

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Desarrollo de un nanomaterial de Óxidos de Zinc modificado superficialmente con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (CTAB) para inhibir la migración de finos**

**Jhon Harvey Carreño Hernandez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2024

# **Desarrollo de un nanomaterial de Óxidos de Zinc modificado superficialmente con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (CTAB) para inhibir la migración de finos**

**Jhon Harvey Carreño Hernandez**

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

Ph.D., Farid Bernardo Cortés

Línea de Investigación:

Daño de Formación y Tecnologías para Estimulación de Pozos

Grupo de Investigación:

Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2024

*A Dios por permitirme soñar y alcanzar los sueños  
A mi esposa por su amor, paciencia y comprensión  
A mi hija por encender la motivación cuando me hacía falta  
A mi madre por esas noches de conversaciones al teléfono que me animaban*

*“La suerte es donde confluyen la preparación y la oportunidad”*

*Seneca, Filósofo Romano*

# Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

---

Jhon Harvey Carreño Hernandez

Fecha 30/01/2024

Fecha

## **Agradecimientos**

A los profesores Farid Cortes y Camilo Franco por todos los comentarios y asesorías durante la realización de este trabajo

A los miembros del laboratorio Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi por su disposición y ayuda en la realización de las pruebas experimentales, en especial a Andrea Muños y Frank Viveros

A los valiosos aportes de los ingenieros Lady Giraldo y Daniel Lopez por sus comentarios al protocolo experimental

A mi compañera de trabajo y estudios, María Cristina Mancilla, por motivarme a iniciar el posgrado y por la hospitalidad de su familia al recibir a la mía durante mis viajes semanales a Medellín.

Gracias a todos los que hicieron parte de esta etapa que me hicieron crecer en lo personal y profesional.

## Resumen

### **Desarrollo de un nanomaterial de Óxidos de Zinc modificado superficialmente con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (CTAB) para inhibir la migración de finos**

La migración de finos en el medio poroso es una causa inherente a las altas tasas de flujo y cambios en el pH ([Russell, y otros, 2017](#)). Estos finos bloquean las gargantas de poro reduciendo así su permeabilidad y por ende la productividad ([Loi, y otros, 2023](#)). La industria ha abordado este problema con diferentes estrategias de remediación, donde la más empleada ha sido la acidificación matricial la cual ataca el problema de una manera directa. Sin embargo, esta técnica induce alteraciones en la matriz, aumentando la desconsolidación ([Fuentes, y otros, 2022](#)). La nanotecnología se ha establecido en sí misma, como una tecnología emergente ya que las nanopartículas pueden alterar las cargas superficiales de los finos y la arena incrementando la fuerza de atracción y así inhibir su movilización a través del medio poroso ([Franco, Zabala, & Cortés, 2017](#)).

En este estudio, se evaluó el efecto sobre la morfología y tamaño de tres nanopartículas de ZnO que fueron sintetizadas por el método sol gel a diferentes pH (6, 8 y 11), la interacción de las nanopartículas de ZnO cuando son funcionalizadas con CTAB y su efectividad para inhibir la migración de caolinita en lechos empacados de arena Ottawa de tamaño 20/40 cuando están dopando el medio poroso por medio de la cuantificación de los efluentes.

Los resultados muestran que se presenta un incremento en las fuerzas superficiales cuando las nanopartículas y nanocompuesto está recubriendo el medio poroso, llevando a una mejora de 2 veces el volumen desplazado de referencia sin llegar a la saturación total del medio poroso comparado con el caso de referencia. Así mismo, cuando el medio poroso esta humectado al agua, el nanomaterial funcionalizado evidenció una mejora en del 150% en los finos retenidos con respecto al caso de referencia cuando se han

desplazado 12 volúmenes y 67% de retención de finos cuando es comparado con el lecho impregnado con nanopartículas de ZnO a una concentración de 1000 ppm y se han desplazado 24 volúmenes porosos. Por el contrario, cuando el medio está humectado por aceite no se presenta ninguna diferenciación relevante en cuanto a los finos retenidos cuando este es impregnado por nanopartículas o el nanocompuesto funcionalizado.

**Palabras clave: Daño de formación, Migración de finos, Nanotecnología y ZnO**

## Abstract

### **Development of a Zinc Oxide Nanomaterial Surface Modified with Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) to Inhibit Fines Migration**

Fines migration in porous media is an inherent formation damage issue due to high flow rates in oil wells and changes in pH in production water. These fines obstruct pore throats, thereby reducing permeability and consequently productivity. The industry has addressed this issue through various remediation strategies, with matrix acidification being the most employed, which directly targets the problem. However, this technique induces alterations in the matrix, leading to disintegration. Nanotechnology has emerged as a consolidated technology in the industry, as nanoparticles can modify the surface charges of fines and sand, increasing attraction forces and thus inhibiting their mobilization through porous media.

This study evaluated the effect on morphology and size of three ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel method at different pH levels (6, 8, and 11), the interaction of those ZnO nanoparticles when functionalized with CTAB, and their effectiveness in inhibiting kaolinite migration in packed beds of Ottawa 20/40 sand through quantification of effluents concentration.

Results indicate an increase in surface forces when nanoparticles and nanocomposites coat the porous medium, leading to a 2-fold improvement in displaced volume without reaching total saturation of the porous medium. Additionally, the functionalization process demonstrated an enhancement in nanoparticles, achieving an additional 150% compared to the reference medium when 12 pore volumes have been displaced; and 67% compared to the medium imbedded with ZnO nanoparticles at a concentration of 1000 ppm and 24 pore volumes have been displaced; both in a water-wetted medium. Conversely, when the medium is oil-wetted, no significant differentiation is observed between nanoparticle doping and nanocomposite.

**Keywords: Formation damage, Fines migration, Nanotechnology and ZnO**

# Contenido

|  | Pág.        |
|--|-------------|
| <b>Resumen</b> .....   | <b>VI</b>   |
| <b>Abstract</b> .....  | <b>VIII</b> |
| <b>Lista de figuras</b> .....  | <b>XI</b>   |
| <b>Lista de tablas</b> .....   | <b>XIII</b> |
| <b>Introducción</b> .....  | <b>2</b>    |
| <b>1. Aspectos teóricos y estado del arte</b> .....  | <b>4</b>    |
| 1.1 Energías que actúan en la migración de finos .....   | 7           |
| 1.1.1 Energía de interacción de Van der Waals ( $V_{LW}$ ) .....   | 9           |
| 1.1.2 Energía de la doble capa eléctrica ( $V_{EDL}$ ) .....   | 10          |
| 1.2 Nanotecnología aplicada a la inhibición de la migración de finos .....   | 12          |
| 1.2.1 Progreso de la aplicación de nanopartículas en la inhibición del daño de formación por migración de finos..... | 12          |
| 1.2.2 Uso de nanopartículas de ZnO para prevenir la migración de finos .....   | 18          |
| <b>2. Metodología Experimental</b> .....   | <b>20</b>   |
| 2.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO .....  | 20          |
| 2.2 Protocolo de adsorción entre nanopartícula y CTAB .....  | 22          |
| 2.3 Pruebas de retención en lechos empacados .....   | 24          |
| <b>3. Análisis de resultados</b> .....   | <b>27</b>   |
| 3.1 Caracterización de nanopartículas de ZnO .....   | 27          |
| 3.2 Efecto de las nanopartículas sobre la energía total de interacción por medio del modelo DVLO .....               | 37          |
| 3.3 Análisis de la interacción de las nanopartículas ZnO con CTAB –<br>Funcionalización del nanomaterial .....       | 40          |
| 3.4 Pruebas de retención en lechos empacados .....   | 44          |
| 3.4.1 Efecto de la concentración de nanopartículas de ZnO en la capacidad de retención del lecho empacado.....       | 45          |
| 3.4.2 Efecto del nanocompuesto (ZnO-CTAB) en la capacidad de retención del lecho empacado .....                      | 48          |
| 3.4.3 Capacidad de retención del nanocompuesto (ZnO-CTAB) con una nanopartícula comercial ( $SiO_2$ ) .....          | 50          |
| 3.4.4 Efecto de la mojabilidad del lecho al crudo en la capacidad de retención .....                                 | 52          |
| <b>4. Conclusiones y Recomendaciones</b> .....   | <b>55</b>   |

X Desarrollo de un nanomaterial de Óxidos de Zinc (ZnO) modificados superficialmente con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (CTAB) para inhibir la migración de finos

---

|           |                           |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
| 4.1       | Conclusiones .....        | 55        |
| 4.2       | Recomendaciones .....     | 55        |
| <b>5.</b> | <b>Bibliografía .....</b> | <b>57</b> |

