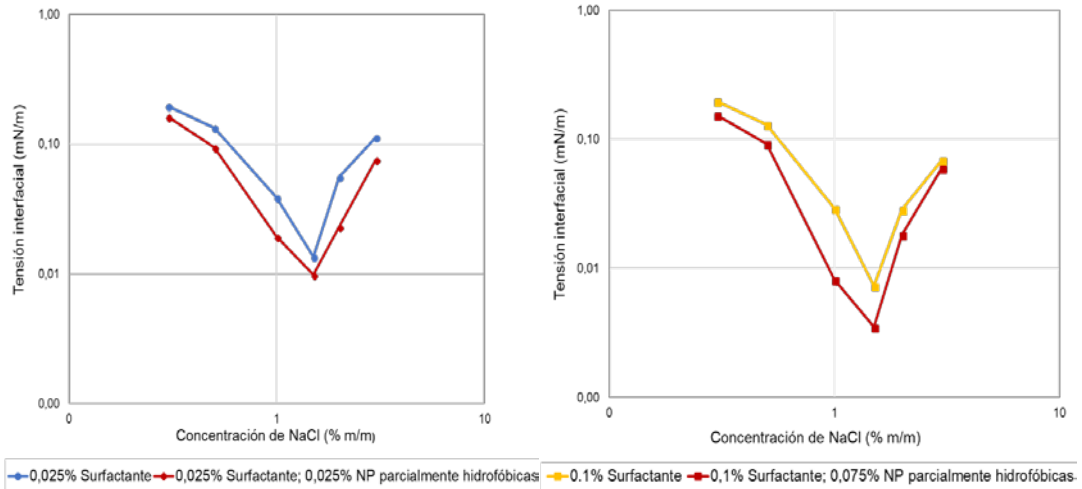
- Nanopartículas de SiO₂ parcialmente hidrofóbicas.

Nuevamente se llevó a cabo un barrido de salinidad, pero en esta ocasión se usaron nanopartículas parcialmente hidrofóbicas. La concentración de nanopartículas usadas se fijó en 0,025 (% m/m) para una concentración de 0,025 (% m/m) de surfactante, ya que al realizar el barrido de nanopartículas se observó un rango de concentración de nanopartículas en donde se obtenían valores de tensión similares sin importar el aumento en la concentración de nanopartículas, por lo anterior se decidió trabajar con la concentración más baja de nanopartículas que permitía alcanzar dichos valores de tensión; por otro lado para las concentraciones de 0,1 y 0,25 (% m/m) de surfactante el valor de la concentración de trabajo de nanopartículas es de 0,075 (% m/m).

Para los sistemas con concentraciones de 0,025 y 0,1 (% m/m) de surfactante respectivamente se evidencia una evolución del sistema a lo largo del barrido de salinidad, contrario a lo ocurrido cuando se usó la nanopartícula hidrofílica, esto debido a la fuerte tendencia de la nanopartícula hidrofóbica para ubicarse en la interfase o fuera del medio acuoso, permitiendo evidenciar una mayor actividad en la medida de tensión interfacial.

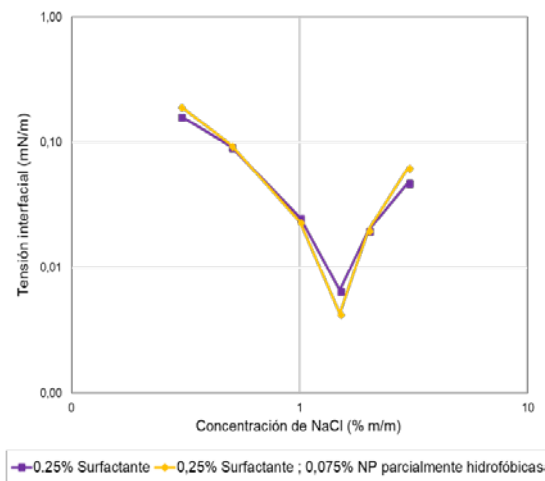
Para la concentración de 0,25 (% m/m) de surfactante no se logra cambios significativos en la tensión interfacial, posiblemente porque la concentración de surfactante está por encima de los valores de CMC que se manejan a lo largo del barrido y por lo tanto la nanopartícula hidrofóbica no pudo lograr algún efecto. Los valores de tensión y las gráficas obtenidas se pueden consultar en el *Anexo E*.

Figura 8. Tensión interfacial vs. concentración de NaCl en sistemas con 0,05% de nanopartículas de SiO₂ parcialmente hidrofóbicas y: a) 0,025% de surfactante, b) 0,1% de surfactante, c) 0,25% de surfactante.



a)

b)



c)

Los resultados obtenidos de tensión interfacial para los sistemas que contienen nanopartículas como se menciona anteriormente, distan en algunas ocasiones de los sistemas que no las tienen a la misma concentración de surfactante, siendo comparables con concentraciones más altas de surfactante puro. Las

comparaciones entre sistemas de diferentes concentraciones de surfactante con nanopartículas y sin ellas se presentan en los anexos *F* y *G*.

Un ejemplo de ello es cuando se tiene una concentración de 0,025 (% m/m) surfactante con 0,05 (% m/m) de nanopartícula hidrofílica, este sistema logra alcanzar los mismos valores de tensión interfacial que se obtuvieron con 0,1 (% m/m) de surfactante sin nanopartículas (lo que es equivalente a una concentración de surfactante 4 veces mayor); dentro de un rango de salinidad de 0,3 a 1,5 (% m/m). Dicho caso en concreto se puede ver en la *Figura F.1* en el *Anexo F*.

Cuando se tienen nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, para los sistemas evaluados, en el mejor de los escenarios (una concentración de 0,1 (% m/m) surfactante con 0,075 (% m/m) de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, es equivalente a la tensión interfacial alcanzada con una concentración de 1 (% m/m) surfactante) se lograron obtener los mismos valores de tensión interfacial que se obtienen con una concentración 10 veces mayores de surfactante. Este resultado se encuentra en la *Figura G.6* del *Anexo G*.

4.5. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SURFACTANTE EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS.

La medición de la CMC en presencia de nanopartículas hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas, se realizó a una salinidad de 1,5 (% m/m) (salinidad óptima), la CMC no cambio en presencia de nanopartículas, sino que se mantuvo en el orden de 0,05 (% m/m).

En la gráfica obtenida se observa un cambio en la tensión superficial debido a la presencia de las nanopartículas, en comparación con la obtenida sin la presencia de estas; pero este cambio fue más notorio con las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, ya que se obtuvo una ligera disminución de la tensión superficial lo que indica como la presencia de éstas puede optimizar la función del surfactante. Para ver la gráfica obtenida ver el *Anexo H*.

5. CONCLUSIONES

- La concentración micelar crítica es un punto de partida importante al momento de establecer la concentración de trabajo del surfactante que interactuará con las nanopartículas, ya que los efectos de las mismas se vieron reflejados en el cambio de tensión interfacial cuando los sistemas tenían concentraciones de surfactante cercanas a CMC.
- Existe un rango de concentraciones o una concentración en específico de nanopartículas de SiO₂ que permiten obtener tensiones interfaciales más bajas que las de un sistema base, indicando que una mayor concentración de nanopartículas en el sistema no es sinónimo de una mayor disminución de la tensión interfacial, ya que se debe buscar concentraciones tanto de surfactante como de nanopartícula que permita lograr una sinergia para evidenciar dicho efecto.
- Cuando se tiene la presencia de nanopartículas, independientemente de la funcionalidad que estas tengan, se puede lograr una variación de la tensión interfacial para el sistema salmuera-surfactante-aceite evaluado. Este efecto fue más evidente cuando se trata de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas, debido a la fuerte tendencia de estas a ubicarse en la interfase.
- Las nanopartículas de SiO₂ tienen un alto potencial para reducir la tensión interfacial (TIF). El uso de estas junto con surfactantes puede representar una opción para extender y mejorar el efecto alcanzado, evitando así agregar altas cantidades de este para lograr el mismo efecto, ya que con la adición de nanopartículas a una formulación salmuera-surfactante-aceite se lograron alcanzar los mismos valores de tensión interfacial (TIF) que se obtienen con concentraciones más altas de surfactantes.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar las pruebas a una temperatura de yacimiento con el fin de comprobar si los sistemas con nanopartículas evaluados, pueden tener un efecto diferente al presentado en este trabajo.
- Utilizar una salmuera con iones divalentes para establecer el efecto de estos en formulaciones con nanopartículas.
- Sustituir el aceite modelo (heptano) por un crudo de un yacimiento con un EACN similar, con el objetivo de evaluar si dicha variable influye significativamente en los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

ALLEN, Thomas. y ROBERTS, Alan. Production Operations. 3 edición. Tulsa. 1989. 350 p.

