

**METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES PARA OPTIMIZACIÓN DE DIVERSAS
PROPIEDADES EN LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES MEDIANTE EL USO DE
NANOTECNOLOGÍA**

ANDRÉS CAMILO BORDA MORENO

MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ PINEDA

Proyecto integral de grado para optar al título de ingeniero de petróleos

Orientador

Adriana Milena Henao Bejarano

Geóloga

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

BOGOTÁ D.C.

2020

NOTA DE ACEPTACIÓN

Nombre
Firma del Director

Nombre
Firma del Presidente Jurado

Nombre
Firma del Jurado

Nombre
Firma del Jurado

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la universidad y Rector del Claústro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejo institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora académica y de investigación

Dra. MARIA CLAUDIA APONTE GONZALES

Vicerrector administrativo y financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMAN

Decano general de la facultad de la facultad de ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director del programa de ingeniería de petróleos

Ing. JUAN CARLOS RODRÍGUEZ ESPARZA

DEDICATORIA

*A mis padres por brindarme todo su apoyo y acampamiento durante esta etapa de mi vida
a mi hermano por darme una mano y ayudarme cuando más lo necesite
a los profesores de la Universidad de América por brindarme sus conocimientos
a mis compañeros por acompañarme durante estos años, haciendo más placentera
esta etapa*

Andrés Camilo Borda Moreno

*A mi padre, por todos los valores y enseñanzas que me dejó
A mi madre, que siempre me apoyó y creyó en mí, aún en los momentos más
difíciles
A mi familia, quienes siempre me brindaron una mano cuando la necesite
A los profesores que se esforzaron por hacer de mí un buen profesional
A mis compañeros y amigos, por hacer de este proceso un camino ameno y
placentero
A Dios, si existe*

Miguel Ángel Rodríguez Pineda

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por brindarnos su disposición

A nuestro director Ing. Camilo Andrés Franco por darnos su orientación y sus
recomendaciones para el desarrollo del trabajo

A la Fundación Universidad de América por su educación y aprendizaje recibido a lo
largo de estos años

A nuestra orientadora Adriana Henao quien nos estuvo apoyando en la realización del
proyecto, su compromiso y entrega

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
1. MARCO TEORICO	12
1.1. Nanotecnología	12
1.1.1. Clasificación de los nanomateriales	12
1.2. Proceso de recuperación mejorada por inyección de surfactantes	13
1.2.1. Clasificación de los surfactantes	14
1.3. Descripción del proceso de inyección de surfactantes	15
1.4. Humectabilidad	16
1.4.1. Tipos de ángulo de contacto	16
1. METODOLOGIA Y DATOS	18
1.4. Selección de títulos del contenido	18
2.2. Criterios de selección de artículos	19
2.3. Optimización del número capilar	19
2.4. Disminución de la tensión interfacial	19
2.5. Cambio de mojabilidad	20
2.6. Disminución de la adsorción del surfactante	21
3. RESULTADOS	23
3.1. Optimización del número capilar	23
3.2. Reducción de la tensión interfacial	24
3.3. Cambio de mojabilidad	27
3.4. Disminución de la adsorción	32
4. CONCLUSIONES	36
BIBLIOGRAFIA	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1 Metodología de comparación del numero capilar sin nanopartículas y con nanopartículas	19
Figura 2. Metodología obtención tensión interfacial.	20
Figura 3. Metodología de comparación y obtención del ángulo del contacto	21
Figura 4. Evaluación de la adsorción del surfactante y surfactante con nanopartículas	21
Figura 5. Diagrama de flujo metodología	22
Figura 6. Variación del petróleo recuperado por distintos métodos en referencia al número capilar alcanzado.	24
Figura 7. Reducción de la tensión interfacial debido a la liberación selectiva de surfactante.	26
Figura 8. Mínima IFT alcanzada por cada fluido de inyección	27
Figura 9. Cambio del ángulo de contacto de una gota de agua con respecto a la concentración de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de sílice	28
Figura 10. Disminución del ángulo de contacto para los distintos tratamientos: Salmuera, surfactante y mezcla nanopartículas core-shell con surfactante para 2 superficies: Vidrio y PDMS	30
Figura 11. Cambio del ángulo de contacto debido al tratamiento con 100ppm de nanopartículas de óxido de aluminio disueltas en solución acuosa de surfactante SDS.	32
Figura 12. Cuadro de nanopartículas con tipo de sustancias y medios porosos compatibles con sus respectivas propiedades mejoradas.	35

RESUMEN

En el presente trabajo se busca realizar una recopilación detallada y actualizada de todos los avances científicos en el área de recuperación mejorada de petróleo mediante la combinación de la técnica convencional de inyección de surfactantes mejorada a partir de la implementación de nanotecnología, teniendo en cuenta la capacidad que diversos materiales a esta escala han mostrado para potenciar los mecanismos de acción de las moléculas tensoactivas, a saber la tensión interfacial en el sistema agua-aceite, el cambio de humectabilidad de la roca almacén, la disminución de la adsorción de surfactante en las gargantas porales del yacimiento y, consecuentemente, un aumento significativo en el número capilar. Una misma nanopartícula puede contribuir al mejoramiento de la producción haciendo uso de uno o más de los factores anteriormente mencionados, por lo cual se destacan en el desarrollo de la presente investigación la implementación de nanomateriales a base de sílica, óxidos metálicos y compuestos orgánicos, haciendo una comparación técnica del rendimiento de cada uno de ellos, considerando las condiciones de operación a las que fueron probados, de igual manera se analizó la contribución de cada uno de ellos en los aspectos anteriormente mencionados, así como en las tasas de recuperación de hidrocarburo, que es finalmente el objetivo primordial del recobro mejorado.

Palabras clave: Nanotecnología, Producción, Recobro mejorado, Surfactantes, Yacimientos

INTRODUCCIÓN

Desde los inicios de la industria petrolera, uno de los principales retos a los que la ingeniería se ha tenido que enfrentar es con la extracción del hidrocarburo residual dentro del yacimiento, pues este representa grandes volúmenes con un importante valor comercial, pero que debido a sus propiedades y la afinidad física y química que llega a tener con la roca que lo contiene, llega un punto dentro del proceso productivo en el cual se hace imposible su obtención por métodos convencionales, y es justo allí donde entran en juego las técnicas de recuperación conocidas como Recobro Mejorado, las cuales tienen como objetivo modificar algunas propiedades, ya sean físicas o químicas, del reservorio y/o del fluido de interés para favorecer su movilidad, y consecuentemente su extracción. Debido a lo expuesto anteriormente y sumado a la problemática con a la disminución de las reservas probadas en el ámbito global, se han venido desarrollando nuevas tecnologías y mejorando las ya existentes, realizando pruebas con nuevos métodos, estrategias y materiales, que puedan generar una solución tanto técnica como económicamente viable, teniendo en cuenta las grandes diferencias que se encuentran en cada yacimiento y que los constituyen como mundos completamente diferentes.

En los últimos años, uno de los avances que más han llamado la atención es la nanotecnología, la cual ha tomado gran importancia en las distintas áreas industriales, y por supuesto, la industria petrolera no se ha quedado atrás, pues gracias a los avances dentro de este campo se han visto beneficiados los procesos de producción, tratamiento y control de fluidos, entre otros.

En el presente trabajo se hará un énfasis a distintas metodologías para la optimización del proceso de recobro mejorado por inyección de surfactantes usando nanotecnología Cabe destacar que se han logrado grandes avances en un tiempo relativamente corto, aprovechando las nuevas y variadas propiedades que estos materiales ofrecen, con lo que se espera que la nanotecnología se convierta prontamente en uno de los pilares de la ingeniería de petróleos moderna, los puntos más destacados al aplicar la nanotecnología al proceso de inyección de surfactantes es la disminución de la tensión interfacial la cual al aplicar nano tecnología se ha evidenciado que ha alcanzado niveles bajos y ultra-bajas($<10^{-2}$ Dyn/cm)[1] , cambio de mojabilidad generando una

mojabilidad favorable para la generación de un mejor barrido , disminución de la adsorción al ser atraído el surfactante hacía las nano partículas, y optimización del numero capilar al optimizar todas o alguna de sus propiedades.

1. MARCO TEORICO

1.1. Nanotecnología

El término nanotecnología hace referencia al diseño manipulación de la materia a escala nanométrica, es decir que al menos una de las dimensiones de las moléculas de trabajo se encuentre en el rango de 1 a 100 nanómetros (nm), lo cual tiene diversas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. El interés que despierta la nanotecnología está relacionado con cambios drásticos que presentan los materiales cuando están a nanoescala, a diferencia de cuando se encuentran a escala macro, además del aumento del área relativa que los convierte en agentes más reactivos, resistentes y con propiedades térmicas y eléctricas más convenientes. A medida que una partícula disminuye en tamaño, una mayor proporción de átomos se encuentran en la superficie en comparación con los interiores de la misma. "Por ejemplo, una partícula de 30 nm tiene 5% de sus átomos en su superficie, a 10 nm 20% de sus átomos, y a 3 nm un 50% de sus átomos[1].

1.1.1. Clasificación de los nanomateriales

Existen varias clasificaciones de los nanomateriales en función de las características que estos pueden presentar en diferentes aspectos. En este caso se expone una clasificación basada en las dimensiones constitutivas de los nanomateriales que se encuentran dentro del rango permitido (<100 nm).

- a) Nanomateriales de dimensión cero (0D): Todas las dimensiones se miden dentro de la nanoescala. Más comúnmente, los nanomateriales 0D son nanopartículas[1].
- b) Nanomateriales unidimensionales (1D): Una dimensión está fuera de la nanoescala. Esta clase incluye nanotubos y nanorods[1]

- c) Nanomateriales bidimensionales (2D): Dos dimensiones están fuera de la nanoescala. Esta clase exhibe patrones en forma de placa tales como el grafeno, nanofilms, nanolayers, y nanocoatings[1].

1.2. Proceso de recuperación mejorada por inyección de surfactantes

También conocidos como tensoactivos, los surfactantes son sustancias químicas cuya composición se caracteriza por poseer un segmento hidrofílico (cabeza) y otro oleofílico (cola), con lo cual es posible su localización en la interfase agua-aceite para una efectiva reducción de la tensión interfacial, permitiendo una fácil dispersión de la fase no polar, es decir el hidrocarburo, en la fase polar, es decir, el agua. Mediante este mecanismo se logra atrapar el petróleo remanente dentro del yacimiento en pequeñas “gotas”, llamadas micelas, que viajan en la corriente de agua inyectada hasta llegar a superficie.

En los procesos de inyección de surfactantes es muy importante tener en cuenta propiedades intrínsecas de las sustancias tales como la adsorción y la asociación. Todas las aplicaciones y usos de los surfactantes provienen de dos propiedades fundamentales de estas sustancias: Adsorción y Asociación

La adsorción es un proceso espontáneo ocasionado por la disminución en la energía libre del surfactante, pues al estar ubicado en la interfase, queda en una posición polarmente estable, saciando su afinidad tanto con el agua como con el crudo. Por esta misma razón, uno de los principales problemas con el método de recobro por surfactantes es la pérdida de material hacia las paredes de la formación, la cual tiene también capacidad adsorptiva frente a las moléculas tensoactivas dispersas en el agua de inyección, haciendo que estas las mojen y queden atrapadas en el fondo del yacimiento, repercutiendo directamente en la economía del proyecto.

Por su parte, la asociación es un fenómeno inducido por los efectos hidrófobos cuando se añade más surfactante a una solución acuosa, alcanzando los niveles conocidos como Concentración Micelar Crítica, punto en el cuál se forma la primera micela debido a la saturación de moléculas tensoactivas en la interfase, que buscan migrar y llevan

consigo fracciones de hidrocarburo. Esta propiedad es variante con respecto a la naturaleza de la sustancia utilizada.[2]

1.2.1. Clasificación de los surfactantes

Según su composición química, los surfactantes tienden a comportarse de distinta manera cuando se hayan en solución acuosa. Estos pueden ser:

- a) **Iónicos:** Son aquellos que al disociarse en agua quedan eléctricamente cargados.
- b) **Aniónicos:** En solución, su grupo hidrófobo forma iones con carga negativa. Su uso es recomendado debido a que tiene baja afinidad hacia formaciones arenosas. Este tipo de tensoactivo será utilizado en la presente investigación.
- c) En solución, su grupo hidrófobo forma iones con carga positiva. No se recomienda su uso en yacimientos de areniscas, debido a que por la naturaleza de su carga tienden a ser adsorbidos por la roca.
- d) **Anfóteros:** Son surfactantes que tienen dos grupos asociados a su fracción no polar, es decir, que pueden ser cargados tanto positiva como negativamente. El principal problema para su utilización en proyectos de recuperación mejorada viene dado por la susceptibilidad de la magnitud de su carga polar ante los cambios de pH. En medios básicos se comportan como moléculas aniónicas, y en medios ácidos lo hacen de manera catiónica.
- e) **No iónicos:** Son aquellos capaces de solubilizarse en agua sin necesidad de sufrir un proceso de ionización, a costa de tener enlaces más débiles y menos estables [2].

Entonces, un surfactante es capaz de crear mezclas prácticamente homogéneas entre dos compuestos no inmiscibles, confinándolos en una estructura con propiedades

reológicas distintivas, en lo que se denomina como una emulsión. Estas emulsiones pueden ser:

- a) Emulsión de agua en aceite(O/W): El tensoactivo es más soluble en agua, por lo que la tendencia es a formar gotículas de aceite dispersas en una fase continua de agua. Generalmente es el tipo de emulsión que ocurre durante la inyección de surfactantes.
- b) Emulsión de aceite en agua(O/W): El tensoactivo es más soluble en compuestos no polares, por lo cual tiende a formar su fase dispersa por el encapsulamiento del agua dentro de la fase petróleo.

La naturaleza de la emulsión formada depende, según la regla empírica de Bancroft, más del tensoactivo que de las proporciones relativas de las fases oleosas y acuosas o de la metodología de preparación de la emulsión. Bajo este parámetro se desarrolla una variable conocida como HLB (Hydrophilic-Lypophilic Balance) o balance hidrofílico-lipofílico. [3]

1.3. Descripción del proceso de inyección de surfactantes

«Este proceso consiste en añadir bajas concentraciones de surfactante al agua de inyección para que, al momento de llegar al yacimiento, el petróleo atrapado en el medio poroso por fuerzas capilares, se haga móvil y sea desplazado por el fluido inyectado, es decir, se trata de que ocurra como un desplazamiento miscible, sin la desventaja característica de la movilidad desfavorable y la segregación por gravedad»[4]. Se hace necesaria la inyección un preflujo de agua con baja salinidad antes de proceder a la incorporación del surfactante, con el fin de ajustar el pH y desplazar todas las sales de la formación, evitando así que se pongan en contacto con las moléculas tensoactivas.

Adicionalmente, una capa de agua con polímeros se inyecta posterior a la solución de surfactante para favorecer el flujo hacia el pozo productor y es seguida de una última fase de inyección de agua sin ningún aditivo, lo cual se hace para generar un empuje sin la necesidad de mantener la concentración de los polímeros, que son materia de costo considerable.

El objetivo final es lograr un barrido más eficiente y consecuentemente un incremento en la tasa de recuperación de petróleo. Normalmente mediante este método se logra recobrar un volumen entre el 20 y 40% del volumen de petróleo remanente mediante la mejora del barrido.[4]

1.4. Humectabilidad

“Es la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmiscible tratando de ocupar la mayor área de contacto posible. La humectabilidad o mojabilidad es una propiedad importante ya que esta afecta el comportamiento capilar y de desplazamiento de las rocas yacimiento, pues debido a las fuerzas de atracción, la fase humectante tiende a ocupar los poros más pequeños de la roca y la fase no humectante los poros más grandes” [5].

La humectabilidad se calcula mediante el Angulo de contacto entre la superficie liquido-sólido este ángulo se representa mediante el símbolo θ y siempre se mide desde el líquido hacia el sólido. [5]

1.4.1. Tipos de ángulo de contacto

- a) Angulos de contacto menores a 75° : sistemas mojados al agua
- b) Angulos de contacto mayores a 105° : sistemas mojados por petróleo
- c) Angulos de Contacto entre 75° y 105° : sistemas con mojabilidad mixta o neutra.[6]

El ángulo de contacto entre un fluido y un cuerpo sólido depende de factores tales como la rugosidad de la superficie, su rigidez y homogeneidad química [7]. Estas propiedades son muy variables entre un punto y otro dentro de un yacimiento, por lo cual el ángulo de contacto de petróleo y el agua de producción no van a ser constantes a lo largo de toda la roca, produciendo ciertos cambios en su magnitud, a este fenómeno se le llama histéresis[8]. Así mismo se conoce como ángulo de avance al mayor valor que se puede alcanzar y mantener estable como consecuencia de la expansión de la gota; mientras

que el ángulo de retroceso es aquel que siendo estables alcanza un mínimo valor debido a la retracción de la gota [9].

2. METODOLOGIA Y DATOS

En la presente sección correspondiente a la sección de metodología y datos del trabajo titulado metodologías experimentales para optimización de diversas propiedades en la inyección de surfactantes mediante el uso de nanotecnología se realizó una búsqueda metodológica de como las nanopartículas mejoraban el proceso de inyección de surfactantes para ello se utilizó herramientas de búsqueda como Google Scholar, Researchgate y distintos índices de revistas especializadas en el campo de la nanotecnología.

Mediante el uso de las herramientas de búsqueda anterior mente mencionadas se investigó sobre el uso combinado de la inyección de surfactantes y nanopartículas, como principales revistas de búsqueda fueron Journal of Petroleum Science and Engineering, Energy & Fuel y Molecules entre otras, también se resalta el uso de: trabajos presentados en conferencias de la Society of Petroleum Engineering (SPE), la participación de la Universidad nacional de Colombia sede Medellín y el autor Ingeniero Camilo Andrés Franco Ariza.

2.1. Selección de títulos del contenido

Al estudiar los diferentes artículos publicados se hizo notar un patrón en el cual las nanopartículas se usaban en combinación al surfactante para optimizar alguna de sus propiedades, y así obtener un mayor aumento en la tasa de recobro. Se tomaron como base los principales estudios enfocados en: disminución de la tensión interfacial, cambio de mojabilidad, disminución de la adsorción y como consecuencia aumento del número capilar para el desarrollo de la monografía

Estos mismos se sub dividieron en tensiones interfaciales bajas y ultra bajas alcanzadas con el uso de nanopartículas, cambio de mojabilidad usando distintos nanomateriales a base de sílice y óxidos metálicos, por ultimo adsorción del surfactante sobre las nanopartículas

2.2. Criterios de selección de artículos

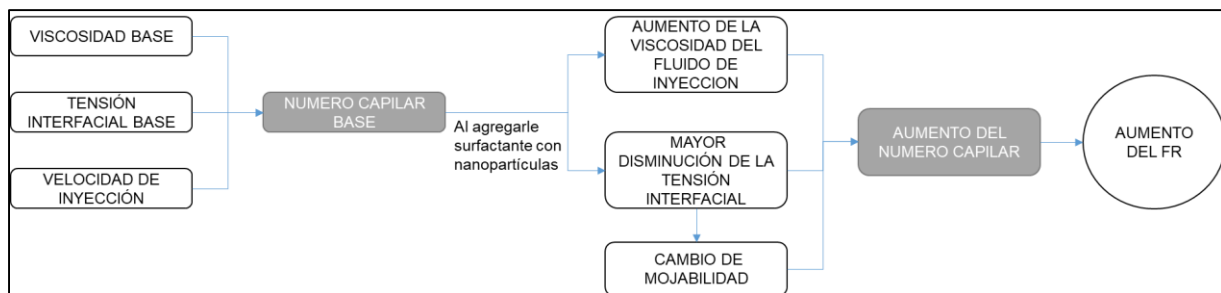
Los criterios de selección de los artículos para el desarrollo de los principales temas y divisiones debían ser: menores a 8 años de su publicación, generar una optimización de 1 o más propiedades usando nanopartículas, su especificación en los materiales a emplear en la experimentación, la consistencia de los resultados obtenidos.

2.3. Optimización del numero capilar

Al optimizar una o varias de las propiedades anterior mente descritas se da un aumento en el Numero capilar lo que nos conlleva a un aumento en la tasa de recobro debido beneficiando a este tipo de recobro mejorado.

Figura 1

Metodología de comparación del numero capilar sin nanopartículas y con nanopartículas

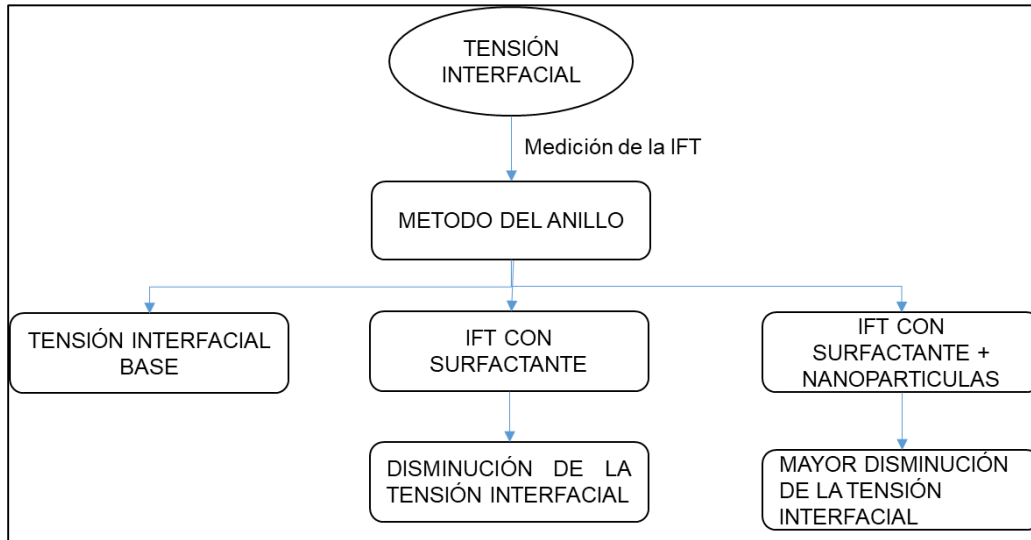


Nota: Metodología de comparación del numero capilar sin nanopartículas y con nanopartículas

2.4. Disminución de la tensión interfacial

Para el desarrollo de la disminución de la tensión interfacial se tomaron en cuenta dos parámetros; el primero fue que se generara una menor tensión interfacial a la ya alcanzada con el surfactante al emplear nanopartículas y el segundo, el valor de tensión interfacial es mayor que 10^{-2} Dyn/cm se consideran bajas y si es menor o igual serian ultra-bajas.

Figura 2.
Metodología obtención tensión interfacial.

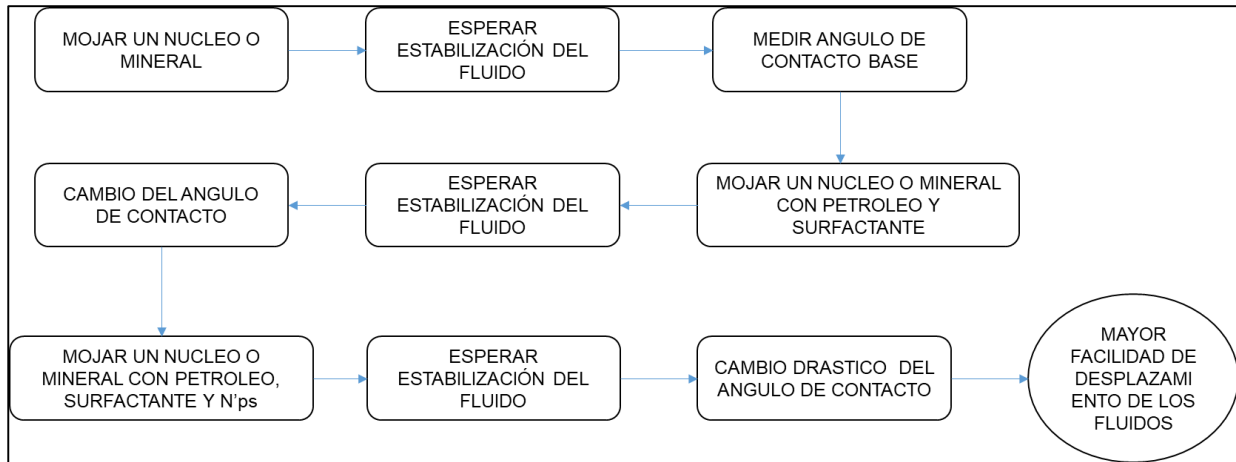


Nota: Metodología obtención tensión interfacial.

2.5. Cambio de mojabilidad

Durante el planteamiento de este punto se tomó en cuenta como al cambiar el uso del nanomaterial con presencia de surfactante este generaba un cambio en la mojabilidad. El principal método que usaron para medir el cambio de mojabilidad fue mediante el ángulo de contacto de una gota de fluido en presencia de otro sobre una superficie sólida.