## Lista de figuras

|  | Pág. |
|--|------|
| <b>Figura 1.</b> Proceso de liberación y bloqueo de las gargantas de poro por efecto de la migración de finos, modificado de (Russell, y otros, 2017). .....   | 5    |
| <b>Figura 2.</b> Modelo representativo de un fino esférico sobre la superficie de un grano, modificado de (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020) .....   | 8    |
| <b>Figura 3.</b> Energía de interacción en función de la distancia de separación, tomado de (Fuentes, y otros, 2022) .....   | 9    |
| <b>Figura 4.</b> Capas compacta y difusa en el efecto de doble capa eléctrica y la correspondiente definición del potencial zeta, tomado de (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020).....  | 11   |
| <b>Figura 5.</b> Representación gráfica del montaje experimental de las pruebas de retención en el lecho empacado de arena .....   | 25   |
| <b>Figura 6.</b> Imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes pH previo al lavado con agua desionizada. a). Z6, b). Z8 y c). Z10.....   | 28   |
| <b>Figura 7.</b> Comportamiento del potencial zeta y el pH de las nanopartículas de ZnO durante cada ciclo de lavado. a). Z6, b). Z8 y c) Z10 .....  | 30   |
| <b>Figura 8.</b> Imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes pH posterior al lavado con agua desionizada. a). Z6, b). Z8 y c). Z10.....  | 31   |
| <b>Figura 9.</b> Tamaño hidrodinámico de las diferentes muestras .....   | 32   |
| <b>Figura 10.</b> Comparación del tamaño de partícula por SEM e hidrodinámico por DLS de las muestras Z6, Z8 y Z10.....  | 33   |
| <b>Figura 11.</b> Potencial zeta de las nanopartículas sintetizadas a diferentes pH sin ser sometidas al procedimiento de lavado.....  | 34   |
| <b>Figura 12.</b> Potencial zeta de las nanopartículas sintetizadas a diferentes pH sometidas al procedimiento de lavado .....   | 35   |
| <b>Figura 13.</b> Espectro FTIR de las tres diferentes muestras a temperatura ambiente, posterior al lavado al lavado.....   | 36   |
| <b>Figura 14.</b> Análisis termogravimétrico de las nanopartículas de ZnO posterior al lavado de las muestras a) Z6, b) Z8 y c) Z10.....   | 37   |
| <b>Figura 15.</b> Energía total de interacción del modelo DVLO en función de la distancia de separación para cada una de las muestras sintetizadas de nanopartículas de ZnO.....   | 39   |
| <b>Figura 16.</b> Isotermas de la adsorción del CTAB sobre las nanopartículas de la muestra Z6 a una concentración fija (1200 mg/L) variando la dosificación de CTAB a diferentes temperaturas y ajustados por medio del modelo SLE..... | 41   |

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 17.</b> Porcentajes de desorción para las diferentes concentraciones iniciales de CTAB y una concentración fija de nanopartículas a 25° C. ....                       | 43 |
| <b>Figura 18.</b> Concentración crítica micelar del CTAB en agua destilada a diferentes concentraciones.....  | 43 |
| <b>Figura 19.</b> Estabilidad en la precipitación y depositación de la caolinita a diferentes concentraciones durante 1 hora.....   | 45 |
| <b>Figura 20.</b> Inhibición de finos cuando de la muestra Z8 se impregna a diferentes concentraciones en un medio humectado al agua .....                                      | 46 |
| <b>Figura 21.</b> Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO y 1000 ppm de nanocompuesto con 200 ppm de CTAB adsorbido en su superficie.....  | 49 |
| <b>Figura 22.</b> Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO <sub>2</sub> y 1000 ppm de nanocompuesto.....                   | 50 |
| <b>Figura 23.</b> Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO <sub>2</sub> y 1000 ppm de nanocompuesto mojado al aceite ..... | 52 |

## Lista de tablas

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Tabla 1.</b> Medidas de potencial zeta para cuando el medio está impregnado con las diferentes muestras sintetizadas (Z6, Z8 y Z10).....   | 37   |
| <b>Tabla 2.</b> Valores de los parámetros contantes usados para el cálculo de la energía total de interacción esfera – superficie infinita.....   | 38   |
| <b>Tabla 3.</b> Parámetros calculados del modelo SLE para las isothermas de adsorción de CTAB sobre la muestra Z8 a una concentración fija de nanopartículas (1200 mg/L) a diferentes temperaturas.....       | 41   |
| <b>Tabla 4.</b> Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de CTAB sobre las nanopartículas de ZnO.....  | 42   |
| <b>Tabla 5.</b> Parámetros de ajuste y retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con nanopartículas de ZnO (Z8) a diferentes concentraciones.....                                   | 47   |
| <b>Tabla 6.</b> Capacidad de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO y nanocompuesto ZnO-CTAB.....  | 49   |
| <b>Tabla 7.</b> Parámetro de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO <sub>2</sub> y nanocompuesto ZnO-CTAB ..                                | 51   |
| <b>Tabla 8.</b> Parámetro de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO <sub>2</sub> y nanocompuesto ZnO-CTAB cuando esta mojado al aceite..... | 53   |

# Introducción

La migración de finos, que hace referencia al desplazamiento de partículas sólidas microscópicas dentro de la formación rocosa, es un problema persistente en la industria de hidrocarburos que reduce la permeabilidad y la productividad de los pozos (Civan, 2007), (Zabala Romero, 2016) y (Almutari, Saira, Wang, & Le-Hussain, 2023). Este fenómeno depende de la interacción de diversos factores como la tasa de flujo, cambios en la salinidad y el pH, mojabilidad de la roca, concentración de finos y el flujo fraccional del agua y el aceite (Mora, Franco, & Cortes, 2013), (Yasaman, Arab, & Pourafshary, 2014). El movimiento de estos depende de las fuerzas coloidales, como: las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de Born, las fuerzas electrostáticas de doble capa y las fuerzas hidrodinámicas que determinan si los finos se adhieren o se desprenden de la roca (Khilar & Fogler, 1998), (Russell, y otros, 2017), (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020) y (Loi, y otros, 2023). La comprensión de estos mecanismos complejos es crucial para desarrollar estrategias efectivas de mitigación y control, asegurando la productividad a largo plazo de los pozos.

En respuesta a estos retos, la industria ha respondido con varios mecanismos para contrarrestar los problemas que genera este fenómeno, desde un enfoque pasivo como: la reducción de las tasas de producción, altas densidades de cañoneo y diferentes estrategias de completamiento con *liners* especializados, hasta enfoques más agresivos como el uso de agentes químicos como: acidificación, estabilizadores, polímeros entre otros (Belcher, Seth, Hollier, & Paternostro, 2010), (Alakbari, Mohyaldinn, Muhsan, Hassan, & Ganat, 2020), (Wang, Montero Pallares, Haftani, & Nouri, 2020) y (Naranjo & Pereira, 2021). Sin embargo, estas últimas soluciones no son aplicables en todos los casos y también pueden tener un impacto severo en la interacción roca-fluido y en la reducción de porosidad-permeabilidad (Fuentes, y otros, 2022). En este sentido, la nanotecnología ha venido ganando terreno en la industria del petróleo con soluciones innovadoras en diferentes áreas con la aplicación de nanopartículas/nanofluidos en la remediación e inhibición del daño a la formación por asfáltenos, cambios de mojabilidad, mejoramiento

de la movilidad en crudos pesados y, objeto de este estudio, el daño por migración de finos (Franco, Zabala, & Cortés, 2017) y (Nashaat, Cortés, & Franco, 2021). El foco de esta tecnología radica en el pequeño tamaño de partícula y su alta área superficial que puede llevar a cambiar las fuerzas superficiales de la roca sin alterar de manera considerable la porosidad y la permeabilidad (Ngata, y otros, 2022).

En esta área, se han realizado diferentes estudios a nivel de laboratorio donde las nanopartículas más utilizadas son las MgO, SiO<sub>2</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y presentan un alto desempeño en la inhibición del daño de formación por migración de finos (Habibi A. , y otros, 2012), (Ogolo, Olafuyi, & Onyekonwu, 2012), (Ogolo, Olafuyi, & Onyekonwu, 2012), (Mora, Franco, & Cortes, 2013), (Habibi, Ahmadi, Pourafshary, & Ayatollahi, 2014), (Mansour, Moustafa, Eleraki, & Noah, 2020) y (Mohd Shafian, Mohd Saaid, Razali, Khalida Salleh, & Irawan, 2021). No obstante, la modificación superficial de las nanopartículas con otros materiales ha permitido potencializar sus propiedades llevándolas a ser más efectivas en el área de aplicación (Díez, Medina, Giraldo, Cortés , & Franco, 2020), de esta manera, se abre una ventana para expandir las opciones de nanopartículas disponibles que han sido utilizadas en esta aplicación que actualmente se han descartado por tener un bajo desempeño.

Con base en lo planteado anteriormente, el presente trabajo plantea la modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (CTAB) para potencializar sus propiedades en la inhibición del daño de formación por migración de finos partiendo desde la síntesis, funcionalización del nanomaterial y por último su capacidad de retención en lechos empacados por medio de curvas de ruptura.

