



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE UN NOVEDOSO NANOFUIDO BASADO EN BIO-SURFACTANTE PARA PROCESOS DE RECOBRO MEJORADO DE CRUDO PESADO

Julián Gabriel Otálvaro Duque

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2015

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE UN NOVEDOSO NANOFUIDO BASADO EN BIO-SURFACTANTE PARA PROCESOS DE RECOBRO MEJORADO DE CRUDO PESADO

Julián Gabriel Otálvaro Duque

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

Farid B. Cortés, PhD

Línea de Investigación:

Daño de Formación de Yacimientos

Grupo de Investigación:

Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2015

A mi familia

Natalia, Antonia, Padres, Hnos. y Petroraza

Agradecimientos

A Farid Cortés, Director, profe y ante todo un gran amigo.

A José Edgar Patiño, Gerente de Investigación y Desarrollo Petroraza, gran amigo.

A todos los compañeros del laboratorio.

Resumen

El uso de surfactantes como método químico para la recuperación mejorada de crudo (EOR) es ampliamente aplicado en la industria del petróleo [1][2][3][4], debido principalmente a la capacidad de estas sustancias para disminuir la tensión interfacial y mejorar la relación de movilidad entre el agua y el crudo; en especial al final de la inyección de agua, donde el residual de aceite se encuentra en forma de glóbulos inmóviles atrapados o retenidos al interior del medio poroso debido principalmente a fuerzas capilares que son gobernadas por la viscosidad y la tensión interfacial de los fluidos. Recientemente es considerada la aplicación combinada de surfactantes con nanopartículas para el EOR [5][6][7], debido a que este tipo de nanomateriales mejoran la efectividad de los surfactantes en la reducción de la tensión interfacial (IFT) entre el crudo y el agua a través de la formación espontánea de emulsiones. A su vez, las nanopartículas poseen la capacidad de alterar la humectabilidad del medio poroso modificando así las características de flujo, liberando el crudo que se encuentra atrapado aumentando el porcentaje de recobro de crudo contenido en la formación.

En este proyecto se presenta una evaluación de la efectividad de un nanofluido o nanofluido conformado por un surfactante natural y nanopartículas, como método para el recobro mejorado de crudo EOR. En este sentido, se realizó una serie de pruebas sistemáticas basadas en la tensión Interfacial (IFT) y tensión superficial (SFT) y análisis de flujo de fluidos en un prototipo de dispositivo espectrofotométrico de captura de tiempos y tramitancia. Además de un software de digitalización de imágenes que permiten determinar los tiempos de barrido y el porcentaje de crudo recuperado..

Palabras clave: EOR, Nanofluidos, surfactante natural, tensión interfacial y superficial, espectrofotometría

Abstract

The use of surfactants as chemical method for enhanced oil recovery (EOR) is widely applied in the oil industry [1][2][3][4], primarily due to the ability of these substances to decrease interfacial tension and to improve the mobility ratio between water and crude; especially at the end of water injection, wherein the residual oil is in the form of cells still trapped or retained within the porous medium mainly due to capillary forces are governed by the viscosity and surface tension of fluids. Recently is considered the combined application of surfactants nanoparticles for EOR [5][6][7], because this type of nanomaterial improve the effectiveness and surfactants in reducing the interfacial tension (IFT) between the oil and water through spontaneous formation of emulsions. In turn, the nanoparticles possess the ability to alter the wettability of the porous medium thus modifying the flow characteristics, releasing the trapped oil that increased the percentage of recovery of crude oil contained in the formation.

In this project an assessment of the effectiveness of a nano-surfactant or nanofluido consists of natural surfactant and nanoparticles as a method for enhanced oil recovery EOR. In this regard, a number of systematic evidence-based interfacial tension (IFT) and surface tension (SFT) and analysis of fluid flow in a prototype device captures spectrophotometric time and transmittance is performed. In addition to a digital imaging software for determining the sweep time and the percentage of oil recovered from an exact way never before reported in the literature.. **Keywords:** EOR, Nanofluids, natural surfactant, interfacial and surface tension, spectrophotometry

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XIV
1. Introducción	15
1.1 Objetivos.....	15
1.1.1 Objetivo General	15
1.1.2 Objetivos Específicos	15
1.2 Justificación	15
1.3 Estado del arte	16
2. Marco teórico	22
2.1 Surfactantes	22
2.1.1 Clasificación de los surfactantes	23
2.2 Tensión interfacial y superficial (IFT & SFT)	25
2.3 Concentración crítica micelar o C.M.C	26
2.4 Numero capilar (Nc).....	27
2.5 Humectabilidad.....	27
3. Materiales y métodos	29
3.1 Caracterización del surfactante.....	29
3.1.1 Tensiones interfaciales.....	29
3.2 Caracterización de nanopartículas.....	31
3.2.1 Tamaño de partícula	31
3.2.2 Área superficial BET	31
3.3 Montaje experimental para la evaluación del tiempo de barrido del nano surfactante.	31
4. Resultados	33
4.1 Caracterización de las nanopartículas	33
4.2 Propiedades fisicoquímicas del surfactante natural	33
4.3 Caracterización del Nanofluido	33
4.3.1 Tensión interfacial y superficial (C.M.C)	34
4.4 Tiempo de barrido y porcentaje de recobro de crudo	36
4.5 Porcentaje de recobro.....	39
5. Conclusiones	41

Bibliografía42

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. a) Estructura molecular de un surfactante, b) representación general surfactante, c) concentración de surfactante en la Interfase de agua y crudo	23
Figura 2 Clasificación de los diferentes tipos de surfactantes a) Catiónicos b) Aniónicos c) No-Iónicos y d) Anfóteros.	25
Figura 3. La grafica muestra 3 fases: (1) a bajas [] surfactante sin cambios en la SFT. (2) adición de surfactante la SFT decrece hasta lograr un valor mínimo. (3) a partir de la C.M.C no hay cambios en la SFT [54].	26
Figura 4 Escalado del arreglo geométrico de 9 pozos utilizado para la evaluación de tiempos de barrido y porcentaje de recobro en el modelo a escala de laboratorio	32
Figura 5. Tensión Superficial de una salmuera de KCl al 2 % con % v/v de surfactante natural con concentración fija de nanopartículas (■) y sin nanopartículas (◆).	34
Figura 6 Tensión Superficial de una salmuera de KCl al 2 % con % v/v de surfactante natural con concentración fija de nanopartículas (■) y sin nanopartículas (◆).	36
Figura 7 Curva de calibración del agua para los diferentes volúmenes inyectados y su respectivo valor de % de transmitancia (◆) y % de recobro (■).	37
Figura 8. Curva de calibración del tratamiento para los diferentes volúmenes inyectados y su respectivo valor de % de transmitancia (◆) y % de recobro (■).	38

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del Surfactante Natural	33
Tabla 2. Datos de Tensión Interfacial con %v/v de Surfactante con y sin nanopartículas.	34
Tabla 3. Datos de Tensión Interfacial con % v/v de Surfactante sin y con el uso de nanopartículas a una concentración fija.	35
Tabla 4. Datos tiempos de barrido obtenidos a través de % de tramitancia en los diferentes tiempos de muestreo con inyección de agua sin Nano- surfactante.....	38
Tabla 5. Datos tiempos de barrido obtenidos a través de % de tramitancia en los diferentes tiempos de muestreo con inyección de agua sin Nano- surfactante.....	39

1. Introducción

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar la efectividad de la inyección de un Nanofluido para el recobro mejorado de crudo a partir de la disminución de la tensión interfacial (IFT) entre las fases agua y crudo, la disminución en los tiempos de barrido y el aumento del porcentaje de recobro.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar el bio-surfactante a partir de una fuente natural como los aceites vegetales.
- Determinar la concentración mínima de Nanofluido inyectable que represente una menor tensión interfacial entre las fases crudo-agua y un mayor porcentaje de recobro.
- Validar mediante el uso de un equipo espectrofotométrico y un software para digitalización de imágenes la efectividad del Nanofluido en el aumento del porcentaje de recobro.

1.2 Justificación

La creciente demanda energética mundial y la tendencia general a la disminución en la producción de la mayoría de los pozos de aceite y/o gas [8], presenta un desafío en la actualidad en el campo petrolero [9]. La innovación y la mejora de los fluidos existentes para procesos de recobro han tomado relevancia en la industria, por lo cual algunos autores han usado la nanotecnología como soporte para adelantar sus investigaciones en ese tópico. Sin embargo, no han sido ampliamente estudiados y por tanto es tema de interés para el desarrollo de esta tesis de maestría.