BRITISH PETROLEUM COMPANY. Datos informe 2017. BP Stat. Rev. World Energy 2017. [En línea]. 2017. [Recuperado el 2 de Mayo de 2018] Disponible en internet :https://www.bp.com/content/dam/bp-country/es_es/spain/documents/downloads/PDF/ULTIMA_INFOGRAFIA_INFO.

DE SALAGER, Raquel. Tension Interfacial. Cuad. FIRP S203-A. Merida, Venezuela. 2005. 11 p.

ENGESET, Bjornar. The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes. Universidad de Noruega de Ciencia y Tecnologia. 2012. 111 p.

GREEN, Don. y WILLHITE, Paul. Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas. 1998. 545 p.

JIMÉNEZ, Ana. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. 2009. 112 p.

LE, Nhu. et al. Design and screening of synergistic blends of SiO₂ nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs. En: Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. 6 p.

LÓPEZ, Alfonso. Ecopetrol desarrolla con éxito 19 proyectos de recobro de petróleo. 2017. [En línea]. [Recuperado el 19 de Noviembre de 2017]. Disponible en internet :<http://www.portafolio.co/negocios/empresas/ecopetrol-desarrolla-19-proyectos-de-recobro-p>.

MOHAJERI, Mahdi. y HEMMATI, Mahmoud. An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel. En: J. Pet. Sci. Eng. 2015. 47 p.

OGOLO, N., OLAFUYI, O. y ONYEKONWU, M. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Presentado en: Saudi Arab. Sect. Tech. Symp. Exhib. 2012. 9 p.

OTÁLVARO, Julián. Síntesis y evaluación de un novedoso nanofluido basado en bio-surfactante para procesos de recobro mejorado de crudo pesado. Tesis de maestría. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2015. 46 p.

PARIS DE FERRER, Magdalena. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Maracaibo, Venezuela. 2001. 390 p.

PEI, H. et al. Investigation of Nanoparticle and Surfactant Stabilized Emulsion to Enhance Oil Recovery in Waterflooded Heavy Oil Reservoirs. Presentado en: SPE Canada Heavy Oil Conf. 2015. 11 p.

REN, Tao. Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: energy use, economics and innovation. Tesis de Doctorado. Utrecht, Países bajos. Universidad de Utrecht. 2009. 219 p.

SALAGER, Jean Louis. y ANTON, Raquel. Metodos de medicion de la tension superficial o interfacial. Cuad. FIRP S205-B. Merida, Venezuela. 2005. 20 p.

SALAGER, Jean Louis., ANTON, Raquel., ANDEREZ, José. y AUBRY, Jean-Marie. Formulación de microemulsiones por el método de HLD. Cuad. FIRP S211-T, 2 versión. Merida, Venezuela. 2015. 33 p.

SALAGER, Jean Louis. Adsorción y Mojabilidad. Cuad. FIRP S160A, 2 versión. Merida, Venezuela. 1998. 14 p.

SALAGER, Jean Louis. El mundo de los surfactantes. Cuad. FIRP S311-A. Merida, Venezuela. 1992. 36 p.

SALAGER, Jean Louis. Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. Cuad. FIRP S122-N, 5 versión. Merida, Venezuela. 2002. 38 p.

SALAGER, Jean Louis. Surfactantes : tipos y usos. Cuad. FIRP S300-A, 2 versión. Merida, Venezuela. 2002. 53 p.

SALAGER, Jean Louis. Surfactantes en solución acuosa. Cuad. FIRP S201-A, 2 versión. Merida, Venezuela. 1998. 26 p.

SUN, Qian. et al. Utilization of surfactant-stabilized foam for enhanced oil recovery by adding nanoparticles. En: Energy and Fuels. 2014. 11 p.

SUN, Xiaofei., ZHANG, Yanyu., CHEN, Guangpeng. y GAI, Zhiyong. Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress. En: Energies. 2017. 33 p.

VARGAS, Pedro. Recobro petrolero añadirá 2.500 millones de barriles a las reservas. 2016. [En línea]. [Recuperado el 22 de Noviembre de 2017]. Disponible en internet: <http://www.portafolio.co/economia/gobierno/recobro-petrolero-anadir-a-500-millones-barril>.

VATANPARAST, Hamid., JAVADI, Aliyar. y BAHRAMIAN, Alireza. Silica nanoparticles cationic surfactants interaction in water-oil system. En: Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2016. 10 p.

ZARGARTALEBI, Mohammad., BARATI, Nasim. y KHARRAT, Riyaz. Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors. En: J. Pet. Sci. Eng. 2014. 35 p.

ZARGARTALEBI, Mohammad., KHARRAT, Riyaz. y BARATI, Nasim. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. En: Fuel. 2015. 7 p.

ANEXOS

Anexo A. Determinación de la concentración micelar crítica a diferentes salinidades.

Figura A.1. CMC. a una salinidad de 0%

El valor de CMC es 0,22% de surfactante.

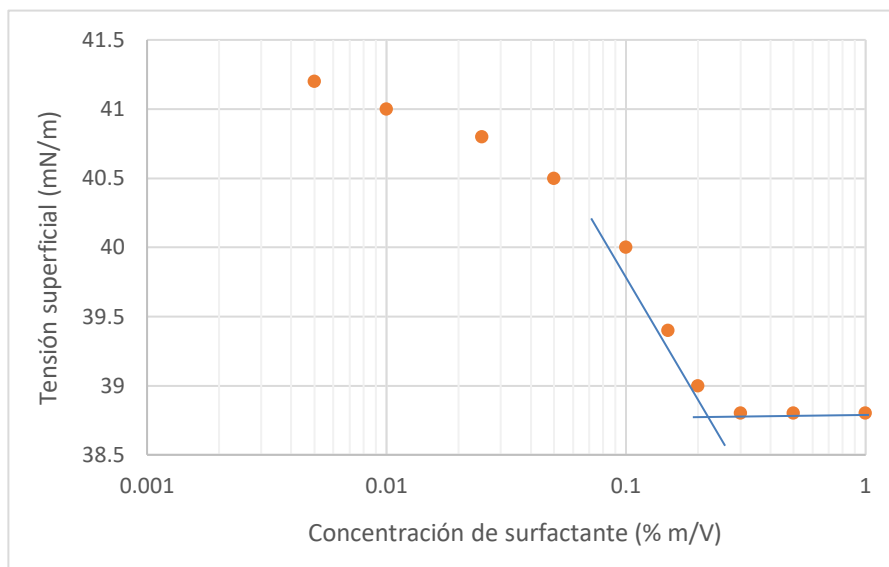


Figura A.2. CMC. a una salinidad de 0,75%.

El valor de CMC es de 0,073% de surfactante.