Figura 3.
Metodología de comparación y obtención del ángulo del contacto

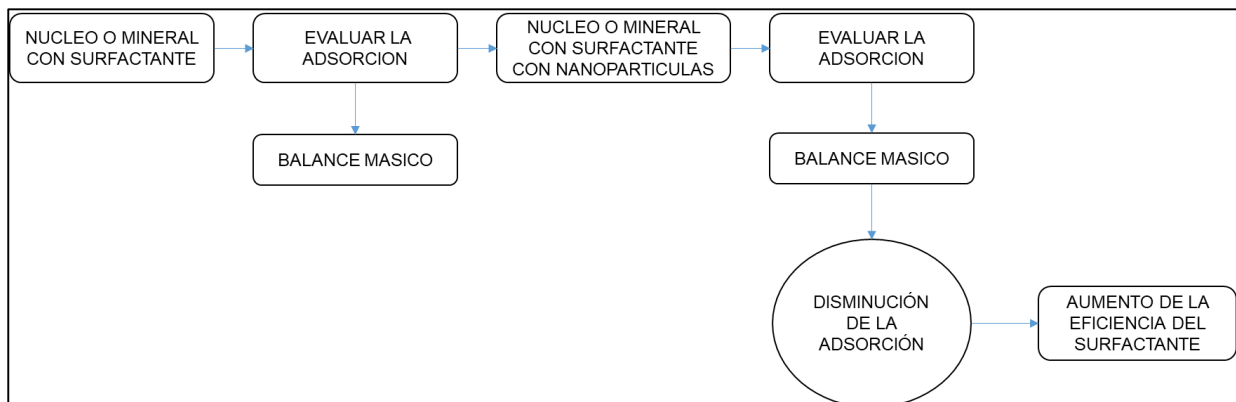


Nota: Metodología de comparación y obtención del ángulo del contacto

2.6. Disminución de la adsorción del surfactante

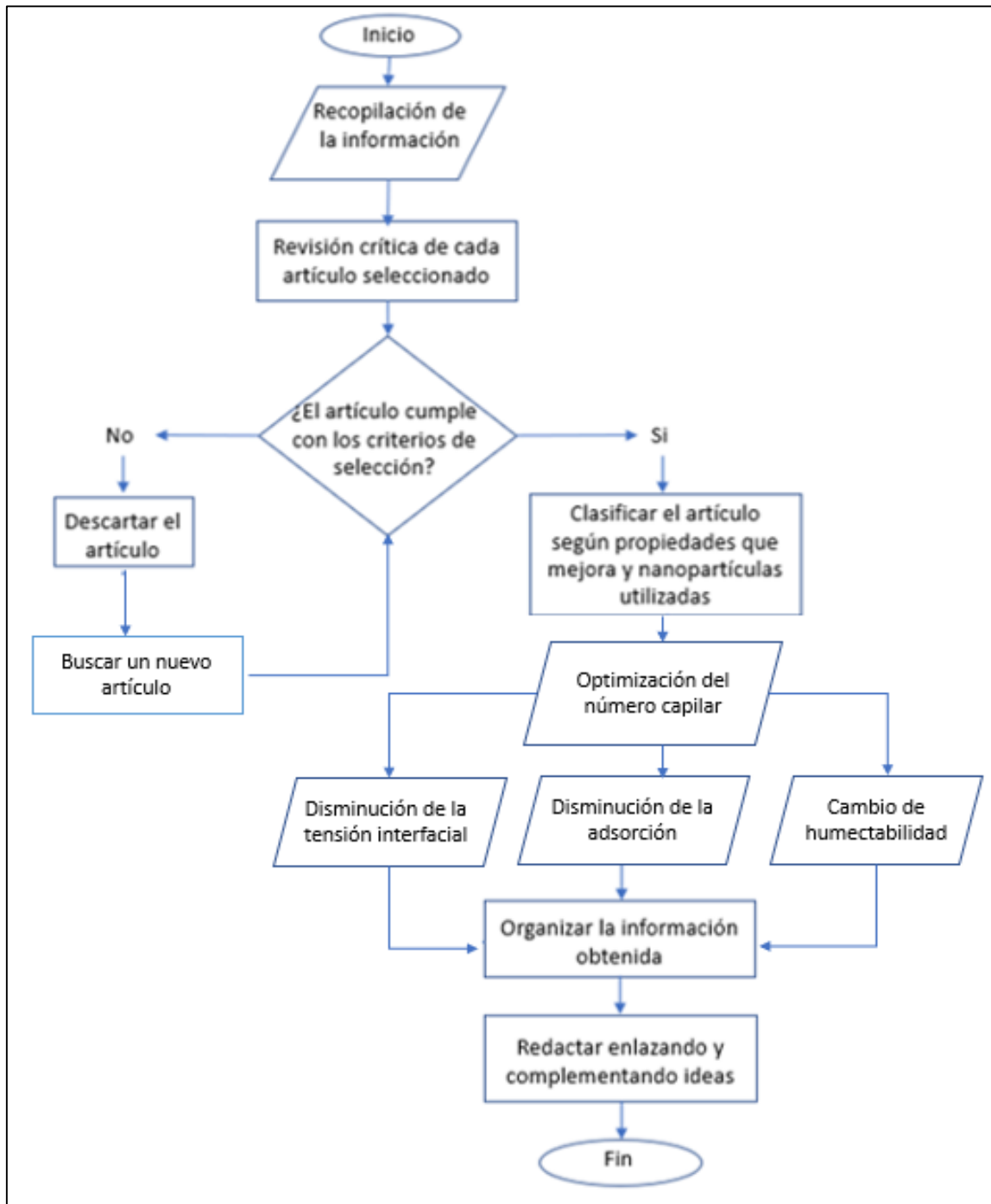
Como último punto a tratar es la adsorción generada por la roca la cual es uno de los grandes problemas de la inyección de surfactante para esto diversos autores plantearon disminuir la adsorción haciendo que esta tenga como preferencia la nanopartícula

Figura 4.
Evaluación de la adsorción del surfactante y surfactante con nanopartículas



Nota: Evaluación de la adsorción del surfactante y surfactante con nanopartículas

Figura 5.
Diagrama de flujo metodología



Nota: Diagrama de flujo diseño metodológico

3. RESULTADOS

3.1. Optimización del número capilar

En la recopilación de información de la optimización del número capilar se encontraron que diversos autores al implementar nanopartículas obtenían un mayor factor de recobro, tal es el caso de Lady J. Giraldo et al. Que al implementar nanopartículas tipo janus de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ en un nanofluido a base de surfactante estas generaban un aumento en la viscosidad lo cual favorece el crecimiento del número capilar y el porcentaje de recuperación de petróleo.[10]

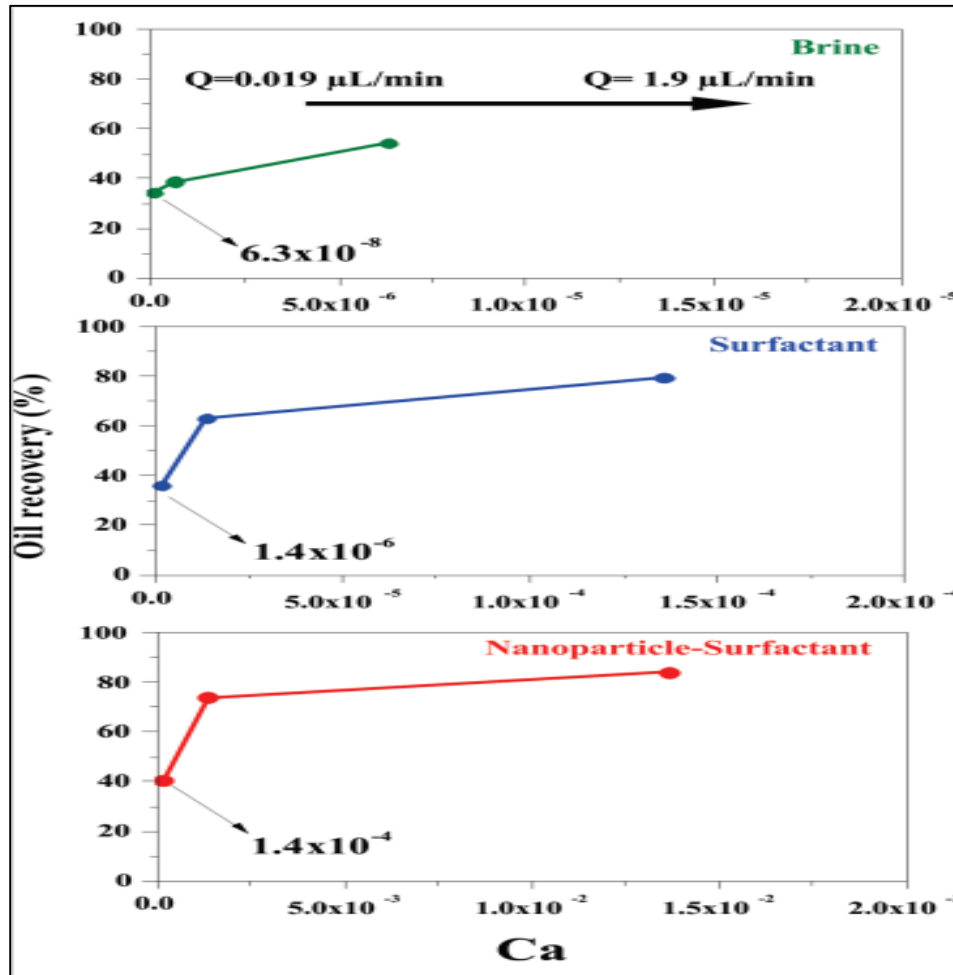
Por otra parte, en los estudios de Stefania Betancur et al. se determinó que a menores tasas de inyección de un fluido a base de nanopartículas de silica mezcladas con surfactantes tanto hidrofílico como hidrofóbico se genera mayor digitación viscosa

De igual manera Mohamed Tarek comprobó que al implementar un nanofluido con diversas nanopartículas en específicamente alumina metasilicato de sodio y óxido de hierro estos ayudaban a modificar una o más propiedades como: disminución del fluido, aumento de la viscosidad del fluido y reducción de la viscosidad del crudo, la mezcla que mostro mejor resultado fue 35% Al_2O_3 , 40% Fe_2O_3 y 25% SiO_3 [11].

Stefania Betancur et al., al inyectar nanopartículas tipo core Shell con nucleo de hierro y coraza de carbono junto con surfactantes a un microdispositivo de vidrio tipo red aleatoria mostraron una gran estabilidad frente a altas temperaturas como las de un yacimiento común, además mostraron un incremento en el numero capilar debido a un mayor volumen inyectado al tiempo de la ruptura en comparación a cuando se utilizó únicamente agua o solución con surfactantes, para diversas tasas de inyección generando una recuperación de crudo mejor que al implementar solo surfactante como se muestra en la **Figura 6** [12].

Figura 6.

Variación del petróleo recuperado por distintos métodos en referencia al número capilar alcanzado.



Nota: Variación del petróleo recuperado por distintos métodos en referencia al número capilar alcanzado. Tomado de: S. Betancur *et al.*, A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589

3.2. Reducción de la tensión interfacial

Por otro lado, en la búsqueda de investigaciones para disminuir la tensión interfacial mas allá de los valores alcanzados solo al implementar surfactantes se hallaron autores como:

Mohammad Ali Ahmadi y James Sheng, en el cual realizaron una comparativa en la tasa de recobro por inyección de agua, inyección de surfactante, surfactante con nanopartículas de sílica hidrofílicas y surfactante con nanopartículas de sílica hidrofóbicas. Al solo inyectar agua se obtuvo una tasa de recobro del 51,1%, 79,8 % al implementar surfactante con nanopartículas de sílica hidrofílicas e hidrofóbicas se obtuvieron valores de 82,3% y 85,6 respectivamente, esto se da debido a la reducción de la tensión interfacial que se ve potenciado por la presencia de las nanopartículas[13]. En adición el uso de nanopartículas de sílica mesoporosas generaron menores tensiones interfaciales a las alcanzadas al implementar solo surfactante esto se da debido a que las nanopartículas una vez liberen el material tensoactivo estas se ubican en la interfaz O-W y contribuyen a disminuir la tensión interfacial[14].

En la misma línea de nanopartículas a base de sílica se encuentra la experimentación ejercida por Nicolás Cárdenas Acevedo y Dayana Marcela Hernández Barajas en el cual emplearon nanopartículas de óxido de silicio y nanohojas de óxido de grafeno evaluando como estas disminuían el valor de la tensión en comparativa a un sistema de solo surfactante, surfactante con sal (NaCl) y surfactante con nanopartículas, obteniendo como valor base de 24,11 Dyn/cm, al implementar el surfactante se redujo a 11,35 Dyn/cm, al agregarle la sal al surfactante se redujo a 1,33 Dyn/cm y al usar la mezcla de surfactantes con nanopartículas de sílice y posteriormente con nanohojas de grafeno se obtuvo valores de 0,69 Dyn/cm y 0,28 Dyn/cm respectivamente logrando alcanzando un valor de tensión interfacial más bajo al emplear las nanohojas de grafeno[15].

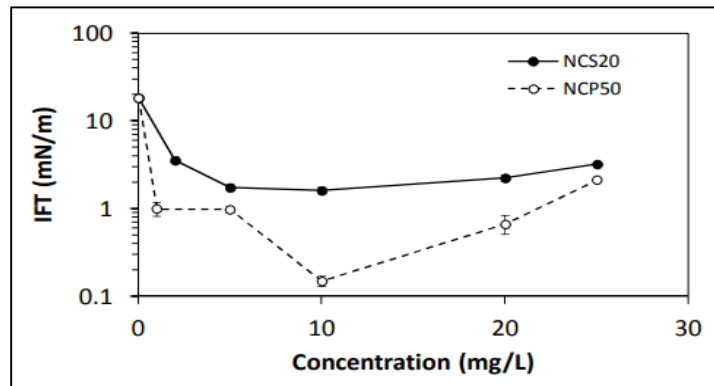
Por otra parte Amin Rezaei a,b , et al., evaluaron en la reducción de la tensión interfacial base de 39,63 Dyn/cm usando tres distintos nanomateriales: nano arcillas que lograron alcanzar un valor 2,42 Dyn/cm, nanopartículas de óxido de zinc las cuales alcanzaron un valor de 1,76 Dyn/cm y nanopartículas de sílica con un valor de 0,98 Dyn/cm [16].

Farid B. Cortez et al., evaluó la reducción de la tensión interfacial para nano capsulas compuestas de un nucle de surfactante y cobertura de resinas de residuos para el cual la minima tensión alcanzada por el surfactante Spam20 fue de 1,1 Dyn/cm y petro 50 de 0,50 Dyn/cm, A concentraciones inferiores a 10, se presenta una mayor adsorción en la interfase, mientras que para valores superiores existe mayor desorción. La concentración

óptima en una solución de tensoactivos para la reducción de tensiones interfaciales se encuentra en el punto donde la adsorción y la desorción del material surfactante se halla en equilibrio[17].

Figura 7.

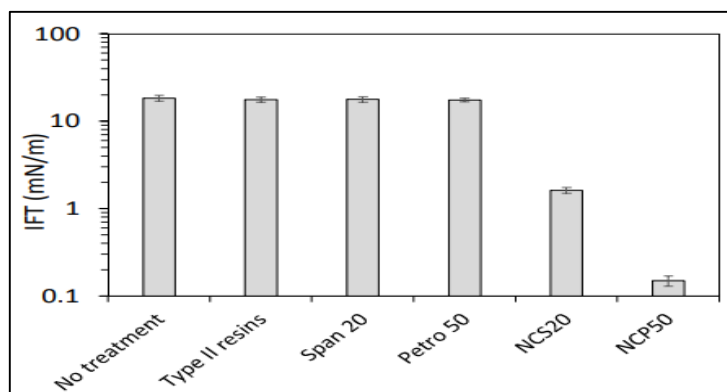
Reducción de la tensión interfacial debido a la liberación selectiva de surfactante.



Nota: Reducción de la tensión interfacial debido a la liberación selectiva de surfactante. Tomado de: F. B. Cortés *et al.*, Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery(EOR) Applications, doi: 10.3390/molecules23071523.

Figura 8.

Mínima IFT alcanzada por cada fluido de inyección



Nota: Mínima IFT alcanzada por cada fluido de inyección. Tomado de: F. B. Cortés *et al.*, Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery(EOR) Applications, doi: 10.3390/molecules23071523.

Cuando se alcanza a generar una reducción de la tensión interfacial menores a 10^{-2} Dyn/cm se considera una tensión interfacial ultra baja tal como en la experimentación de Stefania Betancur *et al.*, en el cual al emplear nanopartículas tipo core-shell de hierro y carbono lograron valores de tensiones de $2,2 \times 10^{-4}$ Dyn/cm [18]. Posteriormente se evaluó la capacidad de ésta mezcla en pruebas de desplazamiento, logrando generar un desplazamiento efectivo con una tasa de recobro aumentada del 98 % con respecto al surfactante convencional empleado.

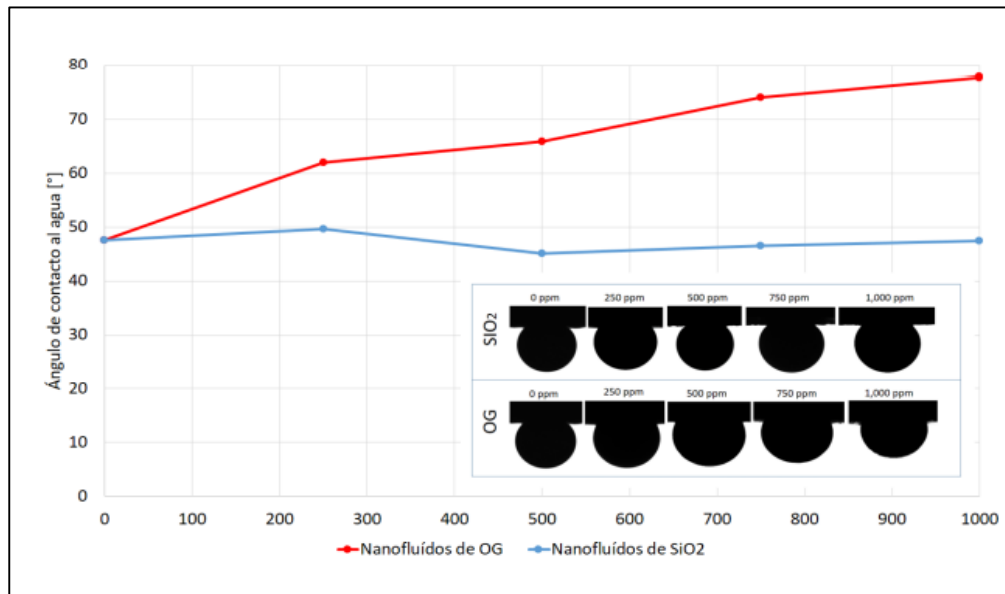
3.3. Cambio de mojabilidad

Al efectuar nanopartículas con surfactantes se ha logrado evidenciar un cambio en la mojabilidad de la roca como en el estudio de Nicolás Cárdenas Acevedo y Dayana Marcela Hernández Barajas en el cual al usar nanopartículas de sílice y nanohojas de grafeno ambas con surfactante evidenciaron que en las de sílice a menor concentración se generaba un cambio de Angulo de $1,47^\circ$ de diferencia al obtenido solo empleando

surfactante, algo muy poco relevante en comparación al resultado obtenido por las nano hojas de grafeno el cual obtuvieron un valor de $31,52^\circ$, cabe resaltar que estas nanopartículas lograron cambiar a una mojabilidad mixta la cual generaría un mejor barrido[15]

Figura 9.

Cambio del ángulo de contacto de una gota de agua con respecto a la concentración de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de sílice



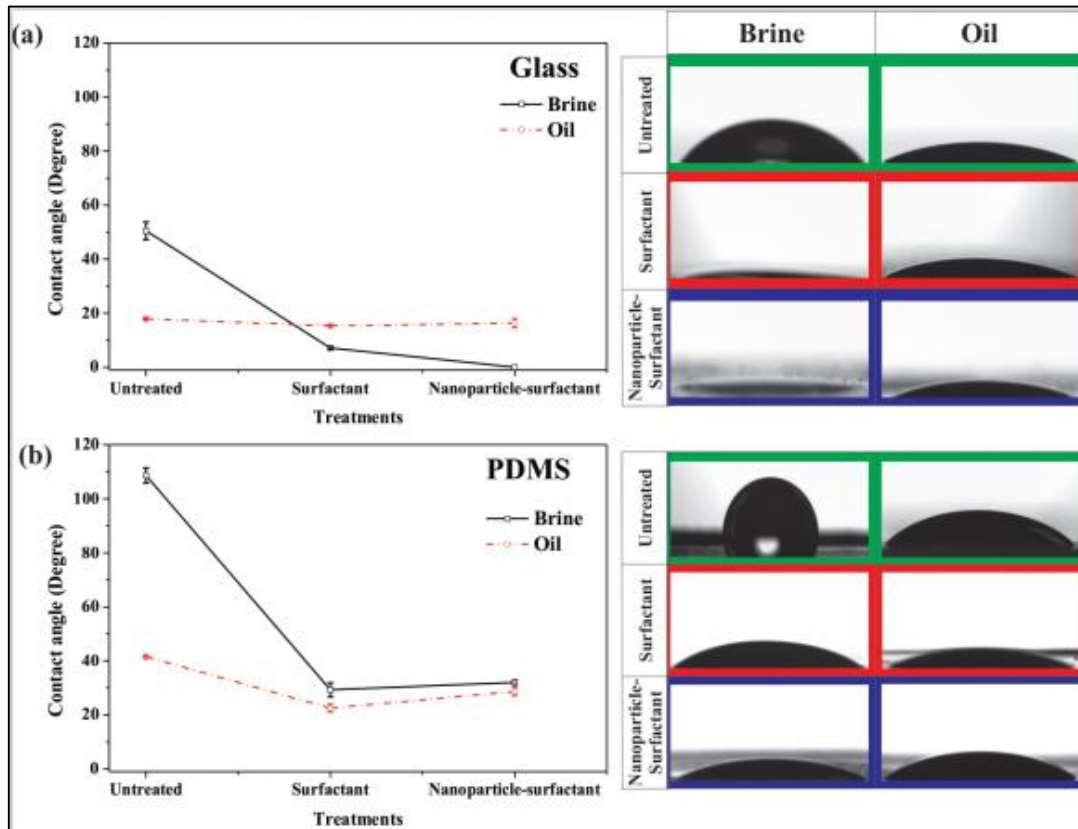
Nota: Cambio del ángulo de contacto de una gota de agua con respecto a la concentración de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de sílice. Tomado de: N. Cárdenas Acevedo and dayana marcela Hernández Barajas, Efecto de los nano fluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico,

Así mismo como en el estudio anterior se observa que las nanopartículas de sílice no generan cambio significativo en ángulo de contacto pero al implementarlas como nanopartículas de tipo janus de SiO₂ y NiO esta si genera un cambio significativo del ángulo de contacto las nanopartículas Janus disminuyen en mayor medida el ángulo de contacto con el agua porque la parte de NiO interacciona con los grupos silanol[10]

La mojabilidad también se puede ver afectada por la incorporación de nanopartículas tipo core-shell de carbón y magnetita, según las pruebas de cambio de mojabilidad realizadas sobre dispositivos de vidrio con una mezcla de nanopartículas junto con surfactante PDMS. Estos cambios pueden ser atribuibles a interacciones electrostáticas entre la solución surfactante-nanopartículas y la superficie, así como las fuerzas de Van der Waals existentes entre el petróleo y la misma superficie. Se sugiere que estos fenómenos dependen de la orientación de las moléculas[12].

Figura 10.

Disminución del ángulo de contacto para los distintos tratamientos: Salmuera, surfactante y mezcla nanopartículas core-shell con surfactante para 2 superficies: Vidrio y PDMS



Nota: Disminución del ángulo de contacto para los distintos tratamientos: Salmuera, surfactante y mezcla nanopartículas core-shell con surfactante para 2 superficies: Vidrio y PDMS. Tomado de: S. Betancur *et al.*, A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589

Igualmente se ha demostrado que las nanopartículas basadas en óxidos metálicos tienen en general una influencia positiva en el recobro mejorado de petróleo, especialmente por su capacidad de alterar la humectabilidad, tanto en rocas arenosas como de carbonatos. Por ejemplo, las nanopartículas de óxido de zirconio en solución acuosa producen fuertes

cambios en la humectabilidad de yacimientos de carbonato, pasando de estar mojados al aceite a tener preferencia por el agua, debido a la capa uniforme que generan sobre el área de los poros gracias a la presión de inyección y su afinidad con este tipo de minerales. Estas nanopartículas presentan propiedades que mejoran el rendimiento del proceso de recuperación mejorada cuando son inyectadas en conjunto con surfactantes no, influenciando fuertemente la mojabilidad de la roca, siendo necesarios tiempos de remojo de hasta 2 días, según estudios de simulación en núcleos de carbonato. Del mismo modo, los nanofluidos a base de alúmina son capaces de alterar la mojabilidad en un reservorio de carbonato, pasando de sistemas mojados al petróleo a sistemas mojados al agua, incrementando en el proceso el porcentaje de crudo recuperado hasta en 11,25%. Estas mismas nanopartículas fueron probadas en yacimientos de arenisca en conjunto con distintos tipos de surfactantes, variando su concentración, estudio del que se concluyó que las condiciones óptimas se hallaron para surfactantes sin carga iónica, a una concentración de 100ppm, logrando una vez más cambiar la mojabilidad del aceite al agua y mejorando la tasa de recobro. Este efecto se ve potenciado debido a que las nanopartículas de alúmina tienen también cierta influencia en la disminución de la tensión interfacial O-W.[19]

Figura 11.

Cambio del ángulo de contacto debido al tratamiento con 100ppm de nanopartículas de óxido de aluminio disueltas en solución acuosa de surfactante SDS.



Nota: Cambio del ángulo de contacto debido al tratamiento con 100ppm de nanopartículas de óxido de aluminio disueltas en solución acuosa de surfactante SDS. Tomado de: H. M. Zaid, N. Yahya, and R. N. Latiff Ahmad, The Effect of Nanoparticles Crystallite Size on the Recovery Efficiency in Dielectric Nanofluid Flooding, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.21.103>

Por otro lado, las nanopartículas de TiO_2 , en concentraciones entre 0,01 y 0,05 wt%, no mostraron suficiencia en cuanto al aumento de la viscosidad de la salmuera ni en la disminución de la tensión interfacial para núcleos de arenisca, sin embargo tiene un gran potencial en aplicaciones de recuperación mejorada, toda vez que tienen gran influencia en cuanto a la alteración de la humectabilidad, tanto así que los porcentajes finales de producción fueron superiores en comparación con otras nanopartículas, tales como óxido de aluminio y sílica, alcanzando un factor de recobro por encima del 50%. [20]

3.4. Disminución de la adsorción

Cuando se preparan nanofluidos a base de surfactantes y nanomateriales, se pretende que entre ellos exista gran afinidad electroquímica, a tal punto que su interacción sea más fuerte que la generada entre dicho surfactante con la roca reservorio, generando

una adsorción preferencial sobre las nanopartículas para evitar la pérdida de grandes cantidades de tensoactivos. Para dicho propósito han surgido diferentes estudios, dentro de los cuales se destaca el uso de sílica, como es el caso del trabajo realizado por Mohammad Amin Bagrezaie y Peyman Pourafshary en el cual disminuyeron la adsorción del surfactante en un 13,26% debido al uso combinado de surfactante con nanopartículas y un aumento de la tasa de recobro del 12,71, este aumento se da debido a la disminución de la adsorción del surfactante. Esto ocurre debido a la naturaleza aniónica del surfactante, que cuando se halla en solución genera iones de sulfato (negativos), mientras que las nanopartículas de sílica hidrofílicas generan iones de hidrógeno (positivos), generando puentes de hidrógeno con los grupos silanol debido a sus cargas, para finalmente evitar la interacción iónica entre las moléculas de surfactante que son atraídas hacia la roca [21].

Adicionalmente, en el experimento de Mohammad Ali Ahmadi¹ y James Sheng se pretendía medir la adsorción de surfactante SDS sobre nanopartículas de sílica para evitar. Se determinó que la adsorción de SDS sobre el cuerpo rocoso aumentaba de manera lineal y proporcional a la concentración de éste en la solución acuosa, hasta que se alcanzaba un valor de 2750ppm, cercano a la CMC de 2485ppm, punto en el cual la tendencia es a permanecer constante. Este fenómeno es atribuible al incremento de la concentración del grupo hidroxilo, que al estar disuelto en agua facilita la integración con la cola del surfactante mediante puentes de hidrogeno, así como enlaces electrostáticos con la superficie de la roca que se encuentra naturalmente con carga positiva[13].