1.3 Estado del arte

El recobro mejorado de crudo es un conjunto de tecnologías de producción que involucran la inyección de energía o fluidos que mejoran el recobro de crudo en cualquier estado de la producción. Este tipo de proceso es conocido como recobro terciario [10], con el propósito de incrementar la producción total de crudo más allá de lo que es posible lograr mediante métodos tradicionales primarios o secundarios como la inyección de agua o inyección de gas. [1].[10]

Los surfactantes o agentes de superficie activa y la combinación de estos con polímeros, álcalis entre otros, son ampliamente utilizados en EOR [3][11][12]. Esto se debe principalmente a la capacidad que poseen este tipo de sustancias de concentrarse en la interfase agua-crudo y disminuir la tensión interfacial (IFT). Reducciones en la IFT disminuyen las fuerzas capilares, incrementando el número capilar (N_c) y por tanto la eficiencia en el recobro de crudo [13][14]

Actualmente la mayoría de los surfactantes que se producen a escala industrial son derivados químicos del petróleo, que requieren una síntesis y varias etapas de purificación, haciendo estos procesos costosos y tendientes a la contaminación con peligros asociados aún desconocidos[15]. Como alternativa a este tipo de surfactantes y sus implicaciones surge un gran interés en la aplicación de un grupo importante de surfactantes naturales sintetizados a partir de bases naturales de bajo costo como los aceites vegetales, los cuales son ecológicamente más compatibles y menos tóxicos comparados con productos basados en petroquímico.

Una gran variedad de surfactantes sintéticos utilizados para EOR han sido reportados [16][17][18]. Rahal et al. [16] compararon la efectividad entre surfactantes aniónicos lineales y ramificados de dodecil-alkil-sulfatos en crudos específicos, mediante pruebas estáticas de comportamiento de fases para determinar la concentración óptima de surfactante y el efecto de la salinidad. A su vez, se realizaron pruebas dinámicas en núcleos para determinar la efectividad del surfactante en el incremento de la producción de crudo. La concentración óptima encontrada para este tipo de surfactantes fue del 2wt% con emulsiones estables, con salinidades de hasta el 3%wt. Las pruebas dinámicas reportaron una mayor producción de crudo con el uso de surfactantes lineales un 1.3%

más comparado con los ramificados, aun cuando este tipo de surfactantes lineales formaban precipitados en contacto con salmuera alterando el sistema poroso.

Los problemas ambientales concernientes a la producción y aplicación de surfactantes sintéticos, ha creado un gran interés en la investigación de surfactantes alternativos como los surfactantes naturales[19]. Según [20] los surfactantes naturales pueden ser clasificados en tres grupos: i) surfactantes producidos por fermentación de materia prima natural o biosurfactantes , ii) surfactantes con grupo polar o cabeza hidrofílica natural, iii) surfactantes que poseen cola lipofílica natural.

Los surfactantes producidos por procesos fermentativos son conocidos como biosurfactantes. Estos biosurfactantes son producidos por microorganismos como bacterias o levaduras que utilizan como substrato azúcares, grasas o hidrocarburos (alcanos) y desechos orgánicos. Estos biosurfactantes son sujeto de recientes investigaciones y es materia de estudio de un nuevo método de recobro mejorado de crudo llamado MEOR por sus siglas en inglés (Microbiological Enhanced Oil Recovery)[15] [21] [22][23] [24]. Existe una gran variedad de estos biosurfactantes aislados y caracterizados que incluyen los glicolípidos, fosfolípidos, lípidos neutros, ácidos grasos, peptidolipidos, lipopolisacaridos entre otros que aún no han sido caracterizados. Los microorganismos que los producen son listados por [25] entre esta gran variedad de biosurfactantes existe un especial interés en el estudio de los *rhamnolipidos*, glicolípidos compuestos de un azúcar como la ramnosa y un ácido β -hydroxyalkanoico producido por la bacterias *Pseudomonas aeuroginasa*,[23] que en estudios realizados por Wang et al. [26] exhiben un gran potencial en el MEOR, mostrando recuperación de crudo en pruebas dinámicas a través del flujo en empaques de arena de alrededor del 42 % de crudo atrapado, con solo 250 mg/L de rhamnolipidos, un pH 5 y una salinidad del 2% NaCl.

Aun cuando los resultados con el uso de biosurfactantes son alentadores, un factor importante que va en contra de la producción de estos es su costo. Los biosurfactantes que se obtienen mediante estos procesos fermentativos son normalmente producidos en pequeñas cantidades y el proceso de separación tiende a ser tedioso. En la mayoría de los casos los costos de aislamiento o separación exceden en mayor cantidad el costo asociado a la fabricación de surfactantes sintéticos con propiedades

semejantes[19][27][28], debido a esto surge un gran interés en la producción de surfactantes naturales que presenten en su estructura molecular un grupo o “cabeza” hidrofílica o una “cola” lipofílica de origen natural[19][20]. Fundamentado en resultados de análisis ecológicos y estudios toxicológicos es posible asumir que este tipo de productos basados en fuentes naturales y renovables son ecológicamente más compatibles comparados con productos basados en petroquímicos, siendo este un criterio importante para el desarrollo de estos productos no solamente por el precio y rendimiento [29].

La síntesis de este tipo de surfactantes naturales es posible a partir de bases naturales de muy bajo costo como los ácidos grasos presentes en aceites vegetales o grasas animales mediante reacciones de hidrólisis y esterificación [29][30][31]. Los estudios realizados en este tipo de surfactantes naturales son enfocados en general a la industria de los alimentos[32] y al área ambiental, en particular a la remediación de suelos contaminados con residuos de hidrocarburos o metales pesados[33]. Poyarkova & Kudrina [34] sintetizaron los biosurfactantes SSOAP 1 y SSOAP 2, útiles para la fabricación de látex a partir de residuos de la producción de aceite de girasol, mostrando CMC de 7.0 mM y 16 mM, valores de concentración inferiores comparados a los obtenidos con surfactantes sintéticos.

Los estudios realizados en este tipo de surfactantes naturales para EOR cuenta con muy pocas referencias [35][36][37], entre los que se destacan Pordel et al [35], los cuales sintetizaron un surfactante natural no-iónico mediante el método de extracción de secado en spray de las hojas del árbol *Zizyphus Spina-Christi* para su evaluación realizaron pruebas de tensión interfacial y C.M.C mediante el método de la gota pendiente, obteniendo reducciones en la IFT desde 48 mN/m hasta 9 mN/m en salmuera de NaCl al 1%wt. Con el fin de evaluar el efecto del surfactante natural en el recobro de crudo realizaron dos pruebas de imbibición espontánea en muestras de roca, una humectable al aceite y otra humectable al agua, para la muestra humectable al aceite obtuvieron mediante el uso del surfactante natural un recobro de crudo ~16%, para esta misma muestra de roca adicionando solo agua no obtuvieron recuperación crudo, pero adicionando el surfactante natural al agua obtuvieron un 7% de crudo recobrado, contrariamente en el roca humectable al agua se obtuvo una disminución en el recobro

de crudo de un ~35 % a un ~12%, debido principalmente a la reducción interfacial lo cual causo una disminución en la capilaridad mecanismo que gobierna la imbibición.

Deymeh et al. [37] investigaron la viabilidad para el recobro mejorado de crudo de un surfactante natural catiónico basado en la planta *Seidlitzia rosmarinus* como alternativa al uso de surfactantes sintéticos. Para este fin realizaron mediciones de la IFT mediante el método de la gota pendiente, obteniendo reducciones desde 32 mN/m hasta 9mN/m, y C.M.C en un valor de 8%wt.

Torres et al.[38] evaluaron la efectividad de tres surfactantes naturales (un biosurfactante y dos surfactantes naturales) en comparación con surfactantes sintéticos (iónicos y no iónicos), la base de su comparación fue la tensión superficial a temperatura ambiente en ausencia y presencia de salinidad de alrededor de 4.7%, los resultados obtenidos muestran que los biosurfactantes podrían tener potencial para los procesos de EOR, los *rhamnolipidos* producidos por *Pseudomonas* y la goma guar desarrollaron buenas características en términos de tensión superficial (SFT), capacidad espumante, comportamiento con altas salinidades (46800 mg/L) y resistencia a altas temperaturas de hasta (70°C). Los *Rhamnolipidos* produjeron (SFT) menores a 30 mN/m con concentraciones por debajo de 0,08%.