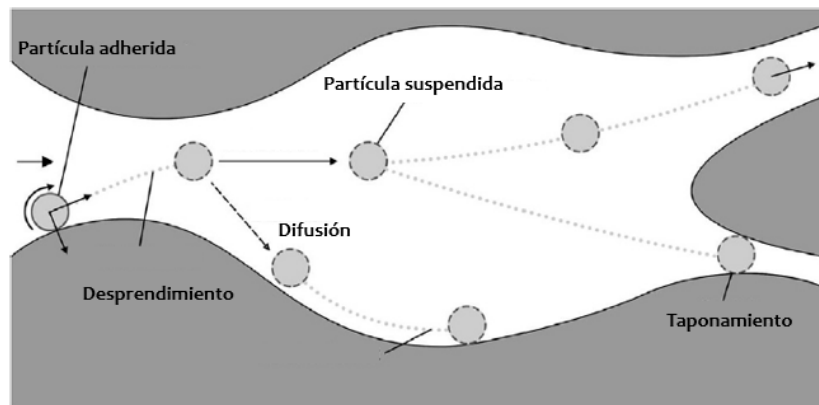
En este sentido, para cumplir con el objetivo se desarrolló una metodología para el presente trabajo que inicia con la síntesis de las nanopartículas de ZnO y se analizó el efecto que tiene el pH de síntesis sobre el tamaño de partícula y morfología. Seguidamente se estudió el efecto que tiene la carga el potencial Z en la energía total de interacción por medio del modelo esfera-plato infinito que plantea la teoría DLVO. Aparte se investigó la interacción nanopartícula de ZnO con CTAB y finalmente se evaluó el potencial de retención de finos que tiene el nanocompuesto desarrollado por medio de curvas de ruptura.

# 1. Aspectos teóricos y estado del arte

Cuando se habla de daño a la formación, se hace referencia a cualquier mecanismo que afecta directamente la permeabilidad y que de una manera u otra se refleja en la pérdida de productividad o también se puede definir como el desarrollo de una barrera al flujo de fluidos cercana al pozo (Civan, 2007). La migración de finos es un daño mecánico que ocurre en formaciones de areniscas y hace referencia a un fenómeno de desprendimiento de material particulado con un tamaño inferior a  $37\ \mu\text{m}$  (Mora, Franco, & Cortes, 2013), (Zheng, Perreault, & Jang, 2018), el cual fue depositado junto con los sedimentos durante los diferentes periodos geológicos, los cuales se desprenden y viajan a través de la matriz del reservorio (Naranjo & Pereira, 2021) siendo más severo en yacimientos no consolidados, de alto contenido de arcillas o baja permeabilidad (Zabala Romero, 2016). Estos finos suelen ser clasificados como material arcilloso (esmectita, montmorillonita, illita, caolinita y clorita) y no arcilloso (cuarzo, sílice amorfa, feldespatos, zeolitas, carbonatos y micas) (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020); (Giraldo, Díez, Acevedo, Cortés, & Franco, 2021).

Factores como: la tasa de flujo, la salinidad, cambios en el nivel del pH, la velocidad del fluido, la polaridad del aceite, la temperatura, la mojabilidad de la roca, la saturación residual de aceite, el flujo fraccional de agua y aceite, el intercambio iónico y el flujo multifásico están relacionados con el movimiento de finos a nivel de yacimiento (Mora, Franco, & Cortes, 2013). El material particulado que es desprendido viaja suspendido en el fluido al que favorablemente está humectado (principalmente agua, que además puede disolver el material cementante y agravar el problema) que va hacia el pozo en un radio de 1 a 2 metros los cuales son capturadas o depositadas en las gargantas de poro como se muestra en la **Figura 1**. Teniendo en cuenta la regla que establece que si el tamaño del poro está entre  $1/3$  o  $1/7$  las partículas pueden presentar puenteo o bloqueo; las partículas con tamaños mayores a  $1/3$  generalmente bloquean, mientras que las partículas entre  $1/7$

y  $1/3$  son propicios para producir puentes que agravan el bloqueo y las partículas con un tamaño inferior a  $1/7$  pueden pasar a través de la cavidad (Fuentes, y otros, 2022). Así mismo, este mecanismo de acción funciona en los empaquetamientos con grava o cualquier dispositivo mecánico de control de arena como: revestimientos ranurados y mallas pre-empacadas o entretejidas (Wang, Montero Pallares, Haftani, & Nouri, 2020).



**Figura 1.** Proceso de liberación y bloqueo de las gargantas de poro por efecto de la migración de finos, modificado de (Russell, y otros, 2017).

La liberación de finos de la superficie de los granos de arena generalmente está asociado a diferentes tipos de procesos naturales o alteraciones que se le realizan a un sistema en equilibrio como: la disposición de agua de formación bajo tierra, flujo de agua subterránea, invasión de lodos de perforación o fluidos de completamiento, tratamientos de acidificación, inyección de agua, altas tasas de producción de petróleo o gas y diseños no apropiados para el proceso de recobro mejorado por agua de baja salinidad (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020), (Almutari, Saira, Wang, & Le-Hussain, 2023). En general, el desprendimiento de los finos se genera por desbalance en el torque de las fuerzas que actúan sobre las partículas que están en pro del movimiento (fuerzas de levantamiento y arrastre) y que superan las fuerzas que actúan reteniéndola (fuerzas electrostáticas y gravitacionales). Las fuerzas gravitacionales pueden actuar dependiendo de la orientación de esta en el espacio poroso (Russell, y otros, 2017), no obstante, el comportamiento de las fuerzas que rigen la liberación de finos puede ser descrita por dos principales fuerzas: las coloidales e hidrodinámicas; las cuales son posibles de cuantificar basándose en las fuerzas de la superficie del sistema roca-salmuera-fino. Las fuerzas coloidales son de naturaleza electrostáticas y son afectadas principalmente por la salinidad del fluido que

pasan a través del medio poroso y a la cual, algunos minerales son sensibles a contrastes, existiendo así un valor crítico de fuerza iónica que modifica la energía superficial de la partícula y causa la liberación del fino (Yang, y otros, 2019). Las fuerzas coloidales se pueden dividir en tres tipos: en fuerzas atractivas de Van der Waals, fuerzas repulsivas de Born y fuerzas asociadas a la doble capa eléctrica entre las partículas – superficie del poro. Por otra parte, las fuerzas hidrodinámicas son principalmente asociadas al flujo de fluidos que pasa a través del medio poroso y que pueden llegar a ser lo suficientemente altas para movilizar los finos adheridos a los poros (Russell, y otros, 2017). Una alteración de estas fuerzas superficiales puede cambiar la energía total de interacción convirtiendo en positivas las fuerzas repulsivas que son más significativas que las atractivas y llevar a la liberación de los finos de la matriz de la roca (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020).

Detectar a tiempo la migración de finos es difícil con evidencia directa, excepto por la declinación de la productividad en un periodo de tiempo, el cual puede ser de semanas o meses. Ante este problema, la industria ha desarrollado diferentes técnicas de remediación que buscan superar estos efectos negativos, entre los cuales resaltan la acidificación matricial, inyección de estabilizadores, recubrimientos poliméricos catiónicos orgánicos o inorgánicos y agentes modificadores de la superficie de la roca (alteración del potencial Z) (Alakbari, Mohyaldinn, Muhsan, Hassan, & Ganat, 2020), (Zheng, Perreault, & Jang, 2018), (Habibi A. , y otros, 2012). De cualquier manera, estas soluciones pueden traer algunas complicaciones consigo como el cambio de humectabilidad de la roca que afecta la distribución de fluidos, reacciones secundarias que generan subproductos insolubles que pueden causar otras fuentes de daño, la perdurabilidad de los tratamientos, la reducción de la permeabilidad y porosidad, los costos asociados a los productos químicos y los efectos en seguridad que trae el manejo de algunos de estos productos en superficie (Mohd Shafian, Mohd Saaid, Razali, Khalida Salleh, & Irawan, 2021).

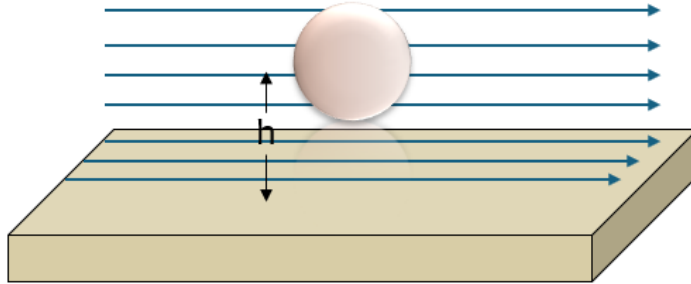
El uso de tecnologías alternativas ha cobrado fuerza en los últimos años, entre ellos se encuentra la nanotecnología, la cual ha proporcionado soluciones a la industria O&G en disciplinas como la exploración, perforación, yacimientos, producción y refinería (Habibi A. , y otros, 2012). La inyección de nanopartículas o nanofluidos de diferentes naturalezas químicas ha sido ampliamente aceptada por su tamaño (<100 nm), reactividad y

estabilidad térmica ya que las propiedades que se pueden lograr debido a la presencia de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas permiten realizar soluciones directas que reaccionan con compuestos específicos y pueden ser inyectados a nivel de formación sin generar taponamiento en las gargantas de poro. Asimismo, estas forman una delgada capa que recubre la superficie de los granos y se adhieren a algunos finos cambiando así las fuerzas superficiales y disminuyendo la energía de repulsión gracias a la alta relación de área superficial – volumen (Ngata, y otros, 2022).