En la misma línea de investigación, Stefania Betancur et al., realizaron pruebas de adsorción y desorción para 3 tipos de surfactante: CTAB, Tween 20 y SDE sobre una matriz de arena, así como en nanopartículas de SiO₂. Mediante caracterización por curvas de adsorción, se estableció de los surfactantes CTAB y Tween 20 presentan adsorción en múltiples capas, mientras que el SDS lo hizo en monocapa. La teoría que respalda este comportamiento es la del pH de carga cero, ya que la solución con la que se trabajó durante los experimentos citados tenía un pH de 7,08, muy por arriba del PCC de las nanopartículas que es igual a 2, según cálculos teóricos, resultando en una superficie de sílica con carga negativa, al igual que el SDS. Entonces, entre estos dos

componentes existen fuerzas de repulsión y es por eso que la adsorción de este material es más débil y se da en monocapa. El potencial de desorción por su parte, se define como la cantidad de energía necesaria para separar una molécula de una superficie [22].

Como consecuencia, la experimentación llevada a cabo por Leidy Roldán, en donde se evaluó el proceso de adsorción y desorción de surfactantes catiónicos sobre nanopartículas de sílica tanto mesoporosas como macroporosas, la adsorción del surfactante sobre las primeras demostró ser inversamente proporcional a la concentración del fluido, debido a que una alta cantidad de nanopartículas genera un mayor grado de agregación, dejando un área disponible menor para las estructuras hidrófilas de las moléculas de surfactante; en cambio, las nanopartículas no porosas generan adsorción superficial en múltiples capas. Al examinar la desorción del surfactante sobre las nanopartículas mesoporosas mostraron una capacidad de desorción del 60 y 80%, frente a las nanopartículas no porosas, cuya desorción es despreciable.[14]

Por otro lado, del estudio de Farid B. Cortés et al. se concluyó que la adsorción tanto de nanocapsulas con núcleo de surfactante y cobertura de resina, así como de surfactante libre sobre la arena es prácticamente nula, reafirmando la gran capacidad de contención del recubrimiento de resina para evitar la liberación indeseada de surfactante.[17]

Figura 12.

Cuadro de nanopartículas con tipo de sustancias y medios porosos compatibles con sus respectivas propiedades mejoradas.

Nanomaterial	Medios porosos compatibles	Sustancias compatibles	Propiedades mejoradas
Nanopartículas SiO ₂	Arenisca Carbonato Arcilla Dolomita	SDS CAPB C12TAB CTAB Tween20 Orgánico (extracto de cedro)	Viscosidad IFT Cambio mojabilidad Adsorción
Nanopartículas janus SiO ₂ -NiO	Arenisca	Agua desionizada	Viscosidad Cambio mojabilidad
Mezcla de nanopartículas Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -SiO ₃	Arenisca	Agua desionizada	Viscosidad IFT
Nanopartículas Fe ₂ O ₃	Arenisca	Propanol	Viscosidad
Nanopartículas NiO	Arenisca	Agua desionizada	Viscosidad Cambio mojabilidad
Nanopartículas core/shell - Fe/C	Random net-type glass micro-devices	APS IOS PDMS	IFT
Nanopartículas TiO ₂	Caliza	PDMS	Viscosidad Cambio mojabilidad
Nanocapsulas de resina	Arenisca	Span20 Petro50	IFT Adsorción
Nano hojas de grafeno	Arenisca	SDS	IFT
Nanoarcillas	Dolomita	CAPB	IFT
Nanopartículas ZnO	Arenisca Carbonato	CAPB SDS	IFT Cambio mojabilidad
Nanopartículas Al ₂ O ₃	Arenisca Carbonato	SDS	IFT Cambio mojabilidad
Nanopartículas ZrO ₂	Carbonato	Salmuera	IFT Cambio mojabilidad

Nota: Cuadro de nanopartículas con tipo de sustancias y medios porosos compatibles con sus respectivas propiedades mejoradas.

4. CONCLUSIONES

Las nanopartículas de sílice mostraron tener una gran capacidad en disminuir las tensiones interfaciales hasta un rango de 97 a 98 % y disminuir la adsorción del surfactante sobre la roca volviendo hasta niveles despreciables esta adsorción generada, pero estas no mostraron por si solas un cambio en la mojabilidad, a menos que este estuviera combinado con otro nanomaterial como en la experimentación de Lady Giraldo en el cual al combinarla con óxido de níquel logro un cambio de contacto del agua sobre la superficie de arenisca de 53,6%. Aun así, mostraron gran capacidad de aumentar el factor de recobro superior a un 80%.

Los nanomateriales metálicos como el óxido de titanio y la alúmina favorecen la generación de un cambio de la mojabilidad generando un cambio de Angulo del agua sobre la arena de un rango de 83 a 86 % , para que esto ocurra es necesario tener en cuenta diversos factores como el tipo de surfactante que se va a emplear, la salinidad del fluido en el caso de las nanopartículas óxido de titanio del fluido teniendo un porcentaje menor de 0,05 wt% y el tiempo en remojo mayor a dos días en nanopartículas de óxido de zirconio.

La concentración de nanopartículas con surfactantes es uno de los factores más importantes a tener en cuenta pues si estas no están en un punto de equilibrio con respecto al surfactante y su concentración micelar crítica esta misma no va a generar optimización en las propiedades, si no generara el efecto opuesto al deseado. es por ello que se busca generalmente que la relación de concentraciones de nanopartículas y surfactantes sea menor al 20 %.

La eficiencia de las nanopartículas no depende únicamente de sus propiedades, sino que también deben ser consideradas las características de los fluidos en el yacimiento y la mineralogía de la roca que los contiene, pues de la interacción entre estos compuestos nacen los mecanismos que permiten aumentar el factor de recobro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS, “Nanotecnología,” 2019.
- [2] E. X. Preciado nore and J. M. Espinosa Clavijo, “Simulación numérica del proceso de inyección de surfactantes en yacimientos delgados de crudo pesado,” Universidad industrial de Santander, 2015.
- [3] W. C. Griffin, “Classification of surface-active agents by” HLB,” *J. Soc. Cosmet. Chem*, vol. 1, pp. 311–326, 1949.
- [4] America Petroleo, “Inyección de surfactantes,” *petroleo america*, 2010. <http://www.petroleoamerica.com/2011/02/inyeccion-de-surfactantes.html>.
- [5] M. Paris de Ferrer, *Fundamentos de ingeniería de yacimientos*, Astro data. Maracaibo, Venezuela, 2009.
- [6] American Petroleum Institute, *Recommended practices for laboratory testing of surface active agents for well stimulation*. Washington, 2018.
- [7] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, and B. Drevet, Eds., *wettability at high temperatures*. 1999.
- [8] R. J. Good, “Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, pp. 1269–1302, doi: 10.1163/156856192X00629.
- [9] J. Berg, Ed., *Wettability*. CRC Press, 1993.
- [10] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, “Enhanced waterflooding with NiO/SiO₂ 0-D Janus nanoparticles at low concentration,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 174, pp. 40–48, 2019, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.007>.
- [11] M. Tarek, “Investigating Nano-Fluid Mixture Effects to Enhance Oil Recovery,” *Soc. Pet. Eng.*, 2015, doi: 10.2118/178739-STU.
- [12] S. Betancur *et al.*, “A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 184, p. 106589, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.
- [13] M. A. Ahmadi and J. Sheng, “Performance improvement of ionic surfactant flooding in carbonate rock samples by use of nanoparticles,” *Pet. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 725–736, 2016, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0109-2>.
- [14] L. J. Roldán Vargas, “Desarrollo de nanomateriales para la liberación controlada de surfactantes en recobro mejorado de petróleo,” Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [15] N. Cárdenas Acevedo and dayana marcela Hernández Barajas, “Efecto de los nano fluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un

surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico,” Universidad Industrial de Santander, 2018.

- [16] A. Rezaei, M. Riazi, M. Escrochi, and R. Elhaei, “Integrating surfactant, alkali and nano-fluid flooding for enhanced oil recovery: A mechanistic experimental study of novel chemical combinations,” *J. Mol. Liq.*, vol. 308, 2020, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113106>.
- [17] F. B. Cortés *et al.*, “Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery(EOR) Applications,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, p. 1523, 2018, doi: 10.3390/molecules23071523.
- [18] S. Betancur *et al.*, “Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 14, pp. 16171–16180, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b02372.
- [19] J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, “Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1371-1383., 2018, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.006>.
- [20] H. Ehtesabi, M. Ahadian Mahdi, and V. Taghikhani, “Enhanced heavy oil recovery using TiO₂ nanoparticles: Investigation of deposition during transport in core plug,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 1–8, 2015, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ef5015605>.
- [21] B. M. Amin and P. Peyman, “Improvement of Surfactant Flooding Performance by Application of Nanoparticles in Sandstone Reservoirs,” *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 58, no. 2, pp. 97–102, 2015, doi: 10.1627/jpi.58.97.
- [22] S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, and F. B. Cortés, “Development of composite materials based on the interaction between nanoparticles and surfactants for application on Chemical Enhanced Oil Recovery,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 37, pp. 12367–12377, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02200.

ANEXOS

ANEXO 1

RECOMENDACIONES

Desarrollar un nanofluido con nanopartículas tipo core-shell de magnetita y silica que disminuyan la adsorción del surfactante sobre el medio poroso, que a su vez cuente con un mecanismo de recuperación, regeneración y reutilización del nanomaterial.

ANEXO 2

NANOTECHNOLOGY APPLIED TO ENHANCED OIL RECOVERY BY SURFACTANT INJECTION METHODS: A CRITICAL REVIEW

Andrés C. Borda¹, Miguel A. Rodríguez P.¹, Lady J. Giraldo², Adriana Henao¹, Farid B. Cortés^{2,*}, Camilo A. Franco^{2,*}

¹Fundación Universidad América, Bogotá, Colombia.

²Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie-Michael Polany, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Medellín, Antioquia, Colombia.

*Corresponding authors: fbcortes@unal.edu.co; caafrancoar@unal.edu.co

Abstract

This review attempts to make a detailed and updated compilation of all scientific advances in the area of nanotechnology applied to Enhanced Oil Recovery by combining the conventional technique of surfactants injection improved by implementation of nanoparticles, knowing the capacity that various materials at this scale have shown to upgrade the working mechanisms of surfactant molecules, they are: Interfacial tension in the water-oil system, wettability change in the reservoir rock, decrease of surfactant adsorption into the porous throats of the reservoir and, consequently, a significant increase in capillary number. One nanoparticle can contribute to the improvement of production by maximizing one or more of the factors mentioned above, which is why implementation of nanomaterials based on silica, metallic oxides and organic compounds stand out during the development of this research, which also aims to make a technical performance comparison for each one, considering the operating conditions under which they were tested, in the same way the contribution made by each of them was analyzed in the aforementioned aspects, as well as in the hydrocarbon recovery rates, which is ultimately the primary objective of the enhanced recovery.

Key words. Enhanced Oil Recovery, Nanoparticles, Oil production, Reservoir, Surfactant.

1. Introduction

Since the beginning of the oil industry, one of the main challenges that engineering has had to face with is the extraction of residual hydrocarbon, since it represents large volumes with significant commercial value, but due to its properties and the physical and chemical affinity that it has with the rock that contains it, there is a point in the production process where it is impossible to obtain it by conventional methods, so it is right there where the known Enhanced Oil Recovery techniques come into play, which aim to modify some properties, whether physical or chemical of the reservoir and/or the fluid of interest to favor its mobility, and consequently its extraction[1]. Additional to the problematic of decrease in proven reserves at global level, new technologies have been developed and existing ones have been improved, carrying out tests with new methods, strategies and materials that can generate a solution, both technical as economically viable, taking into account the great differences found in each deposit rock [2].

In recent years, one of the advances that has attracted the most attention is nanotechnology, which has taken a great importance in different industrial areas, and of course, the oil industry has not been left behind, because thanks to progress within this field the processes of production, treatment and control of fluids, among others have been benefited. It should be noted that great advances have been made in a relatively short time, taking advantage of the new and varied properties that these materials can offer, so it is expected that nanotechnology will soon become one of the pillars of modern petroleum engineering [3].

In this paper, emphasis will be placed on the different methodologies for the improvement of the enhanced recovery by injection of surfactants using nanotechnology, highlighting the most used materials and the way in which they interact with the water-rock-oil system, since at nanometric scale chemical compounds behave very different than they do at normal scale, exhibiting completely new properties, mainly due to the fact that they have a greater surface area, becoming particles of greater chemical reactivity.

2. Capillary number

The injection of surfactants is effective since it generates an alteration to the wettability of the rock, at the same time that it reduces the value of the interfacial tension between the water-oil phases, in other words, it favorably alters the capillary number for the extractive process [4]. However, the surfactant recovery mechanism presents a high degree of complexity, since many factors come into play to define its effectiveness, such as the type of surfactant, the lithological composition of the reservoir, the characteristics of the fluids in situ or the physical-chemical affinity that exists between the components of the water-oil-rock system, among others [5]. Those properties can be partially controlled in favor of the process through combined use of conventional methods with nanotechnology, since both nanoparticles and surfactants contribute to an improvement in viscous and capillary forces, which in turn favor oil recovery. Then it is necessary to alter those parameters that promote an optimal capillary number. It exists data taken in field that support the theory that a capillary number lower than 10^{-6} is associated with very low oil recovery rates, while capillary numbers close to 10^{-3} tend to a recovery around 100% [4]. Oil recovery through the implementation of nanotechnology in Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR) processes increases due to the synergy that exists between the surfactant and the different nanoparticles [6]. The equation that defines the capillary number is [7]:

$$\mathbf{Ca} = (\mu * U) / (\sigma * \cos \theta)$$

Ca = Capillary number.

μ = Injection fluid viscosity.

U = Injected fluid velocity.

σ = Interfacial or surface tension.

θ = Contact Angle

Lady J. Giraldo et al. prepared nanofluids based on silica and based on Janus SiO₂-NiO nanoparticles with concentrations of 100mg/L in deionized water, promoting changes in the viscous and capillary forces that affect the displacement process in a porous medium. The two-material nanoparticle nanofluid was the most viscous of them. The capillary number for each of the samples was calculated as 1.68×10^{-3} for the silica and 3.74×10^{-3} for the composite material [8].

On the other hand, in the S. Betancur et al. studies, it was determined that at lower injection rates of a fluid based on nanoparticles mixed with both hydrophilic and hydrophobic surfactants, the viscous fingering effect within the rock structure became more heterogeneous, that is, the areal sweep efficiency decreased. Similarly, the breakthrough time is directly proportional to the injection rate. Thus, the optimal conditions within those used in this laboratory would be with a fluid injection combining surfactant and nanoparticles at a rate of 1,9 mL/min. This makes sense, since the fluids have greater velocity and an invasion front is generated with a bigger area, more homogeneous within the porous space, although there is a shorter contact time between the fluids, disfavoring the physical-chemical interactions between them. This injection rate can be considered the highest point compared to the other 2 used during the study, since at a rate of 0,19mL/min, although the sweep area was increased, it was not enough to cover an area as large as in the previous case, for which such high recovery rates were not achieved, while injecting at a rate of 0,019 mL/min offers a longer reaction time, but being an extremely slow process, the fingering is selective and covers an area of minimal impact. Additionally, capillary number for each of the injection velocities was calculated, obtaining these results: For brine, capillarity went from $6,3 \times 10^{-8}$ to $6,3 \times 10^{-6}$, while for surfactant mixture varied from $1,4 \times 10^{-6}$ to $1,4 \times 10^{-4}$ and for combined nanoparticles-surfactant it was between $1,4 \times 10^{-4}$ and $1,4 \times 10^{-2}$. [4]

Similarly, Mohamed Tarek in his experiments sought to determine the effectiveness of nanofluids based on a mixture of nanoparticles, specifically alumina, sodium metasilicate and iron oxide; it was concluded that there is indeed an increase in recovery rates in comparison with the injection of a single compound nanofluid, since each of the components contributes to the modification of one or more properties, such as the decrease in interfacial tension, the increase in the viscosity of the injection fluid and the oil viscosity reduction, finally favoring capillarity and production process. The optimal combination among those used was 35% Al₂O₃, 40% Fe₂O₃ and 25% SiO₃

as to seen in the **Figura 1**. However, this ratio should not be taken as absolute, but will depend on the conditions of each reservoir [9].

Mixture	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₃	Additional incremental recovery (%OOIP)	Cost per injected barrel (U\$)
1	40%	20%	40%	8,987	5,867
2	33,33%	33,33%	33,33%	15,56	6,832
3	35%	40%	25%	20,416	7,671

Figura 13 Different composition nanofluids implemented in high-permeability sandstone core, their cost and additional recovery rate, from: M. Tarek, Investigating Nano-Fluid Mixture Effects to Enhance Oil Recovery, doi: 10.2118/178739-STU

In the practice, one of the determining factors in the effectiveness of oil sweep is the mobility ratio, which should tend to be as low as possible, since the postponement of breakthrough time largely depends on it, as well as the magnitude of the mobility, and therefore the capillary number [4]. For this, an injection of polymers in aqueous solution is generally carried out immediately after the injection of surfactant, since the polymer is capable of increasing the water viscosity. However, this method brings a series of disadvantages that sometimes make its use impractical, for example, high costs and quantity of material required, as well as restrictions to certain temperature conditions because of degradation of polymeric chains. As a consequence, the implementation of iron oxide nanoparticles arises as an alternative, since it is speculated that they have the ability to increase the viscosity of water when they are in solution, and with a lower dosage compared to polymers, due to the large surface area that characterizes nanomaterials [10]. Nickel oxide nanoparticles are also capable of considerably increasing the viscosity of injection fluids, improving oil sweep [11].

The combination of surfactants and titanium oxide nanoparticles has also been experimented with, which has resulted in an increase of up to 4,85% in the recovery rate, when nanoparticles were incorporated in a concentration of 2,2wt%, compared with surfactant injection only. In the same way, the mixture in solution of polymers and TiO₂ nanoparticles increased the amount of oil recovered by 3,9% compared to the polymeric solution, using a concentration of 2,3 wt% of NP's [11]. In addition, zirconium oxide nanoparticles were tested both alone and combined with

surfactants for injection simulations, where the best recovery factor was obtained mixing 100ppm ZrO_2 with 3000ppm C12TAB, reaching 57% of total hydrocarbon extracted, while with 2000ppm SDS surfactant in the same conditions, the recovery was slightly under 50%. The porous media used was a fractured 5-spot glass micromodel and the injection rate maintained constant in $0.0008\text{cm}^3/\text{min}$, following a realistic field configuration. It is said that C12TAB could produce a bigger petroleum quantity due to its cationic nature, leading to stronger chemical interactions with the matrix and the fracture. Besides, inclusion of nanoparticles manages to change the flow character from Newtonian to non-newtonian, doubling the fluid's viscosity to finally boost capillarity. Main results of this work can be seen in **Figure 2** [12]. Silica nanoparticles have also been tested to improve the combined surfactant-polymer (SP) process, generating better recovery rates, caused by their strong molecular interaction that is enhanced by the large surface area of the nanoparticles [13].

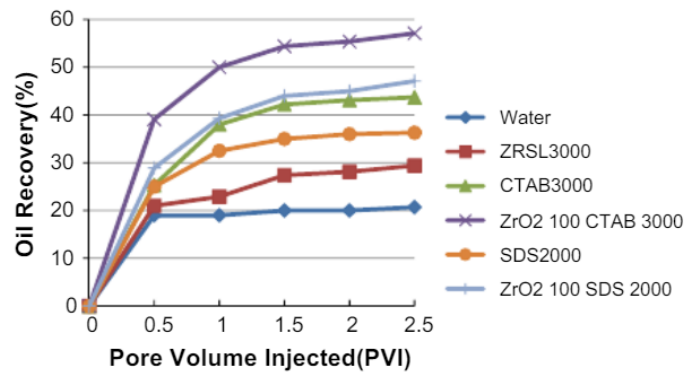


Figure 14 Effects of different floodings on oil recovery, from: M. Mohajeri, M. Hemmati, and A. Shekarabi, An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel, doi: 10.1016/j.petro.2014.11.012.

Combined use of surfactant and core-shell nanoparticles with an iron core and a carbon shell proved to be more effective in terms of oil recovery than the exclusive use of the same surfactant, in addition of being useful to slow down the process of viscous fingering. Those conclusions were obtained by laboratory tests carried out by Stefania Betancur et al., using random net-type glass micro-devices as vessels. In addition, these nanoparticles showed great stability against exposure to high temperatures such as those that a common reservoir reaches, which is beneficial because it means avoiding considerable formation damage ascribed to plugging by the residues of the

decomposed nanoparticles. Another advantage of the combined use of nanoparticles and surfactants was that the experiments carried out with this mixture showed a greater volume injected at the rupture time than when only water or solution with surfactants was used, for various injection rates [4]

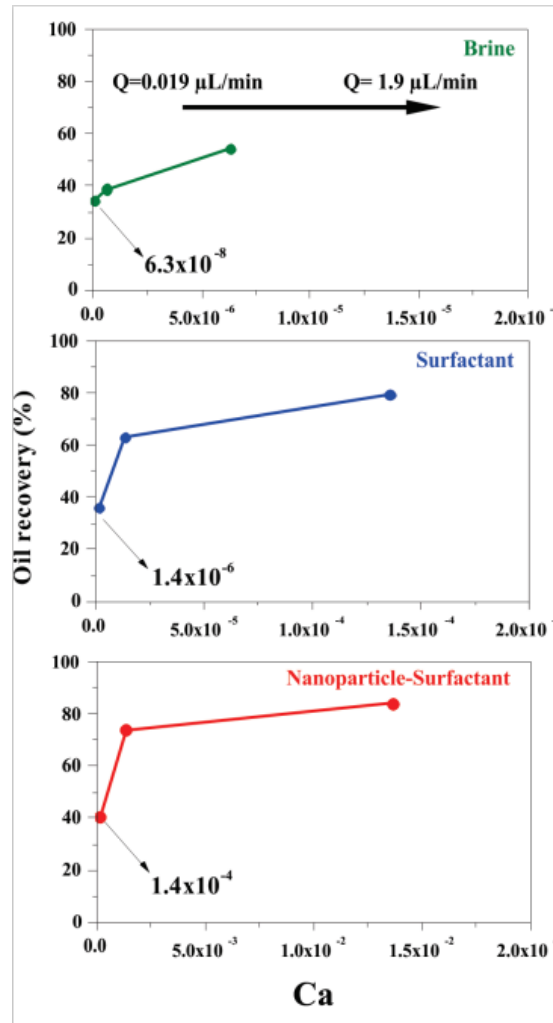


Figura 15 Oil recovery by different injection fluids relating to capillary number. From: S. Betancur et al., A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery,, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.

3. Interfacial tension reduction

One of the main objectives of surfactant injection is to generate a decrease in the interfacial tension between water-oil to facilitate the flushing of hydrocarbon. It occurs due to the weakening of

interaction forces of the molecules at the interface, such as Debye forces or Keesom forces [14], also the DIT (Dynamic Interfacial Tension) mechanism has an important role, since it determines the equilibrium between micelle formation and free surfactant molecules [15], as well as Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB), a parameter that dictates the substance functioning depending on the weight percentages of each group in the surfactant molecule, they are the hydrophilic head and the hydrophobic tail [16] . So, according to W. Griffin [17] HLB classification as seen in **Figura 4**

HLB	Usage
1-3,5	Antifoaming agent
4-6	W/O emulsifying
7-9	Wetting agent
8-18	O/W emulsifying
13-15	Detergents
15-40	Solubilizing agents

Figura 16 HLB classification, from W. C. GRIFFIN, Classification of surface-active agents by" HLB,

Likewise, water/oil interfacial tension is directly proportional to the temperature, meaning that the process is favored at preferably low temperatures. The type of crude oil must also be taken into account, because if it has a high paraffin content, this ratio will tend to be less variable. Furthermore, surfactants nature determines the rates of reduction in IFT, with lipophilic ones being better in this task than hydrophilic ones [18]. Salinity is also a factor that promotes the reduction of interfacial tension [19]. All these parameters are condensed in a dimensionless correlation called Hydrophilic-Lipophilic Deviation (HLD), that measures how far the brine-surfactant-oil system is from the physical-chemical equilibrium [20]. The following equation shows the calculation for HLD [21]:

$$\mathbf{HLD} = \alpha - \text{EON} + \text{bS} - \text{kEACN} + \text{t}\Delta\text{T} + \text{aA}$$

α , \mathbf{k} , \mathbf{t} = Surfactant's own parameters.

EON = Number of ethylene oxide groups in the nonionic surfactant.

\mathbf{S} = Water salinity.

EACN = Equivalent Alkane Carbon Number.

ΔT = Difference between operation temperature and standard temperature (25°C).

A = Percentage of incorporated alcohol.

a = Constant that depends on surfactant and alcohol characteristics.

b = Constant proper of solution salt.

If $HLD = 0$, it means that formulation is optimum and surfactant has affinity for both oil and water in the same proportion, forming a microemulsion; while for $HLD > 0$ the surfactant displays high petroleum affinity, stimulating a W/O emulsion, unlike $HLD < 0$, which means that surfactant demonstrates high water affinity, favoring O/W emulsion [22].