El desarrollo de Nanofluidos (NP) y su aplicabilidad en diferentes procesos químicos, térmicos, etc. del EOR ha sido ampliamente explorado[39][40], el diseño de este tipo fluidos depende de muchos factores, como las propiedades y el comportamiento de los fluidos de formación y las características microscópicas y macroscópicas al interior del medio poroso que los contiene. El uso de surfactantes junto con nanopartículas para EOR es materia de estudio en investigaciones recientes, debido a la capacidad de este tipo de nanomateriales para reducir la tensión superficial e interfacial entre el crudo y el agua a través de la formación de emulsiones espontaneas a través de solidos o Pickering[41][42]. Además, del mejoramiento de la humectabilidad del medio poroso [43][44]. En este sentido, Suleimanov et al. [7] reportaron una mayor reducción en la SFT con el uso de nanopartículas de metales ligeros no ferrosos, junto con un surfactante aniónico SDS, la reducción en la SFT con el uso de nanopartículas fue mayor al 70%, comparada con el uso solo del surfactante, igualmente presentan un aumento en el

factor de recobro alrededor del 66% comparado con el uso de surfactante solo con agua para el cual fue del 22%.

Mohajeri et al [45] reportaron igualmente disminución en la tensión interfacial con el uso combinado de nanopartículas de ZiO_2 junto con dos surfactantes uno aniónico el SDS y otro catiónico el C12TAB, observando adicional a esto una mejora en la humectabilidad del medio con el uso de este tipo nanopartículas de naturaleza hidrofílica lo cual genera un aumento significativo en el recobro de crudo.

Hendraningrat et al.[5] obtuvieron como resultado de su estudio que el uso de nanofluidos en crudo del mar del Norte reduce el IFT con el aumento de la concentración de NP. Además, los nanofluidos alteran la humectabilidad de la roca al agua con el uso de nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas para darle una naturaleza lipofílica o hidrofílica, mostrando mejores resultados en estas últimas. Los autores encontraron una concentración optima de nanopartículas al 0.05% en términos de cantidad de recobro obtenido.

Zargartalebi et al [46] en su estudio reportan un mejoramiento de la efectividad del surfactante con el uso de nanopartículas de sílice de naturaleza hidrofílica y ligeramente hidrofobicas, encontrando una disminución en la IFT con concentraciones bajas de nanos en el surfactante y un aumento de la IFT con altas concentraciones. Adicionalmente encontraron una disminución en la adsorción del surfactante a la roca en presencia de nanopartículas hidrofobicas, pruebas de flujo revelaron que el uso de nanopartículas mejora la eficiencia de flujo del surfactante y un aumento en el recobro puede darse con la adición de estas al surfactante.

Maghzi et al [47] evaluaron de qué forma es afectada la humectabilidad del medio poroso por el uso de un nanofluido compuesto por nanopartículas de SiO_2 , en micromodelos de cristal, encontrando que este tipo de nanopartículas afectan fuertemente la humectabilidad del medio debido a la propiedad hidrofílica de la nanos la cuales le confiere la capacidad de formar fuertes enlaces de hidrogeno entre el agua y la sílice aumentando por tanto la superficie de energía libre la cual es responsable de

alterar la humectabilidad de los poros del micromodelo de cristal de humectables al aceite a humectables al agua .

Ahmadiet al [48] estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas de sílice en la adsorción de un surfactante natural sobre arenas de roca, el surfactante utilizado fue extraído de la planta *Zyziphus spina-christi*, el modelo para la isoterma que mejor se ajustó a la adsorción llevada a cabo por el surfactante sobre la roca fue el de Freundlich, las nanopartículas con naturaleza hidrofóbica fueron las más efectivas en la inhibición de la adsorción del surfactante a la superficie de la roca debido a que la fuerza de enlace formado entre la parte hidrofóbicas del surfactante con la superficie de este tipo de nanopartículas es mayor al enlace formado entre el grupo hidrofílico del surfactante y la roca.

La evaluación de la efectividad en el recobro de crudo de un nano surfactante compuesto por un surfactante natural junto con nanopartículas a través de un dispositivo espectrofotométrico de captura de tiempos y tramitancia en flujo de fluidos que permite determinar la cantidad de crudo recuperado de una forma exacta junto con mediciones de tensiones superficiales e interfaciales y humectabilidad, es materia de estudio y objeto de trabajo de este informe

2. Marco teórico

El contenido de este capítulo está comprendido por aspectos teóricos de los surfactantes y las nanopartículas y los parámetros útiles reportados en este trabajo que logran caracterizarlos. La clasificación de los diferentes tipos de surfactantes su evaluación y aplicación en EOR ha sido igualmente estudiado en este capítulo.

2.1 Surfactantes

Los surfactantes o agentes de superficie activa son sustancias de carácter ambifílico, esto significa que su estructura molecular posee una doble afinidad o característica de ser polar y apolar simultáneamente.[30] Su estructura molecular figura 1 (a) y (b) consta de dos partes, un grupo polar hidrofílico o “cabeza” afín al agua y una cadena de hidrocarburos hidrofóbica o “cola”, afín a solventes orgánicos como el crudo [3]. Una representación esquematizada de una molécula de surfactante es presentada en la figura 1b, debido a su doble afinidad la mayor concentración de este tipo de moléculas se encuentra en la frontera entre las fases o en la interfase entre dos líquidos inmiscibles como se representa en la Figura 1 (c) alterando las propiedades interfaciales entre los líquidos, particularmente reduciendo la tensión superficial (SFT) o interfacial (IFT).[30][49][50][51]

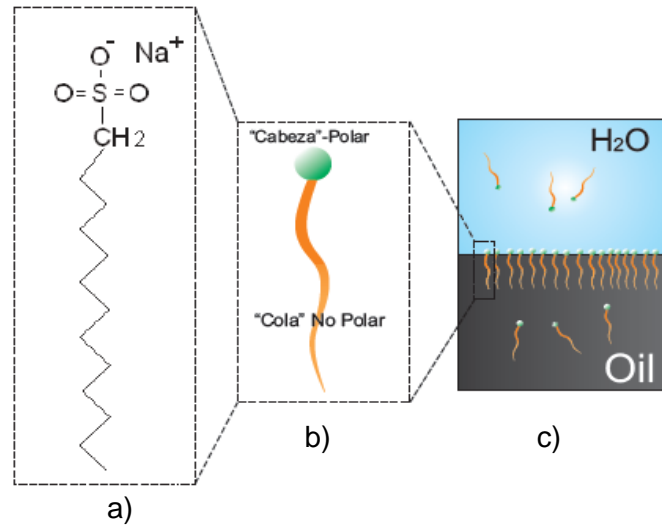


Figura 1. a) Estructura molecular de un surfactante, b) representación general surfactante, c) concentración de surfactante en la Interfase de agua y crudo

2.1.1 Clasificación de los surfactantes

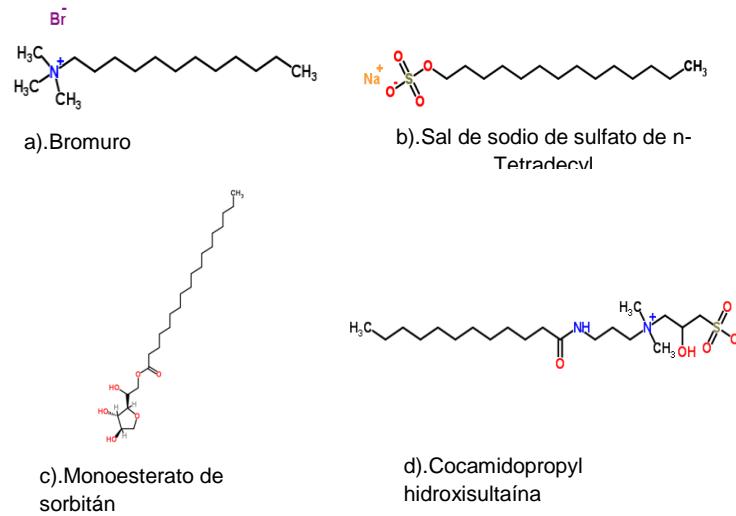
Los diferentes tipos de surfactantes son clasificados según su disociación en solución acuosa en, iónicos, No-iónicos y anfóteros, la definición de cada uno de ellos se presenta a continuación:

- **Iónicos:** Un surfactante es considerado como iónico si su grupo hidrofílico o cabeza está cargado eléctricamente. Esto ocurre por la pérdida o ganancia de electrones. Basado en esta consideración los surfactantes iónicos se pueden clasificar como aniónico o catiónicos. Aniónicos son surfactantes que en solución acuosa forman una cadena larga aniónica y un pequeño catión inorgánico, este tipo de surfactantes son ampliamente utilizados en la industria, un ejemplo común de este tipo de surfactantes son los alquil benceno sulfonatos y jabones como las sales de ácidos carboxílicos grasos.. Los grupos hidrofílicos más comúnmente utilizados en este tipo de surfactantes son los carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos. Los surfactantes aniónicos pueden ser representados mediante fórmulas generales con $n = 8-16$ átomos y X comúnmente Na^+ de la siguiente manera[30][52][51]:

Sulfonatos	$C_n H_{2n+1} SO_3^- X$
Sulfatos	$C_n H_{2n+1} OSO_3^- X$
Fosfatos	$C_n H_{2n+1} OPO(OH)O^- X$
Carboxilatos	$C_n H_{2n+1} COO^- X$

Surfactantes catiónicos [52] son aquellos que al ser disociados forman un catión orgánico largo y un pequeño anión. Los surfactantes catiónicos más comunes son los compuestos por amonio cuaternario. Estos son generalmente estables a cambios de pH, ya sea ácido o alcalino. La mayoría no son compatibles con los surfactantes aniónicos pero sí con los no-iónicos. Ver Figura 2a Pueden ser representados mediante la siguiente fórmula general $R^+ R^{''} R^{'''} R^{''''} N^+ [NX]^-$ donde X^- generalmente es un ion Cloruro R representa el grupo alquilo.

- **No-iónicos:** Este tipo de surfactantes no se ionizan en soluciones acuosas, los surfactantes más comunes de este tipo, están basados en óxido de etileno, son comúnmente conocidos como surfactantes etoxilados, existen muchas variedades, entre los cuales se encuentran el alcohol etoxilado, alquil fenol etoxilado, ácidos grasos etoxilados entre otros. Otros tipos de surfactantes no iónicos como el presentado en la figura 2c, son los grupos multihidroxi como los glicol esterés, glicerol esterés, glicéridos, glucósidos y esterés de sacarosa[51][52].
- **Anfóteros:** Las sustancias clasificadas como anfóteras tienen la particularidad de que la carga eléctrica en su parte hidrofílica cambia en función del pH del medio. Ver Figura 2d. Los surfactantes que son anfóteros poseen una carga positiva en ambientes fuertemente ácidos y presentan carga negativa en ambientes fuertemente básicos y en medios neutros tienen forma intermedia híbrida[51] [52]. En la Figura 2 se presenta un ejemplo de cada uno de los diferentes tipos de surfactantes antes mencionados.



Fuente Propia

Figura 2 Clasificación de los diferentes tipos de surfactantes a) Catiónicos b) Aniónicos c) No-Iónicos y d) Anfóteros.

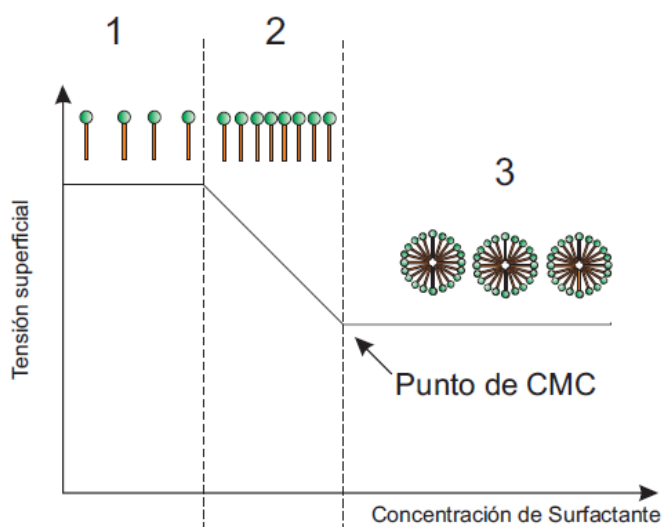
2.2 Tensión interfacial y superficial (IFT & SFT)

Debido a las fuerzas atractivas entre las moléculas (cohesión) es necesario una cierta cantidad de trabajo para cambiar el tamaño de la Interfase o la superficie. En un sentido más amplio la tensión interfacial o superficial se define como el trabajo necesario para aumentar el tamaño de la Interfase entre dos fases adyacentes que no logran mezclarse completamente entre sí. En un sentido más estricto la interfase se refiere al límite entre líquido/líquido y límites entre líquido/sólido, mientras que para la interfase líquido/gas se refiere a esta como la tensión superficial[53].

Como una medida de trabajo por unidad de área o de la fuerza por longitud humectada, la tensión interfacial tiene las unidades de mN/m milinewtons-metro y se designa por el símbolo σ o γ (sigma o gamma minúsculas)[51].

2.3 Concentración crítica micelar o C.M.C

La concentración crítica micelar (C.M.C) de un surfactante es el valor en el cual la propiedad de solución de la molécula muestra un cambio abrupto. A esta concentración, los iones de superficie activa o moléculas en solución se asocian para formar unidades más grandes. Estas unidades asociadas se denominan micelas (estructuras auto ensambladas), los primeros agregados formados son generalmente de forma esférica. Cada molécula de tensoactivo tiene un valor característico CMC a una temperatura y concentración de electrolito dada. La técnica más común para medir la CMC es la tensión superficial, γ , que muestra un mínimo en la CMC, después de lo cual γ permanece prácticamente constante con aumento en la concentración de surfactante [45].



Fuente Biolin Scientific

Figura 3. La grafica muestra 3 fases: (1) a bajas [] surfactante sin cambios en la SFT. (2) adición de surfactante la SFT decrece hasta lograr un valor mínimo. (3) a partir de la C.M.C no hay cambios en la SFT [54].

La figura 3 presenta tres fases; 1) a bajas concentraciones de surfactante solo es detectado un pequeño cambio en la tensión superficial, 2) la adición de surfactante genera un decrecimiento en la tensión superficial, 3) la superficie al estar completamente cargada de surfactante, no hay un cambio en la tensión superficial.

2.4 Numero capilar (Nc)

La tensión Interfacial es un factor crucial que determina el comportamiento y la distribución de los fluidos al interior de la formación, en especial al final de la inyección de agua donde el crudo contenido en la formación se encuentra en forma de glóbulos inmóviles a través de los poros de la roca, y las dos fuerzas mayores que actúan sobre estos glóbulos son las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares[2]. Un número que relaciona ambas fuerzas con la eficiencia de recobro de aceite residual es el numero capilar (N_c), este número adimensional se define como la razón de las fuerzas viscosas sobre las fuerzas capilares, siendo las fuerzas viscosas predominadas por la viscosidad y las fuerzas capilares por la tensión interfacial y el ángulo de contacto entre la roca y el fluido que la contacta, de esta forma si se tienen tensiones interfaciales bajas y ángulos de contacto favorables entre la roca y los fluidos contenidos, se obtiene un numero capilar alto y por tanto un incremento en la eficiencia de desplazamiento del crudo dando como resultado una mayor producción de crudo en superficie [12]. El número capilar a nivel de poro está dado por la siguiente ecuación[13]:

$$N_c = \frac{\mu_w \varphi q}{\gamma_{o/w}} \quad (1-1)$$

Donde N_c es el número capilar, μ_w y q son la viscosidad y la velocidad de flujo del agua por unidad de área en una sección transversal $\gamma_{o/w}$ es la tensión interfacial entre el crudo y el agua y φ es la porosidad de la formación.

2.5 Humectabilidad

La humectabilidad es una propiedad importante de las formaciones, la cual afecta la distribución de los fluidos, presión capilar, permeabilidad relativa y el comportamiento de fluidos en la formación. La Humectabilidad es una medida de la afinidad o la preferencia de los fluidos inmiscibles a extenderse sobre una superficie sólida [47]. Así el sólido es llamado humectable al agua o humectable al aceite cuando el agua o el aceite, respectivamente, tienden a expandirse y cubrir y la superficie sólida. El ángulo de contacto es un buen indicador de características como la afinidad y humectabilidad de

fluidos sobre superficies sólidas. Un ángulo de contacto pequeño, $\theta < 90^\circ$, indica una fuerte humectabilidad y un ángulo de contacto grande $\theta > 90^\circ$ una humectabilidad débil. Un ángulo de contacto $\theta \sim 90^\circ$ indica una humectabilidad intermedia y la probabilidad de que un fluido tenga exactamente $\theta = 90^\circ$ es muy pequeña.