## 1.1 Energías que actúan en la migración de finos

El desprendimiento de las partículas finas de la superficie de los granos es el primer paso en la migración de finos y es de gran importancia en la industria por los costos asociados a la remediación y control de este fenómeno (Khilar & Fogler, 1998). La interacción entre los finos y la superficie de los granos de arena depende directamente de la solución acuosa (fluidos de formación) que permea el medio poroso, por lo que alteraciones en las fuerzas iónicas y/o pH de esta solución acuosa pueden generar una liberación de estos. Basándose en lo anterior, la liberación de los finos puede ser descrita por la energía total de un sistema equivalente esfera – superficie infinita que es la representación de la interacción de un fino de forma esférica y la superficie del grano de arena de una roca por el cual un líquido está fluyendo como se evidencia en la **Figura 2**, este sistema que representa un proceso estático es descrito por las siguientes energías de interacción: la repulsión de la doble capa, la atracción de Van der Waals, la repulsión de Born y la interacción ácido-base. Las distancias de separación ( $h$ ) suelen ser muy pequeñas ( $<5$  nm) y su estabilidad es afectada por la energía total que ocurre cuando dos partículas están cercanas una de la otra. La energía total es determinada por el modelo DLVO que incorpora todas las fuerzas atractivas y repulsivas del sistema (Habibi, y otros, 2012).

El modelo DLVO llamado así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek es la explicación de la estabilidad de una suspensión coloidal que se basa en el equilibrio de la energía, que explica la aglomeración y separación de los coloides. De acuerdo con (Ahmadi, Habibi, Pourafshy, & Ayatollahi, 2011, September) y (Habibi, Ahmadi, Pourafshary, & Ayatollahi, 2014) estas energías superficiales que afectan el desprendimiento de los finos de la superficie del grano se pueden simplificar solamente a las fuerzas atractivas de Van der Waals y las repulsivas de la doble capa.



**Figura 2.** Modelo representativo de un fino esférico sobre la superficie de un grano, modificado de (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020)

Tal como se detalla en la sección de metodología, para la realización de este estudio se utiliza agua desionizada como fluido de transporte de los finos. Debido a la naturaleza del fluido, las interacciones ácido-base pueden ser despreciadas. Además, dado que el flujo a través del medio poroso se produce por acción de la fuerza gravitacional, las fuerzas hidrodinámicas son desestimadas. Por otro lado, se considera que la distancia de interacción entre la superficie del poro y la partícula fina es mayor a 1 nm, lo que permite omitir las fuerzas de repulsión de Born en el análisis.

En resumen, al utilizar agua desionizada como fluido de transporte, despreciar las interacciones ácido-base y las fuerzas hidrodinámicas debido al flujo gravitacional, así como omitir las fuerzas de repulsión de Born por la distancia de interacción, el modelo DLVO se simplifica y dependerá principalmente de las energías de repulsión de la doble capa eléctrica y atracción de Van der Waals, tal como se describe en la **Ecuación 1**.

$$V_T = V_{LVW} + V_{EDL} \quad (1)$$

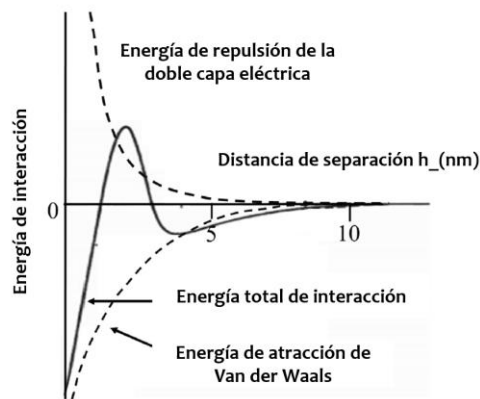
Donde:

$V_T$ : Energía total de interacción

$V_{LVW}$ : Energía de Van der Waals

$V_{EDL}$ : Energía de la doble capa eléctrica

Por lo tanto, la energía total del sistema puede estar en un rango positivo (repulsión) o negativo (atracción) dependiendo de la contribución individual de cada una de las fuerzas como se presenta en la **Figura 3**. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se denomina barrera de energía e indica que tan estable es el sistema, dependiendo de los propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir esta barrera energética que afecta directamente la carga superficial del coloide y por ende su estabilidad. A continuación, se describen las dos principales energías que participan en el modelo DLVO.



**Figura 3.** Energía de interacción en función de la distancia de separación, tomado de (Fuentes, y otros, 2022)

### 1.1.1 Energía de interacción de Van der Waals ( $V_{LW}$ )

En la física de las partículas, existe una fuerza atractiva cuando las partículas están infinitesimalmente muy cercanas una de la otra. Esta fuerza atractiva es dependiente de la distancia entre los átomos, moléculas y partículas y no tiene ninguna asociación con ningún tipo de enlace iónico o covalente, esta decae lentamente y actúa a una distancia menor a 10 nm. Estas fuerzas químicas débiles juegan un papel crítico en las partículas coloidales cuando están infinitesimalmente muy cercanas en una solución. Basado en el modelo esfera – superficie infinita se puede tener que la energía de Van der Waals puede ser descrita como lo indican la **Ecuación 2 y 3** (Khilar & Fogler, 1998)

$$V_{LDW} = - \frac{A_H a_p}{12h} \quad (2)$$

$$V_{LDW} = - \frac{A_H}{6} \left[ \frac{2(H+1)}{H(2+H)} + \ln \left( \frac{H}{2+H} \right) \right] \quad (3)$$

Donde:

$V_{LDW}$ : Energía de Van der Waals (mV)

$A_H$ : Constante de Hamaker (J)

$a_p$ : Radio de la partícula (m)

$h$ : Distancia de separación entre la partícula y la superficie (m)

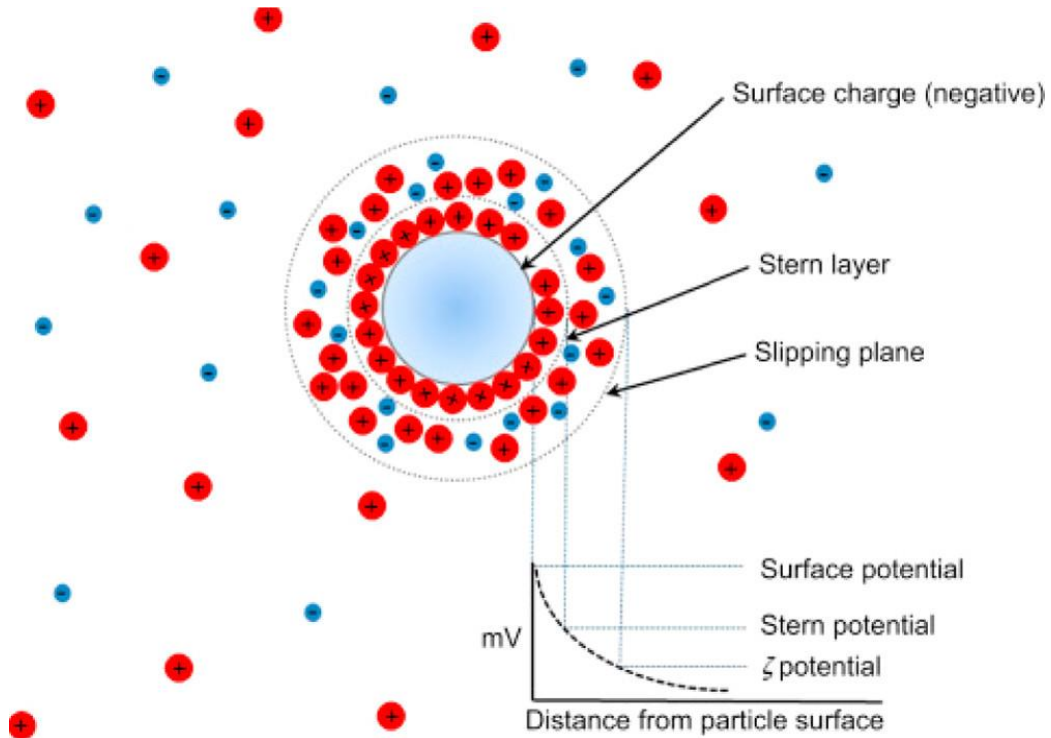
$H$ : Relación entre distancia de separación partícula-superficie y el radio de partícula.

### 1.1.2 Energía de la doble capa eléctrica ( $V_{EDL}$ )

Cuando las partículas finas son inmersas en una solución electrolítica con una fuerza iónica específica los iones libres de la solución forman una película alrededor de las partículas. De acuerdo con la carga de la partícula (positiva o negativa) los iones contrarios de la solución son atraídos y forman una capa denominada la capa compacta o conocida también como la capa de Stern, la cual se mueve con la partícula. El exceso de carga en la capa compacta es balanceado por iones de carga contraria y forman otra capa la cual es nombrada la capa difusa. En la capa difusa los iones no están fuertemente adheridos uno del otro y se mueven libremente desde y hacia la solución. Este efecto de las dos capas mencionado anteriormente se conoce como el efecto de la doble capa eléctrica.

Ahora bien, se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y explica cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión.

La cuantificación del potencial entre estas dos capas es lo que se conoce como potencial zeta, el cual es un punto de particular interés ya que es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides y su estabilidad, la relación entre el potencial zeta y potencial superficial depende de los iones en la solución, por lo tanto, en agua desionizada su medición es una buena aproximación del potencial en la superficie de las partículas que se encuentran suspendidas en este fluido, la **Figura 4** representa gráficamente los conceptos anteriormente descritos.