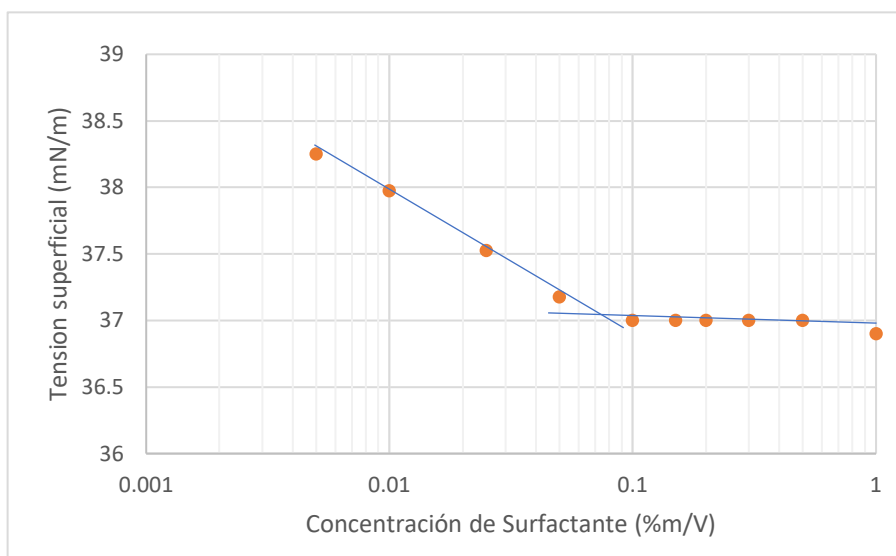


Figura A.3. CMC. a una salinidad de 1,5%
El valor de CMC es 0,05% de surfactante.

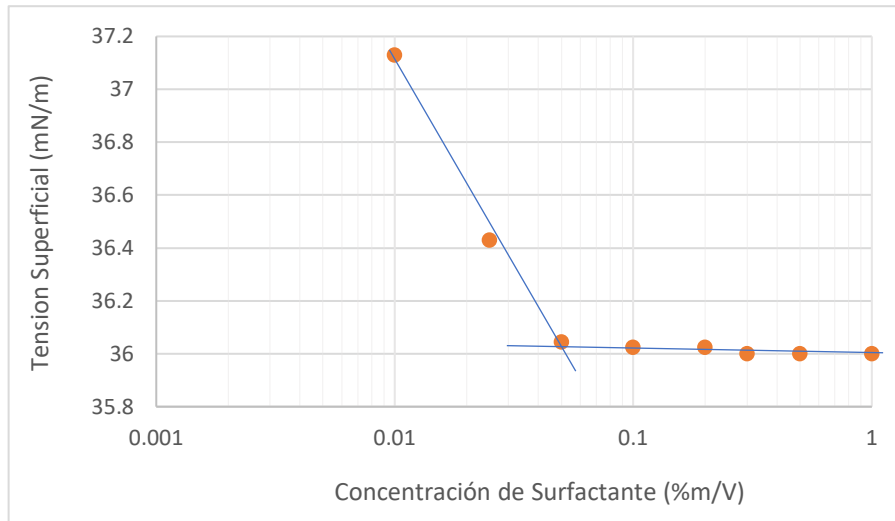
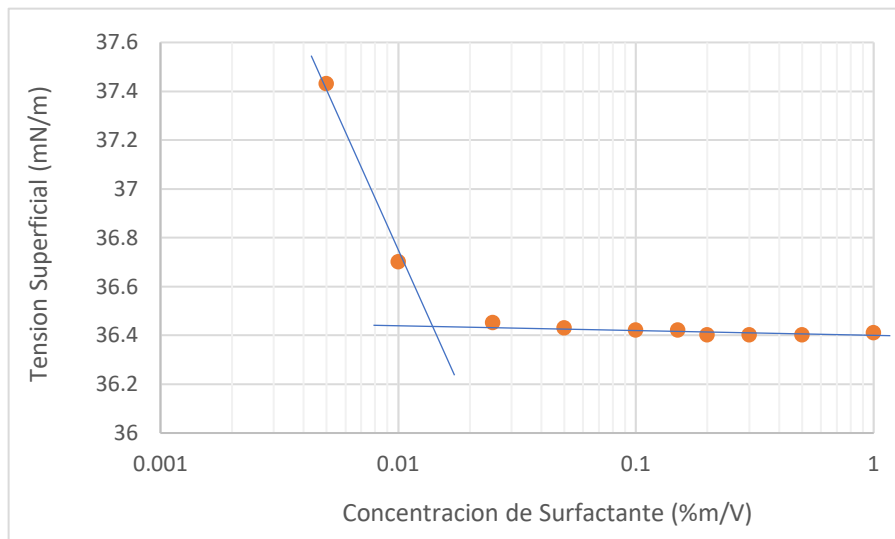
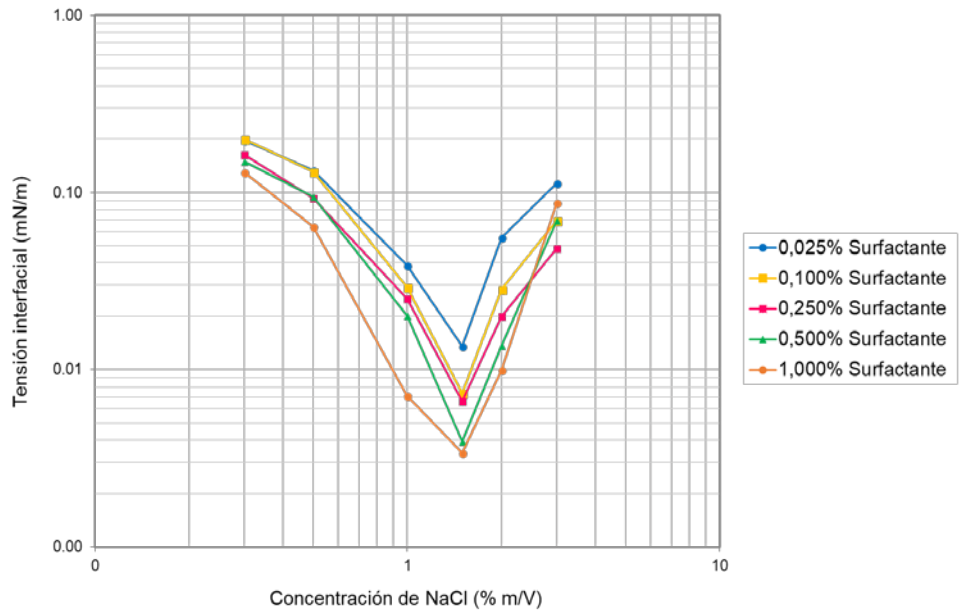


Figura A.4. CMC. a una salinidad de 2,25%
El valor de CMC es 0,013% de surfactante.



Anexo B. Determinación de la salinidad óptima del surfactante a temperatura de 25°C.

Figura B.1. Tensión interfacial vs concentración de NaCl.



Anexo C. Determinación de la concentración óptima de nanopartículas a diferentes concentraciones de surfactante y salinidad.

- Nanopartícula de SiO₂ hidrofílica

Figura C.1. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,025% de surfactante.