However, many times the IFT decrease is not low enough to generate a good displacement, owing to different factors. Several authors have shown that by applying nanotechnology they have generated an optimization of the interfacial tension, reaching low and ultra-low levels, as can be observed across the development of this compilation. Both IFT and surfactants adsorption on the rock pores can be significantly reduced by adding a concentration of nanoparticles to the solution, which will be lower than the Critical Micelle Concentration (CMC) of the surfactant used[23]. Some of the most used nanoparticles for decreasing interfacial tension are: **Figura 5**

NPs	NPs size (nm)	NPs Conc.	Dispersion media	Porous Media	IFT (mN/m)	
					Clean	With NPs
FNP	7-16	0.05 wt%	DIW	Sandstone cores	16.41	12.61
CNP	8-75	0.05 wt%	DIW	Sandstone cores	16.41	12.15
HLP	N/A	0.05 wt%	Surfactant	Quartz plate	18.4	5.4
SiO ₂	7-12	1.0 wt%	SDS	Sandstone cores	20	1.87
SiO ₂	20-30	5 wt%	Surfactant	Sandstone cores	35	10.9
SiO ₂	40	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	19.2	17.5
TiO ₂	21	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	19.2	n.a.
Al ₂ O ₃	17	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	19.2	12.8
SiO ₂	10-15	10 gr/200 ml	Ethanol	Glass micromodel	37.5	22.1
FSPNs	10-15	10 g/200 ml	Ethanol	Glass micromodel	37.5	13
Al ₂ O ₃	20	0.05 wt%	CTAB	Carbonate dolomite	8.46	1.65
Al ₂ O ₃	20	0.05 wt%	SDS	Carbonate dolomite	9.88	2.75
Al ₂ O ₃	20	0.05 wt%	TX-100	Carbonate dolomite	9.13	2.55
ZrO ₂	40	0.05 wt%	CTAB	Carbonate dolomite	8.46	1.85
ZrO ₂	40	0.05 wt%	SDS	Carbonate dolomite	9.88	2.78
ZrO ₂	40	0.05 wt%	TX-100	Carbonate dolomite	9.13	2.64
Al ₂ O ₃	40	50 mg/L	DIW (26 °C)	Limestone rocks	26.5	18
TiO ₂	10-30	50 mg/L	DIW (26 °C)	Limestone rocks	26.5	17.5
SiO ₂	20	50 mg/L	DIW (26 °C)	Limestone rocks	26.5	17
Al ₂ O ₃	40	50 mg/L	DIW (60 °C)	Limestone rocks	21.1	13.2
TiO ₂	10-30	50 mg/L	DIW (60 °C)	Limestone rocks	21.1	12.4
SiO ₂	20	50 mg/L	DIW (60 °C)	Limestone rocks	21.1	11.2
HLP	10-40	4 g/L	Ethanol	Sandstone rocks	26.3	1.75
NWP	10-20	4 g/L	Ethanol	Sandstone rocks	26.3	2.55
Al ₂ O ₃	~60	0.5-3 g/L	Propanol	Sandstone cores	38.5	2.25
Fe ₂ O ₃	40-60	0.5-3 g/L	Propanol	Sandstone cores	38.5	2.75
SiO ₂	10-30	0.5-3 g/L	Propanol	Sandstone cores	38.5	1.45
SiO ₂	12	1-4 g/L	Brine (5 wt% NaCl)	Sandstone cores	26.5	1.95
ZrO ₂	5-15	10-500 mg/L	Surfactant	Bidentate carbonates	48	10

Figure 17 Diverse nanoparticles used for water-oil interfacial tension reduction and their respective optimal operating conditions, from: J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding [Online] doi: 10.1016/j.ejpe.2018.09.006

3.1. Low interfacial tensions

It has been possible to decrease the interfacial tension beyond the standard values generated by the use of conventional surfactant application when using nanoparticles. It has been demonstrated in laboratory work carried out by Luky. Hendraningrat et al. [24], in which it was stated that an alternative for CEOR processes is the injection of nanofluid composed of a solution of hydrophilic silica nanoparticles (LHP) in a brine, since significant increase in the amount of oil recovered was demonstrated by simulation in sandstone cores with different permeabilities compared to the injection of water in the same cores. The main reason is that the nanoparticles interact with the water-oil system, achieving a noticeable decrease for imbibition time, interfacial tension, and consequently the capillary number. The tension value taken as a reference is that obtained for the water-oil contact in absence of nanoparticles, which measurement was 19,2mN/m and was achieved a considerable fall until 7,9mN/m, more than 50%, in presence of nanofluid (0,01wt%). There is a strong correlation between the concentration of nanofluid and the magnitude of water-oil interfacial tension: it decreases as the

concentration increases. Similarly, the increase of concentration causes a decrease in pH; it results important as the pH can control electrochemical interactions between the compounds present in the reservoir, as J. Buckley and T. Fan [25] asserted that high acidic or basic concentrations in the injection fluid may interact with heaviest oil fractions and unchain in-situ surfactants. For example, from a concentration of 0,05wt% to 0,1wt%, the pH went from 6 to 5, which favors the process, since at pH lower than 6, for a system made up of liquid hydrocarbon and H₂O, the tension between the 2 phases weakens [24] .

SiO₂ nanoparticles are generally synthesized in laboratory according to the requirements of each project. These can be classified according to their wettability into: LHP (Lipophilic and Hydrophilic Polysilicon), HLP (Hydrophobic and Lipophilic Polysilicon) or NWP (Neutral Wettability Polysilicon) [11]. The surface hydroxyl content of the silica nanoparticles can be adjusted to establish their hydrophilic or lipophilic character, facilitating the formation of either water-in-oil or oil-in-water emulsions [11]

Thus, during the experiment of Mohammad Ali Ahmadi¹ and James Sheng [26], dynamic tests were carried out on carbonate cores to simulate an injection process, resulting in a total recovery of 51,1% for water injection, growing up to 78,8% when 5000ppm of SDS surfactant were added, and increasing even more in presence of silica nanoparticles, both hydrophilic and hydrophobic, reaching values of 82,3 and 85,6% respectively. It occurs because interfacial tension reduction in the water-oil system is improved by the presence of nanoparticles, in addition to a better use of the surfactant, which decreases its adsorption rate on the rock and maintains its concentration higher and more stable, resulting in better sweep efficiency. According to the results obtained, it is also deduced that the degree of hydrophobicity has a prominent role in the final recovery, achieving a better reduction of IFT when the particles are hydrophobic [26], as demonstrated by Abbas Roustaei and Mohammad Ali Ahmadi and Seyed Reza Shadizadeh in their studies, where hydrophilic silica nanoparticles have adverse properties in terms of water-oil interfacial tension, generating an increase, which could have an overall result that is not prolific in enhanced hydrocarbon recovery under certain existing circumstances. In this case, researchers chose AEROSIL 200 silica nanoparticles from Degussa company for their experimentation [27][28].

In addition, the use of mesoporous silica nanoparticles allowed to attain lower interfacial tension compared to the only surfactant system. There is no linear proportional relation between the

amount and type of mesoporous nanoparticles as occurs with conventional surfactants. It could occur because the surfactant, being adhered to the silica bodies, limits the diffusion process, likewise nanoparticles, once they have deposited the surfactant material, are located at the OW interface and contribute to decrease the IFT value [29].

Moreover, Trishna Saigal et al.[30] [k] used high (1,27 chains/nm²), medium (0,36 chains/nm²) and low (0,077 chains/nm²) grafting density polyethyl methacrylate chains over silica nanoparticles (SiO₂-PDMAEMA) to stabilize xylene-in-water and cyclohexane-in-water emulsions, mainly by reducing its original IFT from 30 and 48,5 mN/m, respectively. All over the experiments, NaCl salinity was varied, using concentrations of 1, 10 and 100 mM and nanoparticles solved stayed constant at 0,05 wt%. The first emulsion presented constant interphase tension values for high and medium grafting density nanoparticles, reducing it between 3,6 and 4,8mN/m, while the low density np's reached more disperse results, depending on salinity. From lowest to highest salinity, IFT was 13,3, 7,13 and 7,5mN/m, compared to 4,1 mN/m obtained using just PDMAEMA. The second emulsion showed regular behavior with all grafted nanoparticles, reducing its interfacial tension between 10,2 and 10,8 mN/, better than free PDMAEMA with 14,7 mN/m. The lowest grafting density nanoparticles achieved better emulsifying parameters and stability, together with the intermediate salt concentration, as it assures that won't be lateral repulsive forces between nanoparticles, because this kind of interactions could reduce the number of particles present at the interphase. Xylene is better emulsified than cyclohexane by these nanoparticles. Additionally, they are thermally responsive, as its Critic Flocculation Temperature (CFT), necessary heat to separate the emulsion [31], was established at 50°C.

Similarly, Navid Saleh et al.[32] proved grafting PSS (poly(styrenesulfonate)) chains over 20nm silica nanoparticles to enhance trichloroethylene-water interfacial tension decrease. High grafting density was measured, approximately 210 chains were attached per particle. IFT reduction was possible, as its value went from 22,5 to 14,5mN/m for corresponding grafted nanoparticles concentrations of 1 and 5mg/cm³, while only silica fluid was not able of changing W-O tension. Then, it is inferred that the nanoparticles boost interfacial adsorption owing to their hydrophilic nature and complements mutually with PSS as it has lipophilic character that minimizes SiO₂ electro-chemical interactions. These samples displayed high-stability O/W emulsions, during at least 6 months before relative phase volume changed significantly, always using the

aforementioned concentrations. These emulsions, opposite than invertible hydrophilic or hydrophobic silica particulate emulsifiers [33], are not invertible, as normally happens with strongly-wettable nanomaterials [34].

In the same line of silica-based nanoparticles, there is an experimentation carried out by N. Cárdenas Acevedo and D. M. Hernández Barajas, in which they used silicon oxide nanoparticles and graphene oxide nano-sheets for decreasing interfacial tension, making a comparison between fluids composed of only surfactant, surfactant with salt (NaCl) and surfactant with nanoparticles. By using only surfactant, the initial interfacial tension of crude oil with deionized water was reduced from 24,48 mN/m to 11,35mN/m, when adding the salt to this mixture, a tension of 1,33 mN/m was obtained, caused by the fact that ions dissolved in the surfactant fluid modifies its solubility; When using silica nanoparticles, it was possible to decrease to 0,69 mN/m and using the graphene nano-sheets it was brought to 0,28 mN/m, thus achieving a lower interfacial tension when using this nanomaterial [35].

It is also worth mentioning the work of A. Rezaei et al., where different surfactants were used in the study, namely CAPB, LASA, CDEA and SDBS, the one that showed the best results in terms of decreasing interfacial tension and contact angle, was CAPB (Cocamidopropyl betaine), so that is the reason to select it for subsequent performance evaluation in presence of 3 separate nanoparticles: Nano clays (cloisite 30B), the least efficient with an interfacial tension of 2,42mN/m, zinc oxide, which managed to reduce the interface tension to 1,76mN/m, and silica, being the most effective in bringing the IFT up to 0,98 mN/m. All the experiments were carried out in aqueous solution with a pH close to 6,6, at a concentration of 1000ppm. Interfacial tension in absence of nanoparticles was 39,63mN/m. Additionally, it was observed that the IFT value is not directly proportional to the amount of nanoparticles, but that its minimum point is found at an optimal concentration, after which tension begins to increase again. According to the authors, the reason for the aforementioned increase could be that the main mechanism of nanoparticles operation is given by interaction with the heaviest compounds in the oil fraction, and once all of them have reached a chemical balance with the nanomaterials, the excess of particles tends to precipitate at the water-oil limits, consequently causing an increase in the interfacial tension between these two phases. Thus, the optimal conditions found in the laboratory were the following:

CAPB surfactant 0,025wt% and 0,1wt% SiO₂ NP's in aqueous solution with 198.000ppm salinity [19].

In the other hand, F. B. Cortés et al. used nanocapsules, which consist in nanostructures with certain porosity, with capacity for transporting liquid surfactant solution inside. IFT reduction capacity tests were performed for nanocapsules composed of two different surfactants cores and a resin coating extracted from vacuum residues. This configuration was tested for the surfactants Span 20 and Petro 50, varying the concentrations from 1 to 25ppm at a constant temperature of 25°C. For those of Span 20, the minimum tension obtained was close to 1.1mN/m at concentration close to 10ppm, however, from all the samples, the best value obtained was 0,15mN/m for a 10ppm concentration of resin nanocapsules with Petro 50 core, it means a reduction of 99%, since deionized water and the oil obtained an IFT measurement of 18mnN/m in absence of surfactants or nanocapsules; then it is considered that at this concentration the adsorption and desorption processes of the nanocapsules on the water-oil interface are the same. At concentrations below 10ppm there is greater adsorption at the interface, while at higher values there is greater desorption. The optimal concentration in a surfactant solution for the reduction of interfacial tension is at the point where the adsorption and desorption of the surfactant material is in equilibrium. Taking into account the number of nanocapsules necessary to successfully implement the project and their synthesis cost, it can be considered profitable for reservoirs that meet the established conditions of composition, temperature and stirring [6].

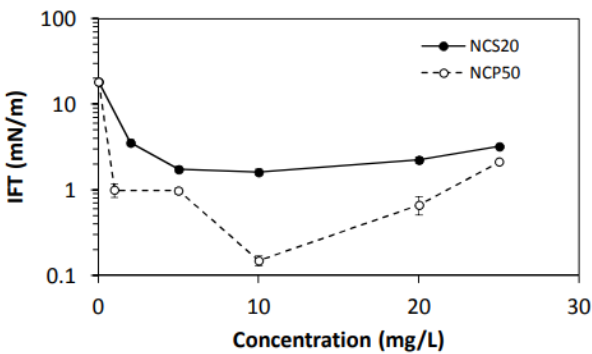


Figura 19 Reduction of interfacial tension due to selective release of surfactant, from; F. B. Cortés et al., Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications, doi: 10.3390/molecules23071523.

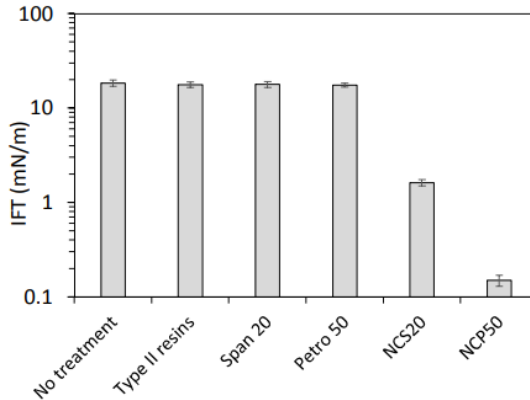


Figura 18 Minimum IFT reached by different injection fluids from; F. B. Cortés et al., Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications, doi: 10.3390/molecules23071523

In different circumstances, S. Betancur et al. worked with a mixture of surfactant and core-shell type nanoparticles made of carbon and iron, showing advanced capacity in reducing IFT of the water-oil interface in comparison with the only surfactant mixture. The composition of that nanoparticle allows, in one hand, to increase the surfactant capacity as a consequence of its carbon shell, an element that at this scale has great affinity with PDMS surfactant (Polymethyl-siloxane); in the other hand, the iron core provides magnetic properties, thus facilitating its recovery for later reuse, a key point in the financial factor for enhanced recovery projects [4].

Injection Fluid	Viscosity (cP)	Interfacial tension(mN·m ⁻¹)
Brine	4.34	23.40
Surfactant mixture	10.72	2.70
Nanoparticle-surfactant solution	12.00	0.03

Figure 20 Viscosity and interfacial tension for brine, surfactant mixture and iron-core carbon-shell nanoparticles with surfactant solution, from: S. Betancur et al., A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.

Injection	Injection rate (μL·min ⁻¹)	Breakthrough Time (min)	Cumulative injection volume at breakthrough time (PVI)	Oil recovery at breakthrough time (%)	Final oil recovery (%)
Waterflooding	0.019	304	0.24	17.4	34.1
	0.19	47	0.38	26.0	38.7
	1.90	5	0.40	29.8	54.1
Surfactant flooding	0.019	251	0.20	18.0	35.9
	0.19	69	0.55	1.8	62.9
	1.90	6	0.48	3.6	79.4
Nanoparticle – Surfactant flooding	0.019	270	0.22	22.0	40.5
	0.19	102	0.81	56.9	73.9
	1.90	6	0.48	46.7	84.0

Figure 21 Performance of waterflooding, surfactant flooding and iron-core carbon-shell nanoparticles with surfactant solution systems from: S. Betancur et al., A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.

Alumina nanoparticles allow to improve oil recovery rate, since in addition to the ability of altering the wettability of a carbonate rock, they also have a certain influence on the decrease of O-W interfacial tension [13]. According to the studies accomplished by Zaid et al., ZnO nanoparticles have a higher performance in oil recovery (72% OIP) than Al₂O₃ nanoparticles (53% OIP) when they are mixed together with surfactant, for this case the SDS was chosen. This phenomenon would be explained by a more effective reduction of the O-W tension [10]. Zirconium oxide nanoparticles

also caused an interfacial tension alteration, even when combined with SDS or C12TAB surfactants, according to Mahdi Mohajeri et al. [12]. They simulated a chemical injection process into a fractured 5-spot carbonate-glass micromodel, using pure water and different concentrations of each surfactant, nanoparticles and combined surfactant-nanoparticles. Results revealed that although C12TAB has better Recovery Factor than SDS, even with and without nanoparticles, SDS manifests lower IFT values, 16mN/m in absence and 3,1mN/m in presence of 100ppm ZrO₂ np's, equivalent to a reduction of 81%. On C12TAB similarly effect was witnessed, when interfacial tension of molecules was measured as 18,4mN/m and was reduced until 5,4mN/m when adding 100ppm ZrO₂ np's, equivalent to a reduction of 70%. Furthermore, nanofluid made with only nanoparticles (no surfactants) exhibited a 17,1mN/m interfacial tension. So, it can be inferred that zirconium oxide nanoparticles facilitate spontaneous emulsion formation, working synergistically with surfactants, since they contribute to stabilization of emulsion, while nanoparticles augment sedimentation stability. Equally, ZrO₂ produced an alteration of interfacial tension when tested in a water-n heptane fluid, reaching 36,4mN/m after being originally 51,6mN/m, at a concentration of 500ppm [11].

Similarly, Stefania Betancur et al. effectuated tests to check how the preparation of a nanofluid influences its performance according to the order of components addition to water. They proposed three different orders that consist of: 1. First salt, a mixture of surfactants (alkyl propoxy sulfate and olefin sulfonate) and nanoparticles 2. Salt, followed by the mixture of surfactants and nanoparticles and 3. The mixture of surfactants, nanoparticles and finally the salt. At the same time, they evaluated these preparations for three different nanoparticles: Silica gel (7nm), alumina (35nm) and magnetic nanoparticles with an iron core and carbon shell (60nm). The only preparation that resulted in a low interfacial tension was when methodology number 3 was used with silica nanoparticles, since ultra-low IFT's were always obtained with the other samples. [14]

3.2. Ultra-low interfacial tension

Ultra-low tensions are all those below 10⁻²mN/m [20]. This barrier was broken with the combined use of both alumina nanoparticles with surfactants and silica with surfactants, both in saline water for the 3 methods used by Stefania Betancur et al. The iron and carbon core-shell nanoparticles yielded ultra-low stress values for preparation methods 1 and 2. However, compared to the tension achieved using only the surfactant mixture, which was 2,2x10⁻⁴mN/m, the tension reached after

the incorporation of nanoparticles did not exceed the standard imposed by traditional methods, except for the core-shell type with methodology number 2 at concentrations of 10 and 100ppm, which obtained slightly lower values, becoming the only effective in this work. It occurs by the action of high affinity between carbon and surfactants, in addition to the fact that the presence of salt stimulates micellar formation, allowing the presence of free electrolytes when it is added before the other compounds. On the contrary, concentrations of nanoparticles that are too high generate an IFT increasing, since the working mechanism of the combined system with nanoparticles is based on the synergy of the two components that act simultaneously, but as there is a greater amount of nanoparticulate material, the adsorption capacity increases and there is a lower volume of free surfactant[14]. In a later study [21] the capacity of this mixture in displacement tests was evaluated, managing to generate an effective displacement with an increased recovery rate of 98% in comparison to the conventional surfactant used. [36]

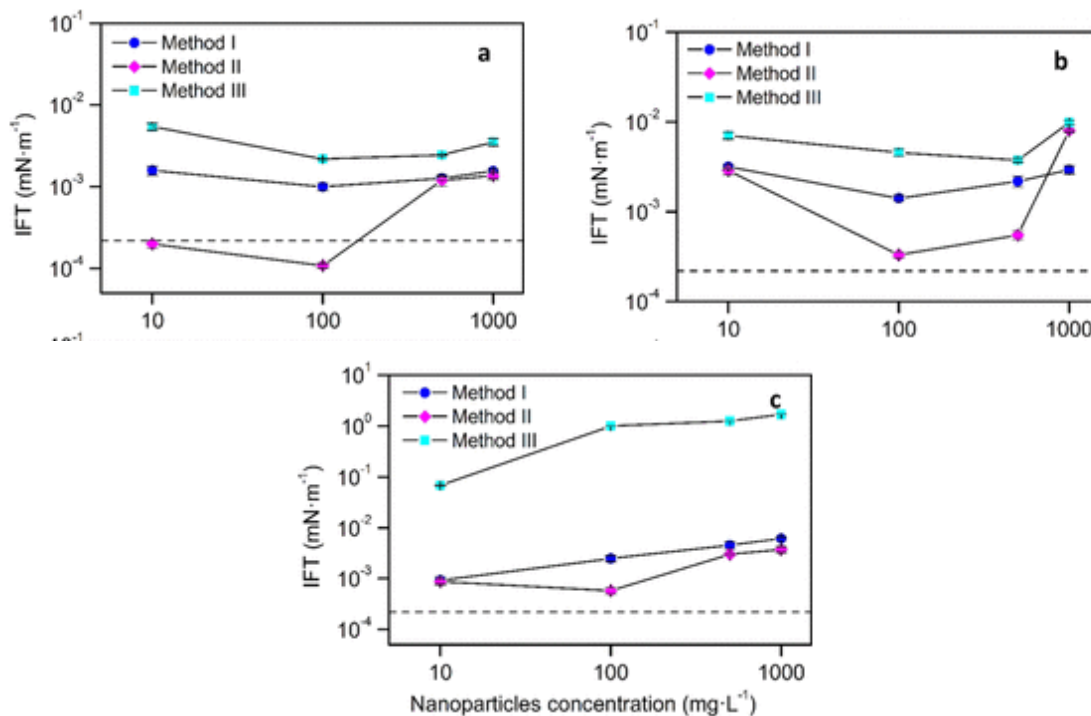


Figura 22. IFT reached by 3 different preparation methods, using diverse concentrations of: a. Iron-core carbon-shell nanoparticles, b. Alumina nanoparticles and c. Silica gel nanoparticles S. Betancur et al., Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction, ACS Omega, doi: 10.1021/acsomega.9b02372.

On the other hand in the study performed by Derong Xu et, al. A nanofluid composed of silica nanoparticles and a commercial anionic surfactant (KD) for low permeability reservoirs was evaluated. For this study, the surfactant KD was implemented, which generated a decrease in interfacial tension to reach Ultra-low levels (10-2 mN / m), when it was combined in proportions of 0.05% KD and 0.01% SiO₂, they showed long term stability up to two months, it should be noted that this stability is due to the implementation of nanoparticles in Silica suspension, in addition these nanoparticles obtained a maximum size of 20.56 nm which improve their application in low permeability reservoirs. On the other way, concentration is another factor to take care of because by increasing the concentration of nanoparticles this will generate an opposite effect to the desired one, such as an increase in interfacial tension and a low stability in the solution, because the surfactant molecules can not completely cover the N^ops of SiO₂. When performing the injection tests in a core, this nanofluid generated an increase in the recovery of residual oil of 21.12% and generated a reduction of the pressure differential up to 50% due to the reduction of the injection pressure.[37]

4. Wettability alteration

Wettability in the poral network of the reservoir has a great influence on the relative permeability curves, on the oil mobility, the water an oil saturation, capillary pressure and the final recovery of hydrocarbon, so its control gives a competitive advantage in enhanced recovery processes[13]. It has been shown that the highest oil recovery rates in a sandstone reservoir according to its wettability are given in the following order: The highest amount for systems with intermediate wettability, followed by water-wet systems and those that have shown the lowest production are oil-wet ones [38]. Finding a point where wettability is neutral will increase the amount of hydrocarbon produced, probably thanks to the better disconnection and entrapment of the oil phase[24] [14]. Water has a greater tendency to wet the rock when it has a high acid concentration. The oil, on the contrary, tends to develop wettability towards the rock when it has a high basic concentration[39] [23]. These results can be achieved by making use of different nanoparticles, such as those made of silica, carbon or based on metal oxides, among others.

NPs	NPs size (nm)	NPs Conc.	Dispersion medium	Porous media	Contact angle (°)	
					Clean	With NPs
NSP	7	0.05–0.5 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Sandstone cores	166	130
CNP	18	0.05–0.5 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Sandstone cores	166	124
γ - Al_2O_3	10–20	0.5–1.5 wt%	Brine (180 K ppm NaCl)	Carbonate rocks	119.8	40
ZrO_2	24	0–0.1 g/cc	Surfactant	Carbonate cores	180	40
Al_2O_3	4	100–1000 ppm	Anionic surfactant	Sandstone cores	142	~0
SiO_2	40	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	131.2	38.82
TiO_2	21	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	131.2	21.64
Al_2O_3	17	0.05 wt%	Brine (3 wt% NaCl)	Quartz plates	131.2	28.6
ZrO_2	>35	0.05 g/100 ml	Tween80/Span85	Carbonate cores	140.2	59.7
MgO	>40	0.05 g/10 ml	LA3 + Tween80/Span83	Carbonate cores	140.2	98.2
SiO_2	30–40	0.3 g/105 ml	Ethylene/glycol + LA3EO	Carbonate cores	140.2	68.5
TiO_2	>35	0.05 g/10 ml	LA-7EO	Carbonate cores	140.2	51.2
Al_2O_3	>40	0.03 g/100 ml	SDS	Carbonate cores	140.2	103.5
SiO_2	12	1–4 g/L	Brine (5 wt% NaCl)	Sandstone cores	135.5	66
SiO_2	10–15	10gr/200 ml	Ethanol	Glass micromodel	134.4	54.52
FSPNs	10–15	10gr/200 ml	Ethanol	Glass micromodel	134.4	23.71
SiO_2	14	0.1–5 wt%	Distilled water	Glass micromodel	100	~0
Al_2O_3	20	0.05 wt%	CTAB	Carbonate dolomite	70	52
Al_2O_3	20	0.05 wt%	SDS	Carbonate dolomite	92	75
Al_2O_3	20	0.05 wt%	TX-100	Carbonate dolomite	85	62
ZrO_2	40	0.05 wt%	CTAB	Carbonate dolomite	70	60
ZrO_2	40	0.05 wt%	SDS	Carbonate dolomite	92	84
ZrO_2	40	0.05 wt%	TX-100	Carbonate dolomite	85	71
TiO_2	10–30	50 mg/L	DIW	Limestone rocks	90	46
HLP	10–40	4 gr/L	Ethanol	Sandstone cores	135.5	95.44
NWP	10–20	4 gr/L	Ethanol	Sandstone cores	135.5	81.88
Al_2O_3	~60	0.5–3 g/L	Propanol	Sandstone cores	131	92
Fe_2O_3	40–60	0.5–3 g/L	Propanol	Sandstone cores	132.5	101
SiO_2	10–30	0.5–3 g/L	Propanol	Sandstone cores	134	82

Figure 23 Different nanoparticles used for contact angle reduction and their respective optimal operation conditions, from: J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding, [Online]. Doi: 10.1016/j.ejpe.2018.09.006.