**Figura 4.** Capas compacta y difusa en el efecto de doble capa eléctrica y la correspondiente definición del potencial zeta, tomado de (Muneer, Hashmet, & Pourafshary, 2020)

En este sentido el modelo de esfera superficie para condiciones frontera de potencial constante puede ser determinado por la **Ecuación 4** y **5** (Khilar & Fogler, 1998)

$$V_{EDL} = \left(\frac{\epsilon * a_p}{4}\right) \left[2\psi_1\psi_2 \text{Ln}\left(\frac{1+e^{-kh}}{1-e^{-kh}}\right)\right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \text{Ln}(1 - e^{-kh}) \quad (4)$$

$$V_{EDL} = \left(\frac{\epsilon * a_p}{4}\right) \left[2\zeta^2 \text{Ln}\left(\frac{1+e^{-kh}}{1-e^{-kh}}\right)\right] + (\zeta^2) \text{Ln}(1 - e^{-kh}) \quad (5)$$

Donde:

$V_{EDL}$ : Energía de la doble capa eléctrica (mV)

$\epsilon$ : Constante dieléctrica ( $C^2J^{-1}m^{-1}$ )

$k$ : Longitud de Debye ( $m^{-1}$ )

$\psi$  ó  $\zeta$ : Potencial zeta

$a_p$ : Radio de la partícula (m)

*h*: Distancia de separación entre la partícula y la superficie (m)

## 1.2 Nanotecnología aplicada a la inhibición de la migración de finos

La aplicación de nanopartículas o nanofluidos para inhibir la migración de finos ha sido ampliamente estudiada por medio de las interacciones que tiene con las fuerzas superficiales y el cambio de carga que se presenta cuando la superficie es impregnada con estos. Además de la capacidad de retener finos se ha encontrado que las nanopartículas/nanofluidos logran un incremento en la productividad y el recobro como en el caso de la inyección de agua de baja salinidad ([Shakiba, Khomehchi, Fahimifar, & Dabir, 2020](#)).

### 1.2.1 Progreso de la aplicación de nanopartículas en la inhibición del daño de formación por migración de finos

Dentro de la literatura las nanopartículas que han mostrado el mejor desempeño para inhibir este daño de formación son las de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> que son óxidos metálicos. La capacidad de estas nanopartículas para retener finos ha sido probada en tres escenarios principalmente: a nivel teórico aplicando el modelo DVLO, en condiciones ideales a presión atmosférica en lechos empacados con esferas de vidrio o arena y finalmente a condiciones de yacimiento en núcleos comerciales o de formación con pruebas de *coreflooding* confirmando que la aplicación de nanopartículas cambia la carga superficial, aumenta la fijación de los finos a la superficie de la roca e inhibe la migración de finos al inyectar agua de baja salinidad por debajo de la concentración crítica y aumenta la tasa crítica de flujo donde se presenta el movimiento de los finos.

([Ahmadi, Habibi, Pourafshy, & Ayatollahi, 2011, September](#)) y ([Habibi, Ahmadi, Pourafshary, & Ayatollahi, 2014](#)) usaron nanopartículas de MgO (63 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43 nm) y SiO<sub>2</sub> (48 nm) para impregnar esferas de vidrio con una distribución de grano de 420 a 590 micras y que usaron para construir lechos empacados y evaluar la retención de finos con una mezcla de arcillas que la componen principalmente silicatos. Los resultados mostraron que las mediciones de potencial zeta eran modificadas por la presencia de las

nanopartículas, logrando demostrar por medio del balance de energía total que las nanopartículas de MgO mantienen un valor negativo en el modelo DLVO, lo cual también se corroboró por medio de experimentos de adsorción en lechos empacados donde se encontró que lograban retener el 78% de los finos.

Así mismo, ([Habibi A. , y otros, 2012](#)) investigaron el efecto que tenía esta nanopartícula de MgO cuando se realizaba un choque de salinidad de 0.3 a 0.04 M de NaCl en muestras de Berea. En la preparación del nanofluido se utilizó un surfactante catiónico en concentraciones que no superaban el 0.06% peso con el fin de mantener una dispersión estable. En los resultados encontraron que al incrementar la concentración de nanopartículas de MgO (0.017 a 0.045% peso) y el tiempo de remojo de 30 a 60 min la inyección de número de volúmenes porosos aumentaba en 11 VP sin evidenciar afectación por migración de finos comparada con la muestra de referencia, la cual mostró que cuando se inyecta 5 VP de agua de baja salinidad la relación de permeabilidad ( $K/K_i$ ) se hace 0 en comparación con la muestra tratada ya que esta mantenía la relación por encima del 80%.

De la misma manera, ([Mansour, Moustafa, Eleraki, & Noah, 2020](#)) utilizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y MgO para tratar arenas de la formación Abu Rawash y reducir el movimiento de finos usando concentraciones de 0.25 y 0.75% en peso de estas nanopartículas. El estudio se enfocó en mediciones del potencial zeta y el uso del modelo DVLO para determinar la incidencia que presenta las diferentes concentraciones y el tipo de nanopartícula en la energía total de interacción cuando es comparada en con una muestra en la cual no se realizó impregnación con estas. Ellos realizaron una sensibilidad en la fuerza potencial de la doble capa para los casos donde: el potencial permanecía constante, la carga permanecía constante y un caso mixto. En todos los escenarios analizados se encontró que las nanopartículas de MgO con una concentración de 0.5% en peso presentaba la mayor disminución de la energía total de interacción demostrando así que esta nanopartícula modifica la carga superficial de la superficie de la roca.

([Zheng, Perreault, & Jang, 2018](#)) usaron nanopartículas de MgO (50 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45 nm) y TiO<sub>2</sub> (30-50 nm) para realizar medidas de la fuerza superficial (atracción y adhesión) y la eficiencia de adsorción de finos en lechos empacados. Las mediciones de la fuerza superficial y atracción se realizaron con un microscopio de fuerza atómica. Los resultados mostraron que no hay ningún efecto evidente en las fuerzas atractivas cuando el medio

está impregnado con las nanopartículas ya que su medida se mantiene sobre los 0.002  $\mu\text{N}$ . Sin embargo, el efecto de las nanopartículas en la adhesión es bastante marcado, mostrando que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son las que tienen mayor fuerza de adhesión (0.008  $\mu\text{N}$ ) en comparación al disco que no tiene impregnación (0.003  $\mu\text{N}$ ), esto fue corroborado por medio de pruebas de retención en un lecho empacado donde al pasar caolinita al 0.25% en peso a través del lecho durante 3 VP se encontró que la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  muestra una retención por encima del 97%, demostrando así que las nanopartículas tienen la capacidad de modificar la carga superficial del medio poroso.

Bajo esa misma línea de pruebas de retención en lechos empacados ([Giraldo, Díez, Acevedo, Cortés, & Franco, 2021](#)) usaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (97 nm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (52 nm) y  $\text{SiO}_2$  (9 nm) para impregnar arena Ottawa de malla 12 – 20 y 25 – 40 en una relación 50% y ver la capacidad de retención que tenían estas nanopartículas sobre los tres principales minerales que componen los finos (cuarzo, caolinita e illita). Por medio un diseño de mezclas se estudió la selectividad que tenían estas nanopartículas para inhibir la migración de finos, encontrando en sus resultados que la mayor retención que se obtenía era con la impregnación de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 0.01% independientemente de la proporción en la que los finos estaban mezclados. Además, tuvieron en cuenta la fase mojante de la arena como lo describe ([Mora, Franco, & Cortes, 2013](#)) que demostraron que los lechos humectados al aceite presentan un carácter de mayor retención de finos, ya que adicionalmente a las fuerzas de Van der Waals y de la doble capa eléctrica que son generados por las nanopartículas, se presenta interacción con los asfáltenos depositados en la superficie de la arena.

Por otra parte, uno de los avances más significativos durante la recopilación del estado del arte ha sido la funcionalización de las nanopartículas con aminas cuaternarias que potencializan la capacidad de retención y por lo tanto la inhibición de la retención de finos como lo muestra el trabajo de ([Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020](#)) quienes realizaron un estudio donde sintetizaron nanopartículas de  $\text{MgO}$  y evaluaron la interacción de estas con CTAB para potencializar la retención de finos por medio de dos sistemas de interacción: en el primero se añadieron las nanopartículas y el CTAB al mismo tiempo y por medio de un diseño experimental de mezclas encontraron que la mayor capacidad de

retención se presentaba cuando se tenía igual proporción de los componentes, sin embargo, en el segundo sistema se formaron inicialmente micelas y posteriormente añadieron las nanopartículas para que las micelas de CTAB se anclaran sobre las superficies de las nanopartículas y encontraron que se obtenía una mejora en la retención de 654% cuando se absorbía una concentración de 800 ppm de CTAB sobre las nanopartículas. Para cerrar el estudio, este último sistema se probó sobre una muestra de roca en pruebas de tasa crítica para el agua y el aceite encontrando que a una tasa de 0.9 y 1.2 mL/min respectivamente, se presentaba el daño por movimiento de finos y luego de aplicar el tratamiento se incrementaba tasa crítica a 1.7 y 2 mL/min que serían equivalentes a más del 140% en la mejora de la permeabilidad.