Cuando los medios porosos o roca de la formación presenta una humectabilidad completamente al aceite o al agua se define este tipo de humectabilidad como uniforme o homogénea, aunque la mayoría de las formaciones no presentan este tipo de humectabilidad ya que normalmente la roca presenta unas zonas que son humectables al agua y otras que son humectables al aceite a este tipo de humectabilidad se le denomina heterogénea. La humectabilidad heterogénea puede ser de dos tipos, humectabilidad mixta la cual se refiere a la roca que posee una humectabilidad al aceite en los poros de mayor tamaño y solamente una humectabilidad al agua en los poros de menor tamaño, esta condición es producida por la migración preferencial del crudo a través de los poros de mayor tamaño, seguido por la precipitación de orgánicos, como asfáltenos, parafinas y resinas que transforman una roca humectable al agua a humectable al aceite La humectabilidad heterogénea por otra parte es referida a las diferencias mineralógicas que posee la superficie de roca en diferentes sitios.

3. Materiales y métodos

En este capítulo se presenta un estudio de la caracterización del surfactante natural y las nanopartículas utilizadas. Para esto se caracterización se realizó a través de la medición de las propiedades fisicoquímicas, la tensión interfacial, la CMC, tamaño de partícula y área superficial, con el fin de encontrar concentraciones óptimas para la evaluación del nanofluido a través del dispositivo espectrofotométrico para determinar tiempos de barrido y porcentajes de recobro.

3.1 Caracterización del surfactante

3.1.1 Tensiones interfaciales

Las medidas de tensión interfacial y superficial en el surfactante natural fueron llevadas a cabo mediante el uso de un tensiómetro digital, el cual logra realizar la medida de IFT y SFT través de una sonda de medición que se encuentra suspendida a un sensor de fuerza. Esta sonda para este caso particular es un anillo (Du Noüy)[55] que está compuesto de un material con una humectación óptima (platino-iridio). Una fuerza actúa sobre el sensor de fuerza tan pronto como el anillo toca la superficie. Si la longitud del área humectada por el anillo es conocida la medida de la fuerza puede ser usada para calcular la tensión interfacial y superficial.

- **El método del anillo de Du Noüy**

Se seleccionó el método del anillo para determinar los valores de IFT y SFT, ya que este método ha sido históricamente el más utilizado y la mayoría de los datos presentados en la literatura son el resultado de este método.

En el método del anillo, el líquido es elevado hasta que sea registrado un contacto con la superficie del mismo. La muestra se baja entonces de nuevo de modo que el líquido que se encuentra por debajo del anillo se estire.

Una fuerza máxima es experimentada debido a que la película de líquido es estirada; esta fuerza es registrada en la medición. Como el vector de fuerza máxima es exactamente paralelo a la dirección del movimiento, en ese instante la fuerza esta correlacionada a la tensión interfacial o superficial. El ángulo de contacto Θ es 0° para un material con una propiedad de humectación optima como el Pt/Ir. Así el cálculo de la IFT o SFT es acorde a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{L \cdot \cos \theta} \quad (1-2)$$

Donde σ es igual a la tensión superficial o interfacial; F_{\max} es igual a la fuerza máxima; L es la cantidad humectada y Θ es el ángulo de contacto.

- **La concentración crítica micelar**

Para la determinación de la concentración crítica micelar se realizaron medida en la tensión superficial en el agua con adición de surfactante igualmente se realizaron medidas de tensión interfacial entre el crudo y el agua mediante el método del anillo antes enunciado, adicionando diferentes cantidades de surfactante hasta encontrar el punto crítico micelar.

3.2 Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas utilizadas para el diseño del nanofluido fueron desarrolladas y aportadas por la empresa Petroraza SAS, la caracterización realizada al nanomaterial consta de tamaño de partícula y área superficial.

3.2.1 Tamaño de partícula

Para la medición de tamaño de partícula se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz [56]. Las nanopartículas a utilizar, son adicionadas al fluido base para este caso el surfactante natural. Un volumen del nanofluido ~ 2.5 ml es llevado a la celda de medición. Mediante la ecuación de Stokes- Einstein para movimiento browniano junto con un método estadístico cuantifica los tamaños de las partículas y la distribución de tamaños, el tamaño promedio de las nanopartículas analizadas fue de 112 nm, [57]

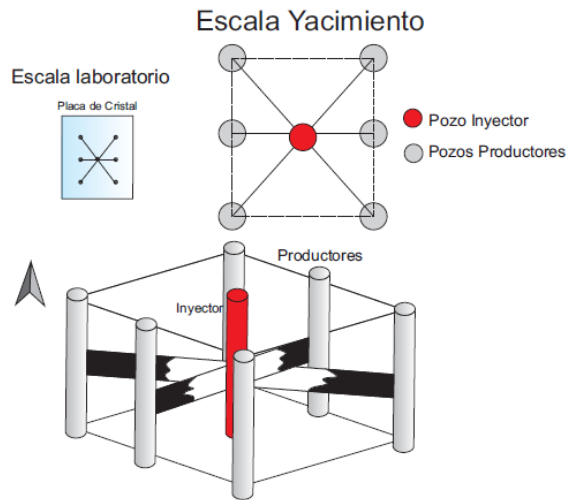
3.2.2 Área superficial BET

Para determinar el área superficial BET es llevado a cabo mediante la fisorción de gas Nitrógeno @ 77.35K como gas de análisis, este gas es adsorbido por la muestras y cuantificado. Inicialmente la muestra de nanopartículas es desgasificada durante toda la noche a 413 K bajo un vacío de (6-10 mbar) con el fin de remover los contaminantes de la superficie de los poros.. La cuantificación de este gas adsorbido necesario para formar la monocapa y el área que ocupa cada una de estas moléculas de gas adsorbidas permite determinar el área total de la muestra. Cada punto adquirido por el equipo es utilizado en el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con el fin de determinar el área superficial BET[58] [59]

3.3 Montaje experimental para la evaluación del tiempo de barrido del nano surfactante.

Para la evaluación de la eficiencia de barrido con el uso del surfactante natural, se realizó el diseño y la fabricación de un dispositivo espectrofotométrico, que permite determinar los tiempos de barrido mediante tiempos de flujo y transmitancia de los fluidos evaluados crudo y surfactante, con un arreglo geométrico que consta de 8 canales de geometría

lineal ubicados en un arreglo geométrico a escala simulando un arreglo de 9 pozos 1 inyector y 8 productores como el presentado en la figura 4.



Fuente Propia

Figura 4 Escalado del arreglo geométrico de 9 pozos utilizado para la evaluación de tiempos de barrido y porcentaje de recobro en el modelo a escala de laboratorio

El tiempo de barrido del surfactante se determina básicamente mediante la toma de datos de tiempo de desplazamiento y porcentaje de tramitancia del crudo con y sin el uso de surfactante natural, al viajar por los canales del flujo.

4. Resultados

4.1 Caracterización de las nanopartículas

El tamaño de partícula obtenido mediante el método estadístico fue alrededor de 112 nm, el área superficial mediante prueba BET fue de $303.4280 \pm 5.2870 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2 Propiedades fisicoquímicas del surfactante natural

Para determinar las propiedades fisicoquímicas del surfactante, se realizó medición de la densidad por picnometría @ 25°C, al igual que el pH, la viscosidad se realizó en un viscosímetro brookfield® a temperatura ambiente y a temperatura de yacimiento.

Parámetros Fisicoquímicos del Surfactante Natural	
Densidad (g/ml)	0.987
Viscosidad (cp) @ 25°C	29.74
Viscosidad (cp) @ 60°C	10.71
pH @ 25°C	10.06
CMC	~0,01%wt

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del Surfactante Natural

4.3 Caracterización del Nanofluido

Para el ensamble del nanofluido se utilizaron nanopartículas junto con el surfactante natural y un solvente, la densidad fue de 0.989 y pH neutro @ 25°C, la IFT y CMC son reportados a continuación.

4.3.1 Tensión interfacial y superficial (C.M.C)

Los datos presentados en la tabla 2 corresponden a la tensión superficial en 100 ml de salmuera de KCl al 2% adicionando cantidades conocidas de surfactante sin nanopartículas y con una concentración fija de nanopartículas .

Muestra	% v/v surfactante	SFT (mN/m)	
		Sin Nanopartículas	Con Nanopartículas
1	0	42,45	42,45
2	0,005	32,32	30,68
3	0,01	29,70	28,87
4	0,015	28,90	26,98
5	0,02	28,60	26,69
6	0,03	28,39	25,98
7	0,05	28,36	25,87
8	0,1	28,1	25,3

Tabla 2. Datos de Tensión Interfacial con %v/v de Surfactante con y sin nanopartículas.

