

Metodología para la caracterización de nanopartículas en aplicaciones de estimulación de pozos de petróleo

Israel Alberto Ayala Patarroyo

Maribel Suarez Sandoval

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

José Carlos Cárdenas Montes

Magíster en Ingeniería de Petróleos

Codirector

Helena Margarita Ribón Barrios

Magíster en Ingeniería de Petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2019

La culminación de este trabajo está dedicada a:

**Gracias a Dios y a mi madre por haber sido mi soporte
y mi compañía durante toda mi academia.**

**Si algún día te da curiosidad leerlo, que estés orgulloso padre
Gracias por todo tu apoyo.**

**A mi abuelita Brígida por rebosar de amor al abrazarme y acompañarme
por siempre y para siempre (QEPD).**

A mis hermanos por ser como las flores en la arena, insaciables de sueños inmortales

A Hellen para que vea en mi un ejemplo a seguir.

**A todos y cada una de las personas que representaron una parte importante de mi vida y
que con sus acciones me dieron el apoyo para continuar.**

Israel Alberto Ayala Patarroyo

A mi padre celestial, por su infinito amor y permitirme cultivar cada uno de mis sueños sin abandonarme, a mi madre porque a través de ti Dios me dio la mayor bendición al poder recibir tu amor abnegado y puro que me fortalece cada instante, a mi padre por demostrarme cuanto me quiere a través de sus exigencias; pusiste estándares muy altos para mí y gracias a eso hoy estoy acá.

Símplemente los amo

A mis hermanos, por verme como su ejemplo, aceptar siempre mis consejos y regaños, pero sobre todo por creer en mí. A mi Dani por dar lo mejor de sí para mí en este camino, cuidarme y ayudarme a crecer, nada hubiese sido igual sin ti. A mi familia porque cada vez que compartimos tiempo es energía que me reconforta y cada uno de una u otra forma sabe que contribuye en este sueño.

*“El amor nace con amor
Crece con dolor
Y se fortalece con el perdón”*

Maribel Suárez Sandoval

Contenido

	Pág.
Introducción	19
1. Objetivos	20
1.1 Objetivo general	20
1.2 Objetivos específicos	20
2. Nanotecnología	21
2.1 Síntesis de nanopartículas	24
2.2 Clasificación de las nanopartículas	26
2.3 Toxicidad de las nanopartículas	28
2.4 El futuro de la nanotecnología	30
3. Nanotecnología en la ingeniería de petróleos	31
3.1 Puntos cuánticos	32
3.2 Nanoestructuras de carbono	33
3.3 Nanopartículas Janus	35
3.4 Nanopartículas magnéticas	36
3.5 Nanomembranas	37
3.6 Nanosensores	38
3.7 Nanofluidos	40

3.8 Nanopartículas Core-Shell	42
3.9 Nanopartículas metálicas	44
3.10 Nanopartículas usadas en estimulación de pozos	46
4. Propiedades y características de los fluidos y del yacimiento	53
4.1 Propiedades del yacimiento	53
4.1.1 Porosidad.....	53
4.1.2 Permeabilidad.	54
4.1.3 Mojabilidad.....	56
4.1.4 Presión capilar.....	57
4.2 Propiedades de los fluidos	57
4.2.1 Saturación.	57
4.2.2 Viscosidad.....	58
4.2.3 Tensión superficial e interfacial.....	59
4.2.4 Densidad.	60
4.3 Efectos de la aplicación de nanopartículas sobre las propiedades del yacimiento y los fluidos	60
4.3.1 Retención en medios porosos.....	61
4.3.2 Efecto sobre la permeabilidad.....	62
4.3.3 Efecto sobre la viscosidad del crudo.....	63
4.3.4 Efecto sobre la densidad del crudo.	63
4.3.5 Efecto sobre la tensión interfacial.....	64
4.3.6 Acción de las nanopartículas en la estabilización de finos.	65
4.3.7 Acción de las nanopartículas en la inhibición de depósito de orgánicos.....	66

4.3.8 Acción de las nanopartículas sobre crudos emulsionados.	68
4.3.9 Acción de las nanopartículas sobre la alteración de la mojabilidad.	69
4.3.10 Factores que afectan la inyección de nanofluidos en el yacimiento	70
5. Daño a la formación y estimulación de pozos	72
5.1 Concepto de daño a la formación.....	72
5.2 Operaciones en las cuáles se puede producir daño	73
5.3 Mecanismos de daño a la formación.....	74
5.4 Estimulación de pozos	75
6. Caracterización de nanopartículas	77
6.1.1 Tamaño.	79
6.1.2 Forma.	79
6.1.3 Área superficial.	80
6.1.4 Estructura cristalina.	81
6.1.5 Composición elemental.....	81
6.1.6 Hidrofobicidad.	82
6.1.7 Carga superficial.	82
6.1.8 Fuerzas de Van Der Waals.....	83
6.2 Técnicas de caracterización	83
6.2.1 Técnicas basada en microscopia.	83
6.2.2 Microscopía Electrónica De Transmisión (TEM).....	84
6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	84
6.2.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	85
6.2.5 Microscopía de efecto túnel (STM).	86

6.2.6. Técnicas basadas en espectroscopia.....	88
6.2.7 Técnicas basada en difracción (DRX, DLS).....	94
6.2.8 Potencial Zeta.....	96
6.2.9 Técnica de caracterización BET.	98
6.2.10 Técnica de termogravimetría TGA.	99
6.2.11 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID).	99
6.3 Equipos para la caracterización de nanopartículas	101
6.3.1 Microscopio electrónico de transmisión G2 Tecnai f20	102
6.3.2 Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650	103
6.3.3 Microscopio de fuerza atómica MFP 3D BIO-AFM	104
6.3.4 Difractómetro DRX D8 Advance	105
6.3.5 Equipo de dispersión dinámica de luz MASTERSIZER 2000	106
7. Metodología para la caracterización de nanopartículas	107
7.1 Caracterizar las fuentes de daño.	107
7.2 Selección de nanopartículas candidatas al proceso de estimulación	109
7.3 Técnica de caracterización de las nanopartícula candidatas	111
7.3.1 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica DLS	112
7.3.2 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica DRX. Este equipo de difracción de rayos X está diseñado para analizar muestras solidas en polvo.	114
7.3.3 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica SEM.	115
7.3.4 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica TEM.	116

7.3.6 Procedimiento de preparación de muestras para determinar tamaño de nanopartículas con el equipo ZetaSizer 2000	120
8. Conclusiones	125
Referencias Bibliográficas	127

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Escala nanométrica	21
<i>Figura 2.</i> Campos de la nanotecnología.	23
<i>Figura 3.</i> Método Bottom Up- Top Down.....	25
<i>Figura 4.</i> Métodos de síntesis de nanopartículas.....	26
<i>Figura 5.</i> Dimensiones de las nanopartículas.	28
<i>Figura 6.</i> Nanoestructuras de carbono.....	35
<i>Figura 7.</i> Nanopartículas Core-Shell.....	42
<i>Figura 8.</i> Distintas formas de las nanopartículas Core-Shell.	43
<i>Figura 9.</i> Esquema representativo de la porosidad en una roca saturada 100% de agua	54
<i>Figura 10.</i> Esquema representativo de la mojabilidad de las superficies.....	56
<i>Figura 11.</i> Presión capilar.....	57
<i>Figura 12.</i> Tensión superficial.....	59
<i>Figura 13.</i> Retención de nanopartículas en medios porosos.	62
<i>Figura 14.</i> Interfaz agua/aceite en medios porosos.	64
<i>Figura 15.</i> Acción de las nanopartículas en la estabilización de finos	65
<i>Figura 16.</i> Proceso de depositación de orgánico.	66
<i>Figura 17.</i> Inhibición de depositación de orgánicos con nanopartículas.....	67

<i>Figura 18.</i> Acción de las nanopartículas en la alteración de la mojabilidad.	69
<i>Figura 19.</i> Formas de las nanopartículas.	80
<i>Figura 20.</i> Área superficial de las nanopartículas.	81
<i>Figura 21.</i> Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	85
<i>Figura 22.</i> Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.	86
<i>Figura 23.</i> Esquema de funcionamiento de un microscopio de efecto túnel.	87
<i>Figura 24.</i> Esquema de funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.	89
<i>Figura 25.</i> Esquema de funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.	90
<i>Figura 26.</i> Esquema básico del funcionamiento de un equipo FTIR.	91
<i>Figura 27.</i> Esquema de funcionamiento de un espectrómetro por inducción de plasma acoplado.	92
<i>Figura 28.</i> Esquema de funcionamiento de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.	93
<i>Figura 29.</i> Funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X.	95
<i>Figura 30.</i> Funcionamiento básico de un equipo de dispersión dinámica de luz.	96
<i>Figura 31.</i> Potencial ZETA.	98
<i>Figura 32.</i> Esquema básico de funcionamiento de un equipo de TGA.	99
<i>Figura 33.</i> Esquema del funcionamiento básico de un SQUID tipo RF.	100
<i>Figura 34.</i> Anatomía de un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F-20.	102
<i>Figura 35.</i> Microscopio electrónico de Barrido Quanta FEG 650.	103
<i>Figura 36.</i> Microscopio de Fuerza atómica MFP-3D-BIO AFM.	104
<i>Figura 37.</i> Difractómetro de rayos X D8 Advance.	105
<i>Figura 38.</i> Equipo MASTERSIZER-2000.	106

<i>Figura 39.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica DLS.	113
<i>Figura 40.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica DRX.	114
<i>Figura 41.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica SEM.	115
<i>Figura 42.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica TEM.	117
<i>Figura 43.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de la carga superficial de nanopartículas.	119
<i>Figura 44.</i> Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de tamaño con el equipo ZetaSizer 200.	120

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Clasificación de las nanopartículas</i>	27
Tabla 2. <i>Exposición a las nanopartículas</i>	29
Tabla 3. <i>Aplicaciones de las nanopartículas en la ingeniería de petróleos</i>	45
Tabla 4. <i>Nanopartículas usadas en estimulación de pozos</i>	47
Tabla 5. <i>Densidad de los hidrocarburos</i>	60
Tabla 6. <i>Mecanismos y procesos donde puede ocurrir daño a la formación</i>	73
Tabla 7. <i>Mecanismos de daño a la formación</i>	74
Tabla 8. <i>Nanotecnología y procesos de estimulación de pozos</i>	76
Tabla 9. <i>Comparación de las técnicas de microscopia SEM, TEM, AFM y STM</i>	88
Tabla 10. <i>Resumen técnicas y parámetros de caracterización de nanopartículas</i>	101
Tabla 11. <i>Selección de nanopartículas candidatas al proceso de estimulación</i>	109
Tabla 12. <i>Criterios de inyección de monofluidos en procesos de estimulación</i>	110
Tabla 13. <i>Técnicas y equipos de caracterización para nanopartículas candidatas</i>	111
Tabla 14. <i>Concentración optima de medición de nanopartículas</i>	118
Tabla 15. <i>Metodología de caracterización de nanopartículas en procesos de estimulación</i>	121

Lista de apéndices

Los apéndices están adjuntos en el CD y puede visualizarlos en la base de datos de la biblioteca UIS

Apéndice A. Diagrama de flujo del proceso metodológico

Apéndice B. Herramienta de screening

Resumen

Título: Metodología para la caracterización de nanopartículas en aplicaciones de estimulación de pozos de petróleo.*

Autores: Israel Alberto Ayala Patarroyo – Maribel Suarez Sandoval**

Palabras clave: petróleo, nanotecnología, yacimiento, caracterización

Descripción

El presente trabajo de grado es un estudio documental que tiene como propósito en primer lugar, identificar las nanopartículas que se estudian con mayor frecuencia teniendo en cuenta la eficiencia en su aplicación para la estabilización de finos, la inhibición de depósito orgánicos, rompedores de emulsiones y el mejoramiento de la mojabilidad en los yacimientos de hidrocarburos.

En segundo lugar, el propósito de este trabajo es generar una familiarización de los métodos de caracterización de nanopartículas teniendo en cuenta los factores que se deben tener en el momento de inyectar nanofluidos en los procesos de estimulación. Mediante este estudio, se logró identificar que las nanopartículas de SiO₂, MgO son las más eficientes en procesos de estimulación de pozos, logrando efectos positivos en la inhibición del daño. Se identificaron además los efectos de la inyección de nanopartículas en las formaciones, los problemas operacionales que pueden generar al no realizar una correcta caracterización de las nanopartículas y su acción en las estimulaciones propuestas en este trabajo

Finalmente, se incorporó una metodología compuesta por diferentes criterios entre los cuales se encuentra el tipo de daño a la formación; los cuales se desean inhibir, las nanopartículas candidatas para estos procesos, la selección y la caracterización de estas para su operación en el proceso de estimulación, además de un análisis cuantitativo de los criterios por los cuales las nanopartículas podrían ser aplicadas en el ambiente del pozo de petróleo.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: José Carlos Cárdenas Montes, Magíster en Ingeniería de Petróleos. Codirector: Helena Margarita Ribón Barrios, Magíster en Ingeniería de Petróleos

Abstract

Title: Methodology for the characterization of nanoparticles in oil well stimulation applications*

Authors: Israel Alberto Ayala Patarroyo – Maribel Suarez Sandoval**

Keywords: Petroleum, nanotechnology, deposit, characterization

Description

The following graduation project is a documentary study that has as its first purpose, to identify the nanoparticles that are studied more frequently taking into account the efficiency in its application for the stabilization of fines, the inhibition of organic deposits, emulsion breakers and the improvement of wettability in hydrocarbon deposits.

Secondly, the purpose of this project is to generate a familiarization of the nanoparticle characterization methods taking into account the factors that must be included when injecting nanofluids into the stimulation processes. Through this study, it was possible to identify that the SiO₂, MgO nanoparticles are the most efficient in well stimulation processes, achieving positive effects in the inhibition of damage. The effects of the injection of nanoparticles in the formations, the operational problems that they can generate when not performing a proper characterization of the nanoparticles, and their action in the stimulations proposed in this work were also identified.

Finally, a methodology composed of different criteria, among which is the type of damage to the formation, was included; in which it is supposed to inhibit: The candidate nanoparticles for those processes, the selection, and characterization of those nanoparticles for their operation in the stimulation process. Furthermore, there will be a quantitative analysis of the criteria by which the nanoparticles could be applied in the environment of the oil well.

* Degree work

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: José Carlos Cárdenas Montes, Master in Petroleum Engineering. Co-director: Helena Margarita Ribón Barrios, Master in Petroleum Engineering

Introducción

La nanotecnología es el área que estudia y desarrolla materiales a escala muy pequeña, con unas medidas nanométricas. Esta tecnología ha venido desarrollando nuevas investigaciones que han llevado a avances en áreas como la medicina y la ingeniería. La característica principal de esta se centra en modificar mediante nanopartículas las propiedades de los materiales a una escala nanométrica, para de esta forma poder ser aplicadas en el yacimiento y los fluidos, buscando obtener estas mayores eficiencias en los procesos que permitan una mayor recuperación de crudo.

Por lo tanto, la presente investigación se basa en la aplicación de la nanotecnología en la estimulación de pozos de petróleo, la cual surgió con el interés de proporcionar herramienta metodológica para realizar una caracterización de las nanopartículas que han sido utilizadas con frecuencia en este campo.

El presente trabajo se encuentra estructurado en primer lugar, con el desarrollo de la identificación de los daños a la formación más comunes y que generan restricción al flujo, En segundo lugar, se encuentra lo relacionado a las soluciones mediante la aplicación de nanopartículas y por último se encuentra la caracterización de estas para su correcto uso.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Generar una metodología para la caracterización de nanopartículas en aplicaciones de estimulación de pozos petroleros.

1.2 Objetivos específicos

- Identificar las nanopartículas más apropiadas en procesos de estimulación de pozos.
- Identificar las características de las nanopartículas y su acción en los procesos de estimulación
- Desarrollar una recopilación de los métodos de caracterización de nanopartículas.

2. Nanotecnología

La nanotecnología es el estudio y el desarrollo de sistemas en una escala imperceptible a ojo humano (nanométrico) (1×10^{-9} metros), una escala que para tener una percepción real podríamos imaginarnos a una nanopartícula como una millonésima parte de un milímetro. Estas nanopartículas son tan pequeñas que al menos una de sus dimensiones debe tener una medida menos a los 100 nanómetros. A estas escalas tan pequeñas, las propiedades y fenómenos que pueden ocurrir en estos materiales nanométricos son diferentes en sus escalas más grandes, y se pueden regir bajo las leyes de la mecánica cuántica, las cuales pueden ser aprovechadas para crear nuevos materiales. La figura 1 muestra la medida de diversos sistemas.

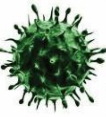
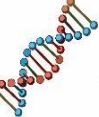
1 m	1×10^{-1} m	1×10^{-2} m	1×10^{-3} m	1×10^{-4} m	1×10^{-5} m	1×10^{-6} m	1×10^{-7} m	1×10^{-8} m	1×10^{-9} m
									
Niño	Fruta	Abeja	Piojo	Pelo	Célula	Bacteria	Virus	ADN	Molécula
1 m	1 dm	1 cm	1 mm	100 μ m	10 μ m	1 μ m	100 nm	10 nm	1 nm

Figura 1. Escala nanométrica

Dentro de las propiedades intrínsecas de cada material y que cambia en un tamaño nano escalar están los siguientes: incremento de la conductividad eléctrica, incremento de la resistividad eléctrica, incremento de la dureza y resistencia de los materiales, incremento de la ductilidad de

cerámicas, incremento de la propiedad luminiscente, aumento de la reactividad, formación de estructuras cristalinas y colores diferentes a su tamaño mucho más grande. Estas propiedades son las que la ciencia y la ingeniería quiere aprovechar para crear nuevas herramientas que generen un beneficio a la humanidad, tales como supercomputadoras y baterías muy pequeñas con mejor capacidad que una de tamaño mucho más grande.

Las aplicaciones de la nanotecnología pueden ser casi ilimitadas y su utilización ha trascendido a campos tan grandes como la energía, el medio ambiente, la medicina, industria de alimentos, industria textil, la construcción, la electrónica, tecnologías de la comunicación, agricultura, la ganadería, la cosmética, la química, la petrofísica, la ingeniería de petróleos, gas, entre otras.

En esas áreas la nanotecnología se ha tenido el objetivo de detectar células cancerosas, sistemas de almacenamiento de datos de alta densidad, mejorar el sistema de conducción eléctrica, reforzamiento de materiales, materiales y mecanismos de limpieza y filtración del aire y el agua, mejoramiento de la mojabilidad en las rocas, aumento en la eficacia de surfactantes y trazadores químicos, entre otros. La figura 2 muestra las áreas de aplicación más relevantes de la nanotecnología

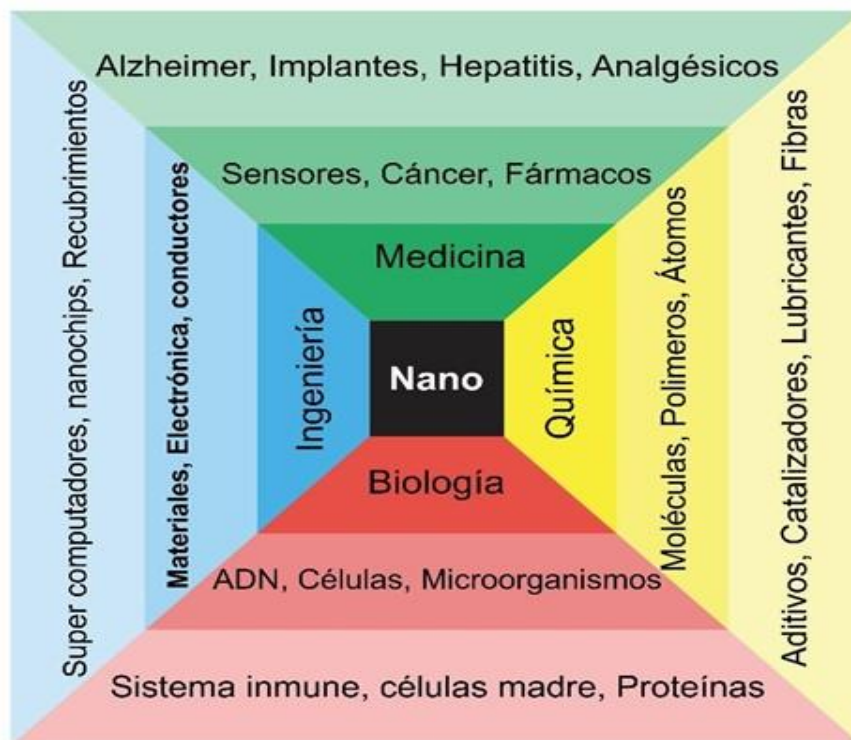


Figura 2. Campos de la nanotecnología. Adaptado de Nanova. Qué es la nanotecnología. Disponible en: <https://nanova.org/que-es-la-nanotecnologia/>

Entre los avances e investigaciones relevantes hasta la fecha se encuentra la fabricación de nano robots que son capaces de ser inyectados en la sangre para destruir enfermedades como el cáncer y la osteoporosis, así mismo, la fabricación de nuevos materiales que puedan almacenar energía con mayor eficiencia, recubrimientos impermeables y resistentes de impactos o rayones de materiales como el vidrio y los metales, la potabilización de agua con el uso de nanopartículas de plata y sistemas de filtración con nanotubos de carbono, la fabricación de paneles solares pequeños y con capacidad de generar mayor energía que un panel convencional, sensores que pueden detectar patógenos en alimentos, estos y otros sistemas abren oportunidades hacia el futuro de nuevos materiales que solventarán necesidades tecnológicas emergentes.

2.1 Síntesis de nanopartículas

Al hablar de los métodos de síntesis de nanopartículas cabe mencionar que son clasificados en dos grupos; en primer lugar, se encuentra el método Bottom-Up (hacia arriba); el cual fabrica nanopartículas desde sistemas muy pequeños que pueden ser átomos o moléculas y abarca métodos coloidales como el sol-gel, la pirólisis láser, reducción química y métodos biológicos como la síntesis de nanopartículas por la acción de bacterias, hongos, virus y plantas.

En segundo lugar, el método Top Down (hacia abajo) el cual inicia la nanofabricación desde una partícula mucho más grande hasta conseguir partículas de tamaños nanométricos y lo consigue con métodos físicos en los que utiliza técnicas de molienda mecánica y ablación láser las cuales disminuyen el tamaño de la partícula durante el proceso de nanofabricación. Cabe mencionar, que el método Top Down no es económico, sin embargo, su producción a gran escala lo hace interesante si se deseará su utilización en las industrias.

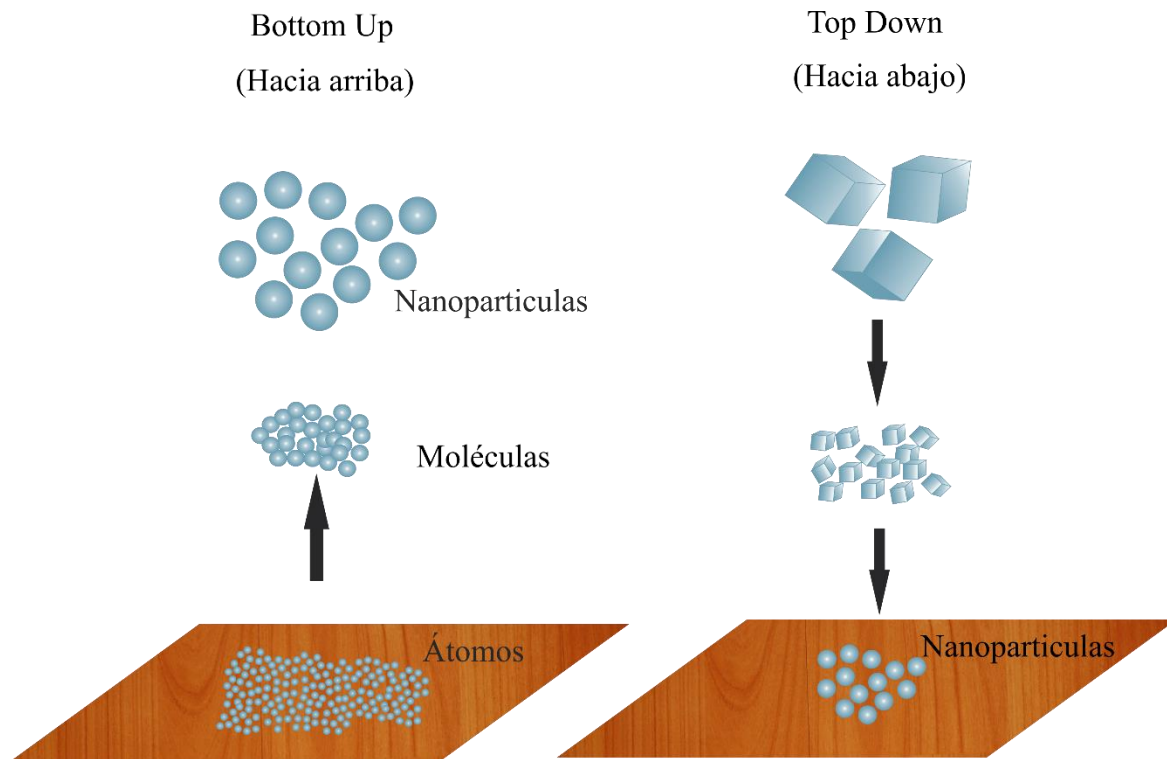


Figura 3. Método Bottom Up- Top Down. Adaptado de Researchgate. Top down and bottom up approaches in nanotechnology. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Top-down-and-bottom-up-approaches-in-nanotechnology_fig1_268578504

En el siguiente cuadro conceptual se observa las técnicas más utilizadas para la fabricación de nanopartículas.