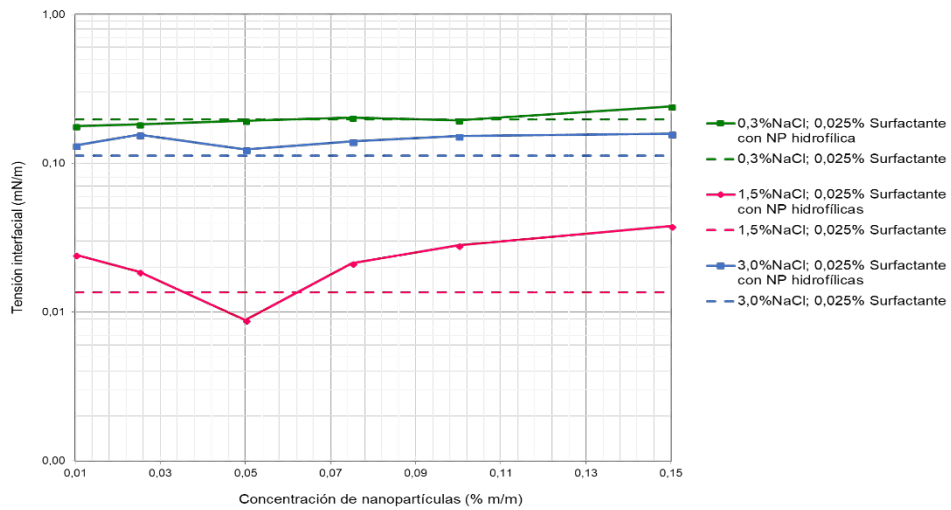


Figura C.2. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,100% de surfactante.

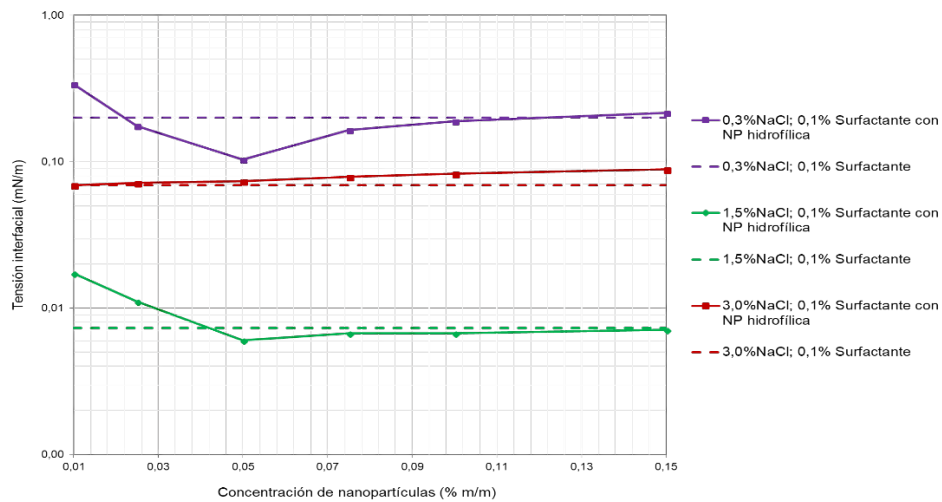
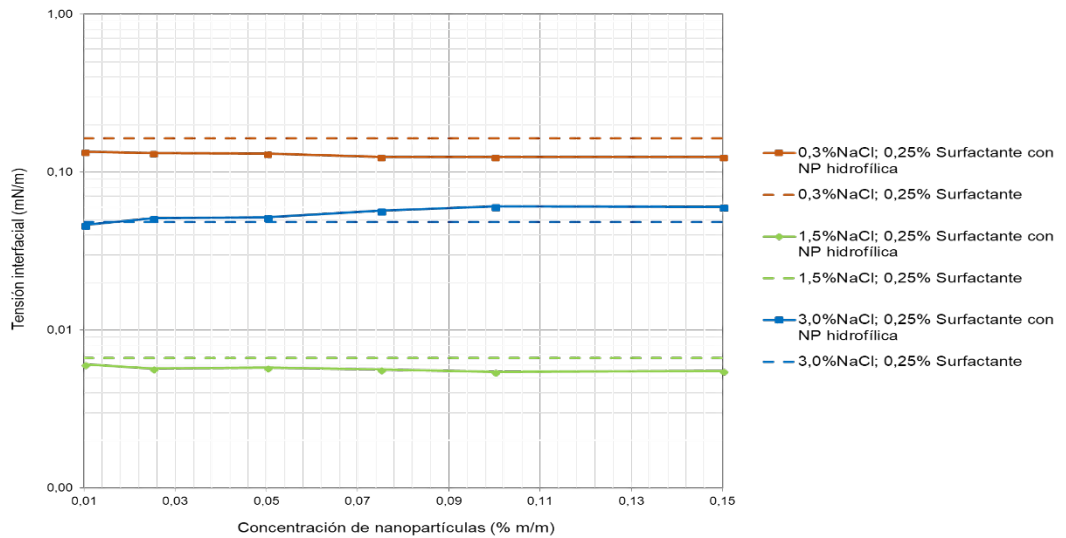


Figura C.3. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% de surfactante.



● - Nanopartículas de SiO₂ parcialmente hidrofóbicas

Figura C.4. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,025% de surfactante.

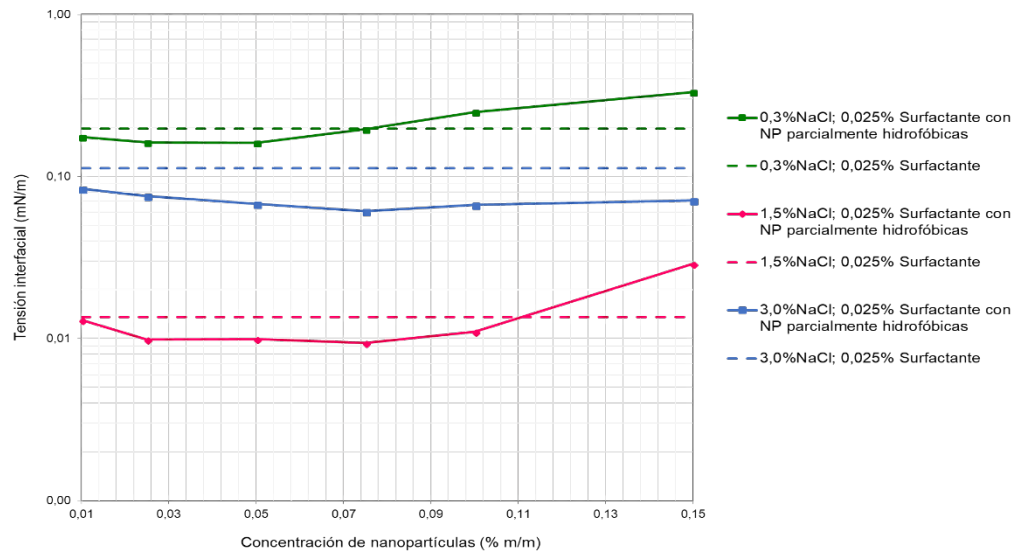


Figura C.5. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,100% de surfactante.