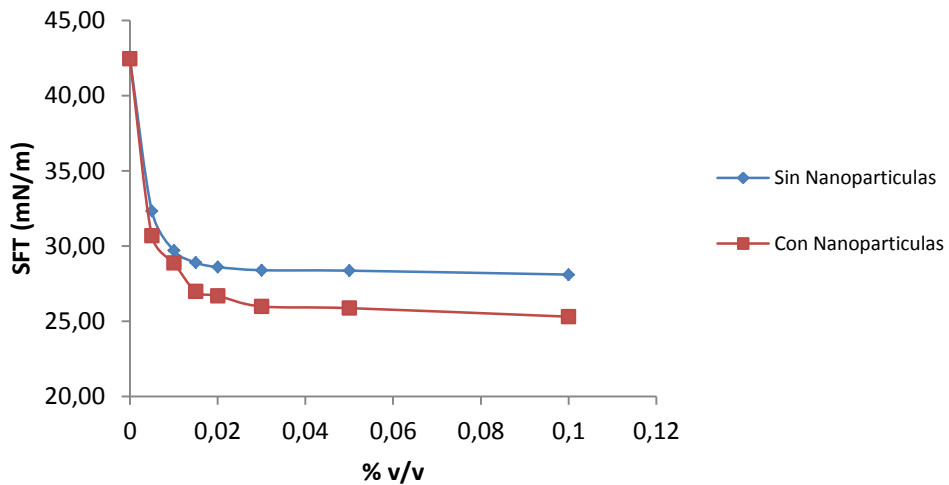


Figura 5. Tensión Superficial de una salmuera de KCl al 2 % con % v/v de surfactante natural con concentración fija de nanopartículas (■) y sin nanopartículas (◆).

La SFT obtenida fue menor en el caso del surfactante con nanopartículas. La C.M.C que se obtiene del Surfactante con y sin la adición de nanopartículas fue igual a 0.01 % v/v. Los datos obtenidos de SFT fueron menores a los reportados en la literatura [45].

Los valores de tensión interfacial obtenidos con la adición de diferentes porcentajes de surfactante con y sin el uso de nanopartículas se presentan en la Tabla 3 y se muestran en la Figura 9.

Muestra	% v/v surfactante	IFT (mN/m)	
		Sin Nanopartículas	Con Nanopartículas
1	0	29,43	29,43
2	0,005	13,45	10,34
3	0,01	3,23	1,09
4	0,02	1,76	0,52
5	0,05	0,98	0,19

Tabla 3. Datos de Tensión Interfacial con % v/v de Surfactante sin y con el uso de nanopartículas a una concentración fija.

La C.M.C hallada mediante la IFT fue de 0,01% v/v, el valor más bajo obtenido en la IFT fue de 0,19 mN/m con la adición de 0,05% v/v de surfactante con nanopartículas, valor de la IFT muy por debajo de los valores reportados por [5] [46][60], Cantidades mínimas de nanofluido para lograr estar en los rangos de C.M.C del surfactante permite obtener una disminución considerable de la IFT con poca cantidad de producto, ya que a partir de dicha concentración los valores en la actividad interfacial o superficial no cambian con la adición de más surfactante[61]

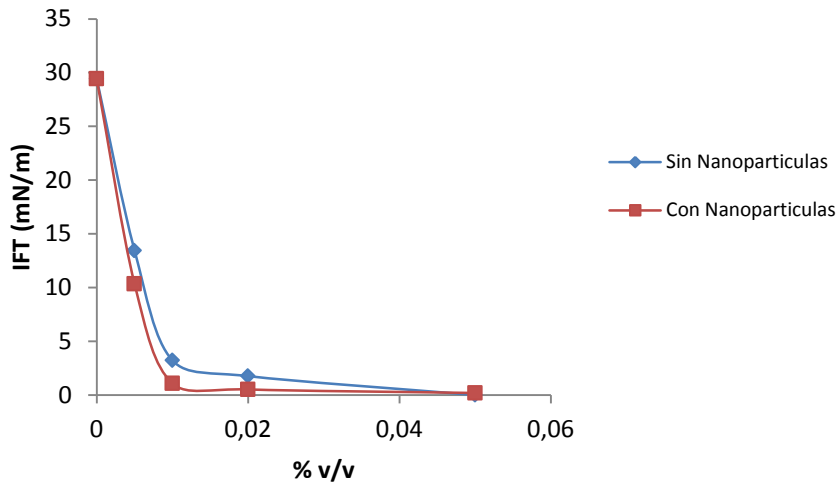


Figura 6 Tensión Superficial de una salmuera de KCl al 2 % con % v/v de surfactante natural con concentración fija de nanopartículas (■) y sin nanopartículas (◆).

Con la adición de nanopartículas al surfactante, se obtiene una mayor reducción en los valores de la SFT e IFT, logrando valores de la IFT menores que los reportados en trabajos anteriores. Además, se obtuvieron valores por debajo de 1 mN/m con concentraciones de nanofluido iguales o menores al 0,05%, esta cantidad de producto es para la aplicación en campo económicamente viable y cumple con los estándares exigidos en cuanto a valores en la IFT exigidos por la industria.

4.4 Tiempo de barrido y porcentaje de recobro de crudo

Las pruebas realizadas para determinar el tiempo de barrido se llevaron a cabo en el equipo espectrofotométrico. La prueba para la determinación del porcentaje de recobro se realizó mediante procesamiento digital de imágenes a presión atmosférica con un caudal constante de 0.25 ml/min y a una temperatura de 25°C, el tratamiento inyectado para ambos casos tiempo de barrido y % de recobro consta (nanofluido + agua) con una concentración de nanofluido igual 0,01% v/v, correspondiente a la CMC del fluido base (surfactante evaluado).

Inicialmente se realizó una curva de calibración para los diferentes volúmenes de agua y tratamiento (agua + nanofluido) inyectados con su respectivo valor en % de tramitancia y % porcentaje de recobro para las pruebas de tiempo de barrido y % de recobro. La curva obtenida para la inyección solo de agua y de tratamiento se presenta en las Figuras 10, y 11.

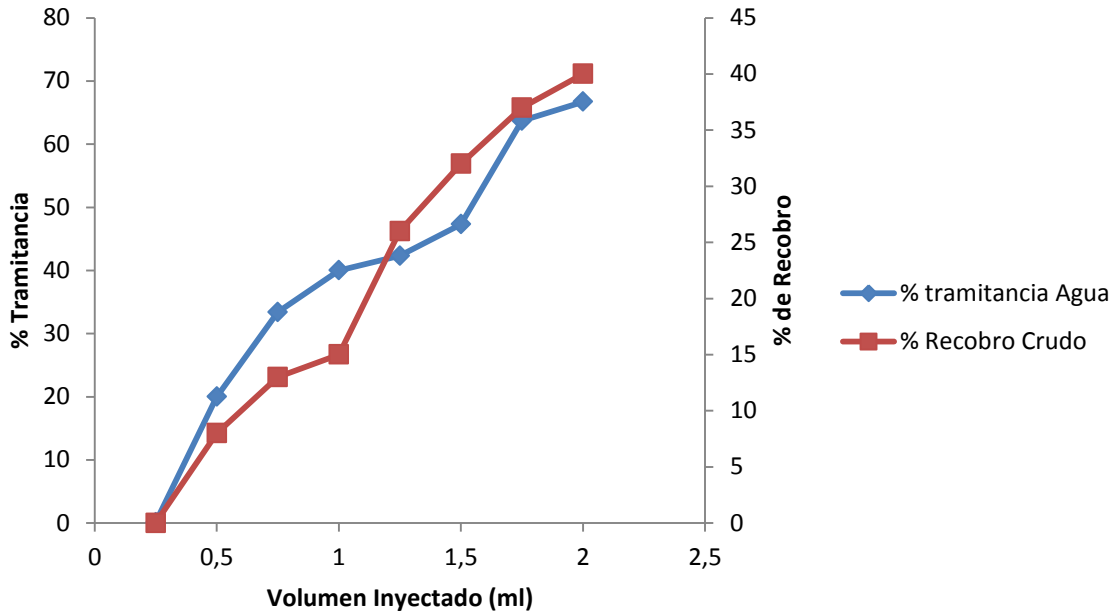


Figura 7 Curva de calibración del agua para los diferentes volúmenes inyectados y su respectivo valor de % de tramitancia (♦) y % de recobro (■).