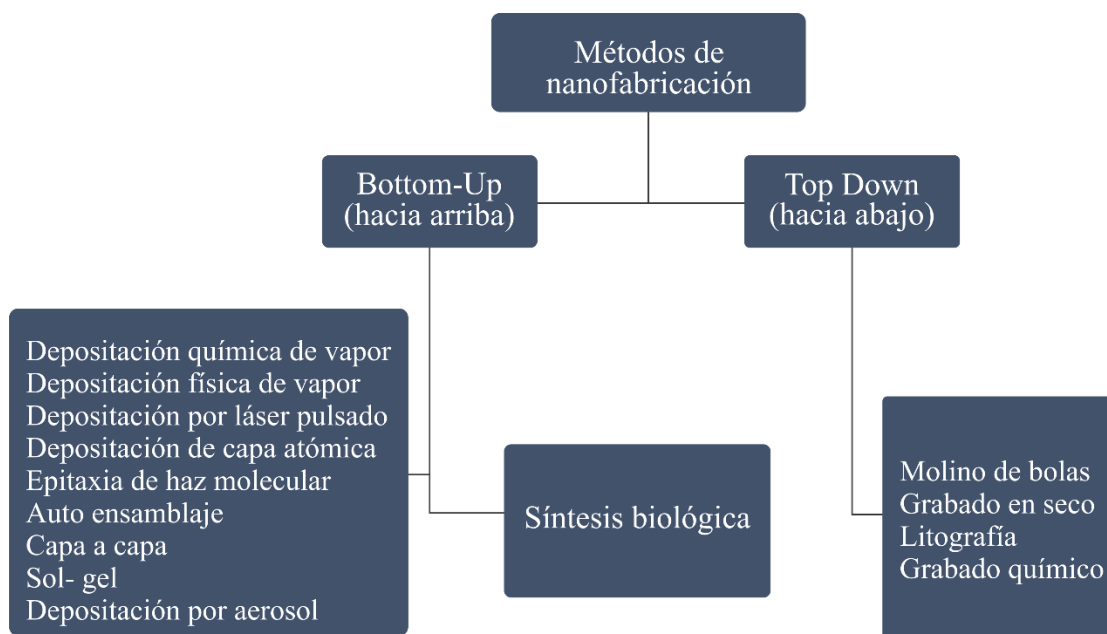


Figura 4. Métodos de síntesis de nanopartículas. Adaptado de Ibrahim Khan; Khalid Saeedb Idrees Khanc. (18 May 2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217300990>

2.2 Clasificación de las nanopartículas

Las nanopartículas pueden tener diferentes formas, tamaños y composición química, estas características son importantes para determinar su uso y aplicación según sea su área y campo. Según La Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) las nanopartículas y nanomateriales pueden clasificarse según su procedencia, su naturaleza química y el número de dimensiones nanométricas que tenga esta.

La tabla 1 resume la clasificación de las nanopartículas y nanocompuestos según la EPA

Tabla 1. *Clasificación de las nanopartículas*

Clasificación		Descripción
Según su procedencia	Natural	Son todas las nanopartículas que se pueden encontrar de forma natural en la naturaleza, un ejemplo sería las nanopartículas producidas en las erupciones volcánicas o espumas marinas.
	Incidental	Generadas por las actividades humanas, como emisión de gases en procesos industriales o desechos producto de la combustión de la gasolina en el motor de los vehículos.
	Sintética	Producidas en laboratorios, a propósito, y con un fin de investigación o desarrollo.
Según su naturaleza química	Orgánicos	Son las nanopartículas basadas en carbono como el grafeno, el fulleren, nanotubos de carbono, coloides orgánicos, nanopartículas poliméricas, negro de carbón, nanocristales de celulosa, micelas, liposomas y dendrímeros.
	Inorgánicos	Las nanopartículas inorgánicas no tienen una base de carbono, pero si una mineral o metálica. Las nanopartículas inorgánicas son atractivas debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas. En esta clasificación encontramos los nanocristales, coloides silíceos, nanopartículas de plata, oro, cobre y aluminio, nanopartículas de óxidos, puntos cuánticos, nanoarcillas.
Según sus dimensiones	Tri dimensional	Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente.
	Bi dimensional	Los electrones están confinados únicamente en una dirección.
	Uni dimensional	Lo electrones están confinados en dos dimensiones
	cero dimensional	Los electrones están confinados en las tres dimensiones

Nota. Revista Enfermería del Trabajo. (2015). Nanotecnología, nanopartículas y toxicidad. Maquetación 1. Pág. 23.

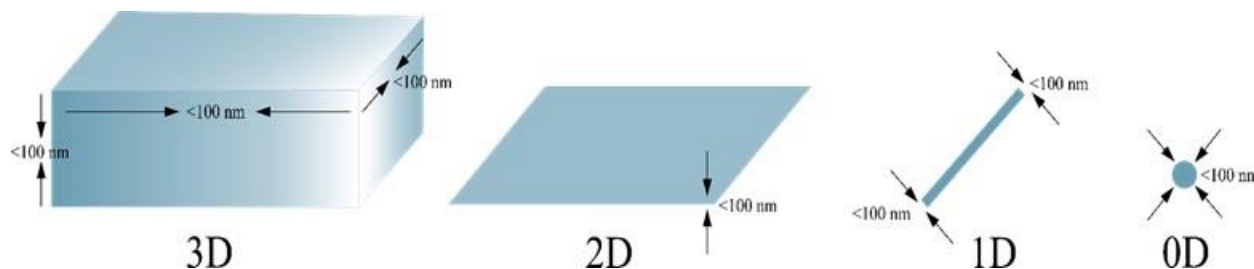


Figura 5. Dimensiones de las nanopartículas. Adaptada de Researchgate.net. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-materials-of-different-dimensionality-ranging-from-0D-to-3D-and_fig1_248840168

2.3 Toxicidad de las nanopartículas

Las actuales investigaciones sobre el uso de la nanotecnología han intentado analizar los riesgos y efectos que los cuerpos nano pueden generar en la salud, el trabajo y el medio ambiente; los cuales aún se desconocen.

El riesgo al que se expone un cuerpo se analiza desde la toxicidad causada por la exposición a las nanopartículas. De esta manera, de ellos es la exposición a la que se somete una persona cuando las nanopartículas a las cuales se exponen no están dentro de un objetivo de producción, es decir, cuando las nanopartículas a las que el cuerpo puede tener contacto son una producción secundaria durante el proceso de fabricación de otro material más grande.

A estas nanopartículas se les llama PUF, las cuales son emitidas de manera involuntaria durante procesos industriales como la combustión o procesos térmicos y mecánicos. Por ejemplo, en la fabricación de tanques cuya materia prima sea el asbesto, algunas fibras de asbesto pueden tener un tamaño nanométrico y estas fibras al estar expuestas en el aire del ambiente del trabajador puede generar una patología que comprometa seriamente su salud.

La siguiente tabla esquematiza los riesgos potenciales en los que se puede ver afectada la salud de las personas en diferentes procesos que pueda incluir desde la experimentación hasta la salud y seguridad en el trabajo.

Tabla 2. *Exposición a las nanopartículas*

Proceso	Descripción
Térmico	• Fundición y refinado de metales (acero, aluminio, cobre, hierro) • Galvanización • Soldadura • Corte láser de metal • Humo negro de carbono • Aplicación de ceras y resinas
Mecánico	• Lijado de metales y pintura • Perforación de metales • Pulido de metales • Mecanizado
Combustión	• Emisiones por motores de combustión de Diesel, gasolina y gas • Plantas de cremación • Ahumado de alimentos • Calefacción de gas
Otros	• Polvos generados por la manipulación y fabricación de pinturas o pigmentos, fabricación de cemento.

Nota. Revista Enfermería del Trabajo. (2015). Nanotecnología, nanopartículas y toxicidad. Maquetación 1. Pág. 23.

Otra forma de exposición ocurre durante la fabricación intencional de nanopartículas y nanomateriales, para este caso, las fuentes se dan por medio de la fabricación, manipulación, embalaje, almacenamiento, limpieza de equipos, manejo de residuos, el pulido y mecanizado de las mismas.

Ahora bien, las características de las nanopartículas, en cuanto a su composición química, área superficial, tamaño y carga influyen sobre la toxicología, por tanto, a esta escala puede llegar a ser más perjudicial que en un tamaño mucho más grande.

Cabe señalar que las vías más comunes de entrada de las nanopartículas en el cuerpo humano son; las vías inhalatorias, digestivas y dérmicas, igualmente los problemas que puedan generarse dependen en medida del tiempo de exposición y la persistencia del material en el organismo.

2.4 El futuro de la nanotecnología

En lo que respecta a la nanotecnología se hace importante mencionar que se encuentra encaminada a dar nuevas revoluciones tecnológicas y sus amplias aplicaciones crean oportunidades para los científicos e investigadores en cuanto a la innovación de procesos y productos, generando la oportunidad de avances significativos a nivel económico y laboral.

En este sentido varios se encuentran dos grupos de científicos e investigadores que han hablado sobre las generaciones de desarrollo de la nanotecnología. En primer lugar, se encuentran, los que consideran a la nanotecnología de los materiales y sus propiedades, destacando entre estas los nano recubrimientos. En un segundo lugar, hablan de que la generación de las nanopartículas muestra un mayor desarrollo desde su síntesis hasta su aplicación, es decir, una cara de estas posee propiedades diferentes a las otras, así pues, dicha característica puede ser usada para transportar agentes activos a lugares específicos donde reaccionan a la administración de fármacos, este es un caso de estudio el cual aún se encuentra en investigación.

Debido a su tamaño tan pequeño, las nanopartículas y la ingeniería de petróleos tienen una relación estrecha debido a en la ingeniería, los yacimientos son estudiados a escalas microscópicas, teniendo en cuenta factores como la porosidad y la permeabilidad. Dicho esto, se espera que

centros de investigación, empresas de servicios petroleros y universidades desarrollen potencialmente las aplicaciones de la nanotecnología en el mejoramiento y la eficiencia de los procesos de recuperación y transporte de hidrocarburos.

3. Nanotecnología en la ingeniería de petróleos

Se evidencia que el crecimiento energético a nivel mundial aumentará hasta alcanzar una demanda del 50% en los próximos 20 años. Este aumento de la demanda significa un reto que debe ser asumido con los avances tecnológicos, es por eso por lo que dentro de las posibles alternativas se encuentra la aplicabilidad de la nanotecnología en la industria.

De esta manera, la nanotecnología ha abierto un nuevo desarrollo de fluidos inteligentes capaces de mejorar la producción, así como el mejoramiento de las propiedades de los lodos de perforación, tal como la reducción del daño a la formación en la zona cercana al pozo e incluso el aumento de la velocidad de perforación.

Ante todo, el uso de la nanotecnología en la industria del petróleo refiere al mejoramiento de los sistemas EOR actuales, así como la generación de nuevas tecnologías alternativas.

Cabe mencionar que se han venido desarrollando varias aplicaciones en el campo de nanotecnología los cuales en su gran mayoría son procesos que comprende la industria de petrolera, así pues, el uso de nanopartículas y nanomateriales se han incluido en procesos de exploración, perforación, completamiento, cementación, estimulación de pozos, aditivos en inyección de fluidos para fracturamiento hidráulico, recobro mejorado, purificación de gas,

medición de las condiciones del yacimiento, sistemas de purificación de aguas residuales e inyección al yacimiento entre otros, sin embargo, la investigación de la nanotecnología en la industria de los hidrocarburos, ha venido desarrollándose desde el 2009, lo que ha hecho que no se establezcan las aplicaciones en la mayoría de los nanosistemas

A continuación, se presentarán algunas aplicaciones o investigaciones que se venido desarrollando a nivel de ingeniería con el objetivo de buscar en la nanotecnología un recurso con potenciales beneficios en cuanto a la recuperación del petróleo y gas.

3.1 Puntos cuánticos

Son nanopartículas de un tamaño entre 2 y 10 nanómetros y su composición es básicamente de metales o óxidos metálicos, los cuales tiene propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Su uso y desarrollo se encuentra en la biomedicina; mediante técnicas de marcado fluorescente.

La aplicación de esta tecnología está enfocada principalmente a trazadores que ayuden a analizar el comportamiento y las características de los fluidos y de los yacimientos pudiéndose hacer registros de producción en tiempo real, a esta aplicación se le llama también tecnología Quantum dot tracer. La preferencia de su aplicabilidad es su estabilidad a altas salinidades, altas presiones y temperaturas, su propiedad de ser inerte, no volátiles entre otras que en comparación con los trazadores químicos o radioactivos; siempre presentan algún tipo de complejidad que no resaltan la información adquirida de la mejor manera. (Murugesan, y otros, 26 de septiembre d 2016,)

3.2 Nanoestructuras de carbono

Fullerenos

Son estructuras que crean una forma esférica altamente simétrica hecha de enlaces de átomos de carbono, la estructura más popular de fullereno es el *C60*; la consta de un enlace de 60 átomos de carbono. Entre sus propiedades físicas más atractivas están la resistencia a altas presiones y su uso convencional está en la fabricación de lubricantes, semiconductores, catalizadores y la farmacología. Es de resaltar que los fullerenos son la tercera forma alotrópica del carbono más estable luego del grafito y del diamante. Existen formas moleculares mayores a la del *C60*, tales como *C70*, *C76*, *C80* y el *C84*, los que se han denominado fullerenos mayores.

Grafeno

El grafeno es una estructura de átomos de carbono fuertemente unidos, los cuales forman una lámina con el espesor de un átomo y formada por hexágonos de carbono enlazados entre sí. El grafeno es un semiconductor y un material que está de moda en la innovación y desarrollo tecnológico en el mundo, ya que sus propiedades físicas prometen dar una nueva era tecnológica, con equipos más rápidos y pequeños, esto debido a que el comportamiento del grafeno es mucho mejor que el silicio usado como base en los elementos de la electrónica actual.

En la industria petrolera se contempla la posibilidad de aplicar grafeno en varias de las etapas de exploración y producción de hidrocarburos. Su uso en los lodos de perforación reduciría las pérdidas de fluido por filtrado hacia las formaciones circundantes en mayor medida que los aditivos de polímeros que comúnmente son usados en la industria.

La compañía Scomi Group Berhad ha desarrollado un producto en la que utiliza el grafeno como elemento tecnológico en fluidos de perforación, el cual tiene una lubricación y una estabilidad térmica frente a lodos base agua hasta de un 50% más de eficiencia. Durante las pruebas del fluido se determinó que además había mejorado el ROP hasta en un 125% y se mantuvieron estables en pozos HTHP en temperaturas que alcanzaron los 349 °F, además la vida útil de la broca aumentó un 75% en formaciones donde el tiempo de vida media de la broca era de 2 a 3 días. Scomi también logró definir que la pérdida de fluidos se redujo un 30%. El grafeno actúa introduciendo en los poros del metal, formando capas protectoras que mejoran la lubricidad y la vida útil del BHA. (Mohd Taha & Lee, 2016)

Nanotubos de carbono

Es una malla formada por una red de átomos de carbono hexagonales entre sí los cuales forman tubos. Los nanotubos de carbono por lo general tienen un diámetro de 2 nanómetros y una longitud de 100 nanómetros o más; estas medidas dependen del método de fabricación de la nanopartícula, por ejemplo; los nanotubos de carbono fabricados por el método de deposición por láser pulsado (PLD) pueden tener diámetros entre los 10 y 20 nanómetros y longitudes de 100 nanómetros de largo.

La forma depende de la técnica de fabricación; el método de deposición química de vapor (CVD) produce nanotubos abiertos por los dos extremos, mientras que los otros métodos producen formas cerradas en uno de los extremos. Una de las propiedades físicas, son sus propiedades eléctricas y mecánicas, pues estos son superconductores y su resistencia mecánica llega a ser 20 veces mayor que el acero industrial.

Así mismo, los nanotubos de carbono son buenos para la construcción y el recubrimiento de diversos instrumentos y equipos, debido a que son ligeros, fuertes y resistentes a la corrosión. De esta manera, pueden ser de una sola o de múltiples paredes hechas de láminas de grafeno. Estas nanopartículas son hidrofóbicas, y por lo tanto tienen una superficie no mojable por agua.

Por tanto, su alta resistencia, elasticidad y alta conductividad lo hacen candidato apropiado para su inyección en yacimientos con temperaturas mayores a 100 °C y aguas de formación con alta salinidad. (Kanj, Rashid, & Giannelis, 2011)

Sobre la formación de carbonato Arab-D en el campo Ghawar en Arabia Saudita se realizó una aplicación de nanotubos de carbono en donde se logró aumentar la recuperación del petróleo hasta en un 96%

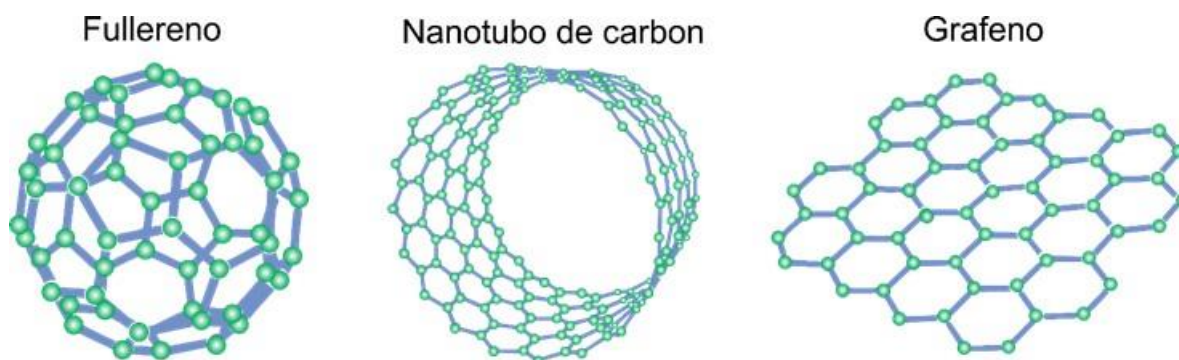


Figura 6. Nanoestructuras de carbono. Adaptado de Schlumberger. (sf). Oilfield Review. Vol. 26. No. 1. Modificado por los autores

3.3 Nanopartículas Janus

Las nanopartículas Janus son llamadas así por su naturaleza bifacial, son estructuras anisotrópicas (Carrillo Diaz, sf) que poseen propiedades físicas de mantener dos caras, una hidrofílica y otra

lipofílica, las cuales permite tener dos reacciones químicas diferentes en la misma partícula, así como ubicarse en la interfase agua/petróleo mejorando la movilidad de estos en el yacimiento.

Esas características hacen que las nanopartículas posean una tendencia a la búsqueda de la interfase agua- petróleo. Mediante la fijación e catalizadores de metal, tales como el paladio, en estas nanopartículas también se ha logrado inducir reacciones de migración de fases, a través del uso de la temperatura como control. La inyección de nanofluidos con concentraciones tan pequeñas como el 0,01% podría lograr una recuperación hasta del 15% en métodos EOR con menor costo en comparación de una gran cantidad de químicos para labores de aumento del factor de recobro. Como tal el uso de nanopartículas Janus permiten incrementar la velocidad de flujo de crudo desde la roca hasta el pozo.

3.4 Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son una clase de nanopartículas que pueden manipularse utilizando un campo magnético. Dichas partículas consisten comúnmente en elementos magnéticos tales como hierro, níquel y cobalto y sus compuestos químicos, (Jawed Ahsan, 2015) que tienen una funcionalidad. Las partículas magnéticas se pueden usar para unir y manipular selectivamente o transportar especies seleccionadas a una ubicación deseada bajo la influencia de un campo magnético externo. (Gregorio-Jáuregui, Rivera-Salinas, Saade-Caballero, López-Campos, & Martínez-Hernández, sf)

Las nanopartículas magnéticas con diámetros menores a 30 nm exhiben un comportamiento superparamagnético, es decir, la curva de magnetización no presenta una curva de histéresis, lo cual significa que, en ausencia de un campo magnético externo, estas partículas tienen

magnetización cero y menos tendencia a aglomerarse Las nanopartículas magnéticas están generalmente compuestas de un núcleo de óxido de hierro. Debido a la gran superficie que presentan, estas pueden ser recubiertas con materiales orgánicos o inorgánicos que por una parte hacen que el producto sea biocompatible y por otra permiten funcionalizar con diversos materiales como enzimas, anticuerpos o medicamentos para hacer su función específica.

Su aplicación en procesos EOR aumenta el interés debido a que los ferrofluidos al agregársele un tensoactivo reduce la tensión interfacial, su característica dipolar permite alinearse en el yacimiento y aumentar la fluidez dentro de él. Una reciente investigación ha determinado la alta eficiencia de la eliminación de polímeros de agua producida en procesos EOR y la regeneración de estas nanopartículas. (Ko, Lee, & Huh, 11 de abril de 2016)

3.5 Nanomembranas

Una nanomembrana es un material en los que los diámetros de sus poros oscilan entre los 2 y los 1000 nanómetros y un espesor inferior de los 100 nanómetros. Poseen propiedades como una mayor área superficial si son comparados con su volumen, son también llamados materiales nanoporosos los cuales ofrecen propiedades sinérgicas que no podrían ser alcanzadas por compuestos o elementos puros.

Así mismo, las nanomembranas son de importancia científica en las aplicaciones que incluyen detección, aislamiento y liberación. (Jakšić & Matovic, Enero 7 de 2010)

La forma de las nanomembranas es homogénea y los poros pueden ser cilíndricos, cónicos, en forma de hendidura o irregulares la forma de las nanomembranas comprenden una buena alineación y un buen ordenamiento en lugar de una formar una red de formas aleatorias. (Li, 2012)

Sus diversos usos en la industria petrolera traen beneficios tanto ambientales como en las facilidades de superficie del campo. El uso de las nanomembranas puede ayudar en los procesos de filtración de agua en sus diversos usos; como la separación de impurezas presentes en el crudo y el gas, separación del sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de los gases de producción, remoción de ceras y metales tóxicos, separación de emulsiones en superficie y prevenir la invasión de fluidos de yacimiento.

En la recuperación de hidrocarburos en offshore, los embalses de inyección de agua de mar son muy utilizados, pero por su alta concentración de sulfato en la inyección puede ocasionar problemas como amargamiento del crudo.

3.6 Nanosensores

Con este término se hace referencia a cualquier aparato miniatura que sirva como un punto sensorial ya sea de tipo biológico, físico o químico, el cual es usado para transportar información. El uso de los nano sensores en la industria petrolera tiene un gran ámbito innovador en cuanto a la detección de fugas en tuberías y líneas de flujo, y a la caracterización del yacimiento ya que su uso mejora la captura de imágenes tridimensionales y condiciones físico químicos del yacimiento como presión, composición, temperatura, régimen de flujo, entre otros. Generalmente los nano sensores son nano partículas dispersas en líquidos que bajo ciertas condiciones pueden cambiar sus propiedades ópticas, magnéticas y geométricas, su uso complementa la caracterización de los yacimientos en la fase de exploración sísmica. Las dimensiones nanométricas y la anisotropía de las nanopartículas usadas para este fin permiten penetrar la roca sin ningún problema. Se proyectan que, mediante la inyección de nuevos sensores en los depósitos de petróleo, será posible mapear

con mayor precisión en 3-D, aumentar la cantidad de recuperación, y reducir al mínimo los impactos ambientales. La nanotecnología puede ayudar en este sentido a través de nuevas técnicas de medición con diminutos sensores para proporcionar información con mayor precisión.

Como los componentes nanoescalares de los nanofluidos y nanosensores son del orden de 1-500 nm, éstos pueden fluir fácilmente dentro de la estructura porosa de la roca que usualmente es mayor a 10 micras, esto para yacimientos convencionales (areniscas, calizas). En el medio poroso los espacios vacíos pueden ser divididos en: gargantas de poro y canales de poro. Por ejemplo, el tamaño de las gargantas de poro de las areniscas se encuentra en un rango entre 0.5 – 5.0 μm , y el tamaño de los canales de poro en el orden de 5.0 – 50.0 μm . Por lo tanto, estos nanosensores deben tener el tamaño adecuado compatible con la distribución del tamaño de grano de poro de depósito y la geometría, además necesitan tener dispersabilidad adecuada, que puede ser inducido por funcionalización, tener resistencia al entorno del depósito y al mismo tiempo generar datos de los parámetros del yacimiento. (Shokrlu & Babadagli, January 1 de 2011)

Los trabajos en esta materia se han enfocado a la realización de nano sensores llamados agentes de contraste, se basan en el análisis de imágenes a través de resonancia magnética con el propósito de monitorear el agua inyectada en procesos de recuperación mejorada del petróleo.

También se trabaja en nanosensores que puedan tener una liberación controlada de RMP (modificadores de permeabilidad relativa). Así pues, la funcionalidad de estos puede ser agrupada en las siguientes tres áreas:

Agentes reactivos: estos agentes son capaces de liberar modificadores de permeabilidad relativa (RPM) al momento de activarse por algún estímulo bien sea químico, eléctrico, magnético, térmico y PH. Su principal aplicación es el recobro mejorado en el que también puede liberar surfactantes

Agentes pasivos: son agentes trazadores que una vez inyectados en el yacimiento estos permiten correlacionar los fluidos y las rocas del yacimiento. (Delgado-Linares, Salager, & Bullon, November de 2015)

Agentes activos: estos agentes permiten medir algunas condiciones del yacimiento.

3.7 Nanofluidos

Los nanofluidos son dispersiones de nanopartículas miscibles en líquidos y en muy bajas concentraciones, estas nanopartículas pueden ser de metales, óxidos, carburos, nanotubos, y fibras dispersas en un líquido, el resultado de esta mezcla es un fluido con una alteración en sus propiedades físicas de la base líquida, tales como viscosidad, densidad y transferencia de calor, entre otros. Estos nanofluidos son utilizados en áreas de completamiento, producción y estimulación de pozos. Estos fluidos inteligentes pueden ser diseñados para ser compatibles con los fluidos del yacimiento y sin dañar el medio ambiente.

Cuando las nanopartículas son seleccionadas adecuadamente y dispersadas en un fluido base, las principales ventajas obtenidas y que se pueden apreciar son:

- Mejor eficiencia para la transferencia de calor, buena estabilidad del fluido.
- Transporte mejorado a través de micro canales.
- Erosión reducida y menores requerimientos de bombeo.
- Reacciones controladas ante la presencia de otros químicos en el sistema.
- Reducción de la tasa de sedimentación de las partículas suspendidas. (López Peralta, Junio

del 2013)

Los nanofluidos están diseñados mediante la adición de partículas nanofabricado a un fluido con el fin de aumentar o mejorar algunas de sus propiedades. Esencialmente, las partículas a nanoescala se suspenden en la fase líquida en fracciones volumétricas bajas. La fase líquida puede ser cualquier líquido tal como aceite, agua, o mezclas de fluidos convencionales.