Silica nanoparticles are a dominant material in sandstone reservoirs, with great thermal stability in the typical operating range of an oil reservoir (according to infrared spectroscopy studies, X-ray diffraction and SEM analysis), besides being one of the more abundant non-toxic inorganics materials, friendly to the environment, which is why they are currently most widely used and investigated nanoparticles for improved surfactant injection processes [8]. The presence of SiO_2 nanoparticles reduces the contact angle of the aqueous phase and consequently the hysteresis is reduced. By adding nanofluid based on silica nanoparticles to a productive sandstone formation through an injection process, it will tend to reduce the contact angle by up to 1° due to interfacial tension forces in the water-hydrocarbon-rock system, which will result in the formation of an enveloping layer capable of separating oil, gas and even the production water itself from the pore walls. The magnitude by which the angle is reduced depends on the increase of nanoparticles

concentration in the solution. The nanofluid is able to spread in monolayer across the reservoir surface. For the layer to cover 100% of the space, there should be theoretically a contact angle of 0° . The reason for which fluid spreading occurs is because of the structural separation pressure gradient measured over the "nano-solution". The propagation coefficient of nanofluid increases exponentially when there is a decrease in the quantity of dissolved nanoparticles or when the thickness of the layer formed decreases. As the concentration of silica in the nanofluid increases, the repulsion caused by the electrostatic forces between them will become greater and, added to the pressure exerted by the entire phase, all this liquid will tend to accommodate itself uniformly throughout the solid surface, thus generating a wettability change [24].

Silica nanoparticles mixed with surfactant dodecyl trimethylammonium bromide (C12TAB) are highly reactive with carbonate formations, which is why there is a valuable change in wettability and consequently in capillary forces, that are no longer negative (practically zero), becoming positive, although with relatively low values due to the low interfacial tension between water and hydrocarbon. The use of C12TAB is convenient because the monomers that make it up locate in the 3 interfaces (Rock-oil-water) and interact with the organic compounds present in each of them, forming ion pairs, facilitating the detachment of the crude fractions for their subsequent transport out of the reservoir[28]. The mechanisms that make possible the interaction between nanoparticles suspended in a nanofluid and the oil inside a reservoir are called by Wasan and Nikolov [11] as structural separation pressure and define them as electrostatic repulsion between the nanoparticles, as well as brownian movement. The force of this movement is directly proportional to the concentration of SiO₂ nanoparticles, while the repulsive forces between them are inversely proportional to their size [24]. The interaction between the surfactant ions and the charged surface of the carbonate that forms up the core used during this study, as well as the electrochemical interactions between the silica nanoparticles and the C12TAB molecules, and the adsorption of the nanoparticles on the surface of the pores that would cause a change in the free energy of the system, are possible reasons for the impetuous change in the rock wettability, which went from strongly oil-wet to strongly water-wet. In the same way, the change in wettability was the most marked effect that allowed increasing the mobility of the crude oil within the simulated reservoir, going from a maximum recovery rate of 46% of the IOIP (Initial Oil in Place) using surfactant injection only, to one close to 55% of the IOIP. The imbibition rate was measured for brine, surfactant and surfactant-nanoparticles injection, the last ones were the most effective, capable of producing a

higher percentage of oil in a shorter time. This is caused the joint action of nanoparticulate silica and C12TAB, which tend to react markedly with the formation and generate adsorption within the poral network, changing the wettability and as a consequence there is a change in the capillary forces [28]. Silica nanoparticles also have a positive effect in oil recovery when used in conjunction with cedar extract-based surfactant [13].

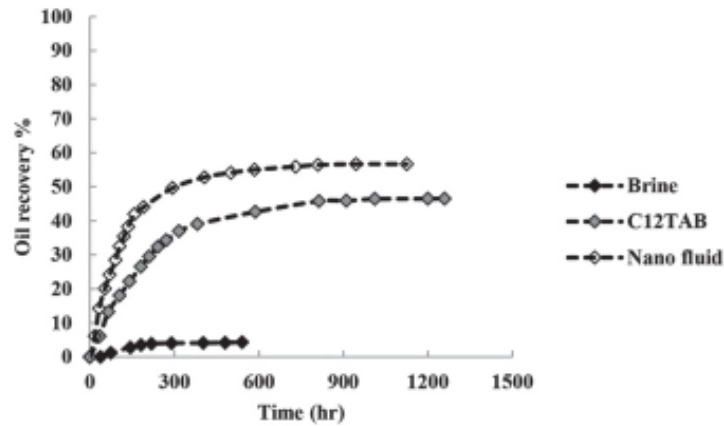


Figura 24 Imbibition of carbonate sample-cores saturated with oil of $0,858 \text{ g/cm}^3$ density exposed to brine, surfactant solution (C12TAB) and surfactant nanofluid (NP's $\text{SiO}_2 + \text{C12TAB}$), from: A. Roustaei, An Evaluation of Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores Using Nano fluid, Soc. Petrophysicists Well-Log Anal., vol. 55, 2014.

There are different mechanisms that promote spontaneous imbibition within a reservoir, such as gravity forces and capillary forces, which can be easily differentiated when the percentage of oil produced is plotted over a timeline, as shown in figure # 10; when the resulting line is curved, the predominant mechanism is said to be capillarity, while for a line with a linear trend the identified mechanism is gravity. For the experiments performed in this work, a clear influence of capillary forces in oil production was evidenced, since the plot is mostly curved, until it reaches the final section where its shape changes to a straight line, making noticeable the change in the main mechanism, without implying that only one is taking place at the same time, but that it is the one with the greatest heft at a certain moment. It should be noted that when gravity is more influential than capillarity, the recovery rate is negatively affected, since the amount of crude produced is much lower [28].

Additionally, A. Rezaei et al. performed contact angle alteration tests, for which the fluid based on CAPB surfactant and silica nanoparticles achieved a change from an initial value of $156,2^\circ$ to $75,1^\circ$ during a soak time of 12h, and $52,9^\circ$ in 24h. In this parameter, the nanotechnology applied here does not represent a technical advantage over the conventional method that combines alkalis and surfactants, since for the same operating conditions 1000ppm of sodium carbonate were added instead of the silica nanoparticles and the results obtained were a reduction of the contact angle from $148,6^\circ$ to $52,2^\circ$ during a soaking time of 12h, and 43° after 24h. It can be demonstrated mathematically by making use of the Wettability Alteration Index, a dimensionless factor that takes into account the changes in the initial contact angle, after long contact with oil and the final angle after soaking time in a chemical treatment. The equation is as follows:

$$\text{WAI} = (\theta_t - \theta_f) / (\theta_t - \theta_i)$$

***WAI:** Wettability Alteration Index.

* **θ_t :** Contact angle after oil incorporation.

* **θ_f :** Contact angle after chemical treatment.

* **θ_i :** Initial contact angle.

For the case of the surfactant-alkali combination, the WAI obtained after 12 and 24h was around 0,8 and 0,85 respectively, while the surfactant-SiO₂ nanoparticles combination values for the same soaking times were close to 0,65 and 0,8. It is ascribable to the amphoteric nature of the tested surfactant, which allows the alkali to generate electro-chemical interactions with both positive and negative sections in the surfactant structure, as well as with the petroleum minerals that tend to have positive and negative charges, so when in contact with acid groups, alkali releases natural surfactants contained in the oil mass that are added to the already injected surfactant and they work synergistically. While nanoparticles, which charge is negative, easily interact with positively charged groups in the structure of the surfactant, in the same way as the positively charged fractions present in various compounds in crude oil. Thus, Na₂CO₃ is more reactive with the

surfactant fluid than SiO₂ nanoparticles, being more effective in changing the wettability of dolomite, in a greater magnitude, spending less time and requiring less material concentration [19]. Either way, silica nanoparticles have greater potential than titanium oxide to reduce the contact angle of the water droplets with the formation and to improve the final oil recovery [13].

Similarly, N. Cárdenas Acevedo and D. M. Hernández Barajas also evaluated the contact angle of an oil drop over a rock sample without surfactant, with surfactant and with surfactant and nanoparticles, as a result they obtained that the contact angle generated on the clean rock was 40,17° and when surfactant was applied it was 47,47°. When evaluating the nanomaterials, different samples with variable concentrations were used, they were 250ppm, 500ppm, 750ppm and 1000ppm; It was observed that when using SiO₂ nanoparticles they generated a relevant change, obtaining their highest value at a concentration of 500ppm in which an angle of 135,25° was achieved, while the graphene oxide nano-sheets showed that at higher concentration they decrease the contact angle, obtaining as a result that at 1000 ppm they have an angle of 101,01°, while at 250ppm it was 119,18 °, as shown in the figure below. It is important to highlight that prepared base fluid always remained the same for all samples, with a salinity (NaCl) of 2000ppm and 680ppm of SDS surfactant. [35]

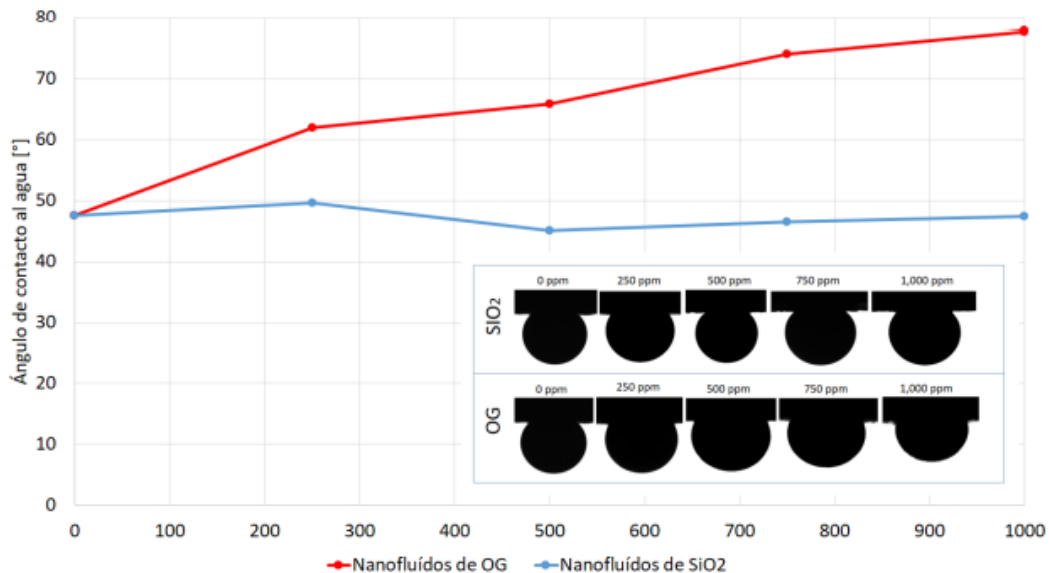


Figura 25 Contact angle modification in a water drop depending on graphene oxide and silicon oxide nanoparticles concentration. Graphical representation is attached from N. Cárdenas Acevedo

and D. M Hernández Barajas, Efecto de los nano fluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico, Universidad Industrial de Santander, 2018.

Moreover, during the study of Lady J. Giraldo et al., tests were carried out to measure the ability of different nanomaterials to modify wettability preference in the porous medium of an initially intermediate wettability sandstone sample taken from a Colombian field. Silica nanoparticles and Janus type nanoparticles of SiO₂ and NiO were used, comparing the wettability before and after the treatment, which consisted of subjecting the rock structure to an aqueous solution of 100mg/l for each of the prepared nanofluids. The results showed that the highest contact angle for water was recorded for the porous medium without treatment, followed by the porous medium with silica treatment and finally, the lowest contact angle was achieved with the dual composition nanoparticles. The mechanism that makes this wettability alteration possible is the adsorption of nanoparticles on the rock surface, creating a protective layer which affinity is greater for water than for oil, owing to the fact that it has a high surface/volume ratio, presenting higher availability of polar groups. Likewise, Janus nanoparticles reduce the contact angle with water to a greater extent because the NiO part interacts with the silanol groups [8].

Wettability can also be affected by the incorporation of carbon and magnetite core-shell type nanoparticles, according to wettability change tests performed on glass devices with a mixture of nanoparticles together with PDMS surfactant. These changes can be attributable to electrostatic interactions between the surfactant-nanoparticle solution and the surface, as well as Van der Waals forces existing between the oil and the rock surface. It is suggested that these phenomena depend on the molecule's orientation [4].

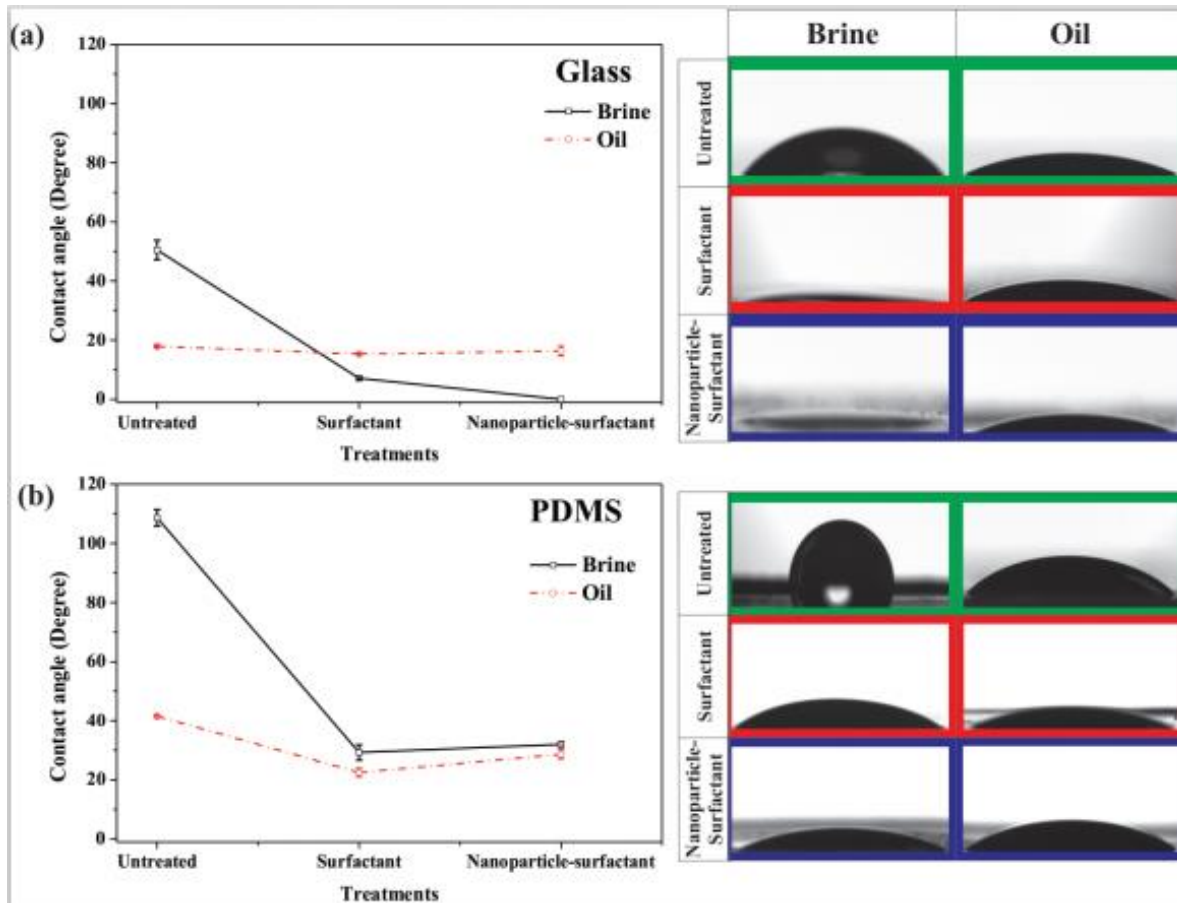


Figure 26 Decreasing of contact angle by different treatments: Brine, surfactant and iron-core carbon-shell nanoparticles-surfactant solution, for 2 different surfaces: Glass and PDMS, from: S. Betancur *et al.*, A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.

Likewise, it has been shown that nanoparticles based on metallic oxides generally have a positive influence on Improved Oil Recovery, especially for their ability to alter wettability, both in sandstone and carbonates rocks [13]. For example, Mahdi Mohajeri et al. [12] experimented with zirconium oxide particles, SDS and C12TAB. C12TAB is better for wettability changes than SDS, both with and without nanoparticles addition, achieving to reduce heavy oil drop contact angle in about 85%, from approximately 100° to 15°, while the SDS did so until 30°, about 70% reduction when using combined with nanoparticles. Pure surfactants IFT reduction was registered in 70° and

63° for SDS and C12TAB, respectively, while the test applying only ZrO₂ accomplished 65°. Hence, it is worth to say that surfactants and nanoparticles work in synchrony to enhance oil recovery; surface-active agents decreases the adhered oil thickness, while zirconium oxide is adsorbed over the rock, generating an uniform hydrophilic upper layer, producing strong changes in wettability of carbonate deposits, going from oil-wet to a preference for water thanks to the injection pressure and its affinity with this type of minerals. According to simulation studies in carbonate cores[13], these nanoparticles also have properties that improve the performance of the process when they are injected together with non-ionic surfactants, strongly influencing the wettability of the rock, requiring soaking times of up to 2 days. Factors that favor this condition are mainly the nanoparticles concentration, salinity of water that acts as continuous phase and the soaking time, as well as the nature of the surfactant, because if it were cationic, for example, ionic bonds would form between the charged head of the surfactant molecules and the acidic components of the oil, while the nanoparticles would extend along the solid-liquid interface, creating preferential channels for the oil displacement.

In the same way, alumina-based nanofluids are capable of altering wettability in carbonate reservoirs, going from systems oil-wet to systems water-wet, parallel increasing the percentage of crude recovered up to 11,25% [13]. These same nanoparticles were tested in the experimentation by Juliana Giraldo et, al. Evaluated how they changed the contact angle in a sandstone core when they were dispersed with a commercial anionic surfactant (PRNS) in a concentration of 100 ppm of N'ps of alumina, obtaining values between 104 ° - 142 ° to briefly 0 °, exceling this way a surface with high water wetting, on the other hand, they evaluated in the imbibition tests that the core treated with PRNS and N'ps of alumina generated an spontaneously imbibition , only evidenced when using concentrations lower than 500 ppm, when using higher concentrations these generated unfavorable results even worse than when using only the surfactant.[40]



Figura 27 Contact angle change through treatment with 100ppm of aluminum oxide nanoparticles solved into SDS surfactant aqueous solution from J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids, doi: 10.1021/ef4002956

J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, “Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids,” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3659-3665., 2013, doi: 10.1021/ef4002956.

Nickel oxide nanoparticles have the ability to cause wettability change in the rock, especially when they are found at high concentrations, in presence of dissolved salts and for long injection periods. Furthermore, Tajmiri et al. experimented with ZnO nanoparticles in 0,2wt% aqueous solution for simulated heavy oil tertiary recovery, both in sandstone cores, where the greatest improvement was seen in 20,68% of recovered oil, as well as carbonate cores, where 8,89% of the oil in site was produced. It was concluded that increase happens thanks to reduction in crude oil viscosity and wettability alteration [11]. However, there are also some disadvantages that must be taken into account when implementing zinc oxide nanoparticles, such as the self-associative capacity of this material, generating a tendency to create agglomerations that plug pore spaces in certain reservoirs, depending on the characteristics of each one, especially the effective porosity and permeability[41]

Conversely, TiO₂ nanoparticles at concentrations between 0,01 and 0,05 wt%, did not show sufficiency for increasing viscosity of the brine or decreasing the interfacial tension in sandstone cores, however they have appreciable potential in applications for enhanced recovery processes,

since they have an important influence regarding the wettability alteration, enough to make the final production percentages higher compared to other nanoparticles, such as aluminum oxide and silica, reaching a recovery factor above 50% [42].

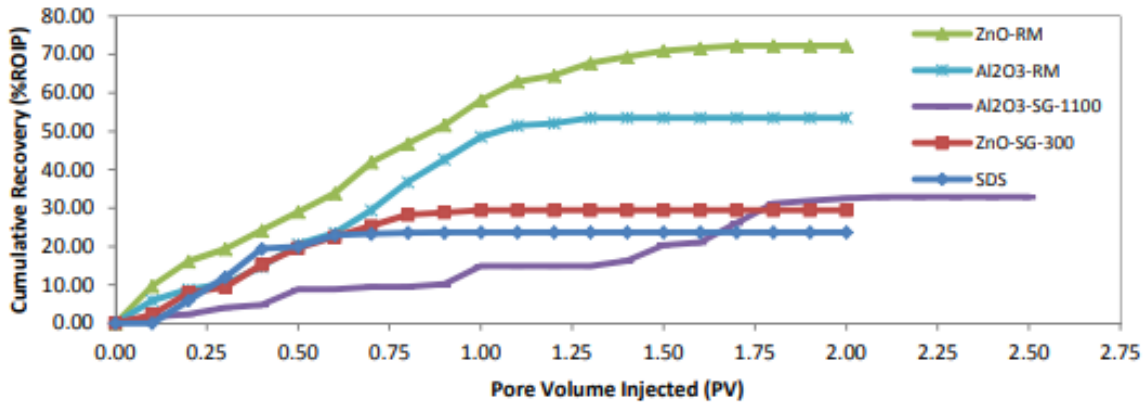


Figure 28 Accumulated oil recovery after injection of SDS surfactant and SDS surfactant combined with 2 types of nanoparticles in 2 different sizes, inside glass devices simulating reservoir conditions, from: H. M. Zaid, N. Yahya and V. Taghikhani, The Effect of Nanoparticles Crystallite Size on the Recovery Efficiency in Dielectric Nanofluid Flooding., doi:10.4028/www.scientific.net/jnanor.21.103.

H. M. Zaid, N. Yahya and V. Taghikhani “The Effect of Nanoparticles Crystallite Size on the Recovery Efficiency in Dielectric Nanofluid Flooding.” Journal of Nano Research, vol. 21, Trans Tech Publications, Ltd., Dec. 2012, pp. 103–108. Crossref, doi:10.4028/www.scientific.net/jnanor.21.103.

The addition of salts to the aqueous solution containing surfactants and/or nanoparticles can promote wettability alteration into the rocks through a redistribution of water and surfactant molecules [38]. In the same way, temperature also plays an important role within the reservoir, since its increase can generate changes in the wettability of the rock, from oil to water-wet [39].

5. Surfactant adsorption

Surfactant adsorption over the reservoir rock is a process that occurs as a consequence of different physiochemical processes, such as electrostatic attractive forces, covalent bond forces, hydrogen

bonding, polar and apolar interactions, solvation and desolvation. Losing material by adsorption affects both the performance and the economic feasibility of a project, since for the surfactant injection to be efficient, it must have at least a molecular concentration equal to the Critical Micellar Concentration, that is, as molecules are lost within the solution, it is mandatory to inject more of these in the same volume, until the effective CMC is reached. The effective CMC is the Critical Micellar Concentration which is measured taking into account the properties of the adsorbent material, so it will always be bigger or equal (when there is no affinity between surfactant and formation) than the pure CMC. For low surfactant concentrations, a percentage of the molecules tends to generate adherence on the rock minerals. However, as the concentration increases, the percentage of material loss also does so exponentially, also creating another problem: larger solids (aggregates) with characteristics very similar to the micelles that are formed in the aqueous phase, capable of causing plugging in the poral throats [5].

To reduce the adsorption of various surfactants on the reservoir rock, different researchers have proved the combined use of alkalis and polymers with surfactants, both acting as sacrificial agents, it means, materials that have a greater affinity with the rock and saturate the surface area all over reservoir walls, hence avoiding large amounts of surfactant to be lost by adsorption, which means an economic saving in financing a CEOR injection project of this type. The problem with applying these methodologies is that they generally tend to emulsify fluids in the bottom, and separate them once they are on surface is a complex and expensive task in terms of both financial and time.

In that way, incorporation of nanoparticles in surfactant injection processes to attenuate adsorption over the rock can take place mainly in 2 ways: Either by combining nanoparticles with surfactants in the same solution or by functionalization of those nanoparticles on surfactant, which involves chemical and/or physical treatments of the components before or during the injection [6].

5.1. Selective surfactant adsorption

When nanofluids based on surfactants and nanomaterials are prepared, it is intended that there is a great electrochemical affinity between them, enough to make their interaction stronger than that between the surfactant and the reservoir rock, generating preferential adsorption on the nanoparticles to avoid the loss of large amounts of surfactants. For this purpose, different studies

have emerged, among them the use of silica stands out, like the work carried out by Mohammad Amin Bagrezaie and Peyman Pourafshary [43], which consisted of a 2-phase experiment, one static and one dynamic. The statics aimed to discover the CMC of the anionic surfactant with nanoparticles in the rock surface, obtaining results of adsorption decrease up to 13,26% when nanoparticles were added at a concentration of 1000ppm. Dynamics, on the other hand, consisted of flooding a known porosity and permeability sandstone core with oil and water at reservoir conditions, to compare the recovery capacity between surfactant injection with and without nanoparticles, showing that when using the surfactant with nanoparticles at concentrations of 1000 and 2500ppm, an increase in recovery up to 12,71% was obtained, due to decreasing of surfactant adsorption, consequently generating a more efficient sweep. It is caused by the anionic nature of the surfactant, which in solution generates sulfate ions (negative), while hydrophilic silica nanoparticles generate hydrogen ions (positive), interacting through hydrogen bonds with the silanol groups because of their charges, to finally avoid ionic interaction between surfactant molecules that are attracted to the rock [43]. Silica nanoparticles can reduce the percentage of adsorption of different surfactants on sandstone, carbonate and even shale reservoirs [13].

Thusly, the experiment by Mohammad Ali Ahmadi1 and James Sheng aimed to measure the adsorption of SDS surfactant on silica nanoparticles to avoid the loss of material by adsorption on the carbonate pores. It was determined that the adsorption of SDS on the rock structure increased linearly and proportionally to its concentration in the aqueous solution, until a value of 2750ppm was reached, close to the CMC (2485ppm), at that point the trend is to remain constant. This phenomenon is attributable to the increase in concentration of hydroxyl group, since it facilitates integration with the surfactant when dissolved in water, through hydrogen bonding, as well as electrostatic bonds with the rock surface that is by nature positively charged. Losses of nanoparticles adsorbed in the poral throats of the core were also recorded, given that it could be detrimental to the process, since it would imply higher investment in silica and possible partial loss of permeability owing to agglomeration of the material. The maximum adsorption achieved within the core was 1,90mg/g, a value that could be reduced to 1,24mg/g when 2000ppm of hydrophobic silica nanoparticles were incorporated into the injection fluid, resulting to be less effective than hydrophilic silica, which reduction level was greater and the final adsorption index was 1,12mg/g. This difference is based on the lower amount of hydroxyl groups present in hydrophobic silica nanoparticles compared to hydrophilic silica. For both cases, the concentration

of silica nanoparticles is inversely proportional to the adsorption of surfactant over the carbonate samples. [26]

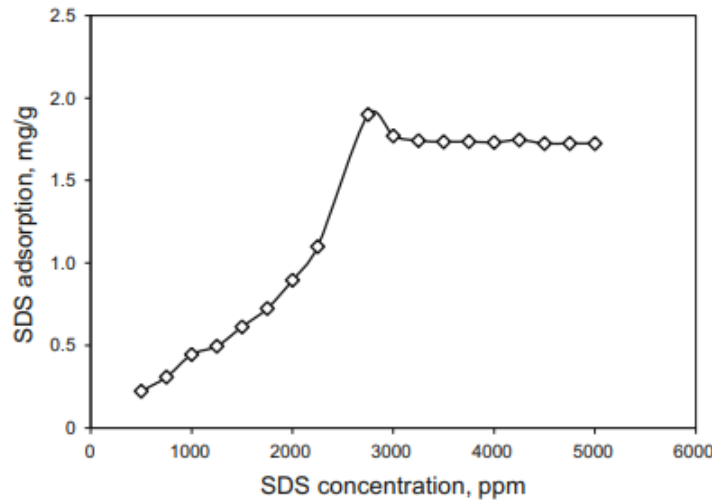


Figure 29 SDS surfactant adsorption over carbonate surface as a function of surfactant concentration, from: M. A. Ahmadi and J. Sheng, Performance improvement of ionic surfactant flooding in carbonate rock samples by use of nanoparticles [Online]. Doi:10.1007/s12182-016-0109-2.