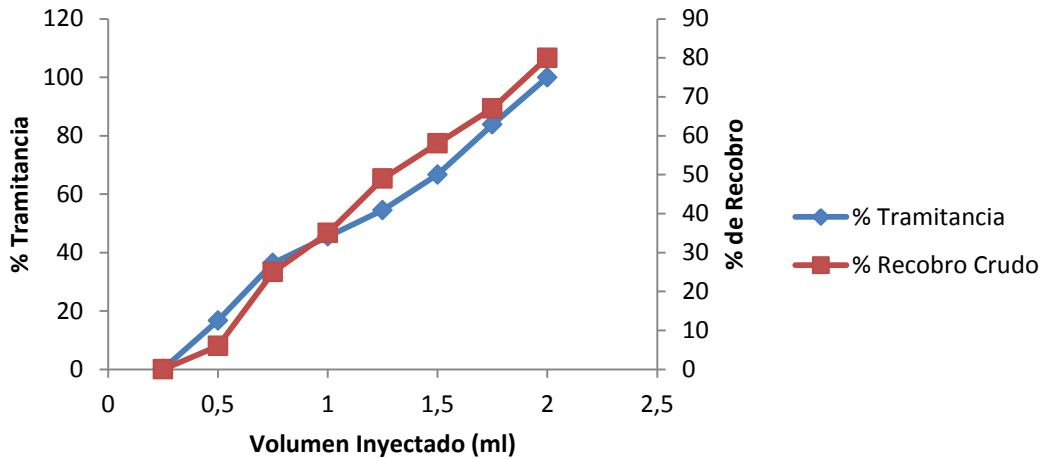


Figura 8. Curva de calibración del tratamiento para los diferentes volúmenes inyectados y su respectivo valor de % de tramitancia (♦) y % de recobro (■).

Las pruebas para determinar los tiempos de barrido del crudo se realizaron en el equipo espectrofotométrico, mediante inyección de agua con y sin nanofluido el equipo arrojó diferentes valores de tramitancia en el tiempo para los 8 puntos o sensores de muestreo.

Los datos obtenidos en el caso de la inyección de agua sin nanofluido se presentan en la tabla 4.

Tiempo (min)	% Tramitancia							
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6	Sensor 7	Sensor 8
0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
35	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
60	0,1	0,1	0,1	36,7	45,5	0,1	0,1	0,1
75	0,1	0,1	0,1	42,3	45,5	0,1	0,1	0,1
90	45,5	16,7	0,1	47,3	45,5	40	20	33,4
120	63,7	66,7	63,6	100	100	65,6	63,6	56,5
135	63,7	66,7	63,6	100	100	65,6	63,6	56,5

Tabla 4. Datos tiempos de barrido obtenidos a través de % de tramitancia en los diferentes tiempos de muestreo con inyección de agua sin Nano- surfactante.

Para el caso de la inyección de solo agua los tiempos de barrido fueron mucho más largos comparados con la inyección de agua con nanofluido obteniéndose solo cambios en la tramitancia o barrido del crudo igual o inferior al 67% al finalizar después de 135 minutos de prueba. El tiempo mínimo para observarse un efecto del agua sobre el barrido del crudo fue 60 minutos. En la siguiente Tabla 5 se presenta los datos de tiempo y % de tramitancia con la inyección de tratamiento, el tiempo de barrido del crudo fue mucho menor con el uso del tratamiento, obteniéndose una reducción de hasta 45 minutos comparado con la inyección solo de agua.

Tiempo (min)	% Tramitancia							
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6	Sensor 7	Sensor 8
0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15	0,1	0,1	0,1	54,5	45,5	0,1	0,1	0,1
25	0,1	0,1	0,1	81,8	81,8	0,1	0,1	0,1
35	45,5	16,7	36,4	81,8	100	40	20	33,4
45	66,7	66,7	63,6	81,8	100	66,7	63,6	66,7
60	100	100	100	100	100	100	83,8	100
75	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 5. Datos tiempos de barrido obtenidos a través de % de tramitancia en los diferentes tiempos de muestreo con inyección de agua sin Nano- surfactante.

El equipo detectó un 100% de tramitancia o un barrido total del crudo en tan solo 75 minutos de prueba comparados con los 135 minutos de prueba obtenido solo con la inyección del agua donde adicional al tiempo no fue posible alcanzar valores en la tramitancia del 100%. Se obtuvo una disminución del 50% en el tiempo de barrido con el uso de nanofluido en el agua inyectada, al igual que un aumento en la cantidad de crudo desplazado mayor al 40% en relación al uso del agua sola.

4.5 Porcentaje de recobro

Con el uso del software de procesamiento digital de imágenes es posible cuantificar el porcentaje de recobro obtenido con la adición del nanofluido, para esto se selecciona un

área determinada de la imagen original a diferentes tiempos y se realiza un trabajo de digitalización para encontrar valores de % de recobro..

La prueba para la determinación del porcentaje de recobro se realizó a presión atmosférica y caudal constante de 0,25 ml/min a una temperatura de 25°C, el volumen de crudo fue de 40 ml, el volumen total de tratamiento inyectado (nanofluido + agua) fue de 2ml con una concentración de nanofluido igual 0,01% v/v

Con un volumen inyectado de tratamiento de 0,2 ml para un volumen total de crudo igual a 4 ml; se obtuvo un % de recobro igual 58,1% para un volumen de tratamiento igual al 1,5 ml ,se presenta un porcentaje de recobro de crudo del 80% con un volumen de tratamiento igual a 2ml. Un valor en el porcentaje de recobro igual al 80 %, da cuenta de la efectividad lograda con el uso de este tipo de nanofluidos, los cuales a través de sus componentes principales como el surfactante natural y las nanopartículas logran liberar el crudo atrapado en los canales, incrementado el recobro por varios factores como son la disminución de la tensión interfacial crudo/agua con porcentajes mínimos de nanofluidos 0.01%, la formación espontanea de emulsiones y la alteración de la humectabilidad del medio. Solo recobros de hasta del 60% en este tipo de tratamientos han sido logrados, con cantidades de surfactante iguales o mayor al 1% v/v, al igual que valores en tensiones interfaciales por debajo de 1mN/m [45][46].

El uso de este novedoso nanofluido con una base como el biosurfactante y nanopartículas, es prometedor para la aplicación en campo ya que su efectividad reflejada en el aumento del porcentaje de recobro de hasta un 80%, con cantidades mínimas de tratamiento, lo convierte en un producto atractivo en términos económicos y ambientales ya que cantidades mínimas de producto lograrían obtener recobros iguales o superiores a los alcanzados con tecnología presentes en el mercado a costos más bajos, adicional a esto el nanofluido evaluado es amigable con el medio ambiente debido a su base natural extraída de fuentes renovables y procesos de fabricación limpia en el cual no se generan desechos aprovechando todos los productos generados en la reacción para la formulación del producto.

5. Conclusiones

- El uso combinado de nanopartículas con surfactantes naturales, permite obtener mayores porcentajes de recobro, debido a la gran capacidad de estos para disminuir los tiempos de barrido y los valores en la IFT entre el crudo y el agua.
- La CMC del nanofluido evaluado fue del 0,01% wt a partir de esta concentración se obtuvieron los valores inferiores a 1 mN/m en la IFT entre el crudo y el agua.
- Con el uso de nanopartículas, mejora la efectividad del surfactante natural debido su capacidad para disminuir los valores de SFT e IFT en mayor medida que con el uso únicamente del surfactante.
- El valor óptimo obtenido de la IFT fue de 0,19 mN/m con una concentración de nanofluido igual a 0,05% v/v, valor considerado en la industria muy bueno para la aplicación de reductores de tensión y en cantidades económicamente viable.
- El porcentaje en el factor de recobro fue del 80%, valores no reportados en trabajos anteriores lo cual indica la efectividad de la aplicación de este tipo de nanofluidos con el uso nanopartículas combinadas con surfactantes naturales.