De esta manera, las nanopartículas utilizadas en el diseño de tales fluidos son preferiblemente inorgánicas con propiedades de no disolución o la agregación en el medio líquido. Los nanofluidos con un aditivo en escala nanométrica son definidos como nanofluidos simples y los nanofluidos con más de un aditivo se definen como nanofluidos avanzados. Desde el punto de vista como su función un nano aditivo puede desarrollar una función (funcional) o varias funciones a la vez (multifuncional). Un nano aditivo multifuncional puede llevar a cabo diferentes funciones en el fluido, generando una reducción drástica del contenido sólido y/o químico de un lodo y de los costos del fluido. El significativo aumento de sus funciones y la reducción de los costos, en vez de utilizar aditivos individuales costosos, es una ventaja para el uso de los nanofluidos. Por lo tanto, la difusión de los materiales dentro del medio poroso es mejorado, las interfaces de los fluidos de los canales en escala micro son alterados, las fuerzas de cohesión entre el aceite y la roca se reduce, la mojabilidad de la roca cambia, se reduce el daño al evitar el movimiento indeseado de algunas partículas y fluidos dentro del yacimiento.

Los nanofluidos han sido utilizados en áreas como la reología, pérdida de fluidos y recuperación mejorada. Aplicaciones emergentes de la nanotecnología en la ingeniería de petróleos han involucrado nuevos tipos de fluidos inteligentes con varias aplicaciones, particularmente para la recuperación mejorada (EOR).

Experimentos recientes han mostrado algunos nanofluidos prometedores con propiedades sorprendentes como fluidos con mejoras en la reducción del arrastre, puenteadores para consolidar

arenas, geles, productos que alteran la mojabilidad y revestidores anticorrosivos (Chaudhury, 2003;9 Wasan y Nikolov, 2003;10; Zhang, 2001;11). Además de estos, existen nuevas nano formulaciones de surfactantes/polímeros, geles coloidales dispersantes y espumas ilíquidas.

3.8 Nanopartículas Core-Shell

Las nanopartículas Core-Shell (núcleo/carcasa) son una nanoestructuras, que tiene una cobertura completa o parcial. Estas nanopartículas consisten en un núcleo de un óxido metálico recubierto por otro material que podría ser cerámico, polímero o metálico.

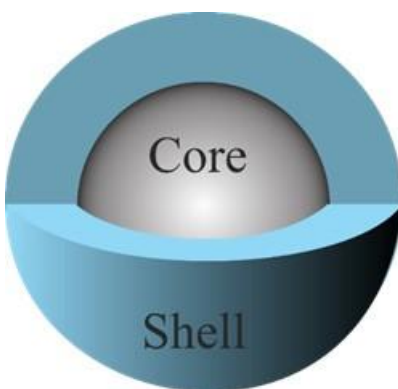


Figura 7. Nanopartículas Core-Shell. Adaptada de Bhatia, Pradeep; Verma, S. S.; Sinha, M. M. (May 2019). Tuning the optical properties of Fe-Au core-shell nanoparticles with spherical and spheroidal nanostructures. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Illustration-of-a-core-shell-nanoparticle_fig1_333012236. Modificada por los autores

Las propiedades de las nanopartículas Core-Shell no solo dependen su tamaño, sino también de la forma que estas tengan, la figura 8 describe las distintas formas que pueden tener, nanopartícula cubierta, nanopartículas de carcasa y núcleo hexagonales.

- a) Carcasa de forma esférica
- b) Carcasa de forma hexagonal
- c) Múltiples nanopartículas dentro de una carcasa
- d) Nanomategyushka
- e) Nanopartícula móvil dentro de una carcasa

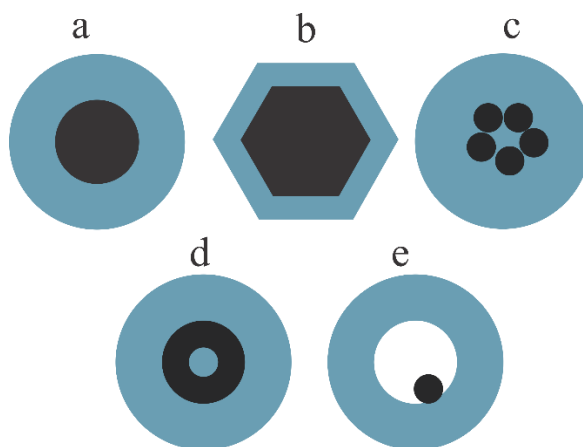


Figura 8. Distintas formas de las nanopartículas Core-Shell. Adaptado de Kopanja, L. (sf).

Different classes of core-shell nanoparticles. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Different-classes-of-core-shell-nanoparticles-of-a-spherical-core-shell-nanoparticle_fig3_299576168

Estas nanopartículas se han caracterizado por ser hidrofóbicas al igual que por poseer un carácter magnético por lo cual tienen una predilección al aglomerarse. Estas partículas pueden tolerar condiciones extremas del yacimiento incluyendo altas presiones, temperaturas y salinidad.

Debido a esto la estimulación de yacimientos carbonatados por tratamientos de acidificación las partículas comprenden materiales de envoltura robustos como las nanopartículas Core Shell

(sintetizadas a partir de polímeros con una base acrílica) que impidan la rápida difusividad del HCl. (Johnson, Shepherd, Rothrock, Cairns, & Al-Muntasheri, April 13 de 2015)

De esta manera, las nanopartículas Core Shell (sílice/polímero) podrían usarse en yacimientos con alta salinidad y alta temperatura y presiones en alta mar.

3.9 Nanopartículas metálicas

Son nanopartículas metálicas aquellas partículas que son fabricadas a partir de metales de transición como oro, plata, cobre, zinc, titanio, aluminio, hierro, etc y óxidos de estos. Estas nanopartículas han sido muy estudiadas en general por todas las áreas de la nanociencia, sin embargo, su potencial uso en la ingeniería de petróleos ha sido estudiada con resultados como aumentos de recuperación del aceite hasta un 80%, en formaciones donde solo era posible un 49% (Ehtesabi, Ahadian, & Taghikhani, 16 June 2014). Las nanopartículas de MgO logran reducir significativamente la viscosidad el crudo (Ogolo, Olafuyi, & Onyekonwu, 1 de enero de 2012). Las nanopartículas de óxido de cobre con tamaños promedio de 23 a 40 nanómetros pueden reducir la viscosidad en crudos de gravedad 15 API. (Shah, 1 de enero de 2009)

Una mejor representación de las aplicaciones de la nanotecnología y su enorme potencial en la ingeniería de petróleos se muestra en la tabla 3. Cabe mencionar que algunas aplicaciones solo han estado como experimentos en el laboratorio, pero aún no se han utilizados en pruebas pilotos.

Tabla 3. *Aplicaciones de las nanopartículas en la ingeniería de petróleos*

Tecnología	Aplicación en la ingeniería de petróleos
Nano sensores	● Caracterización y monitoreo del yacimiento y sus fluidos ● Detección de fugas en la tubería ● Exploración sísmica 3D y 4D ● Monitoreo de la presión y la temperatura del yacimiento ● Métodos exploratorios menos invasivos ● Transportador selectivo ● Mejoran la capacidad de imágenes remotas ● Detección de Sor, PH, salinidad y gases contaminantes ● Monitoreo de gases
	● Fluidos de perforación que mejoran la conductividad térmica ● Remoción de metales tóxicos ● Métodos EOR para recuperar crudos pesados ● Modificadores de permeabilidad y mojabilidad ● Reducción de la fricción en la tubería de perforación ● Generación y ruptura controlada de espumas y emulsiones ● Incremento de viscosidad de fluidos desplazantes ● Mejorar la reología en los fluidos de perforación ● Mejoramiento del proceso de limpieza de pozos ● Reducción o detención del filtrado hacia las formaciones ● Mejoran la perforación en condiciones hostiles ● Ofrecen mejor estabilidad en la cara del pozo ● Reducción de la viscosidad de crudos pesados
Nano fluidos	

Tabla 3. Continuación

Tecnología	Aplicación en la ingeniería de petróleos
Nano membranas	● Mejoramiento de los procesos de filtración de agua para reutilización y desecho ● Separación de impurezas del crudo ● Separación de gases como H_2S y CO_2 ● Separación de emulsiones ● Exclusión de arenas ● Remoción de ceras ● Disminución de la invasión de fluidos al yacimiento ● Captura de CO_2 ● Remoción de partículas suspendidas en el crudo
	● Mejoramiento de la resistencia de materiales ● Aumento de la durabilidad de componentes de perforación y producción ● Reducción del daño a las plataformas off shore
Nano materiales	● Secuestro de finos ● Modificación de la mojabilidad ● Reducción de la corrosión ● Minimiza costo en perforación

Nota. Peng, Baoliang; Tang, Juntao; Luo, Jianhui; Wang, Pingmei; Chiu Tam, Kam. (05 October 2017). Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cjce.23042>

3.10 Nanopartículas usadas en estimulación de pozos

En el presente trabajo, se ha realizado una investigación hasta con cuatro procesos de estimulación de pozos, entre los procesos de estimulación se encuentran estimulaciones matriciales no reactivas, en la que están la estabilización de finos en formación cuya matriz no sea bien cementada y tenga

altas probabilidades de desprender finos arcillosos como la limonita, así mismo la inhibición de orgánicos, estabilización de emulsiones y mejoramiento de la mojabilidad.

Tabla 4. *Nanopartículas usadas en estimulación de pozos*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Estabilización de finos			
MgO	Estas nanopartículas logran inhibir el desprendimiento de finos en el yacimiento. A una concentración del 0.2 % w/w de óxido de magnesio, las fuerzas de atracción entre la superficie del poro y los finos fueron suficientemente altas como para mantener los finos en su lugar, incluso a velocidades de flujo muy altas Nanofluidos disperso en salmuera. (Mora Mera, Franco Ariza, & Bernardo, Abril 22 de 2013, págs. 27- 34)	Pueden causar disminución en la permeabilidad por retención en el medio poroso.	Porous Media During Low Salinity Water Flooding and Alkaline Flooding By MgO Nanoparticles. (Y. Assef, P. Pourafshary, H. Hejazi.) (Mora Mera, Franco Ariza, & Bernardo, Abril 22 de 2013)
Al ₂ O ₃	Se reportó que estas nanopartículas lograron una eficiencia de adsorción del 12,8% de los finos desprendidos	La investigación se realizó en un nanofluido con agua destilada como medio dispersante	Uso de nanoparticulas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa (Mora Mera, Franco Ariza, & Bernardo, Abril 22 de 2013)

Tabla 4. *Continuación*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Estabilización de finos			
Ni_2O_3	Nanopartículas dispersas en aceite pesado mostraron la recuperación de hasta el 85% de los asfáltenos en la solución original. (Al-Jabari, Nassar, & Husein, September 2008)	Tamaño de partícula 3 nanómetros	(Li, Guo, Sun, Lan, & Guo, 2018)
Inhibición de depósito de orgánicos			
NiO	Estas nanopartículas pueden inhibir significativamente la agregación de los asfáltenos debido a la adsorción de partículas de asfáltenos en las superficies de estas.	Nanopartículas dispersas en n-heptano+2000 ppm NiO	(Li, Guo, Sun, Lan, & Guo, 2018)
SiO_2	A medida que se aumenta la concentración de la nanopartículas estas retrasan más la precipitación de los asfáltenos. Las nanopartículas de SiO_2 mostraron una gran capacidad de adsorción de asfáltenos e incrementaron la permeabilidad efectiva del aceite, ocasionando un aumento en el factor de recobro de 11% a las condiciones de yacimiento.	Nanopartículas dispersas en salmuera entre 0,5% y 3% de NaCl	Comprehensive Investigation of Effects of NanoFluid Mixtures to Enhance Oil Recovery (Mohamed Tarek, Ahmed H. ElBanbi)

Tabla 4. *Continuación*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Inhibición de depósito de orgánicos			
Fe ₂ O ₃	A medida que se aumenta la concentración de estas nanopartículas,		
	el control de la precipitación de asfáltenos se hace cada vez mejor debido a su efecto en la tensión interfacial de los hidrocarburos	Nanopartículas dispersas en propanol	(Padilla Grey & Watt Ayola, sf)
Al ₂ O ₃	Las nanopartículas de alúmina poseen una mayor capacidad de retención de asfáltenos debido enorme a su mayor área superficial (>120m ² /g)	Nanopartículas dispersas en diesel. Mayor eficiencia al inyectarse en areniscas	(Negin, Ali, & Xie, 2016)
Estabilización de emulsiones			
SiO ₂	Estas nanopartículas son comúnmente utilizadas como agente estabilizante de emulsiones crudo-agua reduciendo el taponamiento de los poros	La concentración óptima es de 0.5% p/p, con la que puede lograr un aumento en el FR del 14%	Zhang, T., Davidson, D., Bryant, SL y Huh, C. (2010, 1 de enero). Emulsiones estabilizadas con nanopartículas para aplicaciones en recuperación mejorada de petróleo. Sociedad de Ingenieros Petroleros. doi: 10.2118 / 129885-MS

Tabla 4. *Continuación*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Estabilización de emulsiones			
Mezcla de SiO ₂ y Al ₂ O ₃	Estas nanopartículas demostraron una significativa disminución de la viscosidad de las emulsiones en su mezcla a razón de 1:1	Nanopartículas dispersas en salmuera a 30.000 ppm	Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery (Osamah Ali Alomair, Khaled M Matar, Yousef Hamed Alsaeed)
SiO ₂ hidrófila	Estas nanopartículas logran una mayor estabilidad de la emulsión, mejorando el flujo en zonas de baja permeabilidad.	Tamaños de 5 nanómetros. Concentración de 0.5% p/p	A Microfluidic Investigation Of The Synergistic Effect Of Nanoparticles And Surfactants In MacroEmulsion Based Eor. (Xu, Zhu, Tatiana, Huh Y Balhoff
Al ₂ O ₃ + PVP	El uso del pvp (Polivinilpirrolidona) permite que el nanofluido se estabilice dando mayor resultado en la estabilización de emulsiones	En los trabajos experimentales se observó que la eficiencia de estas nanopartículas son independientes de la temperatura a la que se encuentren	(Negin, Ali, & Xie, 2016)

Tabla 4. *Continuación*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Alteración de mojabilidad			
ZrO ₂	Estas nanopartículas demostraron una alta eficiencia en el mejoramiento de la mojabilidad, disminuyendo el ángulo de contacto de rocas mojadas por aceite	Estas nanopartículas son eficientes en la alteración del agua de contacto, haciendo las rocas más mojables por agua inyectado como nanofluido en agua desionizada o salmuera al 20%	Nanofluids for Enhanced Oil Recovery Processes: Wettability Alteration Using Zirconium Oxide (Lezorgia. N. Nwidee, et al.)
SiO ₂ hidrófobas	Estas nanopartículas demostraron una alta eficiencia en la reducción de la tensión interfacial y la disminución del ángulo de contacto entre las gotas de agua y la superficie sólida	Se pueden precipitar a altas temperaturas, generando retención en medios porosos	Wettability Alteration of HeavyOil/ Bitumen Containing Carbonates Using Solvents, high pH Solutions and Nano/Ionic Liquids (Nahai Cao, M. Almojtaba Mohammed, Tayfun Babadagli)

Tabla 4. *Continuación*

Nanopartícula	Descripción	Observaciones	Referencia
Alteración de mojabilidad			
TiO_2	Cambio de mojabilidad. (Negin, Ali, & Xie, 2016)	Dispersas en agua desionizada tienen gran movilidad en medios calcáreos.	Transportation of Metal Oxide Nanoparticles Through Various Porous Media for Enhanced Oil Recovery (Ali Esfandyari Bayat, Radzuan Junin)
SiO_2 tratadas con SiH_4	También reducen la tensión interfacial agua/petróleo	Etanol como dispersante utilizado	Ogolo, Olafuyi, and Onyekonwu, Op.
Nanopartículas LHPN y HLPN	Mejora las condiciones a una mojabilidad intermedia y reduce la tensión interfacial entre las fases liquido-liquido presentes en el yacimiento	A altas temperaturas pueden verse reducidas su capacidad de alteración de la mojabilidad	Synthesis and Applications of Nanomaterials in Enhanced Oil Recovery. (T.O. Odedele)

4. Propiedades y características de los fluidos y del yacimiento

Es importante tener en cuenta que la productividad de un pozo y la capacidad de flujo de los fluidos que están presentes en un yacimiento dependen de ciertos parámetros que permiten o restringen su movilidad. Estas propiedades también son determinísticas para la aplicación de nanotecnología en procesos de estimulación, pues se debe asegurar que las nanopartículas inyectadas tengan el comportamiento planeado

4.1 Propiedades del yacimiento

4.1.1 Porosidad. Los yacimientos están formados por pequeños granos cementados que a simple vista no podríamos verlos perfectamente, estos granos al estar unidos unos con otros forman pequeños huecos o espacios llamados poros.

La porosidad es la característica más importante de cualquier yacimiento e indica qué tanto porcentaje en volumen de fluido puede contener la roca reservorio. La porosidad primaria y secundaria depende del grado de compactación de granos de la roca y posteriores alteraciones que puedan ocurrir en la roca respectivamente.

Hay dos tipos de porosidad, la efectiva y la absoluta o total. La porosidad efectiva hace referencia únicamente a los huecos (poros) de rocas que están interconectados directamente, estos contribuyen directamente a la fluidez de los fluidos presentes en el yacimiento. Por otra parte, la porosidad total se refiere a los poros totales presentes en la roca. El volumen de los poros se puede

ver disminuidos por la migración de finos y la precipitación de orgánicos, cuando estos se depositan en los poros de la roca.

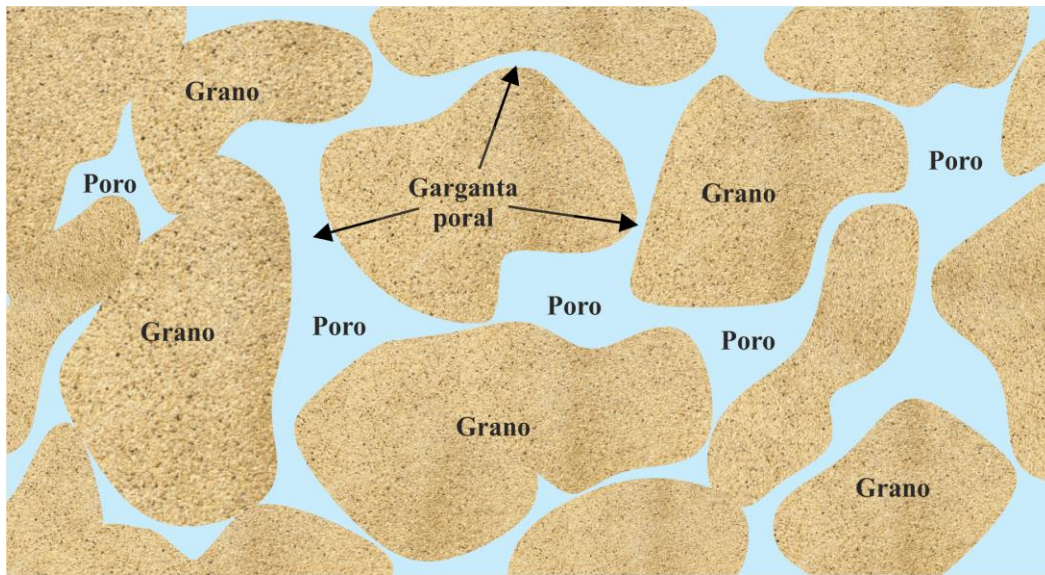


Figura 9. Esquema representativo de la porosidad en una roca saturada 100% de agua

4.1.2 Permeabilidad. La permeabilidad es la característica de la roca que permite a los fluidos “fluir” dentro del yacimiento. Denotada por la letra K y expresada en mili Darcy es la variable que indica si una formación es o no permeable, la permeabilidad recíprocamente puede denotarse como la resistencia que ofrece la roca a la posibilidad de que un fluido pueda fluir libremente en el yacimiento.

Las lutitas se consideran formaciones de granos finos y mixtos, en donde el tamaño de poro es muy pequeño y las conexiones entre poros es muy baja por lo tanto se considera consideraran formaciones no permeables o de muy baja permeabilidad.

Permeabilidad absoluta

Es la medida de la permeabilidad de la roca cuando sus poros están totalmente saturados con un solo fluido (agua, gas, aceite) de manera general, la permeabilidad absoluta nos indica la resistencia que ofrece la roca de yacimiento al flujo de un fluido homogéneo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en un yacimiento jamás existirá la presencia de solo un fluido, sino que los poros de las rocas están ocupados por agua innata, gases y crudo.

Permeabilidad efectiva

La permeabilidad efectiva es la medida de la preferencia de un solo fluido a fluir cuando el medio poroso de la roca está siendo saturado con dos fases y depende directamente de la mojabilidad de la formación y su saturación.

Permeabilidad relativa

La cantidad de fluidos que se llegan a producir en el pozo dependerá de las saturaciones de agua, petróleo y gas. La permeabilidad relativa es la medida relativa de la conductividad que tiene un fluido (agua, gas o petróleo) en función de la permeabilidad absoluta.

$$k_{ro} = \frac{k_o}{k} \quad \text{Ecuación que describe la permeabilidad relativa del aceite}$$

$$k_{rw} = \frac{k_w}{k} \quad \text{Ecuación que describe la permeabilidad relativa del agua}$$

4.1.3 Mojabilidad. Es la preferencia de un sólido a estar en contacto con un líquido o un gas se le llamada mojabilidad, algunas superficies mojan por agua, otras mojan por aceite y se llega al caso en el que una superficie tiene una mojabilidad intermedia, es decir, que la gota de líquidos sobre la superficie puede tener un cierto grado de adherencia a esta.

En este sentido, la mojabilidad es un parámetro importante, el cual sugiere una estimación para futuras operaciones en el yacimiento, ya que está directamente relacionada con la permeabilidad relativa y los perfiles de saturación del yacimiento, por lo tanto, un error en la determinación de la mojabilidad puede causar daños irreversibles al yacimiento. Si un yacimiento es mojado por aceite y no por agua, el petróleo residual se quedará en la superficie de las rocas y el agua será producida de forma mucho más rápido.

La mojabilidad puede ser determinada mediante la medición en el ángulo de contacto entre la fase mojannte y la superficie, de tal modo que un ángulo menor a 90° entre ellos se determina como no mojannte y un ángulo mayor a 90° se determina como mojannte.

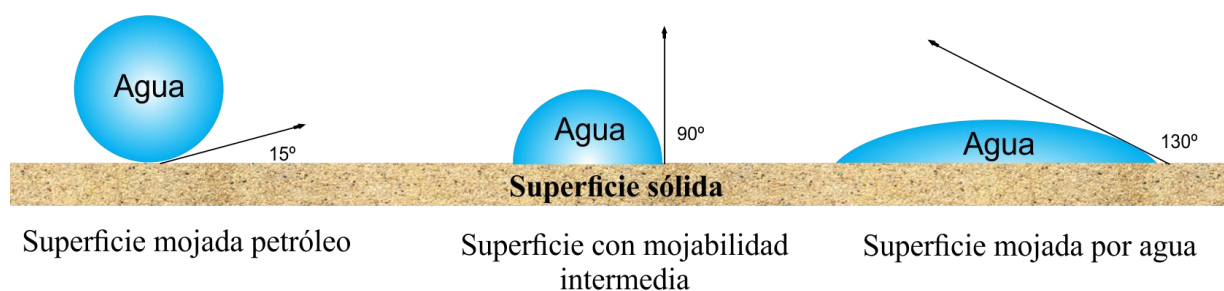


Figura 10. Esquema representativo de la mojabilidad de las superficies. Adaptado de slb. Fundamentos de la mojabilidad. Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/p44-61-spanish>

4.1.4 Presión capilar. La presión capilar es el resultado de las tensiones superficiales entre los líquidos y la roca presentes en el yacimiento. En dos líquidos inmiscibles que se encuentren en contacto se puede observar una leve curva entre las dos fases causada por la diferencia de presión entre los dos fluidos inmiscibles. De esta manera se produce una función directa del diámetro del capilar, que en un yacimiento serían los poros de la formación. Así mismo, la presión capilar también depende la mojabilidad de la roca.

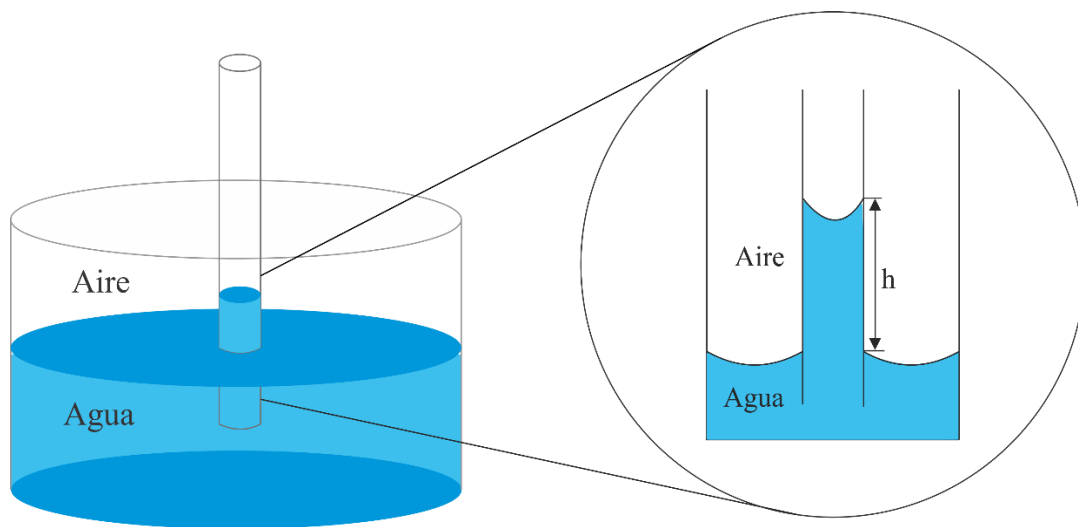


Figura 11. Presión capilar. Adaptado de Paris de Ferrer, Magdalena. (2009). Fundamentos de ingeniería de yacimientos. Pág. 268

4.2 Propiedades de los fluidos

4.2.1 Saturación. La saturación es la fracción del volumen poroso de la roca que está siendo ocupado por un fluido, es decir; la cantidad de petróleo, gas, o agua que está presente en los poros de la roca.