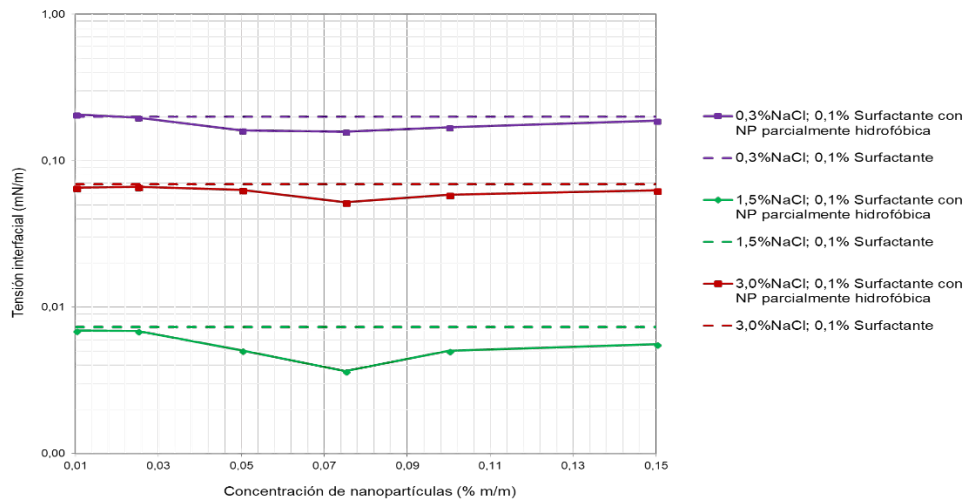
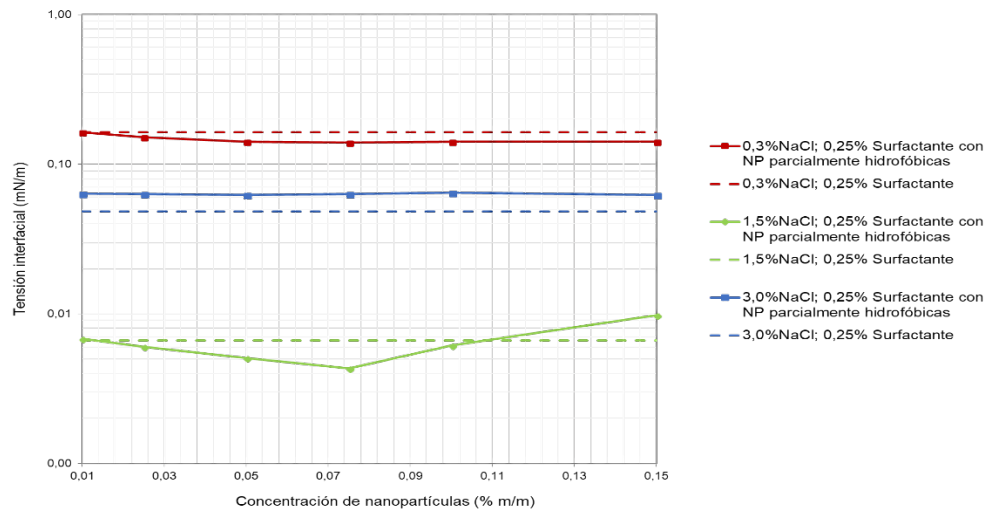


Figura C.6. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% de surfactante.



Anexo D. Barridos de salinidad de formulaciones con nanopartículas hidrofílicas.

Figura D.1. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,0250% de surfactante.

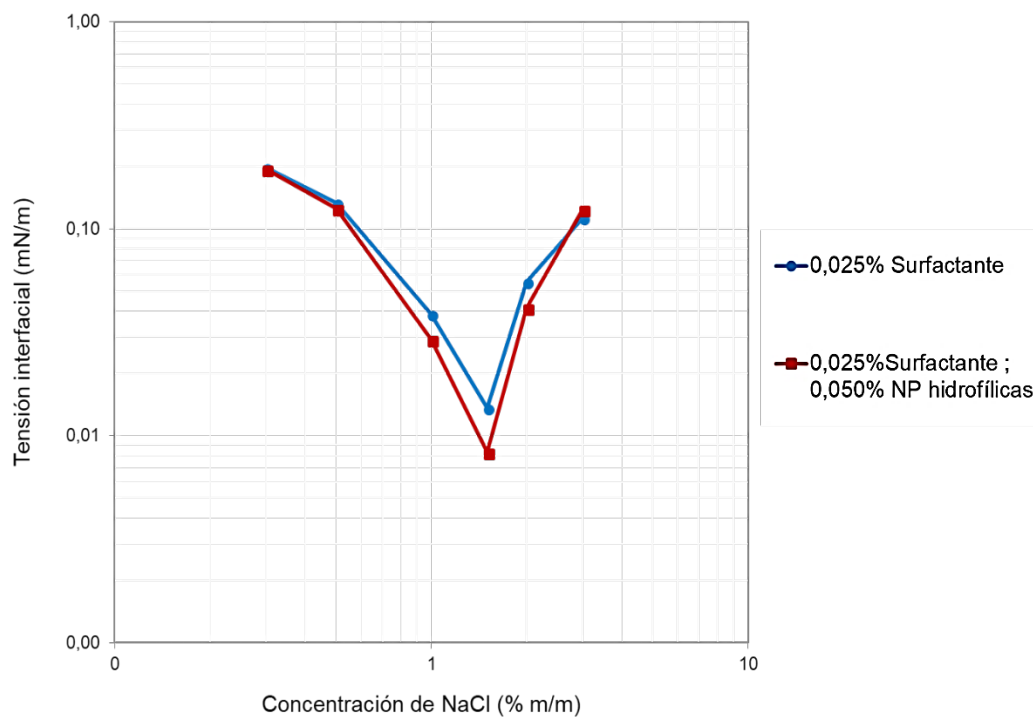


Tabla D.1. Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas hidrofílicas a concentración de surfactante 0,025%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF(mN/m)	
		Sin NP	Con NP hidrofílicas (0,05%)
0,025	0,3	0,197	0,196
	0,5	0,133	0,124
	1	0,039	0,029
	1,5	0,014	0,008
	2	0,056	0,041
	3	0,113	0,124

Figura D.2. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,100% de surfactante.

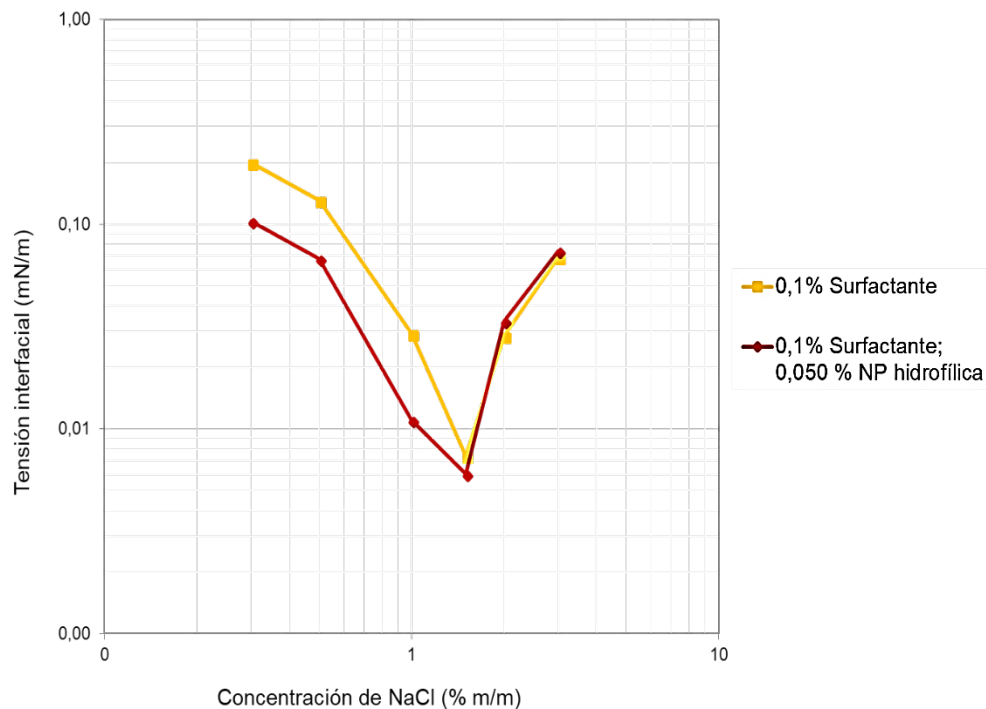


Tabla D.2. Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas hidrofílicas a concentración de surfactante 0,100%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF (mN/m)	
		Sin NP	Con NP hidrofílicas (0,05%)
0,1	0,3	0,199	0,103
	0,5	0,130	0,068
	1	0,029	0,011
	1,5	0,007	0,006
	2	0,029	0,034
	3	0,069	0,070

Figura D.3. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% de surfactante.