Bibliografía

- [1] R. . Hawes, "Enhanced Oil Recovery ," *A-to-Z Guid. to Thermodyn. Heat Mass Transf. Fluids Eng.*, vol. e, pp. 196–232, 2006.
- [2] M. K. Sharma and D. O. Shah, "Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery," *Dev. Pet. Sci.*, vol. 17, pp. 255–315, 1989.
- [3] J. J. Sheng, *Surfactant-Polymer Flooding*. Elsevier, 2013.
- [4] J. J. Sheng, *Alkaline-Surfactant Flooding*. Elsevier, 2013.
- [5] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsæter, "A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 111, pp. 128–138, Nov. 2013.
- [6] B. Ju, T. Fan, and M. Ma, "Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles," *China Particuology*, vol. 4, no. 1, pp. 41–46, Feb. 2006.
- [7] B. A. Suleimanov, F. S. Ismailov, and E. F. Veliyev, "Nanofluid for enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 78, no. 2, pp. 431–437, Aug. 2011.
- [8] International Energy Agency, "2014 Key World Energy STATISTICS," 2014.
- [9] U. D. P. M. E. Upme, "Cadema del Petróleo 2013," p. 207, 2013.
- [10] T. P. Services, "Enhanced Oil Recovery," pp. 7–16, 2001.
- [11] H. L. Chang, *ASP Process and Field Results*. Elsevier, 2013.
- [12] J. J. Sheng, *Surfactant Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs*. Elsevier, 2013.
- [13] B. Yadali Jamaloei, K. Asghari, and R. Kharrat, "The investigation of suitability of different capillary number definitions for flow behavior characterization of surfactant-based chemical flooding in heavy oil reservoirs," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 90–91, no. 0920, pp. 48–55, 2012.
- [14] A. A. Olajire, "Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges," *Energy*, vol. 77, pp. 963–982, Dec. 2014.

- [15] D. K. F. Santos, R. D. Rufino, J. M. Luna, V. a. Santos, A. a. Salueiro, and L. a. Sarubbo, "Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by *Candida lipolytica* using animal fat and corn steep liquor," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 105, pp. 43–50, 2013.
- [16] S. Rahal, R. Khalladi, and N. Moulai-mostefa, "Solubilization of Crude Oil by Extended and Other Anionic Surfactants," 2015.
- [17] M. S. Kamal, A. S. Sultan, and I. a. Hussein, "Screening of amphoteric and anionic surfactants for cEOR applications using a novel approach," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 476, pp. 17–23, 2015.
- [18] M. S. Benzagouta, I. M. AlNashef, W. Karnanda, and K. Al-Khidir, "Ionic liquids as novel surfactants for potential use in enhanced oil recovery," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 11, pp. 2108–2117, 2013.
- [19] S.-T. Muntaha and M. N. Khan, "Natural surfactant extracted from *Sapindus mukurossi* as an eco-friendly alternate to synthetic surfactant – a dye surfactant interaction study," *J. Clean. Prod.*, vol. 93, pp. 145–150, Apr. 2015.
- [20] K. Holmberg, "Natural surfactants," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 148–159, 2001.
- [21] A. Perfumo, I. Rancich, I. M. Banat, B. O. E. Hbt, U. I. F. Qpttjcmjujft, and P. G. Fyqmpjujoh, "Possibilities and Challenges for Biosurfactants Use in Petroleum Industry," 2010.
- [22] A. Fiechter, "Biosurfactants: moving towards industrial application," *Trends Biotechnol.*, vol. 10, pp. 208–217, Jan. 1992.
- [23] H. Amani, M. H. Sarrafzadeh, M. Haghghi, and M. R. Mehrnia, "Comparative study of biosurfactant producing bacteria in MEOR applications," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 209–214, Dec. 2010.
- [24] Y. Al-Wahaibi, S. Joshi, S. Al-Bahry, A. Elshafie, A. Al-Bemani, and B. Shibulal, "Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* B30 and its application in enhancing oil recovery," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 114, pp. 324–333, 2014.
- [25] I. M. Banat, "Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–12, Jan. 1995.
- [26] Q. Wang, X. Fang, B. Bai, X. Liang, P. J. Shuler, W. A. Goddard, and Y. Tang, "Engineering bacteria for production of rhamnolipid as an agent for enhanced oil recovery.," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 98, no. 4, pp. 842–53, Nov. 2007.

-
- [27] I. Thampayak, N. Cheeptham, W. Pathom-Aree, P. Leelapornpisid, and S. Lumyong, "Isolation and Identification of Biosurfactant Producing Actinomycetes From Soil," *Research Journal of Microbiology*, vol. 3, no. 7, pp. 499–507, 2008.
- [28] M. L. Ibrahim, U. J. J. Ijah, S. B. Manga, L. S. Bilbis, and S. Umar, "Production and partial characterization of biosurfactant produced by crude oil degrading bacteria," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 81, pp. 28–34, 2013.
- [29] K. Hill, "Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials.," *J. Oleo Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 433–444, 2001.
- [30] J.-L. Salager, "Surfactantes : tipos y usos," vol. 2, p. 54, 2002.
- [31] I. Johansson and M. Svensson, "Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 178–188, 2001.
- [32] Y. Yang, M. E. Leser, A. A. Sher, and D. J. McClements, "Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale®)," *Food Hydrocoll.*, vol. 30, no. 2, pp. 589–596, Mar. 2013.
- [33] S. Salati, G. Papa, and F. Adani, "Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications.," *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, no. 6, pp. 913–22, Jan. 2011.
- [34] T. N. Poyarkova and G. V. Kudrina, "Synthesis of surfactants from sunflower oil production wastes," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 83, no. 7, pp. 1314–1317, 2010.
- [35] M. Pordel Shahri, S. R. Shadizadeh, and M. Jamialahmadi, "Applicability test of new surfactant produced from Zizyphus Spina-Christi leaves for enhanced oil recovery in carbonate reservoirs," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 55, no. 1, pp. 27–32, 2012.
- [36] S. B. Gogoi, "Adsorption-Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery," *Transp. Porous Media*, vol. 90, no. 2, pp. 589–604, 2011.
- [37] H. Deymeh, S. R. Shadizadeh, and R. Motafakkerfard, "Experimental investigation of Seidlitzia rosmarinus effect on oil–water interfacial tension: Usable for chemical enhanced oil recovery," *Sci. Iran.*, vol. 19, no. 6, pp. 1661–1664, Dec. 2012.
- [38] L. Torres, A. Moctezuma, J. R. Avendaño, A. Muñoz, and J. Gracida, "Comparison of bio- and synthetic surfactants for EOR," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 6–11, 2011.
- [39] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. A. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltene sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, pp. 408–414, Mar. 2013.

- [40] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. a. Ruiz, "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 7, pp. 3659–3665, Jul. 2013.
- [41] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, pp. 503–546, Feb. 2003.
- [42] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 21–41, Mar. 2002.
- [43] P. Esmaeilzadeh, A. Bahramian, and Z. Fakhroueian, "Adsorption of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants on Carbonate Rock in Presence of ZrO₂ Nanoparticles," *Phys. Procedia*, vol. 22, pp. 63–67, 2011.
- [44] B. Ju, T. Fan, and Z. Li, "Improving water injectivity and enhancing oil recovery by wettability control using nanopowders," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 86–87, pp. 206–216, May 2012.
- [45] M. Mohajeri, M. Hemmati, and A. S. 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, Feb. 2015.
- [46] M. Zargartalebi, R. Kharrat, and N. Barati, "Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles," *Fuel*, vol. 143, pp. 21–27, Mar. 2015.
- [47] A. Maghzi, S. Mohammadi, M. H. Ghazanfari, R. Kharrat, and M. Masihi, "Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 40, pp. 168–176, Jul. 2012.
- [48] M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, "Induced effect of adding nano silica on adsorption of a natural surfactant onto sandstone rock: Experimental and theoretical study," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 112, pp. 239–247, Dec. 2013.
- [49] B. E. Chistyakov, *Surfactants - Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, vol. 13. Elsevier, 2001.
- [50] A. Bera, K. Ojha, A. Mandal, and T. Kumar, "Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine–oil system," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 383, no. 1–3, pp. 114–119, Jun. 2011.
- [51] P. Becher, *Surfactant science and technology*, vol. 130, no. 1. 1989.
- [52] T. Tadros, *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. 2013.
- [53] B. I. a R. Gray, "Interfacial Tension," Feb. 1991.

- [54] "Critical Micelle Concentration - Biolin Scientific." [Online]. Available: <http://www.biolinscientific.com/application/critical-micelle-concentration-measurement/>. [Accessed: 21-May-2015].
- [55] J. L. Salager, "Metodos de medecion de la tension superfcial o interfacial," *Univ. los Andes*, vol. 1, p. 20, 2005.
- [56] B. Chu, *Laser Light Scattering*. Elsevier, 1991.
- [57] C. S. TECHNOLOGIES, "nanoQ Software Quick Star Guide," no. 1.1, p. 38, 2011.
- [58] C. a. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 168–177, Jul. 2014.
- [59] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, "Adsorption by Powders and Porous Solids." Academic Press, San Diego, 1999.
- [60] M. Zargartalebi, N. Barati, and R. Kharrat, "Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 119, pp. 36–43, Jul. 2014.
- [61] J. L. Salager, "Surfactantes en solución acuosa," *Surfactantes en solución acuosa*, vol. 2, pp. 1–25, 1993.