Durante un proceso de desplazamiento de petróleo en el yacimiento este se va quedando en algunas proporciones, a este se llama saturación residual de petróleo y cuando se llega a un punto en el que el petróleo no puede ser más desplazado o inamovible, se le llama saturación crítica del petróleo.

$$S_o = \frac{\text{volumen de petroleo}}{\text{volumen poroso}} \text{ Saturación del aceite}$$

$$S_w = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{volumen poroso}} \text{ Saturación del agua}$$

$$S_g = \frac{\text{volumen de gas}}{\text{volumen poroso}} \text{ Saturación del gas}$$

4.2.2 Viscosidad. La viscosidad es la característica de los fluidos más importante, de esta depende la capacidad y la facilidad de moverse o desplazarse el fluido entre los poros de la roca del yacimiento. La viscosidad de un fluido depende de su densidad, la temperatura del medio en la que se encuentre, la solubilidad del gas peso molecular del fluido y de la presión. La viscosidad de un fluido es más sensible a los cambios de temperatura, sin embargo, a muy altas presiones los fluidos se hacen más viscosos en todos los casos excepto en uno; el agua es un fluido que al ser sometido a altas presiones su viscosidad disminuye.

4.2.3 Tensión superficial e interfacial. La tensión superficial es la fuerza necesaria para romper una película delgada creada por las interacciones moleculares de un fluido que forman una película para disminuir su área superficial, es una tendencia natural de los fluidos a formar gotas esféricas con el mismo fin.

La tensión interfacial es la fuerza molecular que ejercen dos líquidos inmiscibles cuando están en contacto. De manera similar a la tensión superficial, la tensión interfacial es el resultado de las fuerzas moleculares que se crean junto al otro líquido inmiscible.

Se habla de tensión superficial cuando los fluidos que están en contacto son agua y aire, y se llama tensión interfacial cuando los fluidos que se encuentran en relación son dos líquidos.

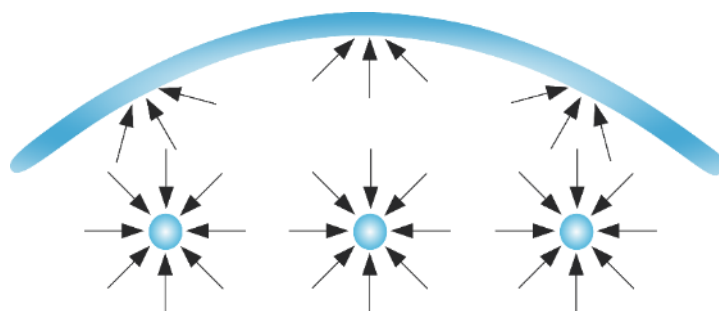


Figura 12. Tensión superficial. Adaptado de Tesa. (Octubre 6 de 2016). ¿Cómo funciona la cinta adhesiva y el pegamento? Disponible en: <https://www.tesa.com/es-co/wikitapia/por-que-la-tinta-es-el-mejor-dedo.html>

La tensión interfacial de los fluidos en el yacimiento se puede ver afectada por la temperatura y la adición de agentes tensoactivos o surfactantes que actúan directamente sobre la tensión interfacial de estos. La reducción de la tensión interfacial entre las fases agua/petróleo permite que el movimiento de los hidrocarburos y su producción sea mejor, esto se debe a que entre menor sea

la tensión interfacial entre estas dos fases, menor será la energía necesaria para llevar los hidrocarburos a la superficie. (Pizarro, Junio de 2018)

4.2.4 Densidad. Es una propiedad de los fluidos que indica que tanta masa puede ocupar en el espacio. La densidad de un líquido cambiará en función de la presión y la temperatura. La densidad de los crudos se relaciona directamente con la gravedad API de estos, siendo la gravedad el factor de medición de la densidad más común de los hidrocarburos.

Tabla 5. *Densidad de los hidrocarburos*

Tipo de crudo	Densidad (g/ml)	Gravedad API
Super liviano	<0,83	>39
Liviano	>0,83 y <0,87	<39 y >30
Mediano	>0,87 y <0,92	<30 y >22
Pesado	>0,92 y <1,0	<22 y >10
Extrapesado	>1,0	<10

Nota. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual. (5 de enero de 2012). Solicitud internacional publicada en virtud del tratado de cooperación en materia de patentes (PCT). Disponible en: <https://patentimages.storage.googleapis.com/98/98/99/9e2c8be55b9898/WO2012002790A1.pdf>. y Díaz-Díaz, Miguel Ángel; Rivas-Trasancos, Lester; León-Barrios, Maydeibys. (08 Enero 2018). Material absorbente para recogida de hidrocarburos en derrames en aguas y suelos. Disponible en: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/4435/443557939010/index.html>. Modificado por los autores.

4.3 Efectos de la aplicación de nanopartículas sobre las propiedades del yacimiento y los fluidos

Sin duda, el daño a la formación es un problema que puede generar en principal medida, pérdidas económicas para el proyecto y se puede ver involucrados daños en cualquier fase del proyecto, sin embargo, la inyección de nanopartículas también puede generar daños a la formación. A

continuación, se presentan algunos de los problemas comunes relacionados con el transporte de nanopartículas dentro del sistema poroso de la roca reservorio.

4.3.1 Retención en medios porosos. Los poros de las rocas en las formaciones tienen formas variadas, diámetros y gargantas de poro de diferentes medidas. Así como la porosidad representa una característica importante por apreciar la cantidad de hidrocarburos que puede alojar en un yacimiento, el diámetro y distribución de las gargantas de poro pueden determinar la capacidad de flujo, resistividad y presión capilar de las rocas.

Un problema regular que puede afectar la migración de los fluidos en el yacimiento es la invasión de estas gargantas por otras partículas, las partículas deben ser de tamaños mucho más pequeños que las gargantas para que estas los puedan atravesar sin perjudicar la movilidad de los hidrocarburos.

Es importante tener en cuenta esta característica de la roca ya que, aunque las nanopartículas sean muy pequeñas, se debe asegurar que estas pasen a través de las gargantas porales para evitar que se acentúen y disminuyan la permeabilidad de la formación causando un daño irremediable.

Los mecanismos de daño de la permeabilidad se atribuyen a la adsorción, el asentamiento por gravedad y entrapamiento mecánico de las partículas en medios porosos (Engeset, May 2012). También puede ocurrir que, debido a las tasas de flujo, la concentración de las nanopartículas o el efecto hidrodinámico; las nanopartículas se aglomeran en la garganta del poro generando otro tipo de entrapamiento mecánico llamado log jamming.

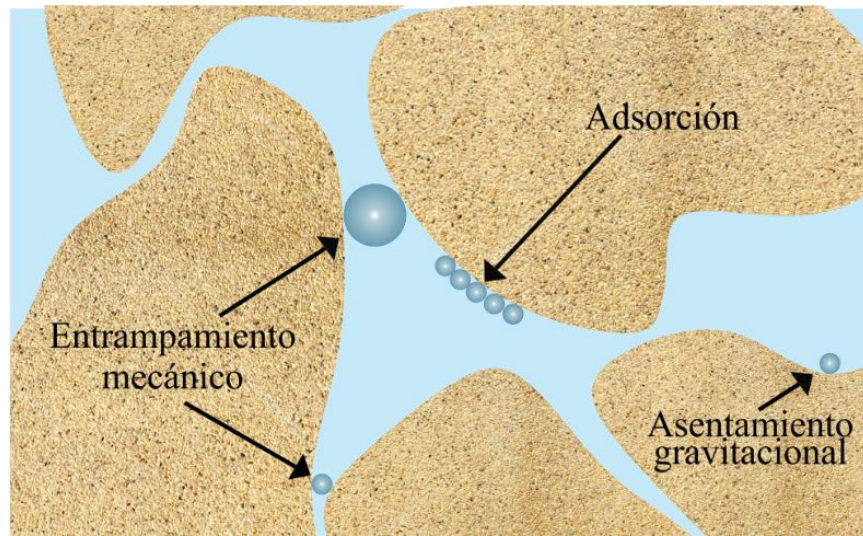


Figura 13. Retención de nanopartículas en medios porosos. Adaptado de: Engeset, B. (Mayo de 2012). The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes. Earth Sciences and Petroleum Engineering

4.3.2 Efecto sobre la permeabilidad. A medida que las nanopartículas se acentúan o están siendo adsorbidas en la superficie de los poros o se entrapan en las gargantas de los poros, la mojabilidad de la roca ya empieza a depender de las propiedades de las nanopartículas.

Si continúa la acumulación de las nanopartículas puede ocurrir una disminución del tamaño del poro y su garganta, ocasionando una eventual reducción de la permeabilidad.

4.3.3 Efecto sobre la viscosidad del crudo. Los crudos pesados conforman un gran porcentaje de la producción diaria en Colombia, debido a que son fluidos conformados principalmente por cadenas largas de hidrocarburos, que, al perder sus fracciones más ligeras, se vuelven más difíciles de fluir y su comportamiento en el yacimiento depende de factores como la temperatura y la composición.

En algunas investigaciones se ha determinado que la inyección de nanopartículas a baja temperatura puede tener un impacto negativo en la viscosidad del crudo aumentando su viscosidad. Mientras que a altas temperaturas la acción catalítica de las nanopartículas es dominante en la disminución de la viscosidad de los crudos pesados.

En otra investigación se logró estimar una disminución de la viscosidad del crudo pesado entre un 40 y 60% del valor de la viscosidad original del hidrocarburo, mediante la adición de nanopartículas de óxido de grafeno a temperaturas entre los 40 y los 100 °C (Elshawaf, 2018). Sin duda las nanopartículas de óxido de grafeno aún no dejan de sorprendernos con sus propiedades y posibles aplicaciones en el aumento del factor de recobro de los campos.

4.3.4 Efecto sobre la densidad del crudo. La densidad de los hidrocarburos se puede ver afectada por las nanopartículas, generalmente de forma positiva, aumentando la gravedad API de estos por efecto de la disminución de la densidad del crudo, que es ocasionado por nano catalizadores, los cuales son capaces de reducir el peso molecular de las cadenas más largas presentes en el crudo.

4.3.5 Efecto sobre la tensión interfacial. Las nanopartículas son lo suficientemente pequeñas para atravesar las gargantas de los poros de la roca de los yacimientos, logrando un contacto con el aceite residual encontrado allí (Pizarro, Junio de 2018), con un tamaño adecuado, las nanopartículas se pueden adsorber entre las fases agua/petróleo, la concentración de las nanopartículas aplicadas influyen en gran medida, tanque que aumenta la concentración de estas, se verá la disminución de la tensión interfacial entre las fases presentes en el yacimiento debido a la reactividad superficial de las nanopartículas que logran disminuir las fuerzas capilares necesarias para que el líquido sea desplazado (Pizarro, Junio de 2018), encontraron que las nanopartículas Janus pueden reducir significativamente la tensión interfacial. (Fan & Striolo, 2012)

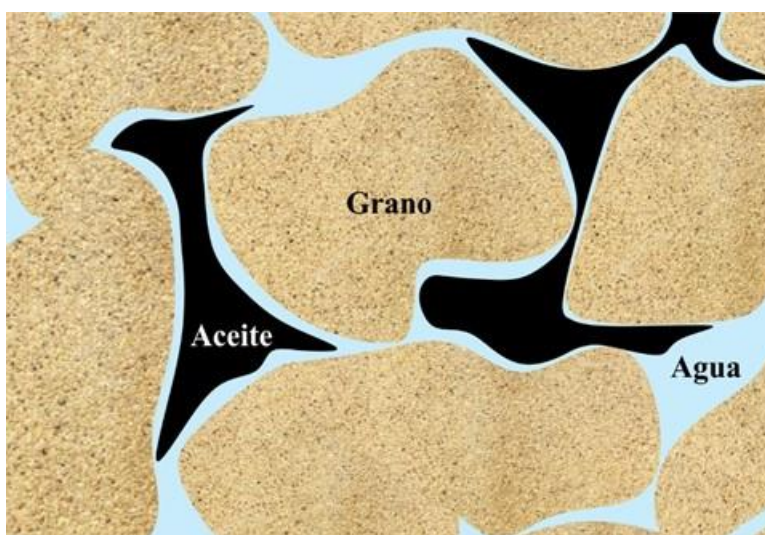


Figura 14. Interfaz agua/aceite en medios porosos. Adaptado de Jagar A., Ali; Kamal, Kolo; Abbas Khaksar Manshada; Amir H., Mohammadi. (December 2018). Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. Pág. 1371-1383. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062118301405>

4.3.6 Acción de las nanopartículas en la estabilización de finos. En la figura 15 se observa como una formación de arena que pueda tener una matriz no muy bien cementada, comience a desprender finos y estos empiecen a tener movimiento a medida que el pozo produce a una tasa de 1000 barriles por día. Estos materiales finos pueden ir acentuándose en la formación, en zonas cercanas al pozo (de 3 a 6 pies aproximadamente) reduciendo así la permeabilidad y generando la posterior caída de la producción de hidrocarburos debido al taponamiento de los poros que estos ocasionan; tal cual se muestra en la figura. (Huang, Crews, Willingham, & Hughes, Septiembre 2018)

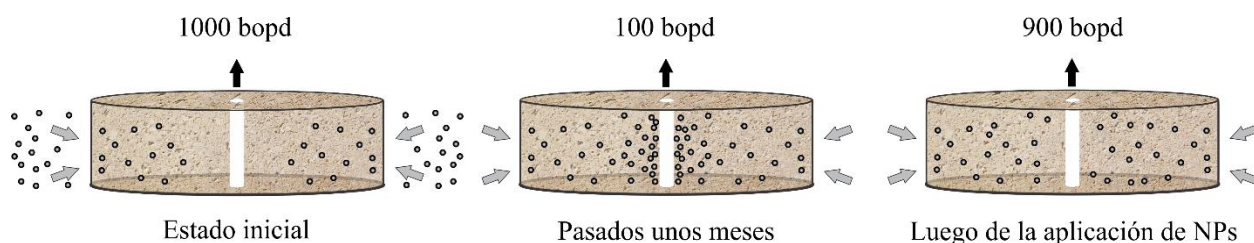


Figura 15. Acción de las nanopartículas en la estabilización de finos, Adaptado de: Huang, T., Crews, J. B., & Willingham, J. R. (2008). Using Nanoparticle Technology to Control Fine Migration. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. doi:10.2118/115384-ms. Disponible en: https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-115384-MS?sort=&start=0&q=nanoparticles+fines&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#

La producción del pozo podría caer drásticamente a unos 100 barriles de crudo por día debido a la reducción de la permeabilidad en zonas cercanas a la cara del pozo que posteriormente podrían hincharse y aumentar aún más el problema.

Las nanopartículas de óxido de magnesio y dióxido de sílice tienen su efecto desde la raíz del problema. Cuando la matriz de la roca de la formación empieza a desprender partículas muy finas del material cementante, y estas empiezan a migrar a través del yacimiento hasta llegar a la región cercana de la cara del pozo, allí es donde las nanopartículas aumentan las fuerzas de Van Der Waals entre los finos y la matriz de la roca, estabilizándolos y previniendo el desprendimiento y desplazamiento de limos, arcillas y caolinita.

4.3.7 Acción de las nanopartículas en la inhibición de depósito de orgánicos. Las cadenas pesadas presentes en los hidrocarburos como parafinas y asfáltenos (orgánicos) inician un proceso de precipitación, floculación y por último una depositación en la cual puede taponar las gargantas de los poros, reducir la porosidad y generar una eventual caída en la producción del pozo.

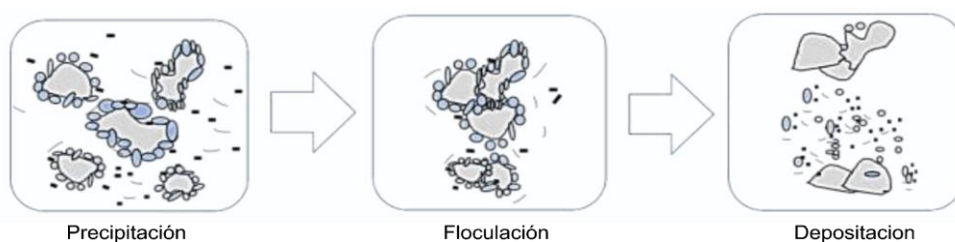


Figura 16. Proceso de depositación de orgánico. Adaptado de: Padilla Grey, Dina Luz; Watt Ayola, Katherine Elena. (sf). Precipitación de asfáltenos: Técnicas de predicción y control. Disponible en:

<https://pdfs.semanticscholar.org/fbef/81c01913ed75e4a83859cb6cf31e51ab8fb9.pdf>

El uso de nanopartículas en la inhibición de la precipitación de orgánicos ha sido ampliamente investigado debido a que es uno de los problemas más comunes en crudos livianos y crudos pesados. Las nanopartículas de alúmina, cuya área superficial es alta (mayor a 120 metros cuadrados por gramo). (Zabala, y otros, 2013) adsorben los asfáltenos antes de que estos floculen y permite su producción para evitar que estos se depositen en la formación. Un estudio determinó que los tiempos de floculación de los asfáltenos aumento al momento de la agregación de las nanopartículas, logrando determinar también que la actividad de las nanopartículas en la adsorción de asfáltenos es más eficiente con el tiempo. La figura 17 muestra que una serie de nanopartículas de NiO, SiO₂ y Fe₃O₄ logran prevenir significativamente la floculación de los asfáltenos. (Li, Guo, Sun, Lan, & Guo, 2018)

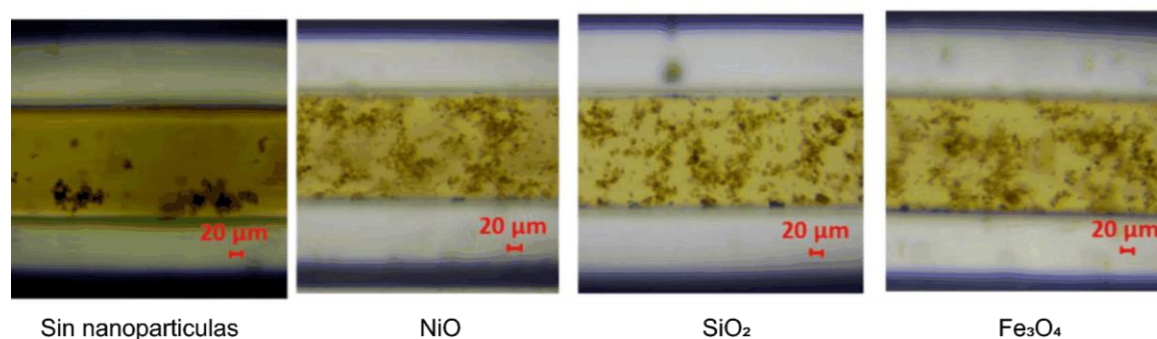


Figura 17. Inhibición de depositación de orgánicos con nanopartículas. Adaptado de: Li, X., Guo, Y., Sun, Q., Lan, W., & Guo, X. (2018). Effect of Nanoparticles on Asphaltene Aggregation in a Microsized Pore. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(27), 9009–9017. doi:10.1021/acs.iecr.8b00729

4.3.8 Acción de las nanopartículas sobre crudos emulsionados. La actividad de las nanopartículas sobre los crudos emulsionados se basa en dos factores principales que son la viscosidad del crudo emulsionado y el tamaño de gota de la emulsión.

Según Riaza, Cortés, & Otalvaro (2014) en su investigación determinaron que a una concentración de 0,05% de nanopartículas de sílice en la emulsión, en este caso la emulsión comienza a estabilizarse y la viscosidad a reducirse; ya que esta había aumentado por la adición de sólidos (nanopartículas) en el nanofluido, a mayores concentraciones de nanopartículas, la viscosidad y el tamaño de gota del fluido aumenta debido a la baja relación de agua, con lo que lograron concluir que la acción de las nanopartículas de sílice es más eficiente en pozos con altos cortes de agua. Las concentraciones de nanopartículas tienen un efecto directo en el tamaño de gota de la emulsión, logrando estabilizarla a bajos cortes de agua o invertirla (debido a las características hidrófilas de la nanopartícula) en cortes de agua de un 48%, lo cual genera un mejor desplazamiento del fluido en el yacimiento debido a que la fase externa de la emulsión es agua, permitiéndole al crudo desplazarse fácilmente.

En escalas nanométricas, las nanopartículas actúan en dos formas, reduciendo la tensión interfacial entre las fases agua/aceite, funcionando como nano surfactantes y como unos recubrimientos que debido a su potencial zeta pueden repelerse o atraerse entre sí, aglomerando las gotas de la emulsión, fortaleciéndola y estabilizándola, haciéndolas más grandes y de esta forma mejorar su movilidad. (Arab, Kantzas, & Bryant, 29 December 2017)

Las gotas de emulsiones estables pueden llegar a bloquear las cavidades permeables de roca, la aplicación de nanopartículas estabilizantes de estas emulsiones logra aumentar la movilidad de las emulsiones, permitiendo que recorran largas distancias sin llegar a generar bloqueos, logrando una

recuperación hasta de un 40% al inyectar nanofluidos con tensoactivos (Caballero Abril & González Camacho, 2018)

4.3.9 Acción de las nanopartículas sobre la alteración de la mojabilidad. Las nanopartículas se pueden adsorber en la superficie sólida de la roca generan una película que puede cambiar la mojabilidad preferente del yacimiento. Las alteraciones de la mojabilidad dependen del tiempo y de la concentración de las Nanofluidos inyectados.

Las nanopartículas inyectadas además pueden formar una especie de cuña que puede generar en los yacimientos donde la roca se encuentra mojada por aceite, promover se vaya desprendiendo de la superficie logrando una mojabilidad mixta en el yacimiento.

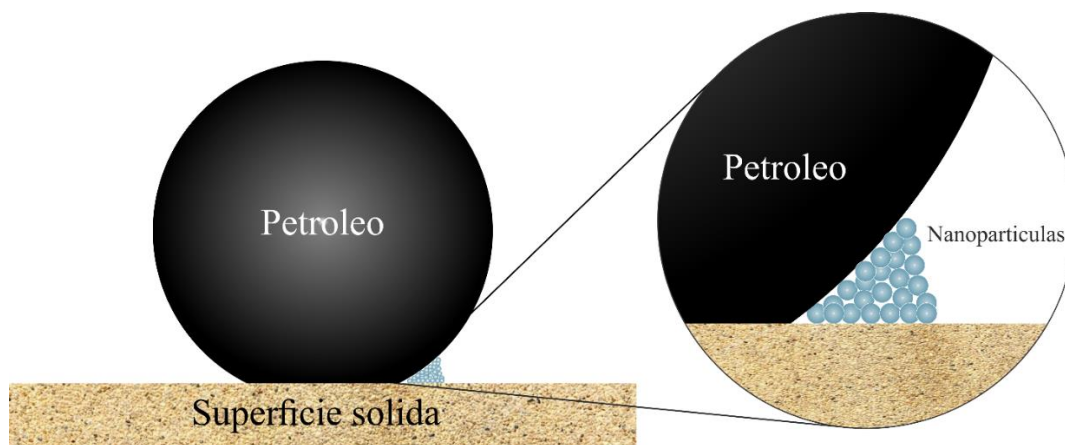


Figura 18. Acción de las nanopartículas en la alteración de la mojabilidad. Adaptado de: Rostami, Peyman; Sharifi, Mohammad; Aminshahidy, Babak; Fahimpour, Jalal. (04 April 2019). The effect of nanoparticles on wettability alteration for enhanced oil recovery: micromodel experimental studies and CFD simulation. pp 1–15

Respecto a la mojabilidad de las nanopartículas estas tienen la siguiente clasificación:

- LHPN: Nanopartícula Lipofóbica e Hidrofílica
- HLPN: Nanopartícula Hidrofóbica y Lipofílica
- NWPN: Nanopartícula de mojabilidad Neutra

Las nanopartículas LHPN pueden hacer aumentar la mojabilidad de una roca que moje por agua, o hacer que una roca que moja por aceite, moje por agua.

Las nanopartículas HLPN pueden hacer que una roca que moje por agua moje por aceite o reforzar la mojabilidad por aceite de la superficie de la roca.

Las nanopartículas NWPN pueden lograr que la superficie de la roca alcance una mojabilidad intermedia, es decir, disminuyen el ángulo de contacto entre el fluido y la superficie de la roca. (Engeset, May 2012)

Las nanopartículas HLPN y NWPN se caracterizan por actuar como surfactantes, reduciendo la tensión interfacial cuando se encuentran dispersos en etanol. Las NWPN disminuyen el ángulo de contacto mientras que las HLPN lo aumentan, sin embargo, las últimas disminuyen la tensión interfacial entre el petróleo y el agua mejorando en forma directa el recobro. Se ha demostrado que estas nanopartículas son más efectivas en el recobro de crudos medianos que de crudos ligeros. (Mateus Pedraza & Porras Puentes, 2017)

4.3.10 Factores que afectan la inyección de nanofluidos en el yacimiento

4.3.10.1 Salinidad: Los principales efectos del aumento de la salinidad sobre los fluidos inyectados con nanopartículas son la disminución del potencial zeta el cual es un parámetro que me indica la aglomeración de las nanopartículas, puesto que la sal genera un grado de

desestabilización de la carga lo que genera una aglomeración en los nanofluidos pues estos se vuelven menos estables y la retención de las nanopartículas en el medio poroso también se incrementa.

Para estabilizar las nanopartículas cuando se presenta aumento en la salinidad se puede modificar la superficie de la partícula y controlando el medio iónico del fluido a través de tensoactivos.

4.3.10.2 Temperatura del yacimiento: La temperatura puede crear un efecto nada favorable a la estabilización de las nanopartículas haciendo que esas se aglomeren en el medio dispersante, produciendo retención y taponamiento en el medio poroso, lo que podría ocasionar caídas en la producción y una disminución en el factor de recobro del campo. (Mateus Pedraza & Porras Puentes, 2017)

4.3.10.3 Mojabilidad de la nanopartícula: Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas tienen la capacidad de cambiar la preferencia de contacto de un líquido hacia una superficie, alterando la mojabilidad de los yacimientos en la que son inyectadas, como efecto una alteración de las curvas de permeabilidad relativas del agua y del aceite.

5. Daño a la formación y estimulación de pozos

5.1 Concepto de daño a la formación

Los posibles daños a la formación, como los son, el obturamiento de canales permeables, disminución del volumen poroso, taponamientos por materiales orgánicos o inorgánicos; los cuales se pueden percibir por medio de la disminución o incluso la pérdida de la producción del pozo de hidrocarburo. (Cordero Espinosa, Octubre de 2013)

Las principales causas que afectan la producción de hidrocarburo, en los campos petroleros se clasifican en dos grupos, el primero se puede denominar *in situ* ya que son afectaciones que se dan debido a las características del yacimiento y el segundo *ex situ* pues se dan las afectaciones en las zonas cercanas a la cara del pozo por restricciones al flujo; ocasionando baja permeabilidad natural del yacimiento, baja permeabilidad relativa a la fase de hidrocarburos, daño a la formación, perforaciones de poca penetración y restricciones a nivel de pozo.