De igual forma, en las pruebas de desplazamiento en núcleos, ([Shakiba, Khomehchi, Fahimifar, & Dabir, 2020](#)) utilizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (20 – 30 nm) para impregnar núcleos sintéticos que contenían arena, cemento y 5% de caolinita los cuales fueron sometidos a un proceso de recobro con agua de baja salinidad (4069 ppm de TDS) teniendo como referencia un núcleo fluido con agua de mar (40687 ppm de TDS). Los resultados de la impregnación en los núcleos sintéticos evidenciaron que cuando se usaba un preflujado con 2000 ppm de estas nanopartículas la producción acumulada de sólidos se reducía en alrededor del 80% y también evidenciaron que el UCS de la roca podía aumentar en un 46%, además de obtener un 10% adicional en el factor de recobro.

Luego, ([Ogolo, Achor, & Onyekonwu, 2022](#)) utilizaron nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 nm) para impregnar núcleos sintéticos que fueron contruidos a partir de arena de río de Niger Delta y arcilla obtenida de Umulu/Ngwugwu de Nigeria que fue mezclada en una proporción del 5%. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a una tasa de flujo constante de 3 mL/min y las concentraciones de la salmuera de inyección fue desde 0 hasta 40 g/L. Los primeros resultados mostraron que el uso de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un mejor comportamiento con respecto a la muestra de referencia, evidenciando así que puede llegar a tener el doble de volúmenes porosos libres de partículas. Por otra parte, usaron sistemas humectados a un crudo de 31 y 25° API que muestran que se puede alcanzar unos leves volúmenes porosos más libres de finos cuando se tiene un crudo liviano (2 – 3 VP).

(Mansour, Eleraki, Noah, & Moustafa, 2020) usaron nanopartículas de MgO (30 -40 nm) y SiO<sub>2</sub> (5-15 nm) para modificar las fuerzas superficiales en muestras de roca de la formación Abu Rawash (permeabilidad entre 335 – 645 mD) la cual fue restaurada con crudo de 0.84 g/L para evaluar el efecto que estas muestras presentan cuando se incrementa la concentración de nanopartículas y la tasa de flujo en el medio poroso. Las pruebas se realizaron en coreflooding a concentraciones desde 0.25, hasta 0.75 g/L de nanopartículas y cada una de estas concentraciones a tasas de 1, 2 y 3 cm<sup>3</sup>/min. La línea base evidenció movimiento de finos cuando se alcanzaban tasas de 2 cm<sup>3</sup>/min. Los resultados muestran que el valor más alto de remediación para el SiO<sub>2</sub> fue de 12% que se alcanzó cuando la concentración era de 0.5% g/L y 3 cm<sup>3</sup>/min, en esa misma línea se encontró que la respuesta de las nanopartículas de MgO evidenció mejor desempeño de restauración fue 64% cuando se tenía una concentración de 0.5% y 3 cm<sup>3</sup>/min, siendo esta la que presentaba el mejor desempeño. Con esto se determinó que el uso de nanopartículas permitió incrementar la tasa de 2 a 3 cm<sup>3</sup>/min sin evidenciar decremento en la permeabilidad.

También (Mohd Shafian, Mohd Saaid, Razali, Khalida Salleh, & Irawan, 2021) en su trabajo usaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (35 nm) que fueron inyectadas en muestras de Berea Buff y de una formación del Este de Malasia para ver el rendimiento que podían tener estas nanopartículas en mejorar la velocidad crítica a diferentes temperaturas. Las muestras de Berea que se tomaron como referencia evidenciaron que a tasas mayores de 0.8 mL/min presentaban movimiento de finos y la permeabilidad era reducía alrededor del 20% (en temperaturas entre 30 y 80° C), caso contrario la muestra de formación que evidenció reducción de permeabilidad luego de que la tasa fuera de 21 mL/min, los autores atribuyen este comportamiento al porcentaje de arcilla de las muestras; que para el caso de la Berea es de 10.7% donde predomina la caolinita (36.2%) y la illita (33.5%) y para las muestras de formación era del 3.7% donde predominan la illita (55.6%). Con los resultados anteriores, se realizó la inyección de un nanofluido con 0.05% de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en las muestras de Berea y formación previo a realizar la inyección de salmuera a alta tasa, encontrando que no se presenta disminución de la permeabilidad cuando se alcanza la tasa máxima de 41.4 mL/min. En otras palabras, el pretratamiento de los núcleos con el nanofluido mostró que aumentó las fuerzas atractivas que impidieron el desprendimiento

de los finos, esto fue corroborado con mediciones de rugosidad a través de un microscopio de fuerza atómica que exhibe que la muestra que fue sometida al tratamiento presenta una menor rugosidad comparada con la que no fue impregnada de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

A pesar de que se ha tenido un amplio conocimiento a nivel teórico y de laboratorio de diferentes nanopartículas utilizadas para la inhibición de finos, en la literatura solo se han reportado dos trabajos de aplicación en campo. El primer trabajo reportado fue por (Franco, Zabala, & Cortés, 2017) para el campo TN, en la cuenca del VMM en Colombia que presentaba problemas por asfáltenos, migración de finos y escamas. El crudo producido por la formación es liviano (36° API) y se utilizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, las cuales fueron aplicados con base a un tren de fluidos de la siguiente manera: Inyección del nanofluido con una penetración de 4 ft, seguido de un tratamiento orgánico (DAX) con una penetración de 5 ft y finalmente un tratamiento inorgánico (EDTA) de penetración de 3 ft. Inicialmente se recuperó el fluido con N<sub>2</sub> para obtener una línea base de los parámetros fisicoquímicos; los cuales mostraron que en los retornos se pudo obtener casi 600 ppm de nanopartículas, sin embargo, luego de una semana estos valores se estabilizaron en 2 ppm. Lo interesante de esta aplicación fue que se logró un incremento en la producción de 60 BOPD durante 18 meses y por lo tanto un cambio en la declinación de 25 a 21% anual.

El segundo trabajo reportado fue por (Belcher, Seth, Hollier, & Paternostro, 2010) quienes usaron nanopartículas para recubrir material propante que sería usado en un trabajo de *frack-pack* y así prevenir la migración de finos en las etapas iniciales de producción, este fue aplicado en una concentración de 0.25% en masa. El pozo se encontraba ubicado en el Golfo de México y tenía una producción de 7500 BOPD y 5.9 MMscf, pero 12 meses después empezó a caer su producción debido a la producción de finos terminando con una producción fue de 2200 BOPD y 2 MMscf. Para continuar con la operación del pozo se realizó un *sidetrak* y se realizó un trabajo de *frack-pack* durante el completamiento inicial. Los resultados mostraron que luego de 6 meses de producción continua, esta se mantiene en 2800 BOPD y 2.7 MMscf sin evidencia de finos.

### 1.2.2 Uso de nanopartículas de ZnO para prevenir la migración de finos

Como se describió en la sección anterior, se ha estudiado ampliamente el efecto de las nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la inhibición de la migración de finos y en algunos casos se han realizado pruebas de campo con algunas de ellas. Sin embargo, dentro de la revisión bibliográfica realizada, las nanopartículas de ZnO han presentado un buen rendimiento frente a la inhibición de finos como lo muestra el trabajo realizado por (Ogolo, Olafuyi, & Onyekonwu, 2012) y (Ogolo, Olafuyi, & Onyekonwu, 2013) en donde estas nanopartículas con tamaño entre 10 – 30 nm se utilizaron para impregnar un lecho empacado de arena a una concentración de 3 g/L; cuando este es humectado al agua aumentaba la tasa de inyección de salmuera 0.6 a 3 mL/min sin evidenciar presencia de finos con respecto a 9 nanopartículas probadas bajo las mismas condiciones, por el contrario, cuando se tenía el medio humectado al aceite estas presentaban una ligera mejoría (0.2 mL/min con respecto al caso de referencia).

Así mismo, (Arab & Pourasfshary, 2013) utilizaron esferas de vidrio impregnadas con estas nanopartículas (10 – 30 nm) a una concentración de 0.03% en peso para realizar pruebas de *coreflooding*. Los resultados mostraron que estas presentan la mayor retención de finos cuando son dispersas en agua destilada donde son comparadas con 4 tipos de nanopartículas bajo las mismas condiciones. Las mediciones de potencial zeta mostraron que cuando las nanopartículas están dispersas en agua destilada presentan valores de +1.57 mV en comparación de la referencia que es -44 mV, demostrando así que estas son capaces de modificar la carga superficial de las esferas de vidrio por medio del modelo DVLO.

Finalmente, (Ali, Salem, & Attia, 2022) utilizaron concentraciones entre 0.25 y 0.75 g/L en agua destilada de esta nanopartícula (20 – 30 nm) para impregnar núcleos de la formación Abu Rawash G. Ellos encontraron que en el caso de referencia a una tasa de 2 mL/min se presentaba el movimiento de finos y por lo tanto la pérdida de permeabilidad, así que cuando el núcleo era tratado con estas nanopartículas se pudo apreciar un aumento de permeabilidad del 3.6 al 10% sin evidencia de finos en los efluentes, asegurando así que no se tiene movimiento de estos.