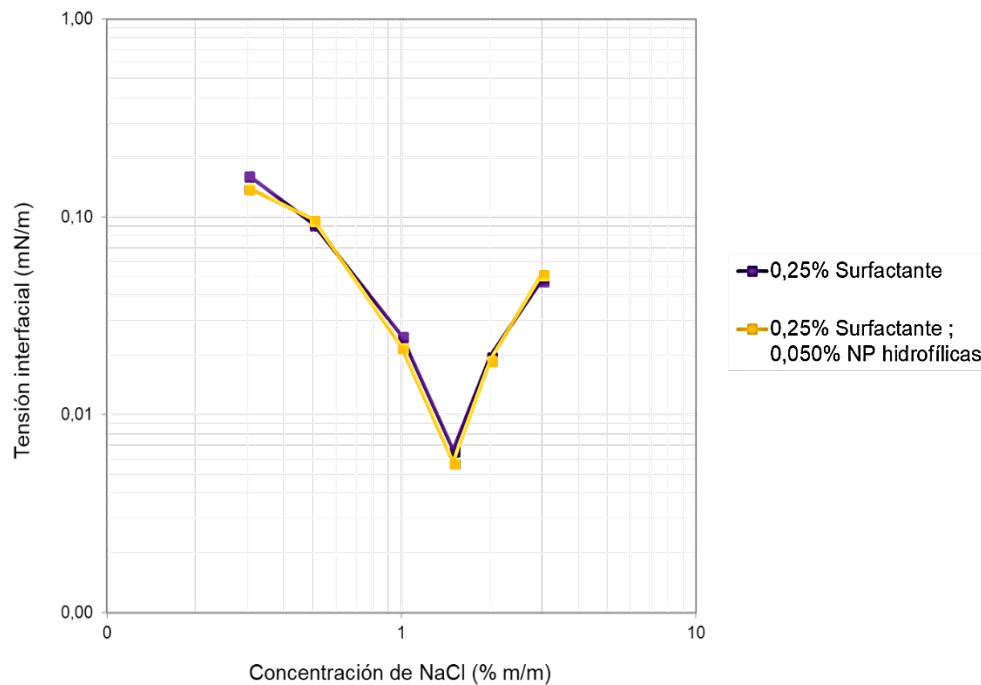


Tabla D.3 Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas hidrofílicas a concentración de surfactante 0,250%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF(mN/m)	
		Sin NP	Con NP hidrofílicas (0,05%)
0,25	0,3	0,163	0,140
	0,5	0,093	0,098
	1	0,025	0,022
	1,5	0,007	0,006
	2	0,020	0,019
	3	0,048	0,052

Fuente: Autores

Anexo E. Barridos de salinidad de formulaciones con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

Figura E.1. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,025% de surfactante.

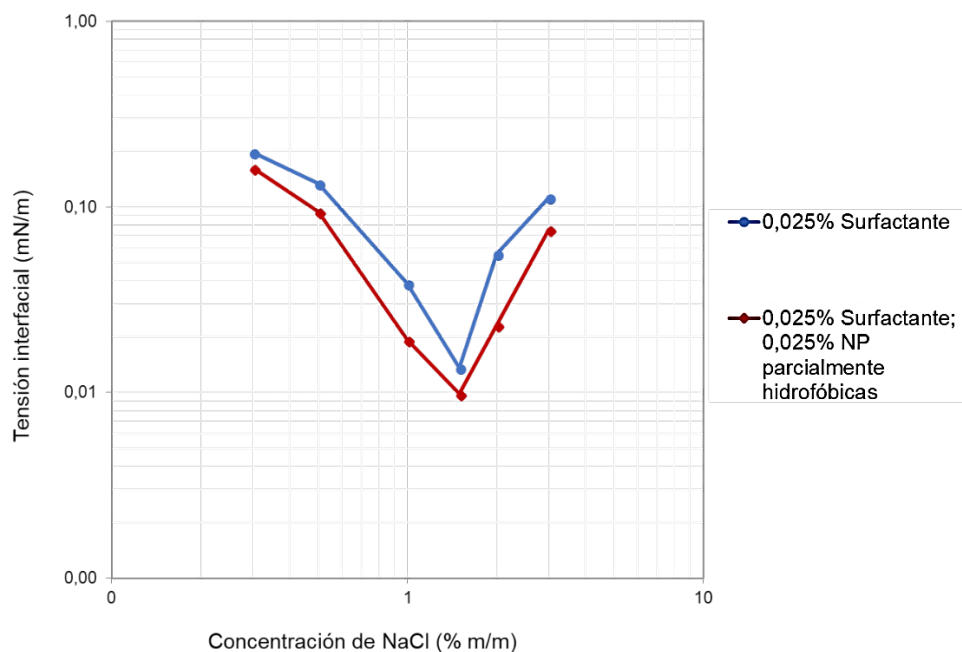


Tabla E.1 Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas parcialmente hidrofóbicas a concentración de surfactante de 0,025%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF (mN/m)	
		Sin NP	Con NP parcialmente hidrofóbicas (0,025%)
0,025	0,3	0,197	0,162
	0,5	0,133	0,095
	1	0,039	0,019
	1,5	0,014	0,010
	2	0,056	0,023
	3	0,113	0,076

Fuente: Autores

Figura E.2. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,100% de surfactante.

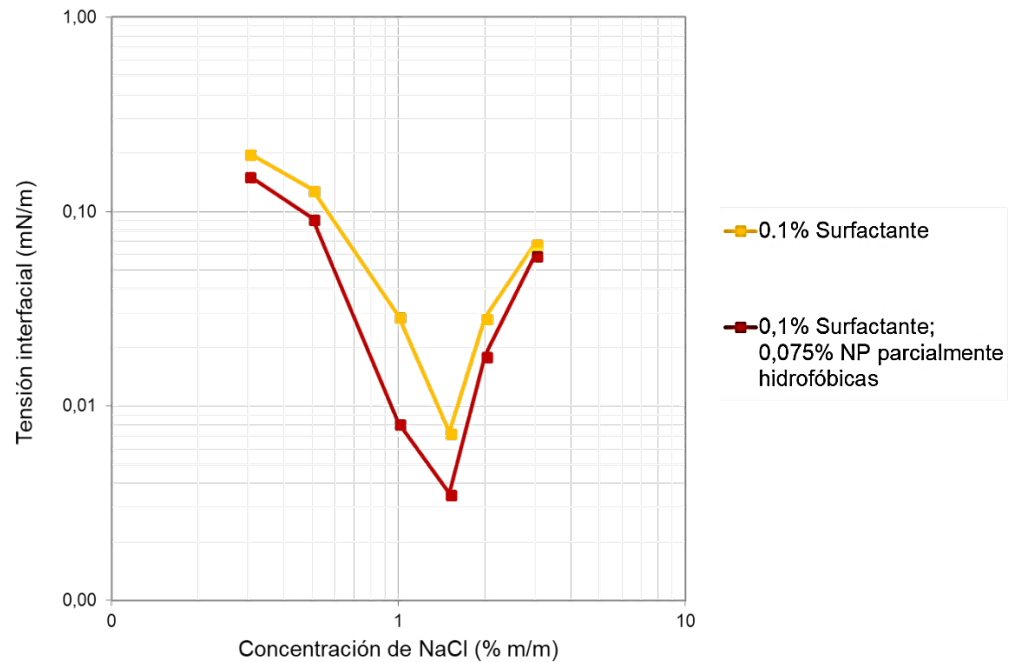


Tabla E.2 Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas parcialmente hidrofóbicas a concentración de surfactante 0,100%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF (mN/m)	
		Sin NP	Con NP parcialmente hidrofóbicas (0,075%)
0,1	0,3	0,197	0,154
	0,5	0,133	0,093
	1	0,039	0,008
	1,5	0,014	0,004
	2	0,056	0,018
	3	0,113	0,060

Figura E.3. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% de surfactante.