La baja tasa de producción surge por los diseños erróneos en las tuberías, por otra parte, el bajo índice solo se logra deducir al comparar con otro pozo del mismo yacimiento o con sus valores iniciales de producción. Algunas pruebas que se puede realizar son la restauración de presión para hallar la presión del yacimiento, la presión de fondo fluyente del pozo, la capacidad de flujo, permeabilidad por espesor y el factor de daño.

La nanotecnología tiene gran campo de acción, ya que reduciría los daños a la formación (Cementación, perforación y abandono), causados por los asfáltenos, los cuales al precipitarse

forman sólidos que alteran la permeabilidad de la roca y por consiguiente la producción del yacimiento, ocasionando problemas económicos.

5.2 Operaciones en las cuáles se puede producir daño

Durante el proceso de extracción del hidrocarburo, se pueden realizar una serie operaciones con el fin de definir la integridad del pozo y completarlo para así lograr la producción de hidrocarburos a través de esta. Manteniendo el contexto de la investigación, logramos definir durante que operaciones petroleras se pueden causar los daños a la formación definidos en el alcance de este proyecto y los cuales se presentan de manera resumida y explícita en la siguiente tabla.

Tabla 6. *Mecanismos y procesos donde puede ocurrir daño a la formación*

Origen	Mecanismos de daño
Perforación	• Alteración de la mojabilidad de la roca • Migración de finos
Cementación	• Migración de finos • Formación de emulsiones • Alteración de la mojabilidad de la roca
Completamiento	• Migración de finos • Formación de emulsiones • Alteración de la mojabilidad de la roca • Migración de finos
Estimulación	• Alteración de la mojabilidad de la roca • Formación de emulsiones

Tabla 6. *Continuación*

Origen	Mecanismos de daño
Limpieza de pozos	• Alteración de la mojabilidad de la roca • Migración de finos
Producción	• Precipitación y depósito de orgánicos • Bloqueo por emulsiones • Alteración de la mojabilidad de la roca

Nota. González Espinosa, Juan Manuel. (2014). Daño a la formación en pozos petroleros. México D. F. CD. Universitaria. Universidad Nacional Autónoma de México. Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/4228/tesis%20.pdf?sequence=1>. Modificada por los autores.

5.3 Mecanismos de daño a la formación

Tabla 7. *Mecanismos de daño a la formación*

Mecanismos de daño	Descripción
Migración de finos	El material cementante de las rocas generalmente contiene partículas muy finas que se pueden ir desprendiendo y migrando hacia la cara del pozo, generando taponamiento de las gargantas porales y disminuyendo la permeabilidad de la roca. Estos finos pueden ser arcillas o sedimentos que causan un daño a unos 3 o 5 pies de radio cerca al pozo.
Depósito de orgánicos	Los asfáltenos y parafinas son hidrocarburos pesados que se pueden aglomerar y precipitar si la temperatura o la presión son disminuidas. El principal problema que genera el depósito de orgánicos es la reducción de la permeabilidad de la formación
Formación y bloqueo por emulsiones	Algunas reacciones entre crudos, salmueras o ácidos inorgánicos pueden generar emulsiones viscosas dentro de la formación y que pueden generar bloqueos a la movilidad del aceite hacia el pozo.

Tabla 7. *Continuación*

Mecanismos de daño	Descripción
Alteración de la mojabilidad	Los fluidos de perforación contienen una variedad de aditivos como tensoactivos, inhibidores de corrosión entre otros que pueden ser adsorbidos en formaciones carbonatadas o areniscas y causar una alteración de la mojabilidad en zonas cercanas al pozo, lo que puede alterar significativamente la permeabilidad relativa agua/aceite

Nota. González Espinosa, Juan Manuel. (2014). Daño a la formación en pozos petroleros. México D. F. CD. Universitaria. Universidad Nacional Autónoma de México. Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/4228/tesis%20.pdf?sequence=1>

5.4 Estimulación de pozos

El principal objetivo de esta actividad es obtener mejor producción de un pozo. Esto se compone de: 1. El tratamiento matricial: se busca crear trayectorias altamente conductivas entre el yacimiento y el pozo. 2. Estimulación matricial: restaura la permeabilidad natural del yacimiento en el área cercana al pozo, la cual consiste en inyectar fluidos de tratamiento a costos y presiones bajas que no sobrepasen a la presión de fractura, con el objetivo de remover el daño ocasionado por la invasión de los fluidos a la formación, durante las etapas de perforación y completamiento del pozo. Vale aclarar, que escoger uno de los dos tipos depende del daño en la roca y la interacción de los fluidos para la remoción. (Oilfield, sf)

Tabla 8. Nanotecnología y procesos de estimulación de pozos

Proceso de estimulación	Descripción
Estabilización de finos	Según Olafuyi and Onyekonwu (2012) las nanopartículas por su alta capacidad de adsorción registran una buena opción para inhibir la migración de finos dentro del yacimiento y la estabilización de las fuerzas de interacción para remediar el daño causado por esta migración.
Inhibición de depósito de orgánicos	Al momento de escoger el tratamiento hay que garantizar que la concentración de los inhibidores no afecte la humectabilidad de la formación donde será aplicada ya que baja concentraciones no serían efectivas y altas concentraciones pueden generar residuos que reducen la vida útil del inhibidor. los nanomateriales poseen una alta capacidad de capturar los asfáltenos, por el tamaño diminuto, el área superficial y su composición mineral, evitando la agregación, deposición y precipitación de estas fracciones pesadas del petróleo
Rompedores de emulsiones	Consiste en la inyección de surfactantes en la zona emulsionada con la finalidad de separar las fases aceite/agua y mejorar la movilidad de estos en el yacimiento, así como también evitar o remediar el taponamiento de los poros por estas. Cuando se mezclan las nanopartículas con los fluidos inyectados de agentes químicos se logran mejorar las propiedades, evitando la acción de los agentes emulsificantes, rompiendo la película interfacial impidiendo la unión de las gotas dispersas

Tabla 8. *continuación*

Proceso de estimulación	Descripción
Cambio de mojabilidad	Mantener una condición acuo-humectante de la formación es muy importante para yacimientos de hidrocarburos, ya que una condición oleo-humectante puede reducir hasta en un 85% la movilidad de los hidrocarburos hacia el pozo productor. La mejor solución para remediar daños por cambios de mojabilidad es la inyección de solventes y surfactantes con capacidad de evitar y remover la fase no mojante por agua. Las nanopartículas alteran de manera controlada la mojabilidad de la roca, produciendo una disminución de la roca y el fluido en su ángulo de contacto, además de disminuir la IFT (Tensión Interfacial); mejorando considerablemente la movilidad del crudo y el barrido del banco de aceite.

Nota: Bolaño Arguello, Janio Andrés; Miguel Pinto, Juliana Fernanda. (2009). Desarrollo de una metodología para la selección de fluidos de acidificación matricial de areniscas. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos

6. Caracterización de nanopartículas

Las propiedades físicas y químicas que hacen interesantes a las nanopartículas se basan fundamentalmente en su tamaño, ya que las propiedades de un material cambian drásticamente cuando se reducen a dimensiones por debajo de los 100 nanómetros y la extensa área superficial pueden cubrir al pasar de ser un material muy grande a uno muy pequeño. En estas dimensiones la caracterización de nanopartículas no es nada fáciles y necesitan de equipos de última tecnología para poder observar tamaño, composición elemental y hasta la rugosidad de la superficie de las nanopartículas; cosa que con microscopios convencionales sería una tarea imposible. Por esta

razón desde el descubrimiento de las nanopartículas y la generación de nuevas técnicas de nanofabricación, los científicos e investigadores se han motivado a desarrollar métodos y técnicas de caracterización para poder definir las propiedades químicas y físicas de las nanopartículas.

La caracterización de las nanopartículas permite tomar decisiones importantes a la hora de su aplicación en estimulación de pozos petroleros, ya que su medida inadecuada podría limitar los objetivos de la inyección de las nanopartículas o incluso generar problemas en busca de soluciones cuando de su aplicación buscamos remediar un daño o mejorar la productividad del pozo. De este modo, es importante antes de cualquier aplicación de nanofluidos caracterizar las nanopartículas para estar seguros de que tendremos el éxito esperado luego de su inyección.

Las características de las nanopartículas pueden llegar a cambiar con el tiempo, la temperatura, la presión y en general las condiciones del ambiente en el que se está realizando su aplicación, lo que puede generar impactos debido a su sensibilidad e inestabilidad. No todas las nanopartículas tienen la misma acción y generan la misma respuesta en todas las condiciones, sobre todo la concentración en que es aplicada al fluido utilizado como vehículo, pues las nanopartículas no se comportan igual al estar dispersas en agua o en aceite.

Las propiedades fisicoquímicas y necesidades de caracterización de nanopartículas y nanomateriales deben responder a como se ve un material en cuanto a su forma, qué tamaño tiene, tipo de partícula, distribución, topografía, además de las propiedades que podrían afectar la forma de la nanopartícula como el área superficial, la hidrofobicidad de la nanopartícula y su potencial zeta.

6.1 Características importantes de las nanopartículas

Los principales parámetros físicos y químicos de interés medibles en nanopartículas con respecto a su aplicación para estimulación de pozos son: tamaño, forma, área superficial, estado de aglomeración, distribución del tamaño, topografía de la superficie, solubilidad, composición elemental, cargas, potencial zeta e hidrofobicidad.

6.1.1 Tamaño. Si bien sabemos que las nanopartículas tienen un tamaño menor a 100 nanómetros en al menos una de sus dimensiones, es importante medir el tamaño de las nanopartículas fabricadas, ya que es la propiedad física más importante. Esta característica permite además determinar si en la solución se encuentran aglomerados de nanopartículas; las cuales se identifican cuando el tamaño medio medido es mayor que el tamaño de la nanopartícula primaria.

La medición de distribuciones de tamaño de partícula se lleva a cabo, por lo general, en revisión de su comportamiento en un medio poroso y constituye un parámetro crítico en la aplicación para estimulación de pozos.

Entre las distintas técnicas de caracterización de nanopartículas que pueden medir el tamaño de las nanopartículas se encuentran: TEM y SEM. (Mourdikoudis, Molto Pallares, & Thanh, 2018)

6.1.2 Forma. No todas las nanopartículas tienen la misma forma y generalmente se podrían imaginar cómo pequeños puntos esféricos, sin embargo, las nanopartículas tienen múltiples formas que provienen especialmente de la forma en que fue sintetizada la nanopartícula. La forma de las nanopartículas también tiene un impacto en el rendimiento de la función de esta.

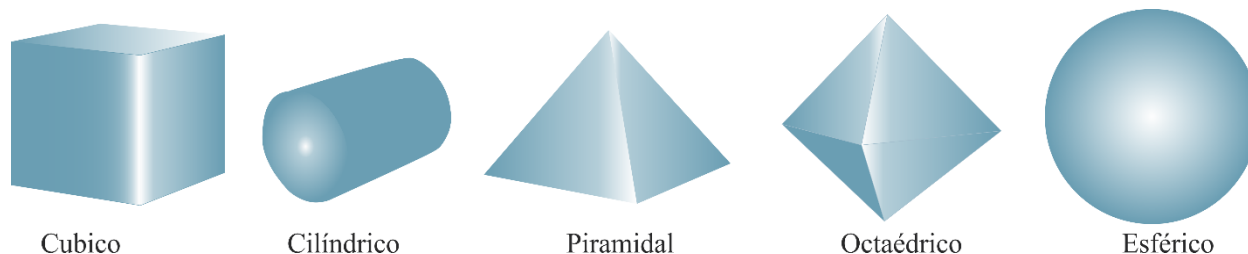


Figura 19. Formas de las nanopartículas. Adaptado de: Hyun Jo, Dong; Hyoung Kim, Jin; Geol Lee, Tae; Hun Kim, Jeong. (October de 2015). Size, surface charge, and shape determine therapeutic effects of nanoparticles on brain and retinal diseases. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1549963415001094>

6.1.3 Área superficial. A medida que el tamaño de la partícula disminuye, la superficie que esta puede cubrir empieza a ser dominante, de esta característica depende que las nanopartículas sean altamente solubles en líquidos, además, a una mayor área superficial mayor será la reactividad de la nanopartícula.

Para tener más claro la importancia del área superficial de las nanopartículas podemos analizar como una partícula de hierro de 30 nanómetros tiene el 5% de sus átomos en la superficie, mientras que el resto reside en el interior. Sin embargo, una partícula de 3 nm tiene el 50% de sus átomos en la superficie, lo que significa que la relación del área superficial y el tamaño de la nanopartícula está altamente relacionada.

La técnica que permite una caracterización del área superficial, de la manera más precisa es la técnica BET.

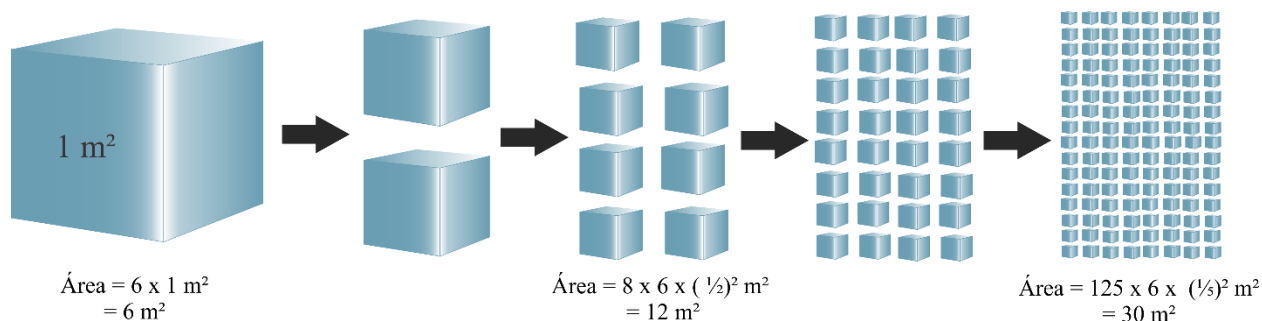


Figura 20. Área superficial de las nanopartículas. Adaptado de: Cornejo, L. (07/08/2015). El por qué las diferentes propiedades de las nano partículas. Disponible en: <http://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>

6.1.4 Estructura cristalina. Este parámetro es importante a la hora de caracterizar nanopartículas, ya que la estructura cristalina, al igual que el tamaño de la nanopartícula, predominan en la actividad y comportamiento de las nanopartículas en los ambientes donde sean aplicadas. La técnica de caracterización más usada para este propósito es la técnica DRX.

6.1.5 Composición elemental. La composición de las nanopartículas otro parámetro elemental que se utiliza especialmente para medir la pureza de la nanopartícula, debido a que en el proceso de síntesis puede existir contaminación o a la formación de otras nanopartículas que no eran objetivo.

Este parámetro es además fundamental para evaluar los componentes y en qué cantidad están presentes en la nanopartícula. La composición química se determina calentando la muestra de nanopartículas y comparándola con las transiciones de la temperatura de oxidación con las de los componentes puros (Mansfield, 2015). La técnica EDX puede proporcionar información sobre la

composición química de la muestra, y generalmente se usa como complemento de las técnicas SEM y TEM

6.1.6 Hidrofobicidad. Como fue mencionado en el capítulo 3, las nanopartículas tienen una preferencia mojanle a ciertas superficies, y estas pueden inclusive dominar la mojabilidad del medio en la que se encuentre; cambiándola o mejorándola. Actualmente, solo hay algunos métodos disponibles para caracterizar la hidrofobicidad de los nanomateriales, y ninguno de ellos permite, para todos los tipos de nanomateriales, una caracterización y cuantificación completas de este parámetro clave. Además, la mayoría de estas técnicas se basan en técnicas analíticas costosas y que requieren mucho tiempo. Para medir la hidrofobicidad de las nanopartículas no se hace de manera similar que un tamaño de gota mucho más grande; en la que se debe medir el ángulo de contacto.

6.1.7 Carga superficial. Cuando las nanopartículas se encuentran dispersas en una solución, poseen una carga eléctrica positiva o negativa, las cuales dominan la velocidad del movimiento de las nanopartículas en la solución. Teóricamente el potencial zeta es la diferencia de carga eléctrica (potencial eléctrico) de la superficie de la nanopartícula que se encuentra dispersa en un líquido, la cual es fácilmente alterada por el pH de la solución dispersante.

Es importante realizar esta caracterización, debido a que la carga superficial de las nanopartículas define la estabilidad de estas con el paso del tiempo y la capacidad de aglomeración o adsorción a otras superficies. Un alto potencial zeta permite a las nanopartículas mantener una mayor estabilidad debido a altas fuerzas de repulsión que existe sobre estas; mientras que un bajo

potencial zeta puede hacer que las nanopartículas se floculen o se aglomeren. (Guang Wei & Ping, 2010, págs. 59-94)

6.1.8 Fuerzas de Van Der Waals. Las fuerzas de Van Der Waals son las fuerzas que estabilizan químicamente una nanopartícula mediante enlaces no covalentes y representan analógicamente una fuerza de atracción gravitacional. Estas fuerzas dependen de la forma de las nanopartículas, el tipo de material y la separación entre las partículas.

Los tres tipos de fuerzas de Van Der Waals son:

Fuerzas dipolo- dipolo: por ejemplo, enlaces de hidrógeno

Fuerzas dipolo-dipolo inducido: por ejemplo, HCl y Ar o H₂O y CCl₄

Fuerzas de dispersión: por ejemplo, metano, gases nobles, etc.

6.2 Técnicas de caracterización

6.2.1 Técnicas basada en microscopia. El uso de microscopios para caracterizar nanopartículas, son generalmente usados para medir tamaños, estructura, composición y área superficial, obteniendo imágenes de resoluciones atómicas.

6.2.2 Microscopía Electrónica De Transmisión (TEM). Es una técnica que usa un microscopio electrónico con grana aumento permite obtener información del diámetro de las nanopartículas; que hace pasar a través de la muestra un haz de electrones que interactúa con esta muestra.

Como resultado, las variaciones de la amplitud y la fase del haz de electrones proporcionan un contraste de la imagen que es una función del espesor de muestra en análisis y el material de la muestra. Por la naturaleza de este microscopio, se tienen imágenes de mejor calidad que los microscopios que muestran imágenes en técnicas basadas en luz.

La muestra debe prepararse como una lámina muy delgada para que el electrón pueda penetrar a través de ella y la calidad de la imagen obtenida depende principalmente del contraste de la muestra con el fondo; las muestras se preparan para obtener imágenes mediante el secado de nanopartículas en una rejilla de cobre recubierta con una capa delgada de carbono. Con esta técnica podemos medir directamente el tamaño de la nanopartícula, la distribución del tamaño y su morfología con un error estimado del 3%.

6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica se emplea para determinar el tamaño y la forma de las nanopartículas creadas. El principio de funcionamiento es básicamente el mismo que el de los microscopios ópticos, sin embargo, con esta técnica se miden los electrones dispersados de una muestra en lugar de fotones. Esta clase de microscopios pueden formar imágenes de muy buena resolución y con aumentos que alcanzan hasta los 200.000 veces y una amplia profundidad de campo.

La principal diferencia entre estas dos clases de microscopios (SEM y TEM) radica en que la microscopía electrónica de barrido enfoca un haz de electrones en un punto y se escanea

secuencialmente la muestra, mientras que el microscopio TEM hace incidir un haz de electrones transmitidos a la muestra a través de lentes que los enfoca

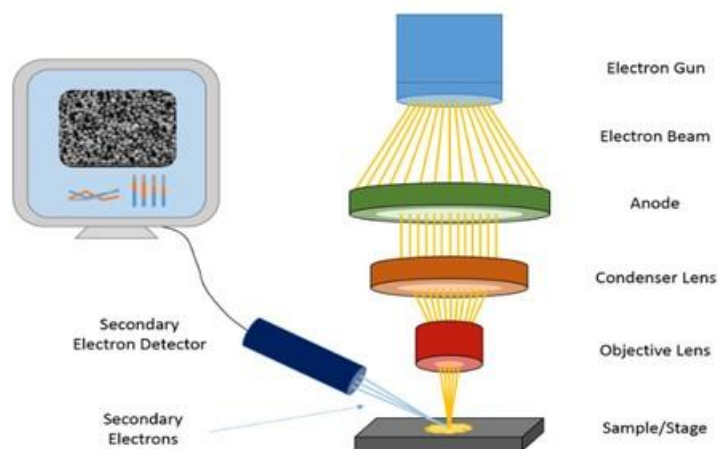


Figura 21. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de: JoVE Science Education Database. (2019). Fundamentos de la química analítica. Microscopía electrónica de barrido (SEM). JoVE, Cambridge, MA. Zanella, Rodolfo. (Enero - Junio de 2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño

6.2.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM). Este microscopio de alta gama puede generar imágenes con resolución atómica. Puede usarse para medir la rugosidad de las nanopartículas compuestas por polímeros, así como visualizar la superficie y la textura de esta. Una de sus grandes ventajas son su capacidad de mostrar información en 3D de la superficie de la nanopartícula. La tabla (x) muestra la comparación entre los distintos tipos de microscopios para caracterización de nanopartículas.

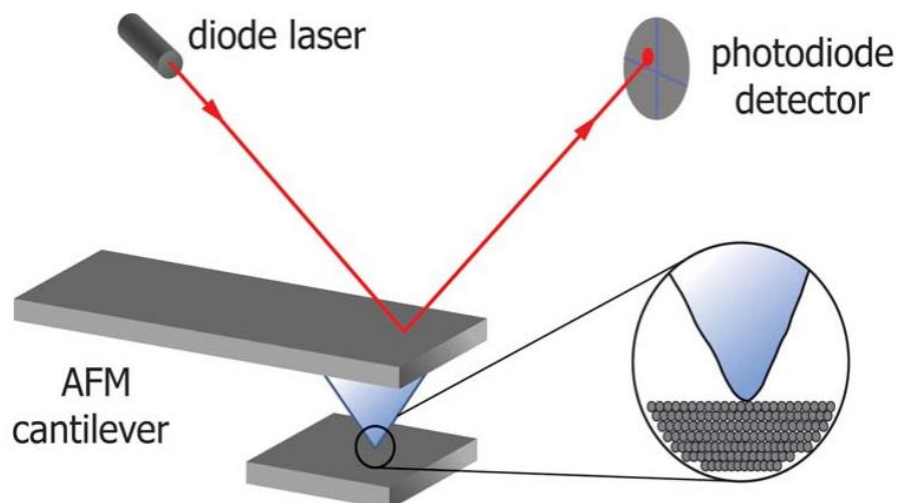


Figura 22. Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. Adaptado de: Standard Guide for. (2017). Size Measurement of Nanoparticles Using Atomic Force Microscopy

6.2.5 Microscopía de efecto túnel (STM). Consiste básicamente en mover controladamente (barrer o escanear) una aguja conductora muy fina, sobre la superficie de la muestra a una corriente de túnel constante. El principio de funcionamiento de este microscopio es la diferencia de potencial que se obtiene a través de dos electrodos separados una distancia lo que genera un efecto túnel entre la muestra y el cristal piezoeléctrico (tunelización cuántica) que se encuentra entre 0,5 y 1 nanómetro entre su punta y la muestra.

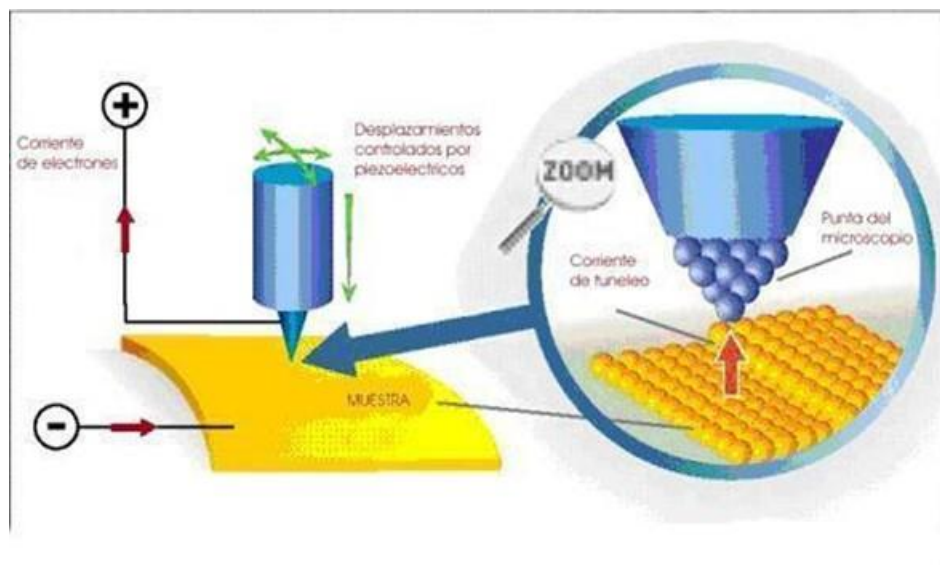


Figura 23. Esquema de funcionamiento de un microscopio de efecto túnel. Adaptado de: Histoptica. (sf). Microscopio de fuerza atómica AFM. Disponible en: <https://histoptica.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/>

El STM es principalmente usado como una herramienta de caracterización de superficies con resolución atómica; sin embargo, su experimentación ha demostrado la posibilidad de manipular y crear estructuras de escala manométrica, dando así la oportunidad de fabricar patrones y diferentes geometrías. La mayor limitación de un STM es que requiere que la muestra sea un conductor o al menos un semiconductor.

A continuación, se presenta en la tabla 7 comparación de las técnicas de microscopia SEM, TEM, AFM y STM.

Tabla 9. Comparación de las técnicas de microscopía SEM, TEM, AFM y STM

Parámetro	SEM	TEM	AFM	STM
Ambiente de medición	Vacío	Vacío	Aire, agua, vacío, etc	Aire, agua, vacío, etc
Altura de la superficie	No es posible	No es posible	Si es posible	Si es posible
Medida de dimensión	2D	2D	3D	3D
Tamaño del equipo	Grande	Grande	Muy pequeño	Grande
Costo	Costoso	Costoso	Económico	costoso
Quien puede usarlo	Requiere operador experto	Requiere operador experto	Fácil de usar	Requiere operador experto
Velocidad de medida	Rápido	Rápido	lento	Rápido

6.2.6. Técnicas basadas en espectroscopia. Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas son muy importantes, es por esto por lo que las técnicas basadas en espectroscopios son usadas frecuentemente para caracterizar nanopartículas, pudiendo determinar estados químicos, estructura electrónica, entre otras.