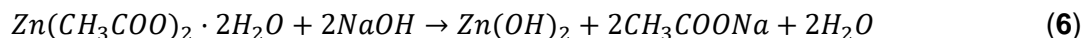
Sin embargo, no hay estudios en la literatura que reporten la modificación superficial de las nanopartículas de ZnO para mejorar la inhibición de finos, en este sentido el presente trabajo se enfocará en comprender la interacción entre las nanopartículas de ZnO que han sido estudiadas como se mencionó anteriormente con el CTAB que es una amina cuaternaria y que también se ha aplicado en la mitigación de este tipo de daño de formación a fin de conocer el desempeño que tiene este nanocompuesto en potencializar la retención de finos cuando se prueba en lechos empacados con arena Ottawa.

## 2. Metodología experimental

A continuación, se presenta la metodología que fue adoptada durante el proceso experimental para la caracterización, desarrollo y evaluación del nanocompuesto. Aquí se explican cada una de las fases realizadas durante el desarrollo del presente trabajo.

### 2.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas por el método sol-gel siguiendo la metodología propuesta por (Alias & Mohamad, 2014) y (Rani, Suri, Shishodia, & Mehra, 2008). De acuerdo con (Nashaat, Cortés, & Franco, 2021) el método involucra la preparación y subsecuente transformación de “soles” (que hace referencia a una dispersión coloidal de partículas en un medio líquido) en un intermedio similar a un gel (que hace referencia a una red de puentes por un oxido) por la hidrolisis y policondensación de un precursor que promueve un incremento en la viscosidad de la dispersión hasta transformarse en un nanomaterial sólido. Para la formación de los soles, se utilizó una solución de acetato de zinc dihidratado ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O, ≥ 99%, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) disuelto en metanol para lograr una concentración de 0.2 M, que fue agitada constantemente a 400 rpm durante 2 horas hasta obtener una solución clara. Luego, se aplicó Hidróxido de Sodio (NaOH, ≥ 99%, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) por goteo hasta alcanzar pH deseado agitando por una hora más. La solución se dejó en reposo por 12 horas para el proceso de nucleación a temperatura ambiente y finalmente, la suspensión de nanopartículas se transfirió a tubos Falcón de 14 mL y posteriormente se llevaron a centrifugar usando el equipo Z306 Hermle (Labnet International, USA) por 30 min a 3000 rpm y el sólido se dejó secar al ambiente, la reacción se describe bajo la **Ecuación 6** de acuerdo con (Rani, Suri, Shishodia, & Mehra, 2008).



Luego, de acuerdo con (Pourrahimi, y otros, 2014) el material sólido se sometió a un proceso de limpieza con agua desionizada para retirar impurezas; por lo cual, se procedió con un lavado sistemático reemplazando el sobrenadante por agua desionizada y se llevaron a sonicar por 15 min, el proceso se repitió durante 5 ciclos. Finalmente, las nanopartículas se dejaron secar a temperatura ambiente y se maceraron previo a la realización de los análisis para su caracterización. Las nanopartículas obtenidas fueron nombradas con base en el pH de síntesis.

La caracterización de las nanopartículas inició con el análisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) para conocer la morfología y tamaño del cristal de las nanopartículas sintetizadas las cuales fueron enviadas al laboratorio del Centro de Microscopia Avanzada de la Universidad de Antioquia, la medición se realizó con el microscopio JEOL JSM 6490 LV (Shimadzu, Duisburg, Germany). Posteriormente se realizó la medición del diámetro hidrodinámico por dispersión dinámica de luz (DLS) empleando el equipo Nanoplus 3 de Micromeritics (Norcross, GA, USA) usando celdas de 1 mL de vidrio a 25° C. La concentración utilizada para las mediciones fue de 100 ppm de nanopartículas que previamente fueron dispersas en agua desionizada y sometidas a sonicación por 2 horas a temperatura ambiente. Además, el potencial zeta ( $\zeta$ ) de las nanopartículas fue medido en función del pH con el mismo equipo, siguiendo la misma preparación previamente mencionada. Una solución de 200 mL fue preparada y se distribuyó en vasos de precipitado de 20 mL a los cuales se les ajustó el pH con alícuotas de hidróxido de sodio de 0.1 M (NaOH,  $\geq 99\%$ , Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) y ácido clorhídrico de 0.1 M (HCl, 37%, PanReac AppliChem, Darmstadt, Alemania) para obtener un rango de pH de 2 a 10; los valores fueron medidos con un pH metro Horiba D-54 (Horiba Instruments Inc, Kyoto, Japan).

Con el fin de conocer los grupos funcionales que se encuentran presentes en las nanopartículas sintetizadas, se realizaron mediciones de espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) usando el equipo IRAffinity-1 (Shimadzu, Kyoto, Japón) el cual tiene un interferómetro Michelson con un ángulo de 30°. KBr fue macerado con las nanopartículas para la preparación de una muestra en relación 30:1. La medida se realizó con 5 mg de la mezcla que fue colocada en el porta muestra y la lectura fue realizada en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  usando una celda de KCl con 0.25 mm de espacio a temperatura ambiente.

Finalmente, se realizaron análisis termogravimétricos con el analizador TGA (Q500, TA Instruments Inc, New Castle, DE) por el calentamiento de una muestra de 5 mg de nanopartículas de 30 a 400° C a una tasa de calentamiento de 5° C/min. El flujo de aire se mantuvo constante en 100 cm<sup>3</sup>/min a lo largo de toda la prueba. Previamente las muestras fueron secadas a 30°C por un periodo de 24 horas.

## 2.2 Protocolo de adsorción entre nanopartícula y CTAB

La interacción del CTAB con las nanopartículas de ZnO se estudió por medio de experimentos de adsorción y desorción. Las isothermas de adsorción se llevaron a cabo usando el espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Para las pruebas una curva de calibración de absorbancia con respecto a la concentración de CTAB fue construida y las lecturas se realizaron a 295 nm. La concentración inicial de CTAB fue variada entre 100 y 2400 ppm; entendiéndose que la concentración micelar crítica (CMC) fue determinada en 326 mg/L.

Se prepararon soluciones añadiendo CTAB al agua desionizada a concentraciones entre 100 y 2400 ppm, las cuales fueron agitadas por 2 horas y posteriormente se dejaron en reposo por 24 horas más para asegurar la interacción entre las moléculas de surfactante. Luego se añadieron nanopartículas de ZnO en una concentración 1200 ppm, esta solución se agitó por 2 horas más y se dejó en reposo por otras 24 horas con la finalidad de asegurar la adsorción en sobre la superficie de las nanopartículas. Luego, la dispersión fue centrifugada a 4500 rpm por 30 min y con el sobrenadante se determinó la cantidad adsorbida ( $N_{ads}$ ) en mg de surfactante por g de nanopartícula como lo muestra la **Ecuación 7**.

$$N_{ads} = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (7)$$

Donde:

$N_{ads}$ : Cantidad adsorbida de CTAB sobre las nanopartículas (mg de CTAB/ g de ZnO)

$C_o$ : Concentración inicial de la solución (mg/L)

$C_e$ : Concentración en equilibrio (mg/L)

$m$ : masa de nanopartículas agregadas para el proceso de adsorción (g)

$V$ : Volumen de la muestra donde se realizó el proceso de adsorción (L)

El modelo que se usó para describir el fenómeno de adsorción fue el modelo SLE (*Solid-Liquid Equilibrium*) referenciado por (Montoya, Coral, Franco, Nassar, & Cortés, 2014) el cual puede representar la complejidad de interacción entre las moléculas de surfactante y el surfactante en la superficie de la nanopartícula. El modelo describe la concentración de CTAB en equilibrio  $C$  (ppm) como lo muestra la **Ecuación 8**:

$$C = \frac{\psi H}{1+K\psi} e^{\left(\frac{\psi}{N_m}\right)} \quad (8)$$

$H$  (mg/g) es relacionado con la constante de la ley de Henry,  $K$  (g/g) es un indicador de las moléculas de surfactante una vez los primeros sitios son llenados y  $N_m$  (g/g) es un parámetro que hace referencia a la máxima capacidad de adsorción. Los otros parámetros los definen las **Ecuaciones 9, 10 y 11** como se muestran a continuación:

$$K = \frac{K_T RT}{SA} \quad (9)$$

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (10)$$

$$\xi = \frac{N_m N}{N_m - N} \quad (11)$$

Donde  $K_T$  es la constante de reacción de dímero,  $SA$  es el área superficial del adsorbente y  $\xi$  es una constante que considera que  $N$  en (g/g) es la cantidad de surfactante adsorbido.