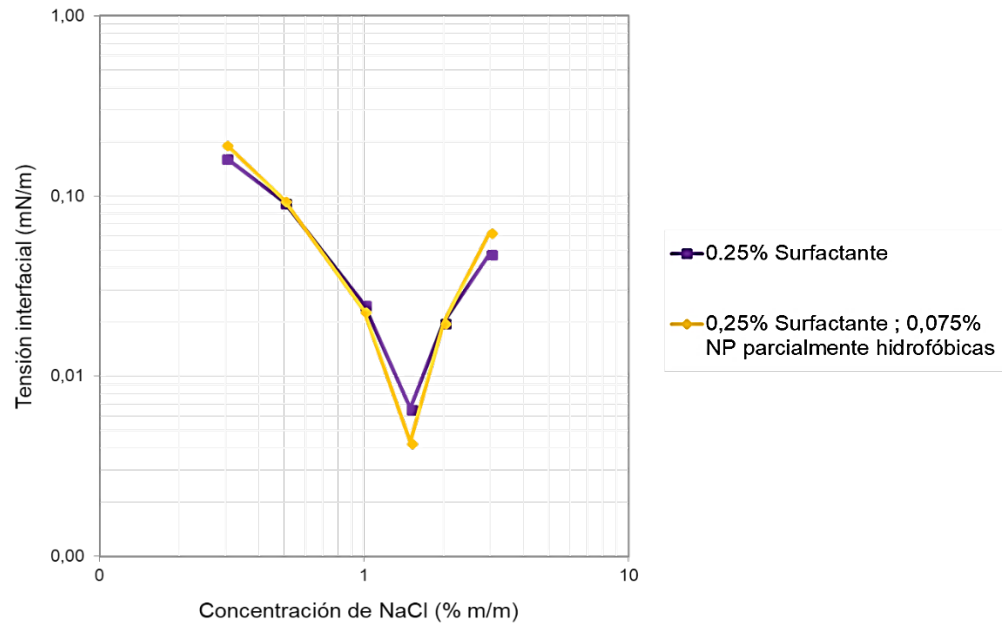


Tabla E.3 Valores de tensión interfacial con y sin nanopartículas parcialmente hidrofóbicas a una concentración de a concentración de surfactante 0,0250%.

Concentración de surfactante (% m/m)	NaCl (%)	TIF (mN/m)	
		Sin NP	Con NP parcialmente hidrofóbicas (0,025%)
0,0250	0,3	0,197	0,145
	0,5	0,133	0,095
	1	0,039	0,023
	1,5	0,014	0,004
	2	0,056	0,020
	3	0,113	0,063

Anexo F. Comparación de barridos de salinidad en presencia de nanopartículas hidrofílicas con concentraciones de surfactante más altas.

Figura F.1. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,100% surfactante en comparación con 0,025% surfactante; 0,050% nanopartículas hidrofílicas.

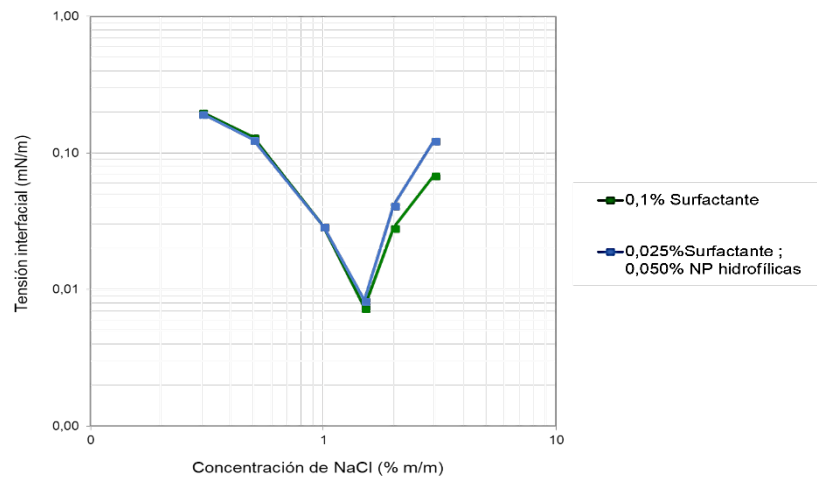


Figura F.2. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% surfactante en comparación con 0,1% surfactante ;0,05% nanopartículas hidrofílicas.

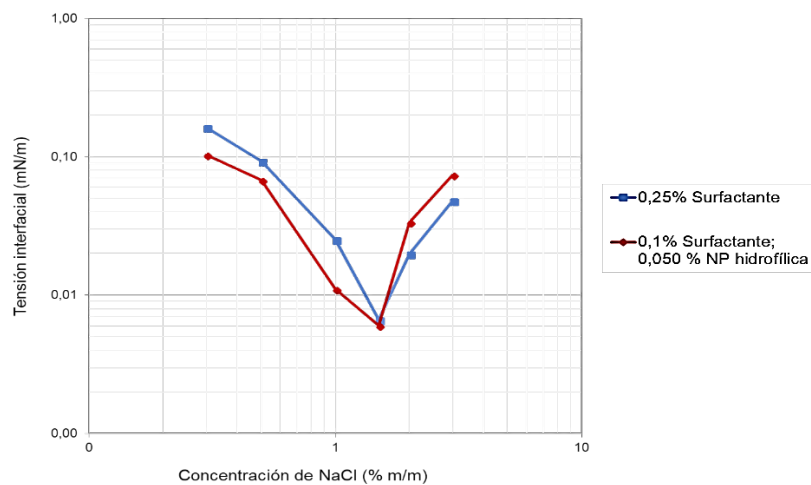
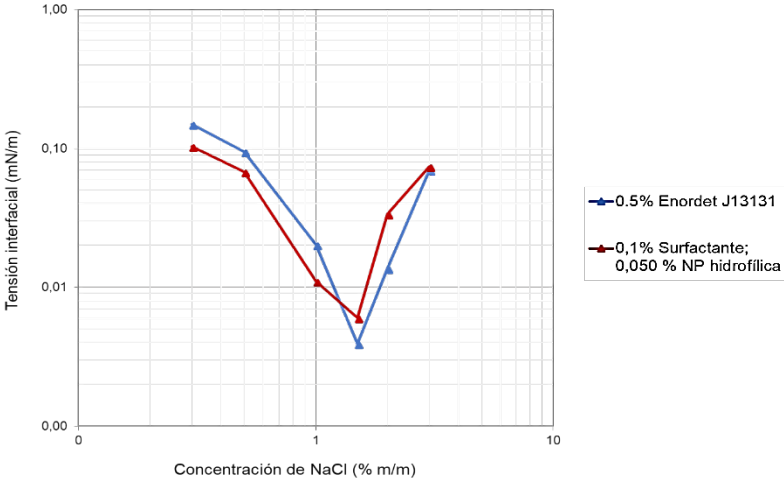


Figura F.3. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,500% de surfactante en comparación con 0,1% surfactante; 0,05% nanopartículas hidrofílicas.



Anexo G. Comparación de barridos de salinidad en presencia de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas con concentraciones de surfactante más altas.