6.2.6.1 Espectroscopia UV-Visible: La espectroscopia UV / visible es una técnica que usa una lámpara de deuterio o tungsteno utilizada para cuantificar la luz que es absorbida y dispersada por una muestra. En su forma más simple, una muestra se coloca entre una fuente de luz y un fotodetector, y la intensidad de un haz de luz UV / visible se mide antes y después de pasar a través

de la muestra. Estas mediciones se comparan en cada longitud de onda para cuantificar el espectro de extinción dependiente de la longitud de onda de la muestra. Los datos se representan típicamente como extinción en función de la longitud de onda. Esta técnica es muy útil para estudiar metales, semiconductores, aislantes y películas delgadas.

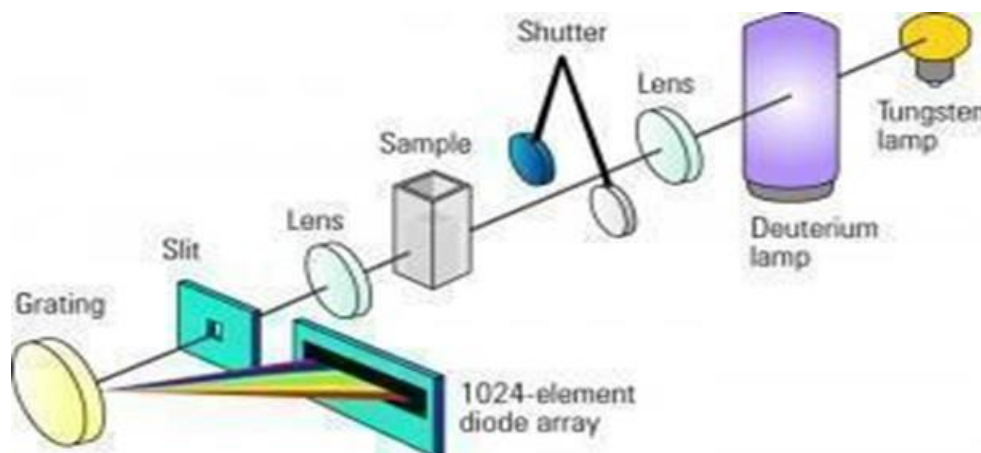


Figura 24. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible. Adaptado de: Nanocomposix. (sf). Characterization Techniques. Spectroscopic Analysis (UV-Visible Spectroscopy). Disponible en: <https://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques#target>

6.2.6.2 Espectroscopia UV-Visible- NIR: El funcionamiento de esta técnica es similar al UV visible, sin embargo, el uso cercano de un infrarrojo puede aumentar el espectro alcanzado por el equipo. La técnica UV Visible tiene una longitud de onda entre 200 y 800 nanómetros, con el uso del NIR se pueden alcanzar un rango cercano a los 2500 nanómetros. Con este método se puede caracterizar propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales como polvos, películas y líquidos.

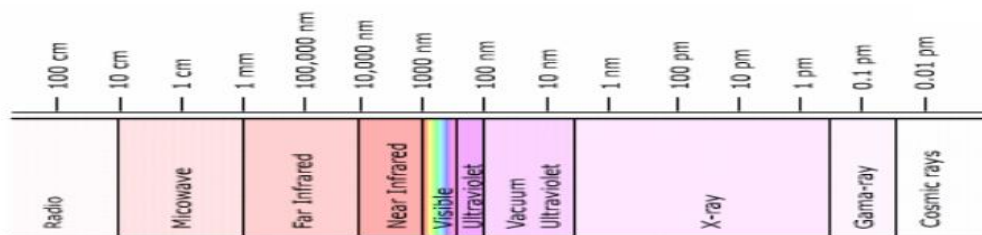


Figura 25. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible. Adaptado de: Tobalina, F. (1 de octubre 2013). Espectroscopía UV-Vis para el análisis de muestras líquidas y sólidas. Disponible en: https://www.agilent.com/cs/library/training/public/UV_Vis_Fluo.pdf

6.2.6.3 Espectroscopia por transportada de Fourier: La espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) utiliza la interacción de la radiación infrarroja con la materia para obtener información sobre la estructura molecular. La FTIR es una técnica capaz de proporcionar exactitud y reproducibilidad, con una relación señal-ruido favorable. Mediante el uso de la espectroscopia FTIR, es posible detectar pequeños cambios de absorbancia del orden de 10^{-3} , lo que ayuda a que la caracterización sea más precisa.

La espectrometría infrarroja es útil para la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Agregados de átomos (o grupos funcionales) tales como C = O, -NO₂, CN y CF; Sólo por nombrar algunos, todos están asociados con características de absorción de infrarrojos. Por lo tanto, la espectrometría infrarroja es ideal para la identificación de grupos funcionales presentes en una muestra. Las capacidades de FT-IR dentro del MCL están orientadas hacia el análisis de sólidos (orgánicos, inorgánicos y biológicos) en una variedad de formas que incluyen: fibras, películas delgadas, cortes de micrótomos, partículas, polvos, recubrimientos, residuos, monocapa y monolíticos sólidos. Con la reciente adquisición de un microscopio infrarrojo, MCL ahora tiene

capacidades de mapeo / imagen FT-IR junto con la capacidad de realizar un microanálisis infrarrojo en muestras de hasta 10 micrones de tamaño. (Materials Characterization Lab, sf)

El principio de medición de la técnica FTIR es la absorción de la radiación que ejerce una molécula y luego esta se vuelve activa, donde se registra un espectro de bandas que relaciona la fuerza y la naturaleza de los enlaces, proporcionando así la información de las estructuras e interacciones moleculares.

El límite de detección para el análisis de rutina es $\sim 0.1\%$ en peso; En condiciones ideales se puede lograr una mayor sensibilidad. Las muestras pueden estar en forma líquida, sólida o gaseosa.

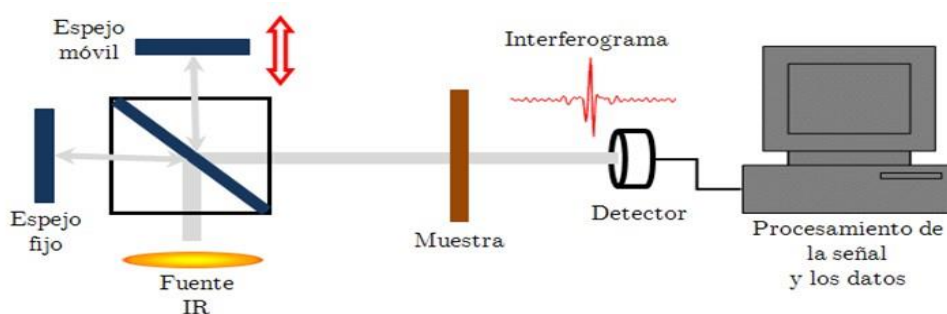


Figura 26. Esquema básico del funcionamiento de un equipo FTIR. Adaptado de: Nanocomposix. (sf). Characterization Techniques. Spectroscopic Analysis (UV-Visible Spectroscopy). Disponible en: <https://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques#target>

6.2.6.4 Espectroscopio por inducción de plasma acoplado ICP-MS: Esta técnica ha demostrado ser la más potente para la detección de elementos de una muestra en un amplio rango dinámico; en donde los límites de detección son muy bajos. Capaz de detectar casi todos los elementos de la tabla periódica. Esta técnica funciona ionizando la muestra a altas temperaturas y presión atmosférica, haciéndolos pasar por una columna de cuarzo. El resultado es una señal de

pulso discreto que es proporcional a los elementos de la partícula original. Sus ventajas más importantes son su rápido análisis (máximo 5 minutos) y su alta resistencia a la sal y al ácido, la técnica ICP-MS también puede determinar la distribución de tamaño y la concentración numérica de NP en un solo análisis.

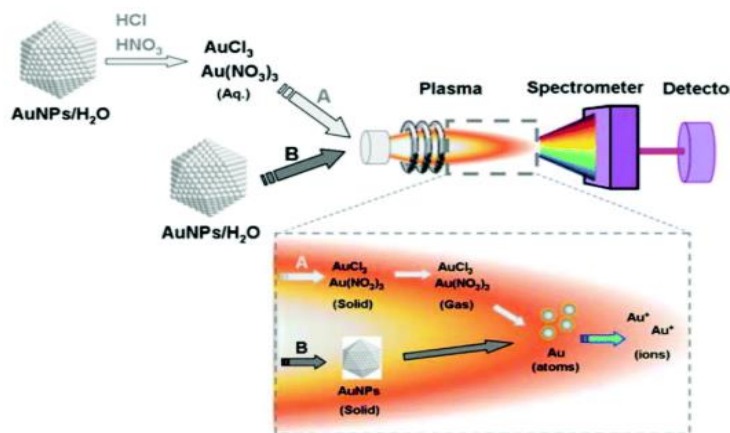


Figura 27. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro por inducción de plasma acoplado. Adaptado de: Mourdikoudis, Stefanos; Molto Pallares, Roger; Thanh, Nguyen TK. (June de 2018). Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/325548216_Characterization_Techniques_for_Nanoparticles_Comparison_and_Complementarity_upon_Studying_Nanoparticle_Properties

6.2.6.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando un material se irradia con rayos X, los fotoelectrones se expulsan posteriormente de los átomos en la superficie cercana. La energía cinética de un fotoelectrón emitido es igual a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace del electrón. La técnica es inherentemente sensible a la superficie porque la energía de rayos X es baja (<1,500

eV). La mayoría de la señal detectada se origina en un rango de 1-10 nm de una muestra. Los espectros contienen información sobre la composición elemental, las concentraciones y los estados de oxidación de los átomos de superficie y cerca de ella. Esta técnica permite obtener imágenes del estado químico entre 10-20 micras, además de que brinda la posibilidad de analizar polvos, fibras y películas delgadas, pero solo permite hacer estas mediciones al vacío y el espesor de la muestra se limita a unas 13 mm o menos. (Materials Characterization Lab, sf)

La popularidad de esta técnica deriva de su gran potencia para identificar elementos en concentraciones mayores a 0,1% para perfiles con profundidad de hasta 10 nanómetros.

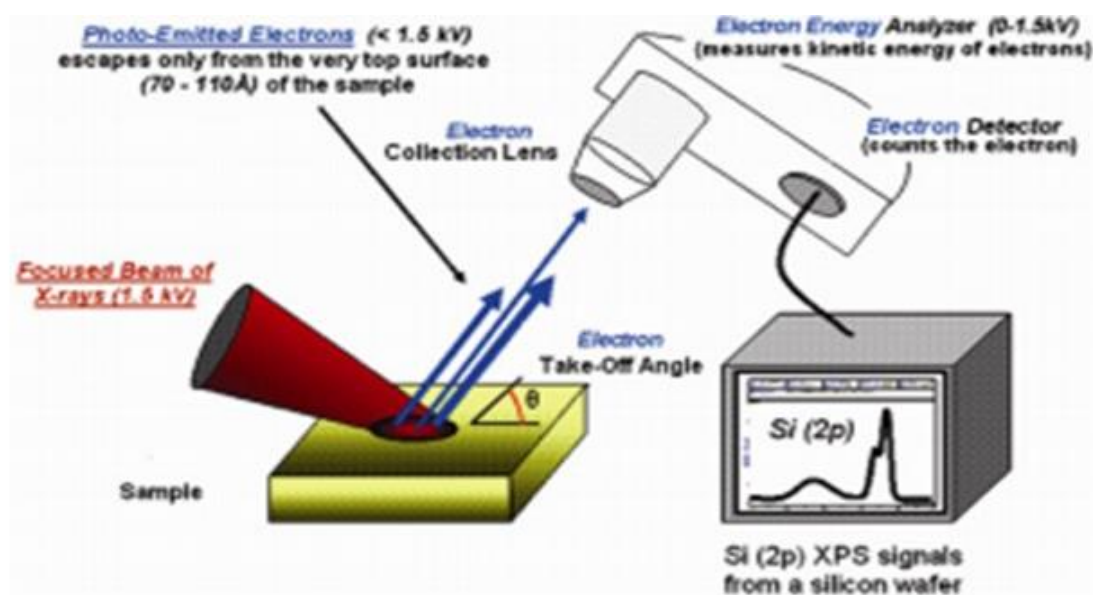


Figura 28. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X. Adaptado de: Joshi, M.; Bhattacharyya, A.; Wazed ALi, S. (September 2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/5bb8/e4ab9300292793522911117e15943349e56c.pdf>

6.2.7 Técnicas basada en difracción (DRX, DLS): Estas técnicas son muy importantes ya que cerca del 95% de los sólidos tienen una estructura cristalina. Actualmente se cuenta con una base de datos de cerca de 50.000 compuestos inorgánicos y 25.000 compuestos orgánicos en el centro internacional de datos de difracción (ICDD).

6.2.7.1 Difracción de rayos X (DRX): La técnica DRX es una técnica muy utilizada para la caracterización de las nanopartículas, la cual brinda información sobre la estructura cristalina de la nanopartícula y el tamaño del grano cristalino que la conforma. Una enorme ventaja de esta técnica es que se puede realizar la medición sobre material seco.

En la caracterización de las nanopartículas con esta técnica, el análisis es una comparación con una base de datos de carácter internacional; donde se compara los picos obtenidos en la caracterización, respecto los patrones de referencia. Un equipo típico de difracción de rayos X, consiste en cuatro componentes principales, una fuente de rayos x, una muestra para analizar, un detector de rayos X y un receptor óptico como se puede observar en la figura 29.

6.2.7.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS): Esta técnica se usa comúnmente para medir el tamaño de partículas únicamente en suspensión coloidal en un líquido haciendo pasar un haz de luz láser a través de esta. La técnica DLS mide la intensidad de luz dispersa en función del tiempo y el análisis de esta función se basa en el movimiento browniano; donde las partículas más grandes se moverán más lentamente y dispersan más luz que las partículas pequeñas.

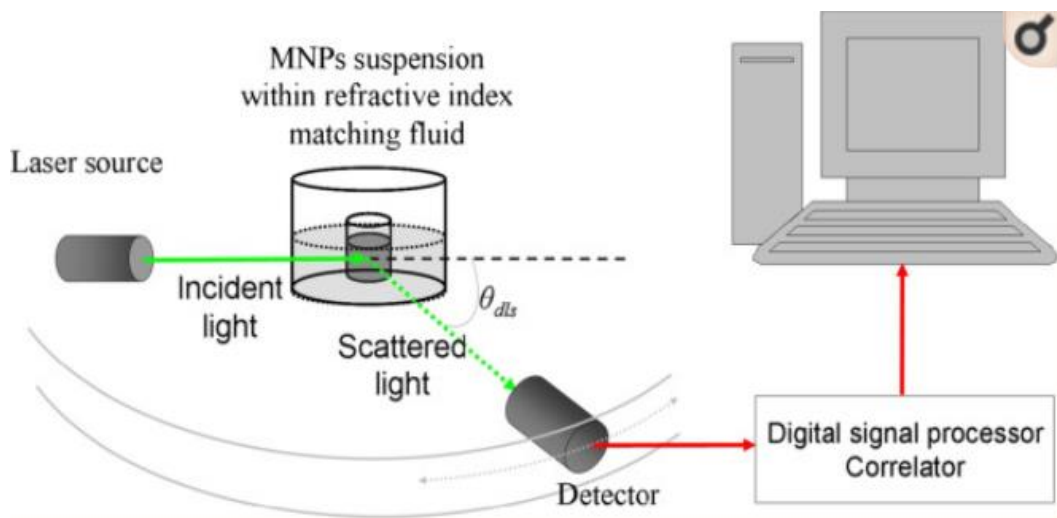


Figura 30. Funcionamiento básico de un equipo de dispersión dinámica de luz. Adaptado de: Lim, Jit Kang; Pin Yeap, Swee; Xin Che, Hui; Chun Low, Siew. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Res Lett.* 8(1): 381. Published online 2013 Sep 8. doi: 10.1186/1556-276X-8-381

6.2.8 Potencial Zeta. El potencial zeta (también conocido como potencial electrocinética) es una medida de la carga eléctrica "efectiva" en la superficie de las nanopartículas, y cuantifica la estabilidad de la carga de las nanopartículas en solución coloidal. Cuando una nanopartícula tiene una carga superficial neta, la carga se "revisa" mediante un aumento de la concentración de iones de carga opuesta cerca de la superficie de la nanopartícula.

Esta capa de iones de carga opuesta se mueve con la nanopartícula, y en conjunto, la capa de carga superficial y los iones de carga opuesta se conocen como la doble capa eléctrica. El Potencial Zeta es una medida de la diferencia de potencial entre el fluido a granel en el que se dispersa una partícula y la capa de fluido que contiene los iones de carga opuesta que se asocia con la superficie de la nanopartícula. Las partículas con un potencial Zeta positivo se unirán a las superficies cargadas negativamente. (Nanocomposix, sf)

La magnitud del Potencial Zeta proporciona información sobre la estabilidad de las partículas, y los potenciales de mayor magnitud exhiben una mayor repulsión electrostática y, por lo tanto, una mayor estabilidad.

- 0-5 mV: las partículas tienden a aglomerarse o agregarse
- 5-20 mV: las partículas son mínimamente estables
- 20-40 mV: las partículas son moderadamente estables
- 40+ mV: las partículas son altamente estables

Es importante tener en cuenta que la magnitud de la carga en la superficie de la nanopartícula depende del pH de la solución. De hecho, la carga de la superficie se puede reducir a cero a un pH específico denominado punto isoeléctrico.

El potencial zeta se mide agregando una solución a una celda que contiene dos electrodos de oro. Cuando se aplica un voltaje al electrodo, las partículas se moverán hacia el electrodo con la carga opuesta. Se utiliza una técnica Doppler para medir la velocidad de la partícula en función del voltaje. Un láser pasa a través de la célula y cuando las partículas se mueven a través del rayo láser, la intensidad de la luz dispersada fluctúa a una frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula. Se mide la velocidad de la partícula a múltiples voltajes, y estos datos se usan para calcular el potencial zeta.

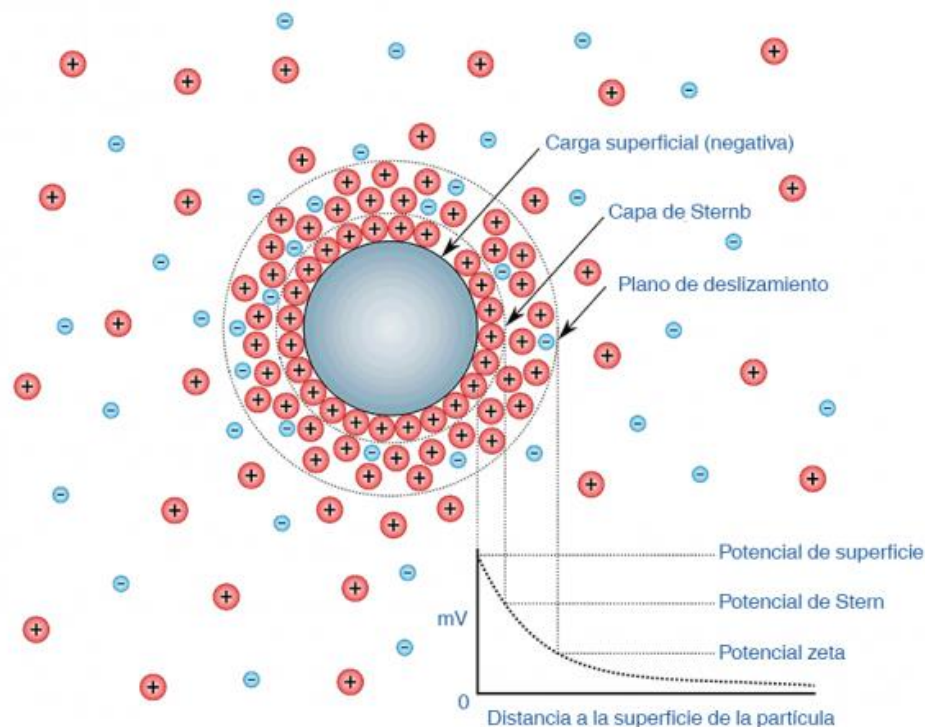


Figura 31. Potencial ZETA. Adaptado de: Acniti. (sf). Disponible en: https://www.acniti.com/site/assets/files/1289/acniti-zeta-potential-diagram_es.720x455.png

6.2.9 Técnica de caracterización BET. El método B.E.T., desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie y la porosidad de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N₂, a baja temperatura. El principio de funcionamiento se basa en la adsorción del nitrógeno sobre la superficie de un sólido, luego la cantidad del gas adsorbido es calculado mediante un flujo volumétrico. (Particle Analytical, sf)

Una de las condiciones de análisis de la muestra es que se deben eliminar primero cualquier tipo de gas o vapor que se haya podido adsorber. Dentro de las aplicaciones más relevantes que tiene esta técnica es la determinación del área superficial, el potencial zeta de la nanopartícula, la distribución de los tamaños de las partículas en muestras sólidas.

6.2.10 Técnica de termogravimetría TGA. Este método mide los cambios que puedan ocurrir en la masa por la influencia de la temperatura a la que se pueda exponer. El principio de funcionamiento de esta técnica es el equilibrio térmico. Al agregar o retirar calor de una muestra, se mide el cambio en el peso de la muestra, lo que hace de esta técnica ideal para medir estabilidad térmica, composición, pureza y temperaturas de descomposición.

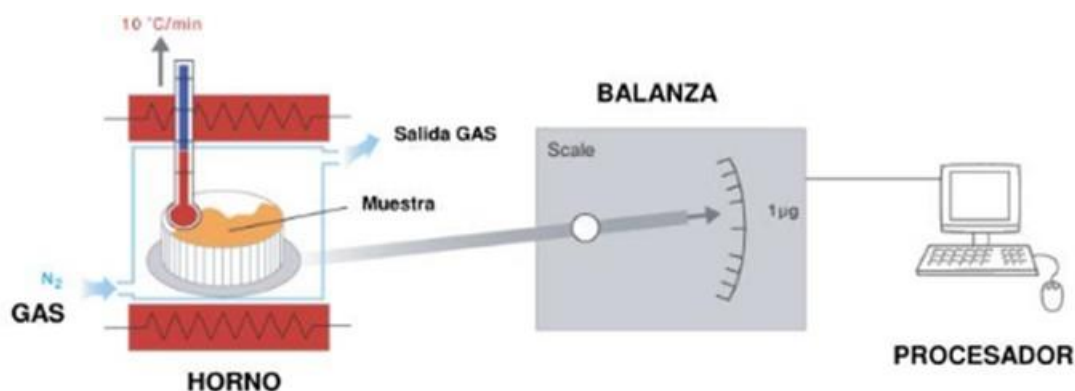


Figura 32. Esquema básico de funcionamiento de un equipo de TGA. Adaptado de Ulttc. (sf).

Thermogravimetric Analysis (TGA). Disponible en: <https://www.ulttc.com/en/solutions/test-methods/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis-tga.html>

6.2.11 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). El magnetómetro SQUID es la más sensible técnica de magnetometría. Este dispositivo utiliza la combinación de anillos superconductores con uniones Josephson para medir variaciones de campos magnéticos con resolución por encima del orden de 10^{-11} G. Existen dos tipos de SQUID, DC y RF. Los SQUIDS RF sólo tienen una unión de Josephson, mientras que los SQUIDS DC tienen dos o más uniones.

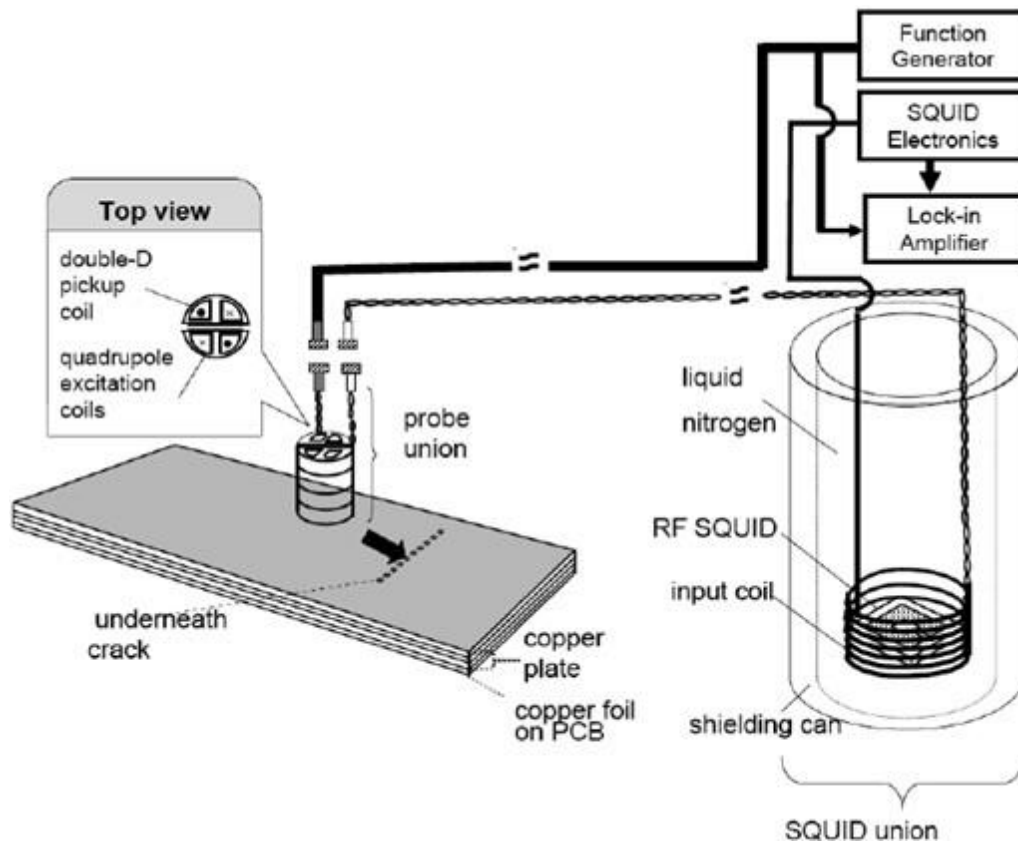


Figura 33. Esquema del funcionamiento básico de un SQUID tipo RF. Adaptado de: The characterization of a sensitive room-temperature probe for use in a SQUID nondestructive evaluation system - Scientific Figure on ResearchGate. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-novel-SQUID-NDE-system-using-a-SQUID-union-and-a-sensing-probe-unit_fig1_228406971

A continuación, se resumen los parámetros de caracterización de las nanopartículas y las técnicas recomendadas para estos propósitos.