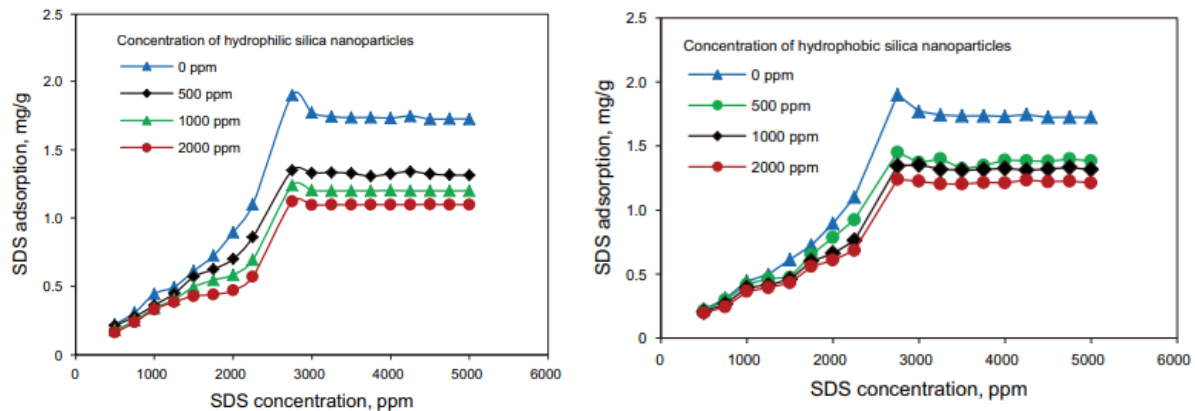


Figure 30 SDS surfactant adsorption over carbonate surface when applying hydrophobic and hydrophilic silica nanoparticles, from: M. A. Ahmadi and J. Sheng, Performance improvement of ionic surfactant flooding in carbonate rock samples by use of nanoparticles [Online]. Doi:10.1007/s12182-016-0109-2

In the same research line, Stefania Betancur et al. conducted adsorption and desorption tests for 3 types of surfactant: CTAB, Tween 20 and SDE over a sand matrix, as well as over SiO₂

nanoparticles, taking into account a Solid-Liquid Equilibrium (SLE) model, since this is which best describes the interactive processes between a surfactant and a solid surface, as well as the self-associative interaction of surfactant particles. The adsorption percentages on the silica nanoparticles are higher for CTAB, followed by Tween 20, while the surfactant with the lowest rates was SDS, despite being smaller than Tween 20 and having a higher physical affinity index. Likewise, the desorption percentages are 2% for CTAB, 5,3% for Tween 20 and more than 85% for SDS. Through characterization by adsorption curves, it was established that the surfactants CTAB and Tween 20 present adsorption in multiple layers, while SDS did so in a monolayer. The theory that supports this behavior is known as the Point of Zero-Charge (PZC), since the solution with which they worked during the aforementioned experiments had a pH of 7,08, above the PZC of the nanoparticles, which is at a pH of 2, according to theoretical calculations, resulting in a negatively charged silica surface, just like SDS. So, between these two components there are repulsive forces and that is why the adsorption of this material is weaker and occurs in a monolayer. The desorption potential, for its part, is defined as the amount of energy necessary to separate a molecule from a surface. Then, the desorption potential of surfactants used on nanoparticles is 22,27KJ/mol for CTAB, 22,59KJ/mol for Tween 20 and 15,48KJ/mol for SDS. These results support the inverse proportionality between desorption potential and desorption index (amount of molecules that separate from a surface under specific conditions). The adsorption rate of the three types of surfactant is inversely proportional to the temperature value. It should be noted that the adsorption/ desorption trials were applied at temperatures of 25, 50 and 75°C, showing very similar results for all types of surfactant, so it is valid to affirm that this process can be applied to different reservoirs without great effect by temperature changes.

Chemical reactivity of compounds could be another important factor in determining the effectiveness of injection processes powered by nanotechnology. The electrochemical interactions that govern the behavior between nanoparticles and CTAB are ion-dipole type, in the case of Tween 20 they are dipole-dipole and finally those of SDS are repulsive ion-ion type, so their use is not recommended as alternative method for enhanced chemical recovery, since the strength of the bond between surfactant and nanoparticle is very weak and can be easily collapsed by conditions of temperature, pressure or whirling.

Likewise, the fluid based on silica oxide nanoparticles combined with surfactant used by Stefania Betancur et al.[18] had a favorable effect on the oil recovery rate, reaching up to 240% increase compared to the injection of surfactants only. It was determined that the main mechanism for this feat was not the additional reduction of the interfacial tension in the water-oil system, as was initially thought, but it was achieved thanks to high adsorption rates of the surfactant molecules on the nanoparticles. Thermodynamic interactions between each type of surfactant used and the SiO₂ nanoparticles showed that the adsorption in these processes is an exothermic and spontaneous reaction. For all evaluated cases, Gibbs free energy value showed negative values, that is, the adsorption of surfactant on silica nanoparticles is a thermodynamic favorable process and therefore it is not necessary to apply external energy sources on it to be completed. Adsorption of CTAB and Tween 20 on the silica nanoparticles can be considered as an irreversible process, while for SDS it could be said that it is totally reversible.

In addition, existing differences were measured between incorporating surfactant and nanoparticles in the solution from the beginning versus the option of incorporating the nanoparticles after the micelles formation. It was shown that when both components are added simultaneously to the mixture, there are crossed and inverse processes that oscillate between micellar formation and the adsorption of surfactant on the nanoparticles, besides the fact that the size of the micelles was smaller, close to 1nm compared to the 2,3nm typical of the solution without nanoparticles, causing a lower adsorptive capacity; however, for the second case the nanoparticles integrated the system when micellar formation process had already occurred entirely and did not generate interference. [18]

It was also performed another simulation study of injection process in carbonate cores for 4 different scenarios, keeping the concentration of the natural surfactant constant at 8 wt%: Without the addition of nanoparticles, adding 3000, 6000 and 10.000ppm of hydrophilic silica nanoparticles. It was evidenced that for higher concentrations, the final recovery obtained was higher too, mainly ascribable to the decrease of surfactant adsorbed on the rock pores, as well as an increase in the viscosity of the injection fluid that favors a better mobility ratio. However, for all the cases exposed previously, none of the nanoparticles concentrations tested achieved an increase above 5% in the oil recovery rate compared to the injection of free surfactant, making its practical application quite dependent on the petroleum barrel price. The main cause of this

phenomenon is the aforementioned increase in IFT caused by this type of nanoparticles, as the performance is reduced by the low affinity that the aqueous and oil phases have with SiO₂ nanoparticles that locate at the interface [27].

NSHI (PPM) + 8 wt% <i>Ziziphus spina-christi</i>	Total recovery (%OOIP)	Core plug used	K_{abs}	S_{wi}	S_{or}
Brine-without surfactant and nano silica	55.45	C2	1.0786	0.255	0.331898
0	81.08	C2	1.0786	0.255	0.140954
3000	81.80	C1	1.0345	0.275	0.13195
6000	82.25	C2	1.0786	0.255	0.132238
10000	83.45	C3	1.1565	0.243	0.125284

Figura 31 Summary of each experimental assembly prepared varying the concentration of hydrophilic silica nanoparticles, from M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, Nano-surfactant flooding in carbonate reservoirs: A mechanistic study, [Online]. doi: 10.1140/epjp/i2017-11488-6.

Nevertheless, there are many factors that must be considered before applying an enhanced recovery method, because nanoparticles are not always going to be a better and foolproof option. This is demonstrated by Amin Rezaei et al., from whose experimentation was concluded that sodium carbonate in solution induces polarization in both positive and negative ions, generating a strong increase in the system's pH, so much that it even exceeds the rock Zero Charge Point, which is theoretically estimated between 6 and 8,8, reaching values from approximately 3-7 at which dolomite is naturally found, up to 7,3-11,2, which means that the rock surface transforms from being positively to negatively charged with the addition of only 0,1 wt% of Na₂CO₃, entailing repulsive forces between surfactant heads that have the same charge, then reducing their adsorption in a greater proportion than silica nanoparticles with the same concentration, which by their nature tend to generate adsorption on the rock simultaneously with the surfactant, achieving an effective reduction in the loss of surfactant material, but lower compared to the alkalis combination. This is demonstrated with the injection simulation tests in oil-wet dolomite cores, where the percentage of initial oil recovered for each type of fluid was: 8,3% for the brine without additives, 23% for the CAPB mixture with nanoparticles and 26,5% for the treatment of CAPB with sodium

carbonate. Finally, adsorption tests were performed to compare the loss of surfactant in each of the 3 proposed scenarios[19], obtaining the following results:

Aqueous solution	Initial concentration of CAPB in solution (ppm)	Final concentration of CAPB in solution (ppm)	The adsorbed amount of CAPB (mg/g-rock)
CAPB in deionized water	250	91	0.795
CAPB + Na ₂ CO ₃ 1000 ppm (0.1 wt%)	250	186	0.320
CAPB + SiO ₂ 1000 ppm (0.1 wt%)	250	148	0.511

Figura 32 CAPB surfactant adsorption index onto dolomite rock in presence of sodium carbonate, silica nanoparticles and brine with no additives, from A. Rezaei, M. Riazi, M. Escrochi, and R. Elhaei, Integrating surfactant, alkali and nano-fluid flooding for enhanced oil recovery: A mechanistic experimental study of novel chemical combinations [Online]. le: [doi: 10.1016/j.molliq.2020.113106](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113106).

Further, to determine if injection of nanofluid altered porosity and permeability conditions in the porous medium, these properties were measured for sample cores with different characteristics before and after washing with the nanofluid, by means of pressure tests in the porous channels. The results showed uniformly that always after injection of the SiO₂ solution, the porosity in the core changed slightly. Consequently, porosity and therefore permeability are affected by the concentration of the solution, causing that as the number of nanoparticles increases, the measured porosity decreases. In the case of injecting 0,2 PV of a 0,01wt% mixture, the differential pressure was practically zero, in the opposite case with the 0,05wt% solution, which after injection caused a differential of + -0,1mbar at an accumulated injection of 0,2 PV. That phenomenon would be explained by a percentage of particles adsorbed on the pore surface, which would be causing a partial clogging by reducing the flow area. It is totally ruled out that the loss of porosity is caused by interaction between the aqueous phase and possible clay incrustations, since microscopic analysis studies (EDS spectrum) were carried out to verify that these types of minerals were absent or non-reactive with water. There is an increase in the cumulative oil recovered when it goes from a concentration of 0,01wt% to 0,05wt%, but it does not happen when continuing to increase to 0,1wt%, at this point the amount of oil extracted is irrelevant. This is attributed to a decrease in porosity caused by a greater amount of nanoparticulate material adsorbed in the poral throats. In any case, the maximum reduction in residual oil saturation did not exceed 5%. It is therefore concluded that the optimal concentration of SiO₂ nanoparticles is 0,05wt%, both for high and low

porosity/permeability cores [24]. This type of calibration for optimal properties should be done for each case separately before implementing a large-scale recovery project with nanotechnology.

5.2. Surfactant controlled release

Controlled release [6]. refers to the deposit of surfactant molecules at the water-oil interface by means of methods that guarantee their low exposure to interaction with the reservoir rock, it means that they are capable of transporting it in isolation and it is released only by contact with oil, where it will react more easily, thus inhibiting the rate of material loss by adsorption in the reservoir.

The experimentation carried in the thesis by Leidy Roldán, [29] where adsorption and desorption process of cationic surfactants on both mesoporous and non-porous silica nanoparticles was evaluated, showed that the adsorption of the surfactant on the first ones is inversely proportional to the fluid concentration, due to a high quantity of nanoparticles generates a greater aggregation degree, leaving a smaller available area for the hydrophilic structures of the surfactant molecules. In contrast, non-porous nanoparticles generate surface adsorption in multiple layers. When examining the desorption of surfactant on the mesoporous nanoparticles, they showed a desorption capacity of 60 and 80%, compared to the non-porous nanoparticles, which desorption was negligible. This parameter can be measured by the adsorption potential and the desorption potential, which are indicators of the energy required to carry a surfactant molecule from the continuous phase to the solid surface and vice versa, they were all measured at 70°C and estimated as 26,21 kJ/mol for silica without porosity, 20,77kJ/mol for mesoporous synthesized from CTAB and 19,19 kJ/mol for mesoporous synthesized from surfactant Pluronic F127, which is favorable in the sense that surfactant adsorption over the rock walls is avoided when non-porous silica is used, although with mesoporous silica it is possible to transport a greater amount of surfactant and its release is selective, i.e. it occurs right at the water-oil contact, optimizing the use of surfactants. Mesoporous silica nanoparticles maintain a sustained release until stabilization occurs, in approximately 300 minutes.

The mesoporous nanoparticles are highly effective in their use for surfactants-controlled release in enhanced recovery processes, and their effectiveness will depend largely on their morphology and porous volume, which must be broad and have both internal and external connection, the exterior to allow the entry and exit of surfactant molecules, while interior will hold more surfactant molecules. In this case, the synthesis by F127 copolymer proved to have better performance,

because it requires low material amount, has a simple synthesis process and controls the size of nanoparticle formation, generating diameters of 79nm compared to the CTAB surfactant, which generated diameters of 134 nm [29].

On the other hand, the study by Farid B. Cortés et al. concluded that the adsorption of both nanocapsules with surfactant core and resin shell, as well as free surfactant on the sand is practically null, reaffirming the great containment capacity of the resin coating to avoid the undesirable release of surfactant, since experiments in which this characteristic was tested, they were regarded at different concentrations for both encapsulated surfactants (from 10 to 10.000 ppm), as well as different temperatures: 25, 40 and 70°C, over sand blankets with varied dispersion volumetric radius. The main reason that allows an increase in oil recovery would be derived from low, almost zero interaction between surfactant and rock. Compared to an emulated petro 50 surfactant injection process without encapsulation, the nanocapsules exhibited properties and characteristics that make it worthwhile to large-scale implementation. Regarding the recovery they were higher by 1,3%, with a total of 49,4% of oil swept compared to 48,1% made by its contender. However, this volume was reached with only 1,4 PVI, while for surfactant solution a total of 2 PVI was necessary. Similarly, the additional recovery, compared to the solvent-free water injection, was immediately noticeable in the nanocapsule test, as the injection of 4PVI was necessary before the water stopped producing oil, and immediately nanocapsules were added, showing a considerable increase in oil recovery. The mechanisms that govern these differences could be adsorptive phenomena on the rock surface, present only when the surfactant is free in the solution. This case also entails a greater need in availability of surfactants and a greater expenditure of time for crude oil recovery. On the contrary, when the surfactant is inside the nanocapsules, the release only occurs once there is contact between the resin and the oil, thus releasing the liquid content selectively and practically avoiding contact with the formation and its consequent loss by adsorption.

The nanocapsules showed that there is no direct relationship between the concentration in aqueous solution and the size of the nanospheres, so the aggregation phenomenon does not occur between them, thus giving greater stability to the nanofluid. It was established that the aforementioned behavior could be attributable to the low chemical reactivity that the resin bodies present with each other. Nanocapsules have a characteristic known as the softening point, which is the temperature

at which they begin to break their structural conformation and collapse, releasing the liquid content inside the mixture. For the case of Span 20 and petro 50 nanocapsules, softening points were approximately 113 and 115°C respectively. It was also concluded that this property depends more on the composition of the coating, resin in this case, than on the liquid phase, the surfactants.

Nanocapsules are not soluble in water (polar medium) in the temperature range of 25 to 70°C and with stirring conditions between 100 and 10.000 rpm, due to the lipophilic character of the resin shell, which is beneficial as it guarantees the integrity of nanocapsules at those turbulence and heat typical conditions inside an active reservoir. In addition, in toluene (apolar medium) nanocapsules presented high solubility index, to the point that the number of nanoparticles that resisted solvation could not be quantified. The percentage of encapsulation efficiency of petro 50 was estimated at 94% and Span 20 at 74%. These results are consistent with the estimated surfactant/resin ratio for each type of nanocapsule [6]

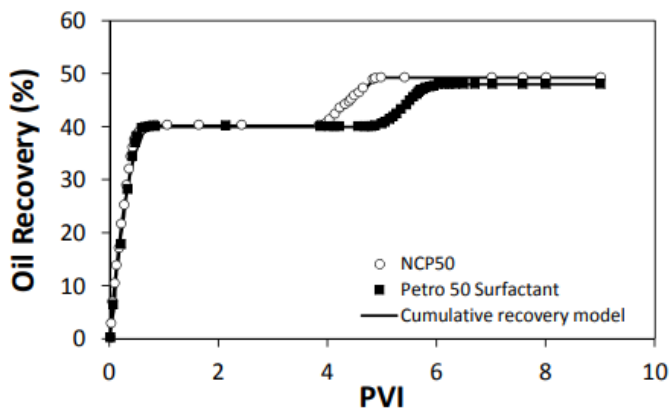


Figura 33 Oil recovery according to Injected Porous Volumes of both encapsulated and non-encapsulated Petro 50 surfactant. From: F. B. Cortés et al., Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications, doi: 10.3390/molecules23071523.

6. Conclusions

- Properties of nanoparticles are not the same for all reservoirs, but their effective action will depend on their compatibility with the formation fluids and on the mineralogical composition of the reservoir.
- Argued in different studies with relatively low surfactant and nanoparticles concentrations, considerable improvements in oil recovery rates are achieved, according to displacement tests, which is why this method is profitable.
- Before implementing any type of nanoparticles EOR project, it is necessary to evaluate their performance under representative conditions from reservoir
- It is important to calibrate in the laboratory the optimal concentrations of surfactants and nanoparticles used to prepare a nanofluid, since the economy of a project will largely depend on this factor.
- Although nanoparticles application in surfactant injection process as an improved recovery method have shown favorable results, it should be noted that to date most of them have not yet been tested at field scale, for implementations with real conditions.
- When using amphoteric surfactants, conventional methods to enhance their effect is recommended, such as combined injection with alkalis, since they generate a better effect on the properties of the reservoir and the final recovery of oil compared to nanoparticles of silica.
- A key parameter when deciding whether nanotechnology is viable in surfactant injection processes is the net cost of the process, since depending on the yield, sale price per oil barrel, availability and cost of chemical compounds in certain place, time and conditions, the viability of a project can vary considerably.

7. References

- [1] S. Thomas, "Enhanced oil recovery-an overview," *Oil Gas Sci. Technol. l'IFP*, vol. 63, pp. 9–19, 2008, doi: 10.2516/ogst:2007060.
- [2] V. Alvarado and E. Manrique, "Enhanced Oil Recovery: An Update Review," *Energies*, vol. 3, pp. 1529–1575, 2010, doi: <https://doi.org/10.3390/en3091529>.

- [3] J. F. Cruz Santiago, “Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [4] S. Betancur *et al.*, “A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 184, p. 106589, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106589.
- [5] T. Amirianshoja, R. Junin, A. Kamal Idris, and O. Rahmani, “A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 101, pp. 21–27, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2012.10.002.
- [6] F. B. Cortés *et al.*, “Development and evaluation of Surfactant Nanocapsules for chemical Enhanced Oil Recovery(EOR) Applications,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, p. 1523, 2018, doi: 10.3390/molecules23071523.
- [7] I. Chatzis and N. R. Morrow, “Correlation of capillary number relationships for sandstone,” *Soc. Pet. Eng.*, vol. 24, pp. 555–562, 1984, doi: 10.2118/10114-PA.
- [8] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, “Enhanced waterflooding with NiO/SiO₂ 0-D Janus nanoparticles at low concentration,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 174, pp. 40–48, 2019, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.007>.
- [9] M. Tarek, “Investigating Nano-Fluid Mixture Effects to Enhance Oil Recovery,” *Soc. Pet. Eng.*, 2015, doi: 10.2118/178739-STU.
- [10] N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, and M. O. Onyekonwu, “Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles,” *Soc. Pet. Eng.*, 2012, doi: 10.2118/160847-MS.
- [11] M. N. Agista, K. Guo, and Z. Yu, “A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 6, p. 871, 2018, [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/app8060871>.
- [12] M. Mohajeri, M. Hemmati, and A. Shekarabi, “An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 126, pp. 162–173, 2015, doi: 10.1016/j.petrol.2014.11.012.

- [13] J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, "Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1371-1383., 2018, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.006>.
- [14] S. Betancur *et al.*, "Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction," *ACS Omega*, vol. 4, no. 14, pp. 16171–16180, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b02372.
- [15] K. Wang, Y. C. Lu, J. H. Xu, and G. S. Luo, "Determination of dynamic interfacial tension and its effect on droplet formation in the T-shaped microdispersion process," *Langmuir*, vol. 25, pp. 2153-2158., 2009, doi: 10.1021/la803049s.
- [16] A. Gadhave, "Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value.," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 3, pp. 573–575, 2014.
- [17] W. C. GRIFFIN, "Classification of surface-active agents by" HLB," *J. Soc. Cosmet. Chem*, vol. 1, pp. 311–326, 1949.
- [18] S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Development of composite materials based on the interaction between nanoparticles and surfactants for application on Chemical Enhanced Oil Recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 37, pp. 12367–12377, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02200.
- [19] A. Rezaei, M. Riazi, M. Escrochi, and R. Elhaei, "Integrating surfactant, alkali and nano-fluid flooding for enhanced oil recovery: A mechanistic experimental study of novel chemical combinations," *J. Mol. Liq.*, vol. 308, 2020, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113106>.
- [20] J. L. Salager, J. C. Morgan, R. S. Schechter, W. H. Wade, and E. Vasquez, "Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior," *SPE*, vol. 19, pp. 107–115, 1979, doi: <https://doi.org/10.2118/7054-PA>.
- [21] R. Brayner, F. Fiévet, and T. Coradin, Eds., *Nanomaterials: a Danger or a promise? A*

- chemical and biological perspective. Springer. Springer-Verlag London, 2013.*
- [22] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons inc., 2012.
- [23] S. Olawale Olayiwola and M. Dejam, “A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for Enhanced Oil Recovery in sandstone and carbonate reservoirs,” *FUEL*, vol. 241, pp. 1045–1057, 2019, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.122>.
- [24] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsæter, “A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery – Luky Hendraningrat et al.,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 101, pp. 128–138, 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2013.07.003.
- [25] J. S. Buckley and T. Fan, “Crude oil/brine interfacial tensions1,” *Petrophysics*, vol. 3, 2007.
- [26] M. A. Ahmadi and J. Sheng, “Performance improvement of ionic surfactant flooding in carbonate rock samples by use of nanoparticles,” *Pet. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 725–736, 2016, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0109-2>.
- [27] M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, “Nano-surfactant flooding in carbonate reservoirs: A mechanistic study,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 132, no. 6, pp. 1–13, 2017, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11488-6>.
- [28] A. Roustaei, “An Evaluation of Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores Using Nano fluid,” *Soc. Petrophysicists Well-Log Anal.*, vol. 55, no. 01, 2014.
- [29] L. J. Roldán Vargas, “Desarrollo de nanomateriales para la liberación controlada de surfactantes en recobro mejorado de petróleo,” Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [30] T. Saigal, H. Dong, K. Matyjaszewski, and R. D. Tilton, “Pickering emulsions stabilized by nanoparticles with thermally responsive grafted polymer brushes,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 15200–15209, 2010, doi: 10.1021/la1027898.
- [31] C. Contreras Ocegüera, “PREPARACION Y CARACTERIZACION DE

COPOLIMEROS DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS Y DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO EN MEDIO ORGANICO,” UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA, 1994.

- [32] N. Saleh, T. Sarbu, K. Sirk, K. Lowry, G. V. Matyjaszewski, and R. D. Tilton, “Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Highly Charged Polyelectrolyte-Grafted Silica Nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 9873–9878, 2015, doi: 10.1021/la050654r.
- [33] J. Giermanska-Kahn, B. P. Schmitt, V., Binks, and F. Leal-Calderon, “A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 2515–2518, 2002.
- [34] E. Vignati, R. Piazza, and T. P. Lockhart, “Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion.,” *Langmuir*, vol. 19, pp. 6650-6656., 2003, doi: 10.1021/la034264l.
- [35] N. Cárdenas Acevedo and dayana marcela Hernández Barajas, “Efecto de los nano fluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico,” Universidad Industrial de Santander, 2018.
- [36] S. Betancur *et al.*, “Effect of Magnetic Iron Core-Carbon Shell Nanoparticles in Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR) for Ultra-Low Interfacial Tension Region,” *Energy & Fuels*, vol. 35, pp. 4158–4168, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00426.
- [37] W. Xu, D., Bai, B., Meng, Z., Zhou, Q., Li, Z., Lu, Y., ... & Kang, “A novel ultra-low interfacial tension nanofluid for enhanced oil recovery in super-low permeability reservoirs,” *Soc. Pet. Eng.*, 2018, doi: 10.2118/192113-MS.
- [38] P. B. Lorenz, E. C. Donaldson, and R. D. Thomas, *Use of centrifugal measurements of wettability to predict oil recovery*. US Department of the Interior, Bureau of Mines., 1974.
- [39] B. M. Salgado and L. A. Gonzalez, “Efecto De La Mojabilidad En Las Propiedades Petrofisicas Y Operaciones De Recobro Secundario,” Universidad Industrial de Santander, 2005.
- [40] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, “Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids,” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3659-

- 3665., 2013, doi: 10.1021/ef4002956.
- [41] M. O. Onyekonwu and N. A. Ogolo, “Investigting the use of nanoparticles in enhancing oil recovery,” *Soc. Pet. Eng.*, 2010, [Online]. Available: <https://doi.org/10.2118/140744-MS>.
- [42] H. Ehtesabi, M. Ahadian Mahdi, and V. Taghikhani, “Enhanced heavy oil recovery using TiO₂ nanoparticles: Investigation of deposition during transport in core plug,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 1–8, 2015, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ef5015605>.
- [43] B. M. Amin and P. Peyman, “Improvement of Surfactant Flooding Performance by Application of Nanoparticles in Sandstone Reservoirs,” *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 58, no. 2, pp. 97–102, 2015, doi: 10.1627/jpi.58.97.