Figura G.1. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,1% surfactante comparado con 0,025% surfactante; 0,025% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

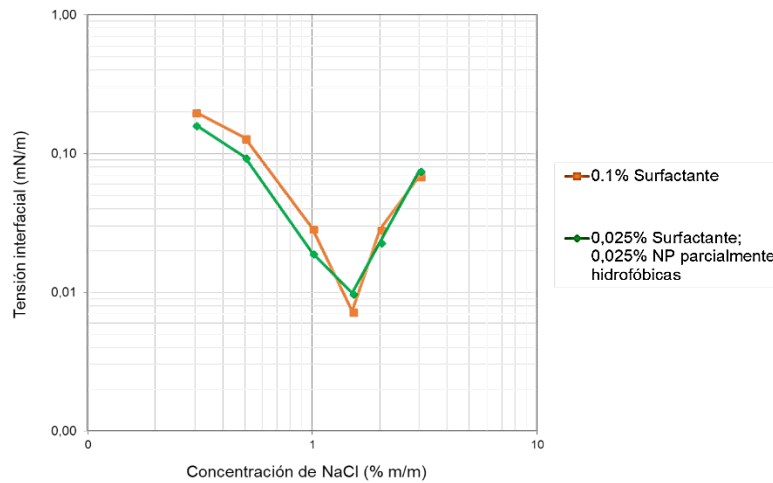


Figura G.2. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% de surfactante comparado con 0,025% surfactante; 0,025% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

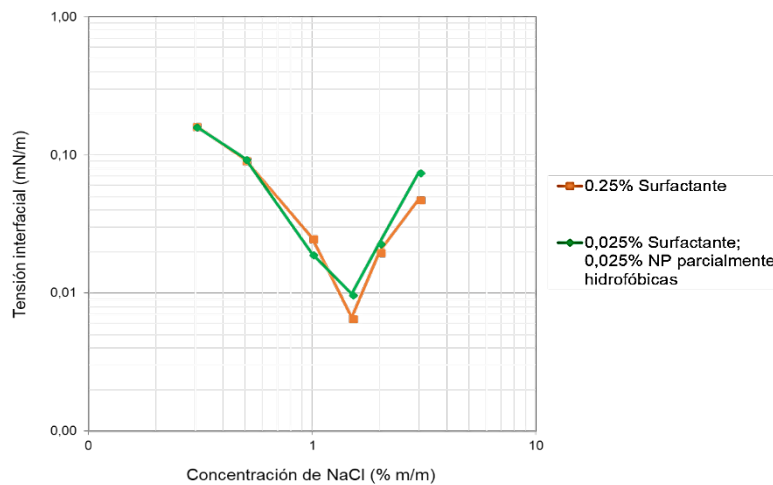


Figura G.3. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,500% surfactante comparado con 0,025% surfactante con 0,025% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

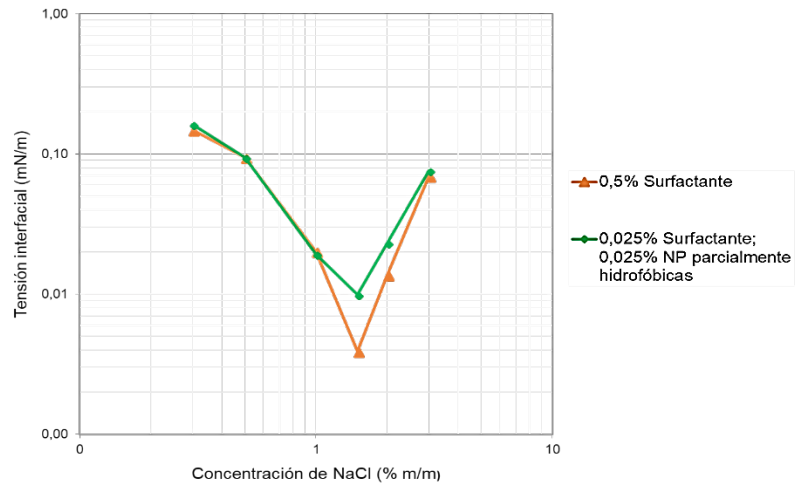


Figura G.4. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,250% surfactante comparado con 0,100% surfactante con 0,075% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

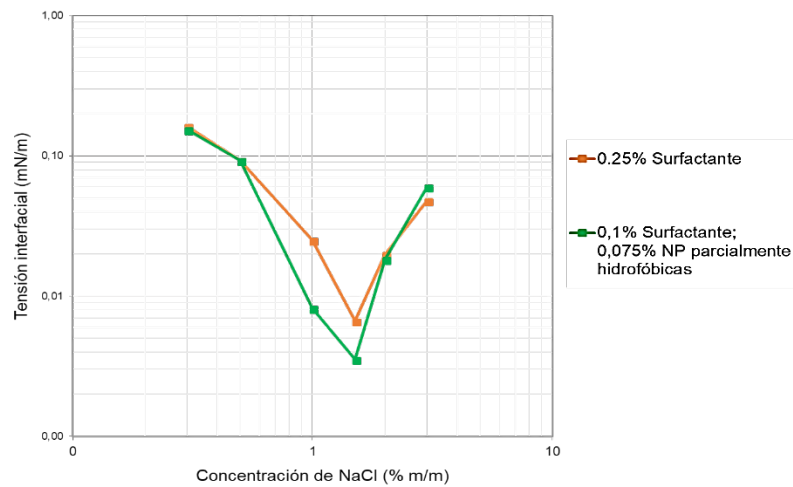


Figura G.5. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 0,500% surfactante comparado con 0,100% surfactante; 0,075% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.

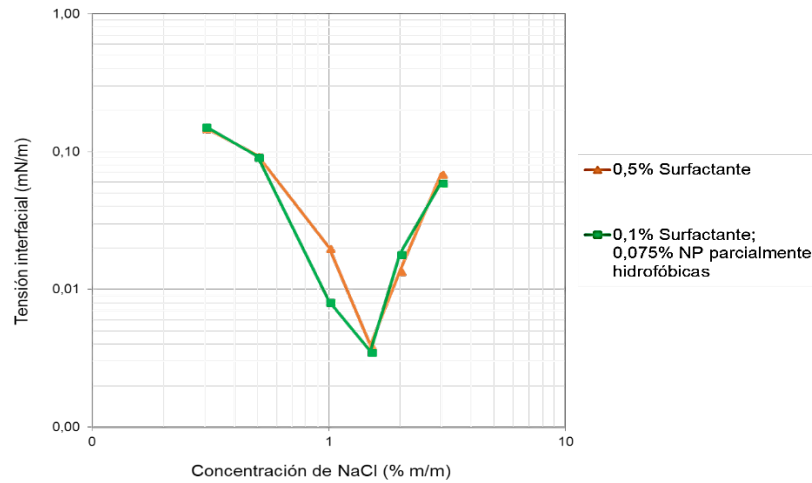
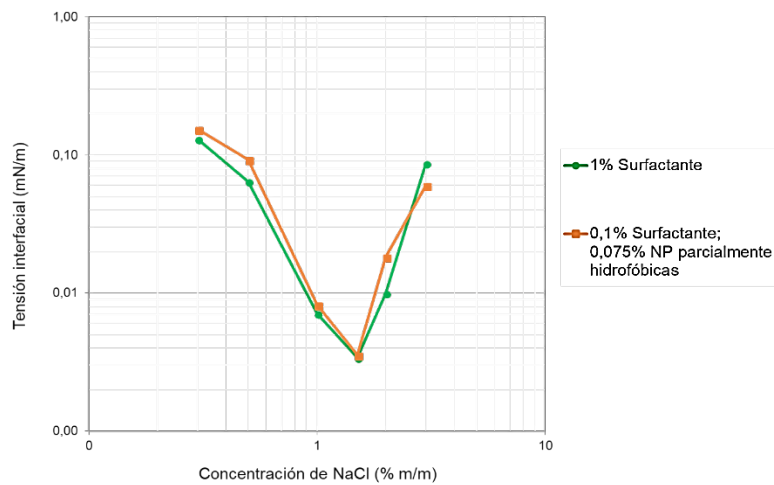


Figura G.6. Tensión interfacial vs. concentración de nanopartículas para 1% surfactante comparado con 0,1% surfactante; 0,075% nanopartículas parcialmente hidrofóbicas.



Anexo H. Determinación de la concentración micelar crítica a la salinidad óptima en presencia de nanopartículas.

Figura H.1. Tensión superficial vs. concentración de surfactante con nanopartículas hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas.