Tabla 10. *Resumen técnicas y parámetros de caracterización de nanopartículas*

Parámetro de caracterización	Técnica de caracterización
Tamaño	TEM, DLS, SEM, AFM, DRX
Forma	TEM, AFM
Composición elemental	DRX, XPS, SEM, EDX
Estructura cristalina	DRX, TEM
Área superficial	BET, DRX, FTIR
Concentración	UV visible, ICP-MS
Propiedades magnéticas	SQUID
Propiedades ópticas	UV visible, UV visible NIR
Carga superficial	Potencial Zeta, EPM
Visualización 3D	STM, SEM

Nota. Mourdikoudis, Stefanos; Molto Pallares, Roger; Thanh, Nguyen TK. (jUNE DE 2018). Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. Disponible en:

https://www.researchgate.net/publication/325548216_Characterization_Techniques_for_Nanoparticles_Comparison_and_Complementarity_upon_Studying_Nanoparticle_Properties

6.3 Equipos para la caracterización de nanopartículas

A continuación, se presentan una serie de equipos usados para la caracterización de nanopartículas, estos equipos se encuentran en laboratorios de análisis de química y en el parque tecnológico de Guatiguara.

6.3.1 Microscopio electrónico de transmisión G2 Tecnai f20



Figura 34. Anatomía de un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F-20. Adaptado de: Center For Electron Microscopy and Nanofabrication. (June 23, 2010). FEI Tecnai F-20 Operations Manual

Es microscopio de modelo Tecnai G2 F20 y fabricante FEI, que incluye un sistema de preparación de muestras. El equipo dispone además de los diferentes modos de análisis existentes, entre ellos uno que aplica conjuntamente algunos principios del SEM y el TEM, por lo cual se denomina STEM.

Microscopio de 200 kV, con cañón de emisión de campo tipo Schottky (FEG), lente de alta resolución con resolución puntual de 0,2 nm, y límite de información de 0,12 nm. Tiene dos cámaras para la captura de imágenes digitales de 2k x 2k pixeles: una de ellas se ubica por encima

de la pantalla fluorescente y la otra, con un rango dinámico de 16 bits, se ubica debajo de la pantalla fluorescente, y con la cual es posible obtener imágenes de alta resolución de muy elevada calidad. Permite operar en modo de barrido (STEM) y capturar una señal en transmisión con un detector anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF). Esta combinación resulta en imágenes con contraste de número atómico. El equipo también tiene una unidad de microanálisis EDAX Apollo, con detector de RX de tipo Silicon Drift, con enfriamiento Peltier. La resolución espacial para estudios microanalíticos es de alrededor de 1 nm. En combinación con la unidad de barrido, es posible obtener perfiles o mapeos de composición con la resolución mencionada. (Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, sf)

6.3.2 Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650



Figura 35. Microscopio electrónico de Barrido Quanta FEG 650. Adaptado de: Nuance. (sf).

Presenting the new FEI Quanta FEG 650. Disponible en: <http://www.nuance.northwestern.edu/news-and-events/articles/2016/20160516-new-fei-quanta-feg-650.html>

El microscopio electrónico de barrido ambiental Quanta FEG 650 (ESEM) es un SEM de emisión de campo. El ESEM Quanta FEG 650 permite trabajar bajo tres diferentes modos de presión, la máxima presión que se puede obtener es de 2600 Pascales. Este microscopio permite la observación de muestras biológicas, poco conductoras, sin tratamiento previo ya que podemos controlar la humedad relativa de la cámara y la temperatura de la muestra para evitar daños durante el tiempo de observación.

Este equipo permite aumentar la temperatura de la muestra hasta 1000 °C observando durante dicho proceso de calentamiento los cambios en la topografía del material. Este microscopio de barrido posibilita la desaceleración de electrones sobre muestras no conductoras con lo que obtendríamos resoluciones de hasta 1,4 nm incluso a 1 kV.

Los investigadores de centros públicos o privados, así como los profesionales del mundo industrial que requieran el uso de este equipo dispondrán también, si así lo solicitan, del apoyo científico y técnico de nuestro personal altamente cualificado y experimentado.

6.3.3 Microscopio de fuerza atómica MFP 3D BIO-AFM



Figura 36. Microscopio de Fuerza atómica MFP-3D-BIO AFM. Adaptado de: Oxinst. (sf). Oxford Instruments PLC. Disponible en: <https://www.oxinst.com/>

El microscopio de fuerza atómica (AFM) de la marca Asylum Research, modelo MFP-3D-BIO posee sensores de nano posición de circuito cerrado NPS TM en los tres ejes aseguran imágenes sin distorsión en muestras tanto en aire como en líquido. Resolución nanoescalar (1 nanometro), permite medir propiedades Eléctricas y mecánicas como también combina microscopia de fluorescencia con medidas de AFM. (Universidad de los Andes, sf)

6.3.4 Difractómetro DRX D8 Advance



Figura 37. Difractómetro de rayos X D8 Advance. Adaptado de: Parque Tecnológico de Guatiguará. (sf). Página oficial. Disponible en: <http://gtechpark.com/>

El difractómetro de Rayos-X de muestras policristalinas marca Bruker modelo D8 Advance con Geometría DaVinci es un equipo que utiliza una técnica analítica no destructiva que permiten la caracterización (identificación y cuantificación) elemental y estructural de materiales en estado

sólido (minerales, metales, aleaciones, compuestos orgánicos e inorgánicos, etc). Adicionalmente, la fluorescencia de rayos-X permite el análisis de muestras líquidas (aceites, combustibles, nafta, líquidos con matriz acuosa, etc) gracias a la alta sensibilidad del instrumento y sus bajos límites de detección y cuantificación.

6.3.5 Equipo de dispersión dinámica de luz MASTERSIZER 2000



Figura 38. Equipo MASTERSIZER-2000. Adaptado de: Malvern Analytical. (2000). Mastersizer 2000. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000>

El equipo MASTERSIZER-2000 es un instrumento para la medida de la Distribución del Tamaño de nanopartículas mediante la técnica DLS

Características relevantes del sistema MS-2000:

- Rango de medida de distribuciones de tamaños comprendido entre 20 nanómetros y 2000 micrómetros
- El principio de la medida se basa en la teoría de la difracción de Fresnel y Fraunhofer junto al modelo de dispersión de la luz por partículas de Mie.
- Dispone de dos fuentes de luz láser: luz roja, mediante un láser de Helio Neon y luz azul mediante una fuente láser de estado sólido.
- Técnica bien establecida y aceptada como muestra la norma ISO13320:2009 (Universidad Autónoma de Madrid, sf)

7. Metodología para la caracterización de nanopartículas

7.1 Caracterizar las fuentes de daño.

Para la realización de este trabajo se propuso la caracterización de las nanopartículas aplicadas a la remediación de cuatro daños a la formación, teniendo en cuenta los problemas operacionales relacionados con la migración de finos, el depósito de orgánicos, alteración de la mojabilidad y formación de emulsiones. En primer lugar, se procedió a definir el tipo de daño a la formación que está causando la pérdida de productividad del pozo.

Migración de finos: se puede identificar este daño mediante la realización de diferentes pruebas como la prueba de tasa crítica, caracterización mineralógica, o en casos donde no se

encuentre suficiente información disponible y por tiempo no hay oportunidades de realizar pruebas para determinar migración de finos, se pueden tener en cuenta indicadores de migración de finos como formaciones de arcillas o susceptibles a migración de arcillas.

Deposición de orgánicos: El depósito de orgánicos se puede identificar mediante análisis de pruebas SARA, pruebas PVT, cromatografía líquida, punto de fluidez, punto de cristalización y envoltente, además de esto, se debe tener en cuenta que los crudos con gravedad API mayor a 35 son altamente parafínicos.

Formación y bloqueo por emulsiones: para identificar si hay posibilidad de daño a la formación por formación de emulsiones que puedan ocasionar un bloqueo o disminución de la movilidad del aceite, se puede realizar pruebas de compatibilidad, caracterización reológica. Es importante tener en cuenta en un pozo el corte de agua WOR y si este cuenta con posibles agentes emulsionantes como ceras, resinas o asfáltenos.

Alteración de la mojabilidad: se puede determinar mediante el análisis de curvas de permeabilidad, medición de ángulos de contacto, pruebas de mojabilidad, prueba de imbibición de Amott-Harvey.

7.2 Selección de nanopartículas candidatas al proceso de estimulación

Tabla 11. Selección de nanopartículas candidatas al proceso de estimulación

Proceso de estimulación	Nanopartícula candidata
Estabilización de finos	MgO
	Al ₂ O ₃
	Ni ₂ O ₃
Inhibición de depositación de orgánicos	NiO
	SiO ₂
	Fe ₂ O ₄
	Al ₂ O ₃
Estabilización de emulsiones	SiO ₂
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃
	SiO ₂ hidrofóbicas y lipofílicas
	SiO ₂ + SiH ₄
Alteración de la mojabilidad	TiO ₂
	SiO ₂ hidrofóbicas
	ZrO ₂
	LHPN (Nanopartículas lipofóbicas e Hidrofilicas)

De esta manera, la selección de las nanopartículas depende de la disponibilidad, el costo de estas, el tipo de estimulación y el efecto de la nanopartícula sobre el medio en que será aplicada.

Los pozos candidatos a la inyección de Nanofluidos con el fin de inhibir un daño, deben ser los pozos cuyos daños sean los predominantes. Dependiendo de la magnitud y tipo de daño que presente la formación, se determina el daño principal o dominante entre migración de finos, depósito de orgánicos, bloqueo por emulsiones y alteración de la mojabilidad.

En ese sentido y como se observa en la tabla 9, las nanopartículas de óxidos son las mejores candidatas para la estabilización de finos, inhibición de depositación de orgánicos, estabilización de emulsiones y alteración de la mojabilidad debido a que estas reportaron mayor efectividad en la aplicación y un aumento en el factor de recobro.

A continuación, los factores críticos de aplicación de nanofluidos y los criterios de aplicación.

Tabla 12. *Criterios de inyección de monofluidos en procesos de estimulación*

Nanopartícula	Medio dispersante	Concentración	Presión	Temperatura	Crudo
MgO	Agua	3 g/L	14.7 psi	100 °F	22 °API
	Salmuera	30 g/L			
	Etanol	3 g/L			
	Diesel	3 g/L			
	Agua	3 g/L			
Al ₂ O ₃	Salmuera	30 g/L	14.7 psi	100 °F	22 °API
	Etanol	3 g/L			
	Diesel	3 g/L			
	Agua	3 g/L			
Ni ₂ O ₃	Salmuera	30 g/L	14.7 psi	100 °F	22 °API
	Etanol	3 g/L			
	Diesel	3 g/L			
	Agua	3 g/L			
	Salmuera	0.01%			
NiO	Salmuera	0.05%	900 psi	100 °F	18 °API
		0.1%			

Tabla 10. *Continuación*

Nanopartícula	Medio dispersante	Concentración	Presión	Temperatura	Crudo
TiO ₂	Salmuera	0.01%	900 psi	100 °F	18 °API
		0.05%			
		0.1%			
SiO ₂	Agua	0.01%	750 psi	No se reporta	23 °API
		0.05%			
		0.3%			
Fe ₂ O ₄	Agua	3 g/L	14.7 psi	100 °F	22 °API
	Salmuera	30 g/L			
	Etanol	3 g/L			
	Diesel	3 g/L			

Nota. Jagar A., Ali; Kamal, Kolo; Abbas Khaksar Manshada; Amir H., Mohammadi. (December 2018). Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. Pág. 1371-1383. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062118301405>

7.3 Técnica de caracterización de las nanopartícula candidatas

Tabla 13. *Técnicas y equipos de caracterización para nanopartículas candidatas*

Técnica de caracterización	Información que suministra la técnica						Equipo
	Tamaño	Forma	Concentración	Composición elemental	Hidrofobicidad	Carga superficial	
TEM	X	X					Tecnai G2 F20
DLS	X					X	Master sizer 2000
SEM	X			X			Quanta FEG 650
AFM	X	X					MFP-3D-BIO

Tabla 13. Continuación

Técnica de caracterización	Información que suministra la técnica						Equipo
	Tamaño	Forma	Concentración	Composición elemental	Hidrofobicidad	Carga superficial	
DRX	X			X			D8 Advance
XPS				X			ESCALAB 250
EDX				X			
UV visible	X		X				UV-VIS CARY 100
ICP- MS	X		X	X			Element™ GD Plus GD
Potencial Zeta					X	X	Master sizer 200
EPM						X	Zetasizer Nano ZS
Angulo de contacto					X		Rame-Hart Goniomete

Nota: Mourdikoudis, Stefanos; Molto Pallares, Roger; Thanh, Nguyen TK. (June de 2018). Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/325548216_Characterization_Techniques_for_Nanoparticles_Comparison_and_Complementarity_upon_Studying_Nanoparticle_Properties

7.3.1 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica DLS. Los errores de caracterización de nanopartículas se deben principalmente a la mala preparación de las muestras, si la muestra no es representativa o la muestra no se encuentra disuelta correctamente. A continuación, se muestra un resumen del procedimiento para la caracterizar el tamaño de nanopartículas utilizando el equipo MasterSizer 2000 de Malvern.

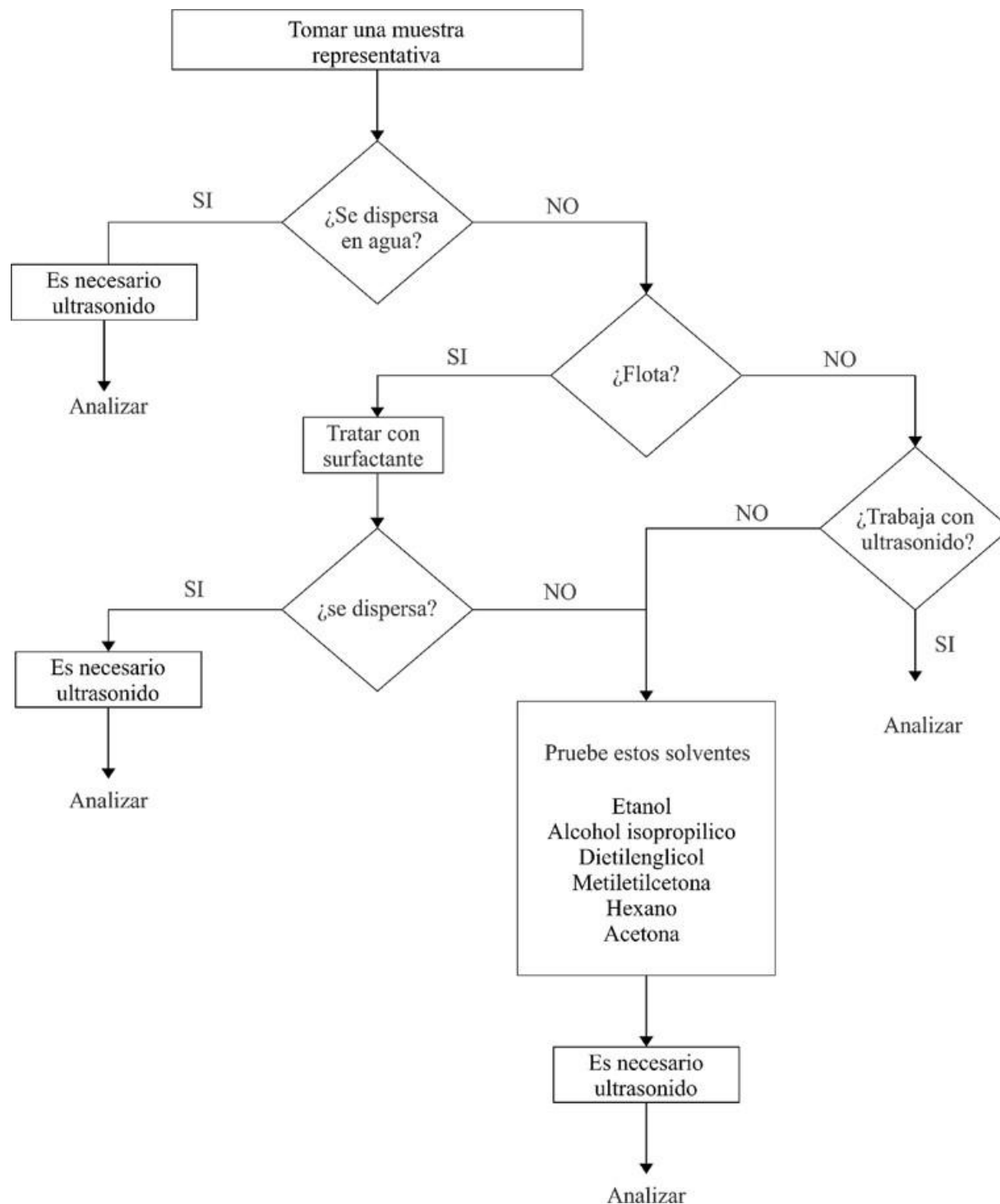


Figura 39. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica DLS. Adaptada de Malvern Instruments Ltd. (1999). Guía para los Operadores.

7.3.2 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica DRX. Este equipo de difracción de rayos X está diseñado para analizar muestras solidas en polvo. Para el análisis de nanopartículas se debe seguir el siguiente procedimiento.

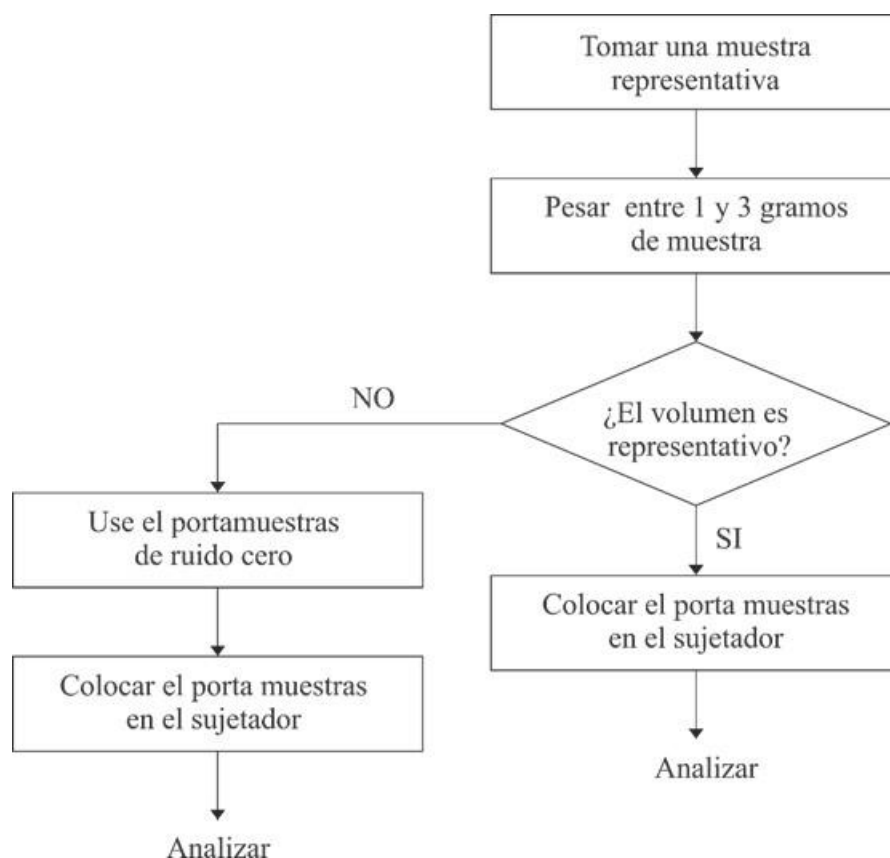


Figura 40. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica DRX. Adaptado de Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica División de Materiales Avanzados. Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología. (sf). Manual de Operación del difractómetro de rayos X D8 Advance, Bruker AXS, DIVISIÓN DE MATERIALES AVANZADOS

7.3.3 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica SEM. Este microscopio posibilita la observación de nanopartículas de hasta 1,4 nanómetros utilizando diferentes deflectores disponibles este microscopio, el uso de este microscopio se aplica a la caracterización de materiales semiconductores y secos a condiciones de alto vacío.

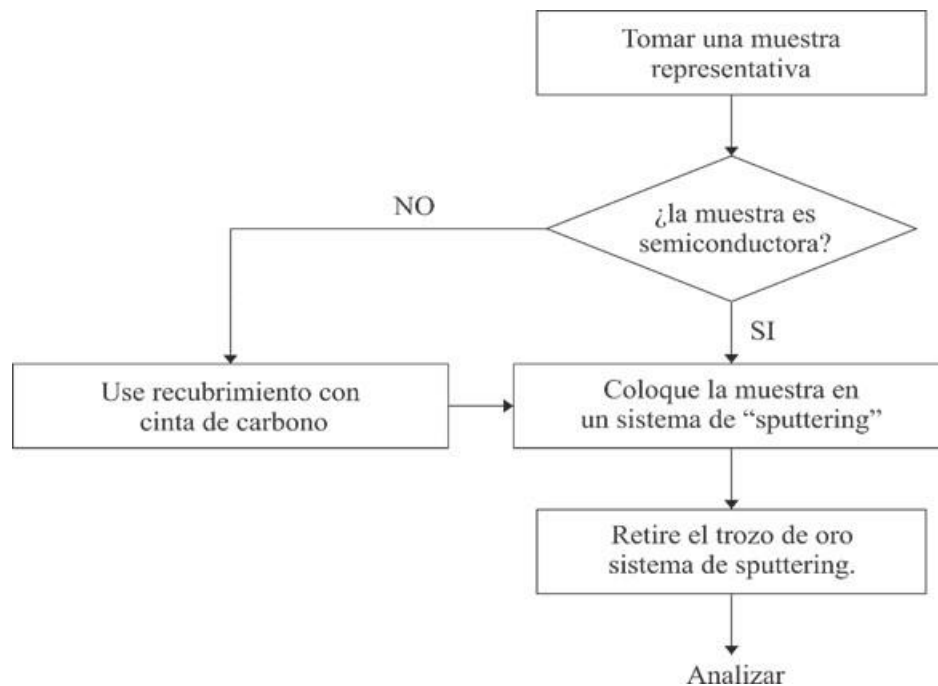


Figura 41. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica SEM. Adaptado de FEI Company. (20 August, 2010). The Quanta FEG 250 / 450 / 650 User Operation Manual. 5th Edition

7.3.4 Procedimiento de preparación de muestras con la técnica TEM. En la preparación de las muestras de nanopartículas para caracterización por TEM, sólo hay que diluir una cantidad muy pequeña de nanopartículas en un disolvente orgánico que no afecte químicamente la muestra, se puede usar dicloroetano, acetona o agua si no hay alternativa.

Se procede a sumergir la muestra en el disolvente para buscar la máxima dispersión de las nanopartículas, esto se logra en un baño de ultrasonidos y, al cabo de un tiempo, ya se puede depositar una gota sobre una rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez se haya secado.

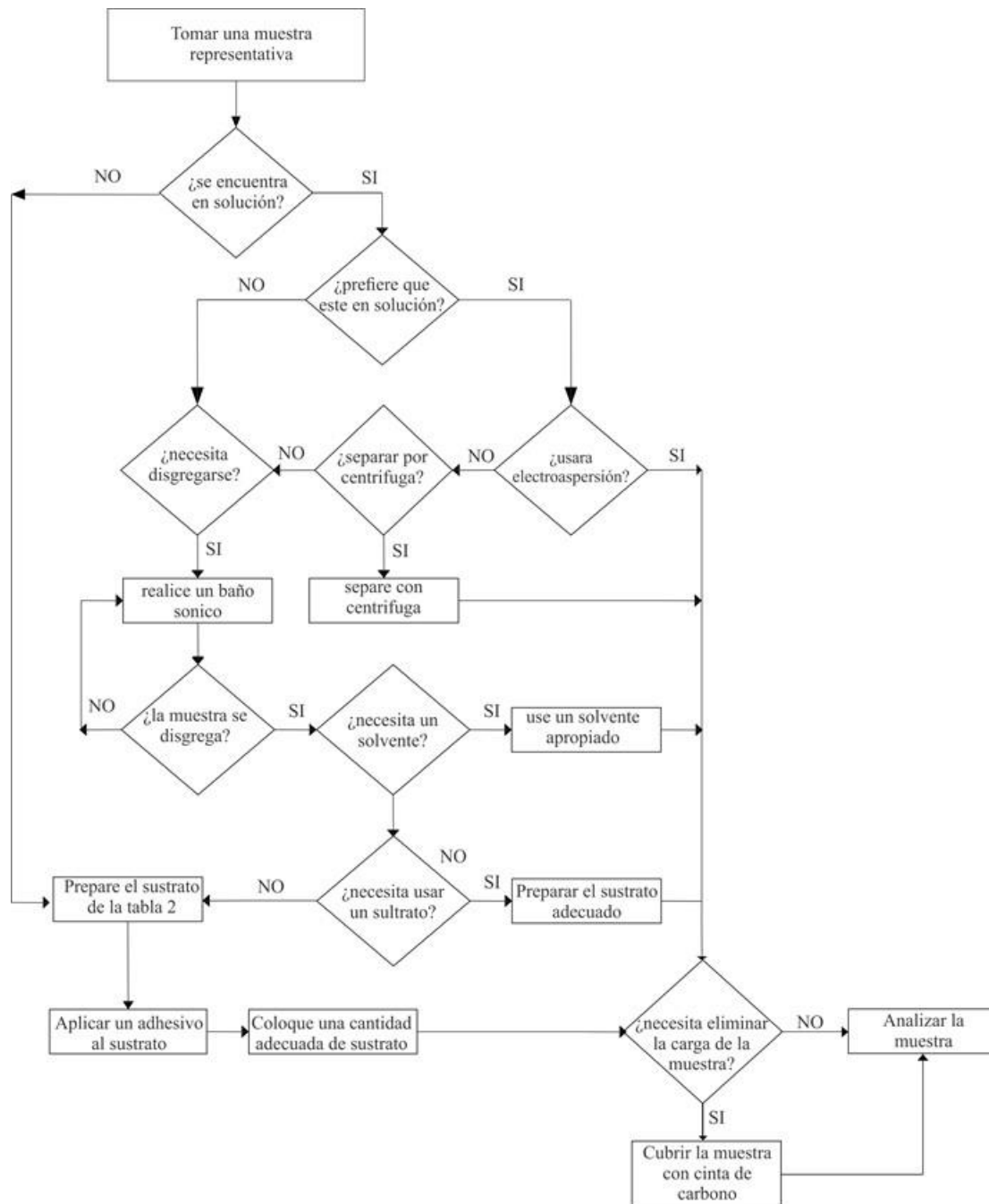


Figura 42. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de nanopartículas mediante la técnica TEM. Adaptado de Weiss, Charles A. Jr., and Moser, Robert D. (July 2015). Sample Preparation of Nano-sized Inorganic Materials for Scanning Electron Microscopy or Transmission Electron Microscopy

7.3.5 Procedimiento para la preparación de muestras en la medición del potencial zeta.

En el proceso de caracterización se deben tener en cuenta las propiedades físicas de la muestra, como su tamaño de partícula y concentración de muestra para lograr una correcta caracterización de las nanopartículas, ya que de estos parámetros depende el principio de medición del equipo ZetaSizer 2000. Cada muestra tiene un rango ideal de concentración óptima para la caracterización, las cuales se pueden observar en la tabla 13.