ANEXO 3

ESTUDIANTE 1:

APELLIDOS: BORDA MORENO
NOMBRES: ANDRES CAMILO
CÓDIGO: 5152326
TEL.: 3105515156
E-MAIL:
andres.borda@estudiantes.uamerica.
edu



ESTUDIANTE 2:

APELLIDOS: RODRIGUEZ PINEDA
NOMBRES: MIGUEL ANGEL
CÓDIGO: 5161450
TEL.: 3208695106
E-MAIL:
miguel.rodriguez2@estudiantes.uame
rica.edu.co



TÍTULO DEL PROYECTO: DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL.

PALABRAS CLAVES: Inyección surfactantes, adsorción, nano partículas.

ÁREA DE INVESTIGACIÓN: 1. Yacimientos. 2. Recobro mejorado. 3. Nuevas tecnologías recobro.

COBERTURA DEL PROYECTO: Fundación Universidad de América.

CAMPO DE INTERÉS: Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Fundación Universidad de américa.

EMPRESA SOPORTE TÉCNICO-FINANCIERO: Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

DIRECTOR TRABAJO DE GRADO: Ing. Camilo Andrés Franco Ariza

E-Mail: cafranoar@unal.edu.co

TELEFONO: 3217590770

TARJETA PROFESIONAL No.: 6578

SEÑORES
COMITÉ DE TRABAJOS DE GRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
CIUDAD DE BOGOTÁ D.C

Ref.: Presentación de la propuesta

Estimados Señores:

En cumplimiento del procedimiento de la Facultad para la elaboración del Trabajo de Grado nos permitimos presentar para los fines pertinentes la propuesta que lleva por título:

DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL.

La empresa soporte técnico-financiera es: Universidad de Colombia sede Medellín

Atentamente,

Firmas:



ANDRES CAMILO BORDA MORENO
Código: 5152326



MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ PINEDA
Código: 5161450

Bogotá, D. C., **13 de mayo de 2020**

SEÑORES
COMITÉ DE TRABAJOS DE GRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
CIUDAD DE BOGOTÁ D.C

Ref.: Presentación del anteproyecto

Estimados Señores:

En cumplimiento del procedimiento de la Facultad para la elaboración del Trabajo de Grado nos permitimos presentar para los fines pertinentes la propuesta que lleva por título:

DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL.


La empresa soporte técnico-financiera es: Universidad de Colombia sede Medellín

Atentamente,

Firmas:



ANDRES CAMILO BORDA MORENO MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ PINEDA
Código: 5152326



Código: 5161450

Bogotá, D. C., **13 de mayo de 2020**

SEÑORES
COMITÉ DE TRABAJOS DE GRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
CIUDAD DE BOGOTÁ D.C

Respetados Señores:

En mi calidad de profesor de la Universidad Nacional de Colombia, les informo a Ustedes que estamos enterados de la propuesta de Trabajo de Grado que lleva por título:

“DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE- SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL

NANOMATERIAL”, presentada por los estudiantes: ANDRES CAMILO BORDA MORENO Y MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ PINEDA y nos comprometemos a apoyar con el soporte técnico, administrativo o de cualquier otra índole, requeridos para su desarrollo a fin de que este proyecto logre los resultados esperados por los estudiantes, la Universidad de América y nuestra Empresa.

Cordialmente,

FIRMA Y SELLO



CAMILO ANDRÉS FRANCO
CARGO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El agotamiento de la energía del yacimiento a temprana edad ha generado que se empleen nuevas tecnologías para facilitar su extracción creando diversos métodos enmarcados dentro del recobro secundario y el recobro terciario. Dentro del recobro terciario o recobro mejorado se encuentra el recobro químico, y este a su vez abarca la inyección de surfactantes, un método para disminución de saturación de petróleo residual mediante disminución de tensión interfacial.

La inyección de surfactantes consiste en introducir al yacimiento una solución de tensoactivos en agua por un pozo inyector, el cual genera en fondo una emulsión de aceite en agua o agua en aceite mediante la disminución de la tensión interfacial gracias a la formación de micelar. La formación de micelas se da cuando la concentración está por encima de la concentración micelar crítica que es la que me genera ese encapsulamiento del petróleo.

Cuando se utiliza este método de inyección de surfactantes se ha observado que este tiene un factor de recobro de hasta un 30 a 40 % a condiciones óptimas dejando en el yacimiento una gran cantidad de petróleo residual, reduciendo la cantidad las reservas probadas,

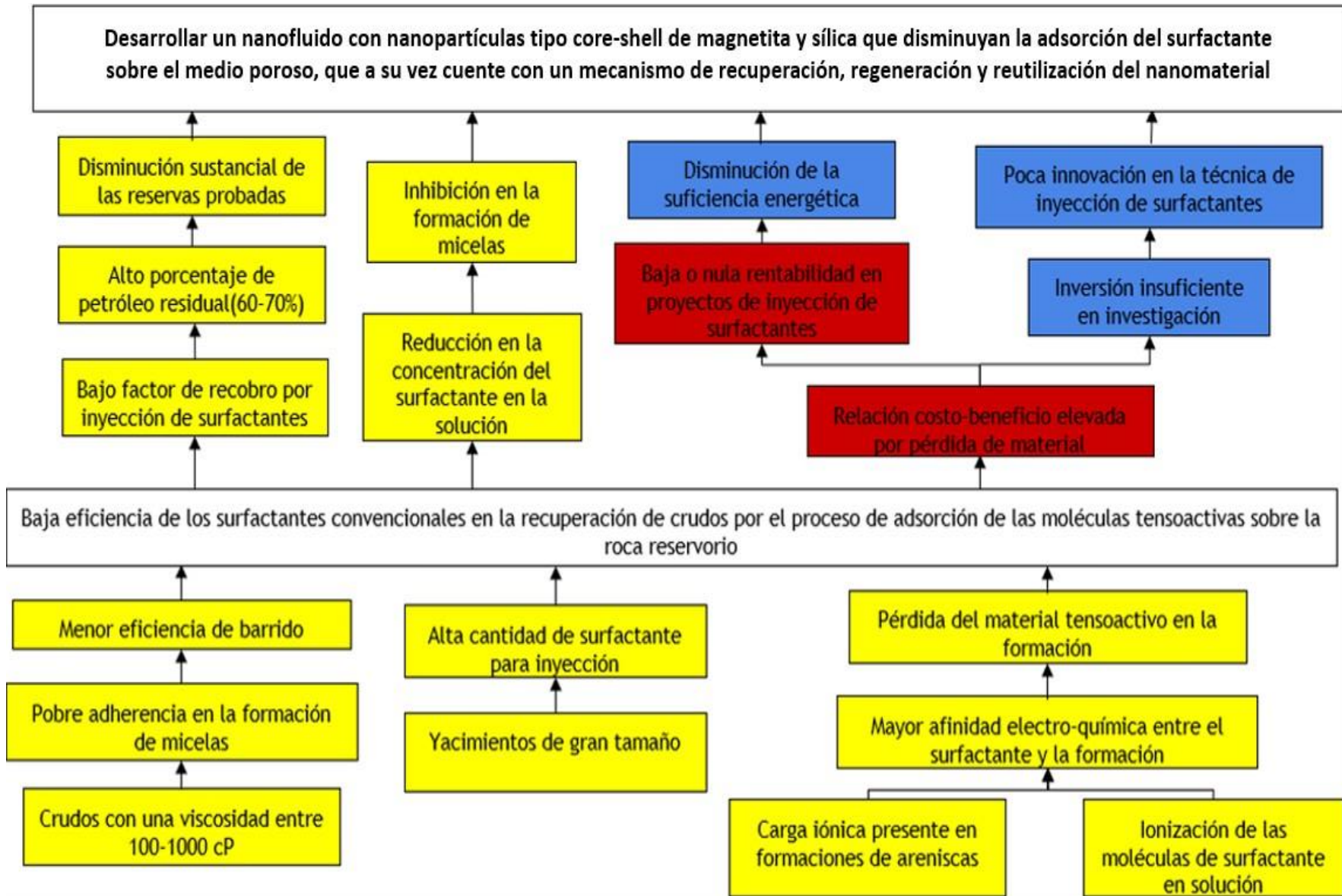
Uno de los principales problemas de este mecanismo de recobro es la **baja eficiencia de los surfactantes convencionales en la recuperación de crudos por el proceso de adsorción de las moléculas tensoactivas sobre la roca reservorio**, es decir, las pérdidas de material en fondo por la adsorción generada por la roca debido a las cargas que esta posee, haciendo que el surfactante sea atraído hacia la roca y no hacia los fluidos, debido a su alta afinidad electroquímica. Esto conlleva que a medida que la tasa de surfactante cae por debajo de la Concentración Micelar Crítica, se va perdiendo eficiencia para la formación de micelas, generando así sobre costos en la operación.

La pérdida de concentración del surfactante mediante la adsorción de la roca hace que se requiera más cantidad del material para la inyección o requerimiento de otros materiales de sacrificio, generando en algunos casos la inviabilidad de ejecución en algunos yacimientos.

Las cadenas largas de hidrocarburos es también uno de los problemas de este método, ya que estas suelen tener componentes más pesados lo que las hacen más viscosa. Estos componentes tienden adherirse más a la roca que la propia agua, dificultando su extracción con el surfactante debido a la pobre formación micelar, que es el mecanismo principal del método. En ese orden de ideas la generación de un buen barrido se ve disminuida.

Por otra parte la falta de estudios e inversión en proyectos para la optimización de un la inyección de surfactantes ha generado insuficiencias en la innovación de este método dentro del campo.

2. ARBOL DEL PROBLEMA



3. ANTECEDENTES

Muy recientemente se han realizado investigaciones técnicas relacionadas con los beneficios que ofrecen las nanopartículas de sílice para la formación, estabilización y mejoramiento de procesos de inyección de surfactantes, como lo es la tesis desarrollada en la Universidad Nacional de Colombia *“Desarrollo de nanomateriales para la liberación controlada de surfactantes en recobro mejorado de petróleo”* (ROLDÁN VARGAS, Leidy. Medellín, 2020, 67p. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero de petróleos. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de minas), en donde los resultados muestran que las nanopartículas de sílice pueden llegar a tener tasas de adsorción de hasta 504.29 mg de adsorbato / g. de adsorbente y una afinidad de 3.2976 g/g., así como un tiempo de desorción medido que llega a los 300 minutos.

En cuanto a su aplicabilidad, este tipo de nanotecnología ya ha sido simulada para un campo en producción dentro del territorio colombiano, dicho trabajo fue llevado a cabo durante el desarrollo de la tesis *“Análisis de una alternativa química no convencional para optimizar el factor de recobro en el campo Yaguará mediante simulación numérica. Bogotá D.C., 2019”* (CRUZ, Juan Sebastián, 190p. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero de petróleos. Fundación Universidad América. Facultad de ingenierías). Una vez más los resultados muestran que, bajo las condiciones impuestas gracias a la adición de nanopartículas a base de sílice, los procesos de recuperación por inyección de surfactantes se hacen más efectivos, ágiles y con menores costos operativos, lo cual se demostró mediante la corrida en el simulador CMG. Dichas pruebas arrojaron valores de tensión interfacial del orden de 0.001 dyna/cm y una disminución en la pérdida de material surfactante por debajo del 50% frente al método convencional, adicionalmente la tasa de producción aumentó en un 4.2%, logrando un incremental de aceite producido de aproximadamente 2.09 MMbbl con un costo operativo cercano al 40% comparado con los costos originales.

Por su parte, el fenómeno adsorptivo trabajado en la presente investigación fue estudiado y descrito con anterioridad en la tesis *“Estudio del fenómeno de adsorción de surfactante en roca yacimiento mediante procesos dinámicos aplicado a recobro”* (SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Juan Harvey. Medellín, 2017, 66p. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero de petróleos. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de minas), la cual da los fundamentos básicos para el entendimiento a fondo de esta problemática y permite dar un enfoque más centralizado en pro de hallar una solución técnicamente viable, teniendo en cuenta que la concentración de surfactante es directamente proporcional a la adsorción que se genera en el medio poroso, también que la tasa de inyección es inversamente proporcional a la adsorción generada.

Baja eficiencia de los surfactantes convencionales en la recuperación de crudos por el proceso de adsorción de las moléculas tensoactivas sobre la roca reservorio

<p>Estudio microfluidico para investigar el efecto de las nanoparticulas con nucleo magnetico de hierro y recubrimiento de carbon en los mecanismos de desplazamiento depetróleo para EOR quimico /A microfluidic study to investigate the effect of magnetic iron core-carbon shell nanoparticles on displacement mechanisms of crude oil for chemical enhanced oil recovery.</p>	<p>BETANCUR, Stefania, et al. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 184, 11p. 2020</p>	<p>En este documento se diseñó una red poral en PDMS en el cual se simularon pruebas de flujos con un microfluido que estaba compuesto de surfactante y nanopartículas tipo core-shell de hierro-carbón. Uno de los resultados expuestos en este trabajo, al manejar una tasa de inyección de $3.17 \times 10^{-8} \text{ L s}^{-1}$, siendo esta la tasa de inyección más alta a la que se observó un favorecimiento de las fuerzas viscosas del fluido inyectado, generando un aumento en el número capilar y así mismo se obtuvo una recuperación del 84% del crudo</p>
<p>Importancia de la preparación de nanofluidos para una tension interfacial ultra baja en la recuperación mejorada de aceite basada en la interacción del sistema surfactante-nanopartículas-salmuera/Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction.</p>	<p>BETANCUR, Stefania, et al ACS omega, vol. 4, no 14, p. 16171-16180 2019</p>	<p>El eje principal de esta investigaciónes determinar el impacto que tiene el orden de adición de cada componente en un sistema surfactante-nanopartícula-salmuera en cuanto a la capacidad de disminuir la tensión interfacial agua/aceite, a la vez que se comprobaba la capacidad adsortiva de distintos nanomateriales. Los resultados arrojaron que la mejor forma de preparar la mezcla es adicionar primero la sal, seguida del surfactante y por ultimo las nanopartículas. Mediante este proceso se alcanzaron valores de IFT de hasta $1 \cdot 10^{-4} \text{ mN/m}$.</p>
<p>Desarrollo de materiales compuestos basados en la interacción entre nanopartículas y tensoactivos para su aplicación en la recuperación química mejorada de petróleo/ Development of composite materials based on the interaction between nanoparticles and surfactants for application in chemical enhanced oil recovery.</p>	<p>BETANCUR, Stefania, et al Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, vol. 57, no 37, p. 12367-12377. 2018</p>	<p>Durante el desarrollo experimental de este paper se llevaron a cabo pruebas de adsorción/desorción en surfactantes catiónico, aniónico y no iónico sobre nanopartículas de sílica, medidas a temperaturas de 25, 50 y 75 °C, con lo cuál se demostró que el proceso adsortivo es una reacción espontánea y exotérmica. se lograron obtener tasas de recobro en laboratorio superiores a un 240%</p>

4. JUSTIFICACIÓN

La investigación aquí descrita surge de la necesidad de hallar un método eficaz en la disminución de los procesos de adsorción típicos entre moléculas surfactantes y los compuestos químicos de las rocas reservorio, que desfavorecen por completo la implementación de estos métodos en diferentes proyectos de recuperación mejorada.

Ya se han propuesto anteriormente soluciones a dicha problemática, y en efecto han logrado atenuar los efectos de la adsorción en cierto grado. Sin embargo, este proyecto tiene como valor agregado la inclusión de la nanotecnología de materiales aplicada a procesos productivos de petróleo en recobro mejorado, lo cual es un área que se encuentra en auge dentro de las ciencias aplicadas, debido a su gran impacto funcional y financiero. Esto se explica mejor cuando se describe la posible capacidad de dicho material para impedir parcial o totalmente la pérdida del material surfactante, esto se debe a su recubrimiento de sílice, la cual generara que las moléculas de surfactante sean atraídas hacia esta y no hacia los poros, granos o gargantas porales, además de contar con propiedades magnéticas gracias a su nucleó de magnetita que permiten su recuperación fácilmente tras terminar un ciclo de producción para su posterior reinyección.

Mediante la experimentación propuesta se busca precisamente cuantificar la capacidad de las nanopartículas de magnetita con recubrimiento de sílica para trabajar como agentes adsorbentes de los tensoactivos y cohibir la pérdida de estos hacia la formación.

La importancia del proyecto radica en ofrecer alternativas al proceso de inyección de surfactantes, que buscan optimizar su rendimiento, a la vez que se disminuye el gasto económico generado por la pérdida del material.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar una revisión crítica de distintas metodologías experimentales para optimización de diversas propiedades en la inyección de surfactantes mediante el uso de nanotecnología.

5.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Recopilar información relacionada con investigaciones en el campo de nanotecnología aplicada a procesos de inyección de surfactantes.
2. Analizar los resultados obtenidos en otras investigaciones dentro del campo de interés.
3. Establecer los parámetros más importantes del uso de nanotecnología en inyección de surfactantes.

1. DELIMITACIÓN

La presente investigación tiene como finalidad dar solución a los problemas adsorptivos típicos de los sistemas de recuperación por inyección de surfactantes, mediante el desarrollo de nanopartículas tipo core-Shell de magnetita (Fe_3O_4) y de sílica (SiO_2) para ser aplicadas en un surfactante catiónico, sintetizadas y caracterizadas en laboratorio, y que cuenten con una fácil remoción para el proceso de reinyección.

Para dar cumplimiento al primer objetivo se llevará a cabo un proceso de síntesis mediante el método co-precipitación a partir de la mezcla de sales de ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) en una disolución acuosa con un pH básico para la obtención del núcleo magnético de magnetita (Fe_3O_4); se espera que estas nanopartículas tengan un tamaño de 5,5-20 nm de diámetro. Sobre ellas se realizará un recubrimiento de óxido de sílice (SiO_2) a través del método de vesícula reversa.

Por su parte, el segundo objetivo se llevará a cabo mediante la caracterización de las nanopartículas tipo core-shell a través de las siguientes pruebas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), con la cual se podrá obtener una imagen ampliada a escala de las nanopartículas, Dispersión de Luz Dinámica (DLS) para determinar su conformación y tamaño; y se hallará el área superficial de las nanopartículas mediante el método de Brunauer – Emmett -Teller (BET). Cada uno de estos test serán repetido 3 veces para asegurar mayor precisión y exactitud de los datos obtenidos.

El tercer objetivo se realizará por medio de las pruebas de termogravimetría utilizando el analizador TGA, calentando el aire de 30 a 800 ° C a una tasa de incremento de 20 ° C min⁻¹ y una velocidad de flujo de aire constante de 100 ml min⁻¹, con distintas muestras de solución, que estarán conformadas por una mezcla de surfactante (concentración constante de 1000 mg/L) y nanopartículas (concentración variable de 500 a 5000 mg/L, en saltos de 500 unidades), así construir las curvas de adsorción del nanomaterial mediante un balance másico entre las nanopartículas sometidas y las nanopartículas sin someter a la prueba. Adicionalmente, se correrán pruebas estáticas de adsorción para la determinación del índice adsorptivo entre el surfactante en solución, surfactante con nanopartículas y un mineral rico en sílice, a condiciones ambientales de presión y temperatura, seleccionando como concentración de nanopartículas la que genere mayor adsorción del surfactante según la prueba TGA.

El cuarto objetivo tendrá en cuenta para su evaluación una muestra de petróleo genérica con gravedad API entre 14 y 30°API junto con la mezcla de surfactantes con la concentración óptima de nanopartículas y sin las nanopartículas, este se llevará a cabo mediante pruebas de: Tensión interfacial, en la cual se utilizara el método de anillo; para el ángulo de contacto se utilizará el tensiómetro óptico de gota y burbuja a una presión de 1atm y una temperatura de 298 K y se obtendrá

una imagen representativa mediante el software Fiji -Image J. Para finalizar se harán las pruebas de reología, haciendo uso de un reómetro rotatorio a frecuencias cambiantes de 100, 200.300 y 600 rpm. A partir de dichas mediciones, se obtendrán los datos de: tensión interfacial, ángulo de contacto, viscosidad los cuales permitirán hacer una estimación del número capilar.

Finalmente, para el quinto y último objetivo, se inducirá la mezcla óptima de surfactante y nanopartículas a un campo magnético calibrado, con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de masa de nanopartículas; a continuación, se aplicará un tratamiento de lavado con agua con sal y polisacáridos y secado en un horno con un gas inerte a una temperatura de 235 °C. Posteriormente se someterán las nanopartículas a las mismas pruebas de caracterización hechas en el primer objetivo para constatar su integridad y establecer si son aptas para reutilización.

Todas las pruebas y experimentos aquí mencionados serán llevados a cabo en los laboratorios propiedad de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, de la facultad de minas. Así mismo, los costos inmersos en dichas operaciones y que tengan relación directa con la investigación, serán asumidos también por la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, facultad de minas. La Fundación Universidad de América pondrá a disposición de los estudiantes a 4 docentes para la orientación en el área técnica desde el desarrollo y cumplimiento de los objetivos específicos de la investigación. Este proyecto tendrá una duración de 4 meses durante el presente año 2020, correspondiente al segundo semestre lectivo.

Cabe resaltar que la disponibilidad y uso tanto de los materiales como de los equipos de laboratorio están sujetos a disponibilidad por parte de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, facultad de minas.

2. MARCO TEÓRICO

7.1 NANOTECNOLOGÍA

El término nanotecnología hace referencia al diseño manipulación de la materia a escala nanométrica, es decir que al menos una de las dimensiones de las moléculas de trabajo se encuentre en el rango de 0 a 100 nanómetros (nm), lo cual tiene diversas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

El interés que despierta la nanotecnología está relacionado con cambios drásticos que presentan los materiales cuando están a nano escala, a diferencia de cuando se encuentran a escala macro, además del aumento del área relativa que los convierte en agentes más reactivos, resistentes y con propiedades térmicas y eléctricas más convenientes. A medida que una partícula disminuye en tamaño, una mayor proporción de átomos se encuentran en la superficie en comparación con los interiores de la misma. “Por ejemplo, una partícula de 30 nm tiene 5% de sus átomos en su superficie, a 10 nm 20% de sus átomos, y a 3 nm un 50% de sus átomos”¹.

7.2 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

Existen varias clasificaciones de los nanomateriales en función de las características que estos pueden presentar en diferentes aspectos. En este caso se expone una clasificación basada en las dimensiones constitutivas de los nanomateriales que se encuentran dentro del rango permitido (<100 nm).

- Nanomateriales de dimensión cero (0D): Todas las dimensiones se miden dentro de la nano escala. Más comúnmente, los nanomateriales 0D son nanopartículas.
- Nanomateriales unidimensionales (1D): Una dimensión está fuera de la nano escala. Esta clase incluye nanotubos y nanorods.
- Nanomateriales bidimensionales (2D): Dos dimensiones están fuera de la nano escala. Esta clase exhibe patrones en forma de placa tales como el grafeno, nanofilms, nanolayers, y nanocoatings.

¹ “¿Qué son los nanomateriales? - Una visión general” {En línea} {5 de mayo de 2020} disponible en (<https://nanova.org/nanomateriales/>)

7.3 PROCESO DE RECUPERACIÓN MEJORADA POR INYECCIÓN DE SURFACTANTES

También conocidos como tensoactivos, los surfactantes son sustancias químicas cuya composición se caracteriza por poseer un segmento hidrofílico (cabeza) y otro oleofílico (cola), con lo cual es posible su localización en la interfase agua-aceite para una efectiva reducción de la tensión interfacial, permitiendo una fácil dispersión de la fase no polar, es decir el hidrocarburo, en la fase polar, es decir, el agua. Mediante este mecanismo se logra atrapar el petróleo remanente dentro del yacimiento en pequeñas “gotas”, llamadas micelas, que viajan en la corriente de agua inyectada hasta llegar a superficie.

En los procesos de inyección de surfactantes es muy importante tener en cuenta propiedades intrínsecas de las sustancias tales como la adsorción y la asociación. Todas las aplicaciones y usos de los surfactantes provienen de dos propiedades fundamentales de estas sustancias: Adsorción y Asociación

La adsorción es un proceso espontaneo ocasionado por la disminución en la energía libre del surfactante, pues al estar ubicado en la interfase, queda en una posición polarmente estable, saciando su afinidad tanto con el agua como con el crudo. Por esta misma razón, uno de los principales problemas con el método de recobro por surfactantes es la pérdida de material hacia las paredes de la formación, la cual tiene también capacidad adsortiva frente a las moléculas tensoactivas dispersas en el agua de inyección, haciendo que estas la mojen y queden entrampadas en el fondo del yacimiento, repercutiendo directamente en la economía del proyecto.

Por su parte, la asociación es un fenómeno inducido por los efectos hidrófobos cuando se añade más surfactante a una solución acuosa, alcanzando los niveles conocidos como Concentración Micelar Crítica, punto en el cuál se forma la primera micela debido a la saturación de moléculas tensoactivas en la interfase, que buscan migrar y llevan consigo fracciones de hidrocarburo. Esta propiedad es variante con respecto a la naturaleza de la sustancia utilizada.

7.4 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Según su composición química, los surfactantes tienden a comportarse de distinta manera cuando se hayan en solución acuosa. Estos pueden ser:

- **Iónicos:** Son aquellos que al disociarse en agua quedan eléctricamente cargados
- **Aniónicos:** En solución, su grupo hidrófobo forma iones con carga negativa. Su uso es recomendado debido a que tiene baja afinidad hacia formaciones arenosas. Este tipo de tensoactivo será utilizado en la presente investigación.

- **Catiónicos:** En solución, su grupo hidrófobo forma iones con carga positiva. No se recomienda su uso en yacimientos de areniscas, debido a que por la naturaleza de su carga tienden a ser adsorbidos por la roca.
- **Anfóteros:** Son surfactantes que tienen dos grupos asociados a su fracción no polar, es decir, que pueden ser cargados tanto positiva como negativamente. El principal problema para su utilización en proyectos de recuperación mejorada viene dado por la susceptibilidad de la magnitud de su carga polar ante los cambios de pH. En medios básicos se comportan como moléculas aniónicas, y en medios ácidos lo hacen de manera catiónica.
- **No iónicos:** Son aquellos capaces de solubilizarse en agua sin necesidad de sufrir un proceso de ionización, a costa de tener enlaces más débiles y menos estables.

Entonces, un surfactante es capaz de crear mezclas prácticamente homogéneas entre dos compuestos no inmiscibles, confinándolos en una estructura con propiedades reológicas distintivas, en lo que se denomina como una emulsión.

Estas emulsiones pueden ser:

Emulsión de agua en aceite(O/W): El tensoactivo es más soluble en agua, por lo que la tendencia es a formar gotículas de aceite dispersas en una fase continua de agua. Generalmente es el tipo de emulsión que ocurre durante la inyección de surfactantes.

Emulsión de aceite en agua(O/W): El tensoactivo es más soluble en compuestos no polares, por lo cual tiende a formar su fase dispersa por el encapsulamiento del agua dentro de la fase petróleo.