Si la concentración de nanopartículas es muy baja, quizás no exista suficiente luz dispersa que pueda lograr una correcta medición. Cuando la concentración de nanopartículas es demasiado alta la luz se verá cercada en un fenómeno llamado “dispersión múltiple” que no porque la luz se disperse debido a las interacciones entre las nanopartículas

Tabla 14. *Concentración óptima de medición de nanopartículas*

Tamaño de nanopartícula	Concentración mínima recomendada	Concentración máxima recomendada
<10 nanómetros	0.5 g/l	Sólo está limitada por la interacción de la muestra (gelificación, aglomeración, etc.)
Entre 10 y 100 nanómetros	0.1 mg/l	5% p/p
>100 nanómetros	0.01 g/l	1% p/p

Nota. Malvern Instruments Ltd. (2003, 2004). Zetasizer Nano Series User Manual

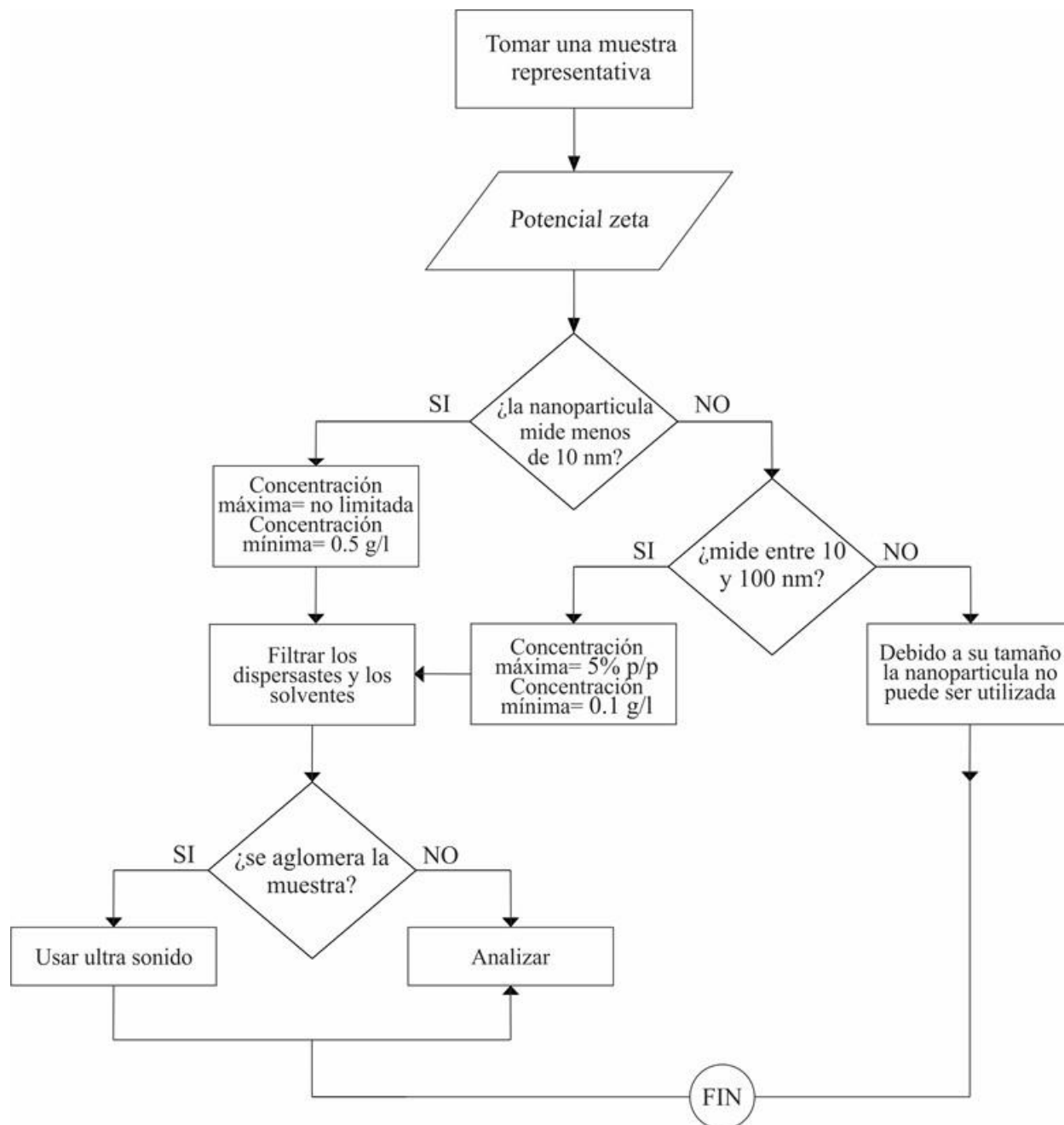


Figura 43. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de la carga superficial de nanopartículas. Adaptado de Malvern Instruments Ltd. (2003, 2004). Zetasizer Nano Series User Manual

7.3.6 Procedimiento de preparación de muestras para determinar tamaño de nanopartículas

con el equipo ZetaSizer 2000 El procedimiento de preparación de muestras de nanopartículas para determinar el tamaño con este equipo es similar al procedimiento para caracterizar el potencial zeta ya que el equipo utilizado es el mismo. Por lo tanto, se debe tener cuidado de usar una correcta concentración de muestras y evitar la formación de burbujas en la muestra, pues podrían generar un cambio en la concentración de la muestra.

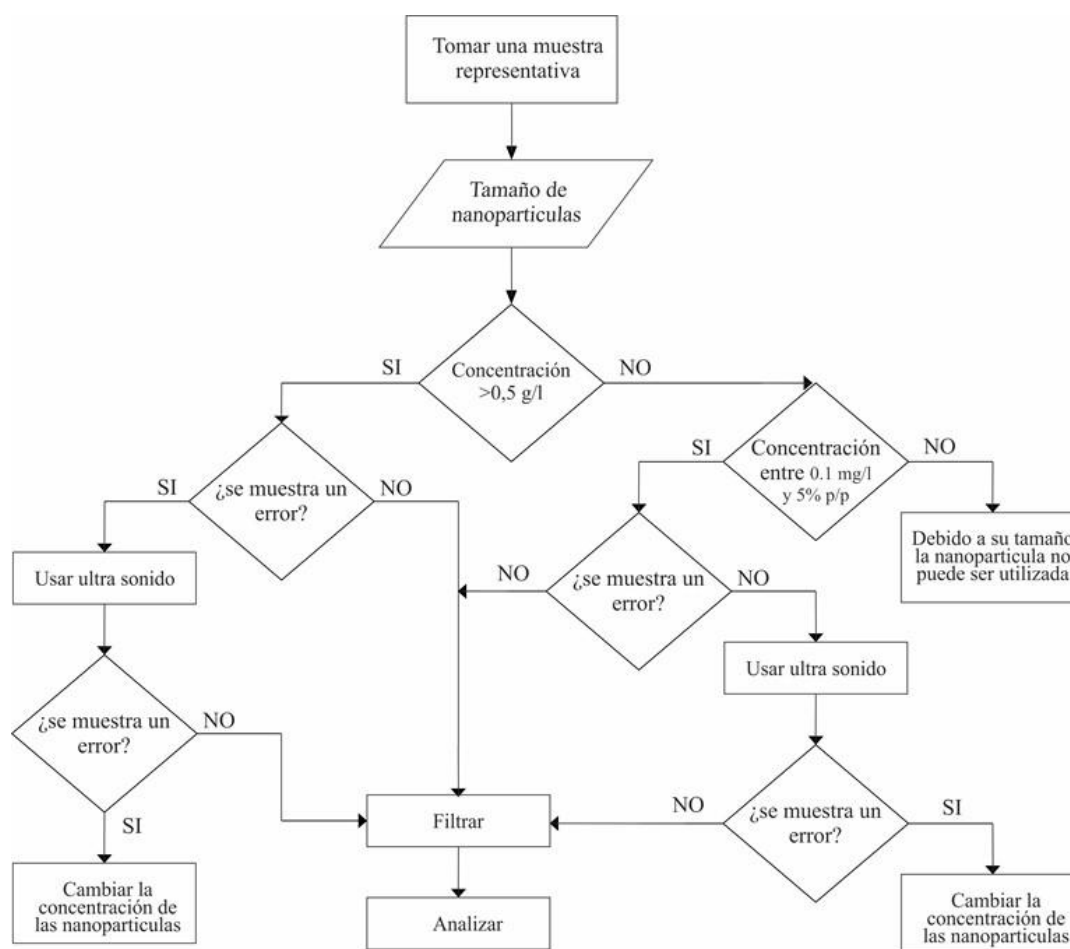


Figura 44. Procedimiento para preparación de muestras y caracterización de tamaño con el equipo ZetaSizer 200. Adaptado de Malvern Instruments Ltd. (2003, 2004). Zetasizer Nano Series User Manual

7.4 Screening metodología de caracterización de nanopartículas

Tabla 15. Metodología de caracterización de nanopartículas en procesos de estimulación

Proceso de estimulación	Nanopartículas candidatas	Parámetro de caracterización	Técnica de caracterización	Equipo	Metodología
Estabilización de finos	MgO	Tamaño	DLS	Master sizer 2000	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 6
				Quanta FEG 650	Método 2
			SEM	Tecnai G2 F20	Método 3
			DRX	D8 Advance	Método 4
			TEM	Tecnai G2 F20	Método 3
	Al ₂ O ₃	Forma	DRX	D8 Advance	Método 4
				Tecnai G2 F20	Método 3
				D8 Advance	Método 4
			SEM	Quanta FEG 650	Método 2
			POTENCIAL	Master sizer 200	Método 1
			ZETA	ZETAsizer 2000	Método 5

Tabla 15. *Continuación*

Proceso de estimulación	Nanopartículas candidatas	Parámetro de caracterización	Técnica de caracterización	Equipo	Metodología
Inhibición de depósito de orgánicos	NiO SiO ₂ Fe ₂ O ₄ Al ₂ O ₃	Tamaño	DLS	Master sizer 2000	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 6
			SEM	Quanta FEG 650	Método 2
				Tecnai G2 F20	Método 3
		Forma	DRX	D8 Advance	Método 4
				Tecnai G2 F20	Método 3
			SEM	D8 Advance	Método 4
				Quanta FEG 650	Método 2
		Composición	DRX	Master sizer 200	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 5
			POTENCIAL ZETA		

Tabla 15. *Continuación*

Proceso de estimulación	Nanopartículas candidatas	Parámetro de caracterización	Técnica de caracterización	Equipo	Metodología
Estabilización de emulsiones	SiO ₂ SiO ₂ + Al ₂ O ₃ SiO ₂ LHPN y HLPN	Tamaño	DLS	Master sizer 2000	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 6
			SEM	Quanta FEG 650	Método 2
				Tecnai G2 F20	Método 3
		Forma	DRX	D8 Advance	Método 4
				Tecnai G2 F20	Método 3
			SEM	D8 Advance	Método 4
				Quanta FEG 650	Método 2
		Carga superficial	POTENCIAL	Master sizer 200	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 5
			ZETA	ZETAsizer 2000	Método 5
				ZETAsizer 2000	Método 5

Tabla 15. *Continuación*

Proceso de estimulación	Nanopartículas candidatas	Parámetro de caracterización	Técnica de caracterización	Equipo	Metodología
Alteración de mojabilidad	SiO ₂ + SiH ₄ TiO ₂ SiO ₂ LHPN ZrO ₂ NPs LHPN y HLPN	Tamaño	DLS	Master sizer 2000	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 6
			SEM	Quanta FEG 650	Método 2
				Tecnai G2 F20	Método 3
		Forma	DRX	D8 Advance	Método 4
				Tecnai G2 F20	Método 3
			DRX	D8 Advance	Método 4
				Quanta FEG 650	Método 2
		Composición	SEM	Master sizer 200	Método 1
				ZETAsizer 2000	Método 5
			POTENCIAL ZETA		

8. Conclusiones

- La caracterización de nanopartículas es importante debido a que permite comprender las propiedades de las nanopartículas para su adecuada aplicación en pozos de petróleo.
- La nanotecnología tiene un alto potencial en procesos de estimulación de pozos de petróleo porque permite inhibir daños en la formación y aumentar la producción de hidrocarburos de los campos petroleros.
- El análisis de las características morfológicas de las nanopartículas (Tamaño y forma) influyen en la decisión para la aplicación de nanofluidos en los yacimientos debido a que estos pueden causar daños irreversibles como la reducción de la permeabilidad en medio poroso.
- No se debe inyectar nanofluidos a un yacimiento cuya concentración sea tan elevada que pueda ocasionar entrapamiento, retención y bloqueo de los canales permeables de las rocas. Esto podría ocasionar una reducción de la productividad del pozo.
- Las nanopartículas de óxidos tienen la capacidad fisicoquímica de estabilizar la migración de finos, inhibir la depositación de orgánicos, cambiar la mojabilidad de las superficies de las rocas y reducir la tensión interfacial de las fases agua/petróleo presentes en el yacimiento.

9. Recomendaciones

1. Crear un grupo de investigación en alianza con la escuela de química, y el instituto colombiano del petróleo en donde se pueda impulsar la investigación de la aplicación de nanopartículas en procesos de estimulación.

2. Realizar más investigaciones acerca del efecto y la acción de las nanopartículas en aplicaciones de estimulación de pozos, con el fin de comprender a fondo el comportamiento de estas, como principio ingenieril de futuras aplicaciones en pozos colombianos.

Referencias Bibliográficas

- Al-Jabari, M., Nassar, N. N., & Husein, M. M. (September 2008). *Removal of asphaltenes from heavy oil by nickel nano and micro particle adsorbents*. Crete, Greece.
- Arab, D., Kantzas, A., & Bryant, S. L. (29 December 2017). *Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: A critical review*. Calgary, AB, Canada: Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 2500 University Drive NW,.
- Caballero Abril, J. K., & González Camacho, M. C. (2018). *Estado del arte de las aplicaciones de la nanotecnología en el recobro mejorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander.
- Carrillo Diaz, C. (sf). *Síntesis de partículas Janus mediante funcionalización química directa y evaluación de su efecto tensoactivo*.
- Cordero Espinosa, E. S. (Octubre de 2013). *Metodología para la identificación de daños de formación basados en análisis de producción, presión y datos de laboratorio del Campo Colibrí, Octubre 2013*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Cornejo, L. (07/08/2015). El por qué las diferentes propiedades de las nano partículas. Disponible en: <http://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>
- Delgado-Linares, J., Salager, J.-L., & Bullon, J. (November de 2015). *Aplicaciones de las micro- y nanotecnologías en la exploración y producción de Petróleo y Gas*.
- Ehtesabi, H., Ahadian, M., & Taghikhani, V. (16 June 2014). *Investigation of Diffusion and Deposition of TiO₂ Nanoparticles in Sandstone Rocks for EOR Application*. EAGE .

Elshawaf, M. (2018). *Investigation of Graphene Oxide Nanoparticles Effect on Heavy Oil Viscosity*. Dallas, Texas, USA: Society of Petroleum Engineers.

Engeset, B. (May 2012). *The Potential of Hydrophilic Silica*. Earth Sciences and Petroleum Engineering.

Fan, H., & Striolo, A. (2012). *Nanoparticle effects on the water-oil interfacial tension*.

Gregorio-Jáuregui, K. M., Rivera-Salinas, J. E., Saade-Caballero, H., López-Campos, R. G., & Martínez-Hernández, J. L. (sf). *Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones*.

Guang Wei, L., & Ping, G. (2010). *CHAPTER 3 - Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520252100034>

Histoptica. (sf). Microscopio de fuerza atómica AFM. Disponible en: <https://histoptica.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/>

Huang, T., Crews, J. B., & Willingham, J. R. (Septiembre 2018). *Using Nanoparticle Technology to Control Fine Migration*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. doi:10.2118/115384-ms. Disponible en: [https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-115384-](https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-115384-MS?sort=&start=0&q=nanoparticles+finest&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#)

[MS?sort=&start=0&q=nanoparticles+finest&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#](https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-115384-MS?sort=&start=0&q=nanoparticles+finest&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#)

Hyun Jo, Dong; Hyoung Kim, Jin; Geol Lee, Tae; Hun Kim, Jeong. (October de 2015). Size, surface charge, and shape determine therapeutic effects of nanoparticles on brain and retinal diseases. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1549963415001094>

- Instituto de Nanociencia y Nanotecnología. (sf). *Tecnai F20 G2*. Obtenido de <http://www.cab.cnea.gov.ar/inn/index.php/equipamiento/microscopia/microscopia-electronica-de-transmision/item/59-tecnai-f20-g2>
- Jakšić, Z., & Matovic, J. (Enero 7 de 2010). *Functionalization of Artificial Freestanding Composite Nanomembranes*.
- Jawed Ahsan, M. (2015). *Magnetic nanoparticles: Magnetic nano-technology using biomedical*.
- Johnson, L. M., Shepherd, S. D., Rothrock, G. D., Cairns, A. J., & Al-Muntasheri, G. A. (April 13 de 2015). *Core-Shell Systems for Delayed Delivery of Concentrated Mineral Acid*. . doi:10.2118/173734-MS. Society of Petroleum Engineers.
- Joshi, M.; Bhattacharyya, A.; Wazed ALi, S. (September 2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/5bb8/e4ab9300292793522911117e15943349e56c.pdf>
- JoVE Science Education Database. (2019). Fundamentos de la química analítica. Microscopía electrónica de barrido (SEM). JoVE, Cambridge, MA. Zanella, Rodolfo. (Enero - Junio de 2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño
- Kanj, M. Y., Rashid, H., & Giannelis, E. (2011). *Industry first field trial of reservoir nanoagents*. Obtenido de <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-142592-MS>
- Khan, Ibrahim; Saeedb, Khalid; Khanc, Idrees. (18 May 2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217300990>
- Ko, S., Lee, H., & Huh, C. (11 de abril de 2016). *Eliminación eficiente del polímero EOR del agua producida mediante el uso de nanopartículas magnéticas y la regeneración / reutilización de partículas gastadas*. Sociedad de Ingenieros Petroleros.

- Kopanja, L. (sf). Different classes of core-shell nanoparticles. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Different-classes-of-core-shell-nanoparticles-of-a-spherical-core-shell-nanoparticle_fig3_299576168
- Li, L. (2012). *Nanoporous Polymers for Membrane Applications*. Kgs.Lyngby: . Technical University of Denmark,.
- Li, X., Guo, Y., Sun, Q., Lan, W., & Guo, X. (2018). *Effect of Nanoparticles on Asphaltene Aggregation in a Microsized Pore*. , 57(27), 9009–9017. doi:10.1021/acs.iecr.8b00729. Industrial & Engineering Chemistry Research.
- Lim, Jit Kang; Pin Yeap, Swee; Xin Che, Hui; Chun Low, Siew. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Res Lett*. 8(1): 381. Published online 2013 Sep 8. doi: 10.1186/1556-276X-8-381
- López Peralta, A. A. (Junio del 2013). *Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones*. México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma De México.
- Malvern Analytical. (2000). Mastersizer 2000. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000>
- Mansfield, E. (2015). *Recent advances in thermal analysis of nanoparticles*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/nanoparticle>
- Materials Characterization Lab. (sf). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Obtenido de <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/fourier-transform-infrared-spectroscopy>

Materials Characterization Lab. (sf). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS/ESCA)*. Obtenido de <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xpsesca>

Mateus Pedraza, S. F., & Porras Puentes, J. E. (2017). *Evaluación de factibilidad de la implementación de la inyección de nanopartículas de sílice como método de recobro mejorado para crudos medianos del Campo Yarigui Cantagallo mediante simulación numérica*. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad De América.

Mohd Taha, N., & Lee, S. S. (2016). *Nano graphene application improving drilling fluids performance*.

Mora Mera, C., Franco Ariza, C. A., & Bernardo, C. F. (Abril 22 de 2013). Uso de nanopartículas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. *Informador Técnico (Colombia) Volumen 77, No. 1, Enero - Junio 2013*.

Mourdikoudis, S., Molto Pallares, R., & Thanh, N. T. (June de 2018). *Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties*. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/325548216_Characterization_Techniques_for_Nano_particles_Comparison_and_Complementarity_upon_Studying_Nanoparticle_Properties

Murugesan, S., Kuznetsov, O., Suresh, R., Agrawal, D., Monteiro, O., & Khabashesku, V. (26 de septiembre d 2016,). *Trazadores fluorescentes de puntos cuánticos de carbono para producción y monitoreo de pozos*. Sociedad de Ingenieros Petroleros. doi: 10.2118.

Nanocomposix. (sf). Characterization Techniques. Spectroscopic Analysis (UV-Visible Spectroscopy). Disponible en: <https://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques#target>

Nanova. Qué es la nanotecnología. Disponible en: <https://nanova.org/que-es-la-nanotecnologia/>

Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2016). *Application of nanotechnology for enhancing oil recovery e*
A. Australia: Department of Petroleum Engineering, Curtin University, 26 Dick Perry Avenue,
6151 Kensington, Western Australia.

Nuance. (sf). Presenting the new FEI Quanta FEG 650. Disponible en:
[http://www.nuance.northwestern.edu/news-and-events/articles/2016/20160516-new-fei-](http://www.nuance.northwestern.edu/news-and-events/articles/2016/20160516-new-fei-quanta-feg-650.html)
[quanta-feg-650.html](http://www.nuance.northwestern.edu/news-and-events/articles/2016/20160516-new-fei-quanta-feg-650.html)

Ogolo, N., Olafuyi, O., & Onyekonwu, M. (1 de enero de 2012). *Recuperación mejorada de*
petróleo con nanopartículas. doi: 10.2118 / 160847-MS. Sociedad de Ingenieros Petroleros.

Oilfield. (sf). *Stimulation*. Obtenido de
<https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/stimulation.aspx>

Oxinst. (sf). Oxford Instruments PLC. Disponible en: <https://www.oxinst.com/>

Padilla Grey, Dina Luz; Watt Ayola, Katherine Elena. (sf). Precipitación de asfaltenos: Técnicas
de predicción y control. Disponible en:
<https://pdfs.semanticscholar.org/fbef/81c01913ed75e4a83859cb6cf31e51ab8fb9.pdf>

Parque Tecnológico de Guatiguará. (sf). Página oficial. Disponible en: <http://gtechpark.com/>

Particle Analytical. (sf). *Introduction to BET (Brunauer, Emmett and Teller)*. Obtenido de
<https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>

Peng, Baoliang; Tang, Juntao; Luo, Jianhui; Wang, Pingmei; Chiu Tam, Kam. (05 October 2017).
Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective. Disponible
en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cjce.23042>

Pizarro, A. D. (Junio de 2018). *Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo*. Neuquén,
Patagonia Argentina: Universidad Nacional del Comahue.

- Research gate. The characterization of a sensitive room-temperature probe for use in a SQUID nondestructive evaluation system - Scientific Figure on ResearchGate. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-novel-SQUID-NDE-system-using-a-SQUID-union-and-a-sensing-probe-unit_fig1_228406971
- Rostami, Peyman; Sharifi, Mohammad; Aminshahidy, Babak; Fahimpour, Jalal. (04 April 2019). The effect of nanoparticles on wettability alteration for enhanced oil recovery: micromodel experimental studies and CFD simulation. pp 1–15
- Shah, R. (1 de enero de 2009). *Aplicación de gases inyectables saturados de nanopartículas para EOR de aceites pesados*. doi: 10.2118 / 129539-STU. Sociedad de Ingenieros Petroleros.
- Shokrlu, Y. H., & Babadagli, T. (January 1 de 2011). *Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil*. doi:10.2118/146661-MS. Society of Petroleum Engineers.
- slb. Fundamentos de la mojabilidad. Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/p44-61-spanish>
- Standard Guide for. (2017). Size Measurement of Nanoparticles Using Atomic Force Microscopy
- Tesa. (Octubre 6 de 2016). ¿Cómo funciona la cinta adhesiva y el pegamento? Disponible en: <https://www.tesa.com/es-co/wikitapia/por-que-la-tinta-es-el-mejor-dedo.html>
- Tobalina, F. (1 de octubre 2013). Espectroscopía UV-Vis para el análisis de muestras líquidas y sólidas. Disponible en: https://www.agilent.com/cs/library/training/public/UV_Vis_Fluo.pdf
- Universidad Autónoma de Madrid. (sf). *Equipo de medida de Distribución de Tamaños de Partícula MASTERSIZER-2000, Malvern*. Obtenido de https://www.uam.es/ss/Satellite?c=UAM_Equipo_FA&cid=1446767180171&language=es&pagename=UniversidadAutonomaMadrid%2FUAM_Equipo_FA%2FUAM_equipo&title=3+E

quipo+de+medida+de+Distribuci%3Fn+de+Tama%3Fos+de+Part%3Fcula+MASTERSIZER
-2000%2C+Malvern

Universidad de los Andes. (sf). *Microscopía de Fuerza Atómica*. Obtenido de
<https://investigaciones.uniandes.edu.co/microscopio-de-barrido-con-sonda/>

Zabala, R., Mora, E., Céspedes, C., Guarín, L., Acuña, H., Botero, O., . . . Cortes, F. (2013).
*Application and Evaluation of a NanoFluid Containing NanoParticles for Asphaltenes
Inhibition in Well CPSXL4*. Rio de Janeiro, Brazil