La naturaleza de la emulsión formada depende, según la regla empírica de Bancroft, más del tensoactivo que de las proporciones relativas de las fases oleosas y acuosas o de la metodología de preparación de la emulsión. Bajo este parámetro se desarrolla una variable conocida como HLB (Hydrophilic-Lypophilic Balance) o balance hidrofílico-lipofílico. Existe una tabla que explica la clasificación del surfactante dependiendo de su HLB:

Fuente: Surfactantes y/o tensoactivos- Programa de Química- Universidad Santiago de Cali

HLB critico: HLB del tensoactivo o mezcla que implica la máxima estabilidad de una emulsión de un signo concreto, cuando se emplea determinada fase oleosa.

El HLB es una variable adimensional que depende de la proporción de masa del segmento hidrofílico. Se puede determinar de la siguiente forma:

$$HLB=40*m_h/m$$

Dónde m_h es la masa molecular de la parte hidrófila de la molécula y m es la masa molecular total de la molécula.

Durante un proceso de inyección de surfactantes, el HLB típico utilizado es entre 8 y 18, pues se busca retirar el aceite mediante su emulsificación en una corriente de agua.

7.5 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE SURFACTANTES

“Este proceso consiste en añadir bajas concentraciones de surfactante al agua de inyección para que, al momento de llegar al yacimiento, el petróleo atrapado en el medio poroso por fuerzas capilares, se haga móvil y sea desplazado por el fluido inyectado, es decir, se trata de que ocurra como un desplazamiento miscible, sin la desventaja característica de la movilidad desfavorable y la segregación por gravedad.”² Se hace necesaria la inyección un preflujo de agua con baja salinidad antes de proceder a la incorporación del surfactante, con el fin de ajustar el pH y desplazar todas las sales de la formación, evitando así que se pongan en contacto con las moléculas tensoactivas.

Adicionalmente, una capa de agua con polímeros se inyecta posterior a la solución de surfactante para favorecer el flujo hacia el pozo productor y es seguida de una última fase de inyección de agua sin ningún aditivo, lo cual se hace para generar un empuje sin la necesidad de mantener la concentración de los polímeros, que son materia de costo considerable.

El objetivo final es lograr un barrido más eficiente y consecuentemente un incremento en la tasa de recuperación de petróleo. Normalmente mediante este método se logra recobrar un volumen entre el 20 y 40% del volumen de petróleo remanente mediante la mejora del barrido.²

7.5.1 Factores que afectan la inyección de surfactantes

Los factores que afectan el proceso de inyección de surfactantes son:

- Temperatura
- Litología de la formación
- Salinidad del agua

²Inyección de surfactantes” {En línea} {5 de mayo de 2020} disponible en (<http://www.petroleoamerica.com/2011/02/inyeccion-de-surfactantes.html>)

- Composición del surfactante
- Adsorción surfactante-roca
- Concentración Micelar Crítica (CMC)

7.5.2 Escenarios favorables para la inyección de surfactantes

Los escenarios que favorecen la inyección de surfactantes son:

- Formaciones homogéneas
- Altos índices de porosidad/permeabilidad
- Temperaturas relativamente bajas (inferiores a 100°C) para evitar la degradación temprana de las moléculas tensoactivas

7.5.3 Escenarios desfavorables para la inyección de surfactantes

Los escenarios que no favorecen la inyección de surfactantes son:

- Fracturas extensivas
- Presencia de capa de gas de gran tamaño
- Yacimientos con bajos porcentajes de aceite residual.

3. HIPÓTESIS

Mediante el desarrollo de un nanofluido a base de nanopartículas tipo core-shell de magnetita y sílica con un surfactante catiónico, se logrará inhibir el proceso de adsorción del tensoactivo sobre el medio poroso, a la vez que se contará con un mecanismo para recuperación, regeneración y reutilización del nanomaterial empleado.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

Este proyecto será de carácter experimental, debido a que se evaluarán conceptos planteados teóricamente para ser llevados a la práctica en laboratorio y así evidenciar su potencial aplicación en campo, teniendo el control de los factores ambientales incidentes en los resultados.

Para ello se proponen las siguientes actividades para el cumplimiento de los objetivos específicos.

Actividades para el objetivo específico 1: “Sintetizar las nanopartículas tipo core-shell de magnetita con sílica”.

1. Sintetizar las nanopartículas de magnetita mediante el método de solvotermal.
2. Realizar recubrimiento de sílica en las nanopartículas de magnetita mediante el método de vesícula inversa.

Actividades para el objetivo específico 2: “Caracterizar las nanopartículas tipo core-shell de magnetita con sílica”.

1. Realizar prueba de Microscopía Electrónica de Barrido para obtener imagen ampliada de las nanopartículas.
2. Determinar conformación, tamaño y potencial Z de las nanopartículas mediante prueba de Dispersión Dinámica de Luz.
3. Hallar el área superficial de las nanopartículas haciendo uso del método de BET.

Actividades para el objetivo específico 3: “Realizar pruebas de adsorción del surfactante sobre un medio poroso de interés y sobre las nanopartículas tipo core-shell sintetizadas.”

1. Correr pruebas termogravimétricas variando la concentración de nanopartículas.
2. Implementar las curvas de adsorción para las nanopartículas tipo core-shell
3. Ejecutar pruebas estáticas para la medición de la adsorción entre el surfactante y el mineral de interés.

Actividades para el objetivo específico 4: “Estimar el número capilar a través de medidas de tensión interfacial, ángulo de contacto y reología para el sistema surfactante-nanopartículas diseñado”.

1. Hallar tensión interfacial entre la mezcla de surfactantes con la concentración óptima de nanopartículas y una muestra de petróleo suministrada.
2. Determinar el ángulo de contacto tanto para la muestra de petróleo como para la mezcla de surfactante con la concentración óptima de nanopartículas.
3. Efectuar pruebas reológicas sobre la mezcla del surfactante con la concentración de nanopartículas optima y el crudo.
4. Estimar el número capilar para la mezcla del surfactante con la concentración optima de nanopartículas y el hidrocarburo usando los datos obtenidos anteriormente.

Actividades para el objetivo específico 5: “Evaluar la recuperación, regeneración y reutilización de las nanopartículas tipo core-shell sintetizadas”.

1. Comprobar propiedades magnéticas de las nanopartículas mediante sometimiento a un campo magnético para su recuperación.
2. Lavar y secar las nanopartículas recuperadas para extraer el surfactante adherido.
3. Caracterizar las nanopartículas limpias mediante las mismas pruebas propuestas en el primer objetivo para garantizar su integridad.
4. Comparar las nanopartículas regeneradas con las nanopartículas vírgenes.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Apply nanotech to up industrial, agri output. En: The daily star. Gran Bretaña, Abril 17 de 2012.
2. DREXLER, Eric. [Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation](#), Hoboken, U.S.A.: John, Wiley & sons, 1992
3. JIMENEZ MOLANO, Ana Maria. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y micelares) mediante analogías. Bucaramanga, 2009, 127 p. Tesis para optar al título de Ingeniero de petróleos. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.
4. AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Curso: Nanotecnología aplicada al recobro y productividad de yacimientos de hidrocarburos realizado en agosto del 2019.
5. LI, Yuzhuo. Microelectronic Applications of Chemical Mechanical Planarization. Lanzamiento web: Wiley Interscience, 2008. 760 p.
6. GRIFFIN, William C. Classification of surface-active-agents by HLB. En: Journal of the society of cosmetic chemists. Vol.194; No. 05 (Ago.2014); p 311-326.
7. Schlumberger. “Surfactantes” {En línea} {5 de mayo de 2020} disponible en (https://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/lectures/SEMARNAT/SEMARNAT-E-Clasificacion_de_Tensoactivos.pdf)
8. “Numero HLB” {En línea} {5 de mayo de 2020} disponible en (https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/h/hlb_number.aspx)
9. TIORCO. Nota técnica: El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. Venezuela, 2017.
10. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Compendio, tesis y otros trabajos de grado. Quinta Actualización. Bogotá. ICONTEC, 2002.

11. CRONOGRAMA

DESARROLLAR UN NANOFIOLDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL		2020																		
		AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			Diciembre						
		2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1			
Actividades	Tiempo																			
Recopilación de información																				
Síntesis de las nanopartícula magnetita (Fe3O4)																				
Síntesis de la nanopartícula magnetita (Fe3O4) con recubrimiento de sílice (SiO2)																				
Caracterizar nanopartículas mediante las prueba de dispersión dinámica de la luz DLS.																				
Determinar el área superficial mediante el método de BET.																				
Obtener imagen representativa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).																				
Realizar prueba de adsorción de las nanopartículas mediante termogravimetría																				
Realizar pruebas de adsorción en un medio poroso de interes																				
Determinar la tensión interfacial mediante el tensiometro giratorio de gota																				
Hacer pruebas de reología a la mezcla																				
Determinar angulo de contacto mediante el tensiometro optico de gota																				
Recuperar nanopartículas mediante aplicación de un campo magnético.																				
Lavar y secar las nanoparticular recuperadas																				
Caracterizar nanopartículas removidas.																				
Análisis de resultados obtenidos en las diferentes pruebas																				
Redacción del documento																				
Revisión del estado del arte																				
Porcentaje de avance	6.25%	12.50%	18.75%	25.00%	31.25%	37.50%	43.75%	50.00%	56.25%	62.50%	68.75%	75.00%	81.25%	87.50%	93.75%	100.00%				
Línea de control																				
Observaciones																				

12. PRESUPUESTO

	\$ prueba	No. Pruebas	Total	Fuente financiera
Gastos maquinaria y equipos				
Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	\$ 250,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Área superficial (BET)	\$ 300,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
SEM/EDX	\$ 300,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Termogravimetría (Analizador TGA)	\$ 200,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Reología	\$ 150,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Tensiometro de fuerza	\$ 150,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Tensiometro optico	\$ 200,000	Indeterminado		U.N.sede Medellín
Total maquinaria y equipo		Indeterminado	\$ 1,550,000	U.N.sede Medellín
Taleno humano				
Investigador	\$ 12,500	600	\$7,500,000	Estudiante
Director	\$ 300,000	16	\$4,800,000	Estudiante
Auxiliar	\$ 8,000	200	\$1,600,000	Estudiante
Total talento humano	\$ 320,500	816	\$13,900,000	
Fungibles				
Materiales reactivos	N/A	N/A	\$ 3,500,000	U.N.sede Medellín
Laboratorios	\$ 150,000	72	\$ 10,800,000	U.N.sede Medellín
Papel, fotocopias, impresiones	N/A	N/A	\$ 50,000	Estudiante
Total fungibles	N/A	N/A	\$ 14,350,000	
Otros gastos				
Transportes	N/A	N/A	\$1,700,000	Estudiante
Estadia	N/A	N/A	\$800,000	Estudiante
Alimentacion	N/A	N/A	\$500,000	Estudiante
Total otros gastos	N/A	N/A	\$3,000,000	
Total antes de imprevistos			\$32,800,000	
Imprevistos			\$1,640,000.00	
Costo total del proyecto			\$34,440,000.00	

ACTA DE COMPROMISO DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Yo Andrés Camilo Borda Moreno identificado (a) con la cédula de ciudadanía N°1015457939 y código 5152326 y Miguel Ángel Rodríguez Pineda identificado con la cédula de ciudadanía N°1014297061 y código 5161450 nos comprometemos a respetar la Propiedad Intelectual en el desarrollo del Trabajo de Grado titulado:

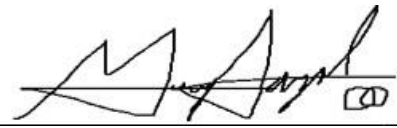
“DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE- SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL”

Para ello siempre se citarán las fuentes de donde provenga la información y en ningún momento se hará plagio, modificación o alteración del material consultado para de alguna manera hacerlo parecer elaborado por el (los) autor (es) del presente Trabajo de Grado.

En constancia de lo expresado anteriormente se firma este documento a los 13 días del mes de mayo de 2020.



Andrés Camilo Borda Moreno
C.C. 1015457939



Miguel Ángel Rodríguez Pineda
C.C. 1014297061

NÚMERO DE RADICACIÓN: 200121

TÍTULO DE LA PROPUESTA: DESARROLLAR UN NANOFUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL

PROPONENTES

ESTUDIANTE: Andrés Camilo Borda Moreno CÓDIGO: 5152325

ESTUDIANTE: Miguel Ángel Rodríguez Pineda CÓDIGO: 5161450

Fecha	Correcciones	Firma

Día:

Mes:

Año:

Secretario del Comité de
Trabajo de Grado

Director del Programa

NÚMERO DE RADICACIÓN: 200121

TÍTULO DEL ANTEPROYECTO: DESARROLLAR UN NANOFUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL

PROPONENTES

ESTUDIANTE: Andrés Camilo Borda Moreno CÓDIGO: 5152325

ESTUDIANTE: Miguel Ángel Rodríguez Pineda CÓDIGO: 5161450

Fecha	Correcciones	Firma

Día:	Mes:	Año:
------	------	------

Secretario del Comité de
Trabajo de Grado

Director del Programa

NUMERO DE RADICACIÓN: 200121

TÍTULO DE LA PROPUESTA: DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL

PROPONENTES

ESTUDIANTE: Andrés Camilo Borda Moreno

CÓDIGO: 5152325

ESTUDIANTE: Miguel Ángel Rodríguez Pineda

CÓDIGO: 5161450

Ítem evaluado	No aprobado	Correcciones	Aprobado
Carácter innovador del Tema			
Interés y utilidad del Tema			
Viabilidad del Tema			
Pertinencia del Tema con el Programa de Estudios			
Diagnóstico de la situación problemática			
La precisión del problema general			
Identificación y precisión de los problemas específicos			
Pertinencia de los antecedentes			
Realismo de la justificación			
Suficiencia de la justificación			
Relación entre objetivos y problema			
Relación entre objetivos específicos y general			
Precisión y claridad de los objetivos específicos			
Claridad y precisión de la delimitación			
Nivel técnico-científico			
Suficiencia de la Bibliografía			
Pertinencia de la Bibliografía			
La evaluación total de la propuesta			

Día:	Mes:	Año:
-------------	-------------	-------------

Secretario del Comité de
Trabajo de Grado

Director del Programa

NÚMERO DE RADICACIÓN: 200121

TÍTULO DEL ANTEPROYECTO: DESARROLLAR UN NANOFUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL

PROPONENTES

ESTUDIANTE: Andrés Camilo Borda Moreno

CÓDIGO: 5152325

ESTUDIANTE: Miguel Ángel Rodríguez Pineda

CÓDIGO: 5161450

Ítem evaluado	No aprobado	Correcciones	Aprobado
Pertinencia del marco teórico			
Suficiencia del marco teórico			
Claridad y precisión de la hipótesis o solución propuesta			
Pertinencia de la hipótesis o solución propuesta			
Fuentes de información y su confiabilidad			
Técnicas de recolección de datos			
Método de análisis y valoración de datos			
Uso de herramientas propias de la carrera			
Pertinencia de las acciones programadas			
Suficiencia de las acciones programadas			
Orden lógico de las acciones programadas			
Coherencia entre cronograma y lo programado			
Pertinencia o suficiencia de la bibliografía			
ANTEPROYECTO EN CONJUNTO			

Día:	Mes:	Año:
-------------	-------------	-------------

Secretario del Comité de
Trabajo de Grado

Director del Programa

Bogotá DC, mayo 26 de 2020

SEÑORES

Estudiantes Seminario Trabajo de Grado

Ingeniería de Petróleos Departamento
de Energías Facultad de Ingenierías
Fundación Universidad de América

Apreciados estudiantes,

En Sesión de Comité de Trabajo de Grado del día 26 de mayo 2020 se ha aprobado por unanimidad el contenido de su Anteproyecto de Trabajo de Grado teniendo en cuenta los lineamientos de la Guía Metodológica de la Universidad de América, y que lleva por Título y Número de Radicado los indicados en la Portada aprobada en las Sesiones de Sustentación y que está adjunta en la primera página de este documento.

Cordialmente,



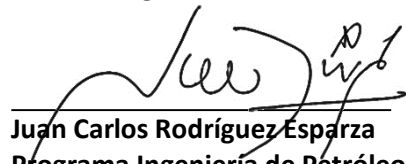
Yatnielah Isbel Pirela Roperero
Docente Ingeniería de Petróleos.



Edinson Enrique Jiménez Bracho
Docente Ingeniería de Petróleos.



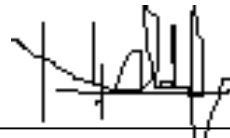
Jorge Andrés Tovar Moreno
Docente Ingeniería de Petróleos.



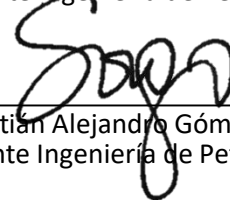
Juan Carlos Rodríguez Esparza
Programa Ingeniería de Petróleos
Director Departamento de Energías




Adriana Milena Henao Bejarano
Docente Ingeniería de Petróleos.



Nelson Fernández Barrero
Docente Ingeniería de Petróleos.



Sebastián Alejandro Gómez Alba
Docente Ingeniería de Petróleos.

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

ANEXO 4

Bogotá D.C., 23 de noviembre del 2020,


**SEÑORES COMITÉ TRABAJO DE GRADO
FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

Cordial saludo.

Por medio de la presente nosotros ANDRES CAMILO BORDA MORENO identificado con CC; 1015457939 y código 5152326 y MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ PINEDA identificado con CC:1014297061 y código:5161450, aspirantes al título de INGENIERO DE PETRÓLEOS.

Solicitamos realizar un cambio en la delimitación y los objetivos planteados en el anteproyecto titulado “Desarrollar un nanofluido con nanopartículas tipo core-shell de magnetita y silica que disminuyan la adsorción del surfactante sobre el medio poroso, que a su vez cuente con un mecanismo de recuperación, regeneración y reutilización del nanomaterial” con RADICADO: 200121.

Debido a que estos no se podrán desarrollar como se tenían planteados a causa de la contingencia de salubridad por el Covid-19, lo cual no nos permite hacer el trabajo experimental en las instalaciones de la Universidad Nacional de Colombia, por lo cual proponemos una recopilación bibliográfica para el desarrollo de nuestro trabajo de grado

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

ANEXO


OBJETIVO: Realizar la solicitud de modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19.

Fecha de socialización del plan de contingencia: mayo 19, 20 y 21 de 2020


Fecha de solicitud de modificación: 17/11/2020

Referencia: 200121

	APROBADO (Anteproyecto)	MODIFICADO
TITULO	DESARROLLAR UN NANOFLUIDO CON NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA Y SILICA QUE DISMINUYAN LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE EL MEDIO POROSO, QUE A SU VEZ CUENTE CON UN MECANISMO DE RECUPERACIÓN, REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL NANOMATERIAL.	Metodologías experimentales para optimización de diversas propiedades en la inyección de surfactantes mediante el uso de nanotecnología
OBJETIVO GENERAL	Desarrollar un nanofluido con nanopartículas tipo core-shell de magnetita y silica que disminuyan la adsorción del surfactante	Realizar una revisión crítica de distintas metodologías experimentales para optimización de diversas

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

	sobre el medio poroso, que a su vez cuenta con un mecanismo de recuperación, regeneración y reutilización del nanomaterial.	propiedades en la inyección de surfactantes mediante el uso de nanotecnología
OBJETIVOS ESPECIFICOS	<ol style="list-style-type: none"> 1.Sintetizar las nanopartículas tipo core-shell de magnetita con sílica. 2.Caracterizar las nanopartículas tipo core-shell de magnetita con sílica. 3.Realizar pruebas de adsorción del surfactante sobre un medio poroso de interés y sobre las nanopartículas sintetizadas. 4.Estimar el número capilar a través de medidas de tensión interfacial, ángulo de contacto y reología para el sistema surfactante-nanopartículas 5.Evaluar la recuperación, regeneración y reutilización de las nanopartículas tipo core-shell sintetizadas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Recopilar información relacionada con investigaciones en el campo de nanotecnología aplicada a procesos de inyección de surfactantes. 2. Establecer los parámetros más importantes del uso de nanotecnología en inyección de surfactantes. 3. Analizar los resultados obtenidos en otras investigaciones dentro del campo de interés.

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

Anexos


A continuación se plantean los cambios de delimitación de la ya aprobada a la nueva propuesta

DELIMITACIÓN(Aprobada)

Para dar cumplimiento al primer objetivo se llevará a cabo un proceso de síntesis mediante el método co-precipitación a partir de la mezcla de sales de ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) en una disolución acuosa con un pH básico para la obtención del núcleo magnético de magnetita (Fe_3O_4); se espera que estas nanopartículas tengan un tamaño de 5,5-20 nm de diámetro. Sobre ellas se realizará un recubrimiento de óxido de sílice (SiO_2) a través del método de vesícula reversa.

Por su parte, el segundo objetivo se llevará a cabo mediante la caracterización de las nanopartículas tipo core-shell a través de las siguientes pruebas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), con la cual se podrá obtener una imagen ampliada a escala de las nanopartículas, Dispersión de Luz Dinámica (DLS) para determinar su conformación y tamaño; y se hallará el área superficial de las nanopartículas mediante el método de Brunauer – Emmett -Teller (BET). Cada uno de estos test serán repetido 3 veces para asegurar mayor precisión y exactitud de los datos obtenidos.

El tercer objetivo se realizará por medio de las pruebas de termogravimetría utilizando el analizador TGA, calentando el aire de 30 a 800 ° C a una tasa de incremento de 20 ° C min⁻¹ y una velocidad de flujo de aire constante de 100 ml min⁻¹, con distintas muestras de solución, que estarán conformadas por una mezcla de surfactante(concentración constante de 1000 mg/L) y nanopartículas(concentración variable de 500 a 5000 mg/L, en saltos de 500 unidades), así construir las curvas de adsorción del nanomaterial mediante un balance másico entre las nanopartículas sometidas y las nanopartículas sin someter a la prueba. Adicionalmente, se correrán pruebas estáticas de adsorción para la determinación del índice adsorptivo entre el surfactante en solución, surfactante con nanopartículas y un mineral rico en sílice, a condiciones ambientales de presión y temperatura, seleccionando como concentración de nanopartículas la que genere mayor adsorción del surfactante según la prueba TGA.

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

El cuarto objetivo tendrá en cuenta para su evaluación una muestra de petróleo genérica con gravedad API entre 14 y 30°API junto con la mezcla de surfactantes con la concentración óptima de nanopartículas y sin las nanopartículas, este se llevará a cabo mediante pruebas de: Tensión interfacial, en la cual se utilizará el método de anillo; para el ángulo de contacto se utilizará el tensiómetro óptico de gota y burbuja a una presión de 1 atm y una temperatura de 298 K y se obtendrá

una imagen representativa mediante el software Fiji -Image J. Para finalizar se harán las pruebas de reología, haciendo uso de un reómetro rotatorio a frecuencias cambiantes de 100, 200.300 y 600 rpm. A partir de dichas mediciones, se obtendrán los datos de: tensión interfacial, ángulo de contacto, viscosidad los cuales permitirán hacer una estimación del número capilar.


Finalmente, para el quinto y último objetivo, se inducirá la mezcla óptima de surfactante y nanopartículas a un campo magnético calibrado, con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de masa de nanopartículas; a continuación, se aplicará un tratamiento de lavado con agua con sal y polisacáridos y secado en un horno con un gas inerte a una temperatura de 235 °C. Posteriormente se someterán las nanopartículas a las mismas pruebas de caracterización hechas en el primer objetivo para constatar su integridad y establecer si son aptas para reutilización.

DELIMITACIÓN (propuesta)

La presente revisión crítica busca establecer diferentes metodologías que se han utilizado recientemente en el marco del auge de la nanotecnología, que viene creciendo exponencialmente en distintos sectores productivos, teniendo una gran relevancia en el campo de recuperación mejorada de crudo.

Para dar cumplimiento al primer objetivo se hará uso de los recursos bibliográficos que ofrece la universidad Fundación Universidad América, la universidad Nacional de Colombia, así como herramientas de búsqueda especializada tales como Google scholar, tomando la información más relevante en cuanto a los avances dentro del uso de la nanotecnología en conjunto con el método de inyección de surfactantes para mejorar el recobro de petróleo.

Por su parte, el segundo objetivo se basará en un proceso de selección, filtración y organización de la información recopilada, teniendo como pilares aquellas investigaciones que se basaron en la optimización de las principales propiedades que se buscan modificar cuando se realiza un proceso de inyección de surfactantes, como lo

 Fundación Universidad de América	COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO	Fecha: Noviembre 23/2020	Versión: 01
	PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS	Instructivo Modificación anteproyecto, como medida de contingencia a causa de la emergencia sanitaria por le Covid-19. I-2020	

son disminución de la tensión interfacial, cambio de humectabilidad en la roca reservorio, disminución de la adsorción de moléculas de tensoactivo en la red poral del yacimiento y, consecuentemente, aumento del número capilar.

Finalmente, se procederá a hacer un análisis detallado de los resultados obtenidos por los autores seleccionados en referencia a los efectos obtenidos por la combinación de métodos tradicionales de recobro mejorado por inyección de surfactantes con distintos tipos de nanomateriales empleados, teniendo en cuenta las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos y mediciones, ya que son factores determinantes para un aumento en la tasa de recobro.

Cabe destacar que éste es un trabajo netamente teórico, en el cual los autores no han tenido participación durante los experimentos y pruebas citadas.



Andrés Camilo Borda Morena



Miguel Ángel Rodríguez Pineda

Código: 5152326

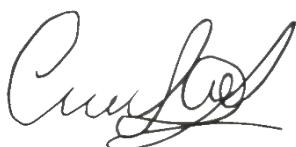
e-mail:

andres.borda@estudiantes.uamerica.edu.co

Código: 5161450

e-mail:

miguel.rodriguez2@estudiantes.uamerica.edu.co



Vo. Bo.
Camilo A. Franco
Director

ANEXO 5

Bogotá D.C., 12 de diciembre de 2020

Señores

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

Atn. Comité Académico

Bogotá D.C., Colombia

Respetado comité.

Por medio de la presente, me permito informar que el trabajo de grado titulado **“METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES PARA OPTIMIZACIÓN DE DIVERSAS PROPIEDADES EN LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES MEDIANTE EL USO DE NANOTECNOLOGÍA”**, elaborado por los estudiantes ANDRÉS CAMILO BORDA MORENO con CC No 1015457939 de Bogotá D.C. y MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ PINEDA con CC No 1014297061 de Bogotá D.C, se ha desarrollado bajo mi supervisión, cumpliendo con los objetivos del proyecto y por lo anterior doy mi aval para su culminación y presentación final.

Los resultados de este proyecto han sido satisfactorios y por lo anterior sus recomendaciones y resultados se implementarán en la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLIN

Cordialmente,

DIRECTOR

CC No

MP