Las pruebas de desorción para evaluar la magnitud de las fuerzas de interacción entre el CTAB y las nanopartículas de ZnO se realizaron colocando el nanocompuesto en agua desionizada a la dosificación de 1200 ppm. Luego la solución fue agitada durante 2 horas y se dejó reposar por 24 horas. Una alícuota fue tomada para determinar el porcentaje de desorción como lo muestra la **Ecuación 12**.

$$\%_{des} = \frac{M_{des}}{M_{ads}} \times 100 \quad (12)$$

Donde:

$M_{ads}$ : masa de CTAB adsorbida sobre la superficie de las nanopartículas (mg)

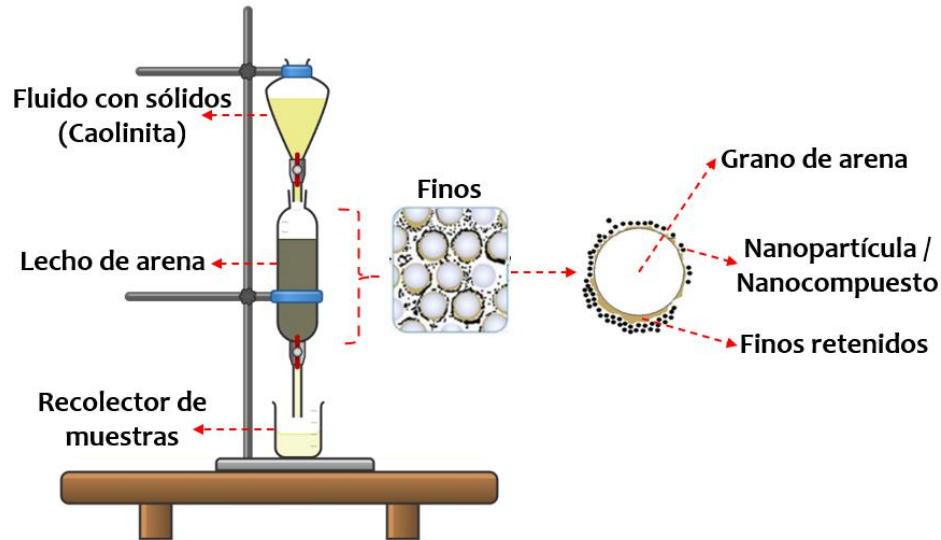
$M_{des}$ : masa de CTAB liberada luego de estar en agua desionizada (mg).

## 2.3 Pruebas de retención en lechos empacados

Para probar la capacidad de inhibir la migración de finos se elaboraron lechos empacados usando arena Ottawa de malla 20 – 40 US para evaluar en presencia y ausencia de tratamientos (nanopartículas / nanocompuesto). Las pruebas se realizaron a condiciones de mojabilidad al agua y al aceite, para la mojabilidad al agua la arena fue lavada múltiples veces con agua destilada para eliminar cualquier suciedad, seguidamente fue secada a 120° C en un horno por 24 horas y para la mojabilidad al aceite se colocó en contacto la arena con crudo colombiano de 11.9° API con un contenido del 13% de asfáltenos en donde se indujo la precipitación de ellos de acuerdo con el protocolo descrito por (Giraldo, Benjumea, Lopera, Cortés, & Ruiz, 2013). Para esto, la arena se lavó con tolueno y se secó a 40° C por un día, seguidamente la arena fue sumergida en una solución a 40% vol/vol de heptano/crudo y se llevaron a calentar a 60° C en agitación constante por 2 días. Finalmente, se lavó con n-heptano y agua desionizada para remover excesos y la arena fue secada al horno a 60°C durante 3 horas.

La impregnación de los tratamientos (nanopartícula/nanocompuesto) sobre la arena (70 g utilizada en cada lecho) se realizó por el proceso de impregnación incipiente a una concentración de 1000, 2000 y 3000 ppm de acuerdo con trabajos anteriores y se dejó secar a temperatura ambiente, el montaje experimental se muestra en la **Figura 5**. La suspensión de finos (caolinita al 2% en peso) fue inyectada desde la parte superior del montaje y por gravedad pasa a través del lecho, en la parte final se recolectaron muestras cada volumen poroso hasta alcanzar un desplazamiento de 24 volúmenes porosos, que representa el doble del volumen que paso a través de la muestra de referencia. La

cuantificación de finos en cada efluente fue medida mediante espectrofotometría usando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis a 300 nm y una curva de calibración previamente preparada.



**Figura 5.** Representación gráfica del montaje experimental de las pruebas de retención en el lecho empacado de arena

Para tener un punto de comparación, la retención del lecho empacado fue modelado por la expresión matemática de Clark para curvas de ruptura como lo indica en su trabajo (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020) y (Clark, 1987). La **Ecuación 13** muestra la expresión matemática

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt} \quad (13)$$

Donde:

$C$ : Concentración de finos a la salida del lecho (ppm)

$C_o$ : Concentración de finos a la entrada del lecho (ppm)

$t$ : Tiempo de que toma la saturación del medio

$A$  y  $r$  son constantes específicas del lecho de acuerdo con las propiedades cinéticas del material.

Sin embargo, las constantes de Clark se presentan a continuación:

$$A = e^{\left(\frac{rN_oZ}{c_oU}\right)}$$

Donde:

$Z$ : Altura del lecho empacado (cm)

$U$ : Velocidad lineal de inyección de finos en el medio poroso (cm/min)

$N_o$  (ppm) Capacidad de intercambio del medio (mg/L).

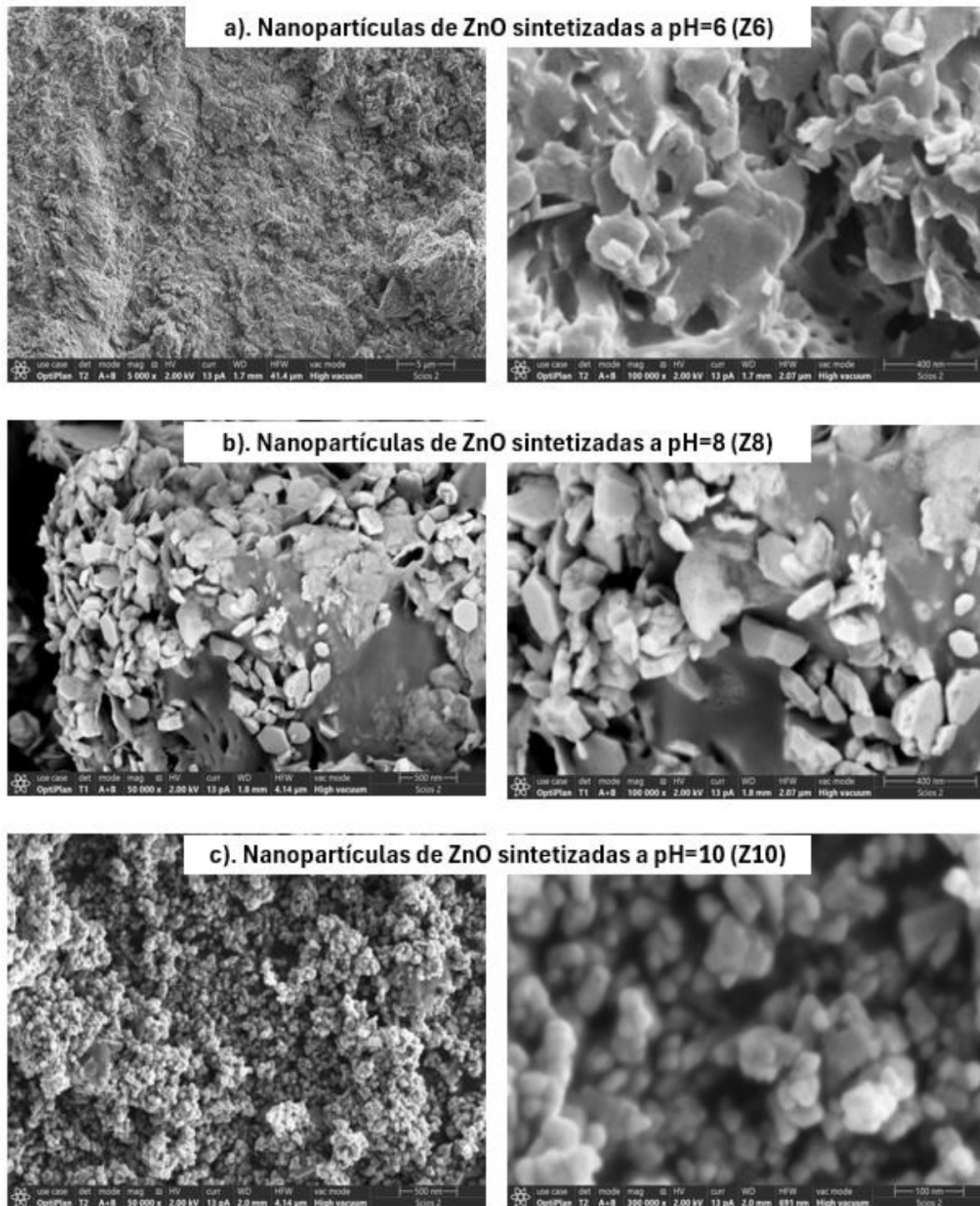
## 3. Análisis de resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada del capítulo anterior.

### 3.1 Caracterización de nanopartículas de ZnO

Después de realizar la síntesis de las nanopartículas de ZnO siguiendo el proceso descrito en la metodología, se obtuvieron muestras a pH de 6.82, 8.32 y 10.21 para estudiar el efecto que tiene el pH sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas de ZnO. Estas muestras fueron etiquetadas como Z6, Z8 y Z10, correspondientes a los pH de síntesis utilizados. Según (Pourrahimi, y otros, 2014), durante la síntesis, las nanopartículas de ZnO adquieren impurezas debido al precursor utilizado,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , en la superficie de dichas muestras lo que provoca alteraciones en el tamaño de las nanopartículas. Considerando el estudio previo, se realizaron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada una de las muestras sintetizadas, como se muestra en la **Figura 6**. Las imágenes fueron tomadas a dos magnificaciones diferentes para analizar la morfología de cada muestra; la magnificación más alta se encuentra a la derecha de cada par de imágenes.

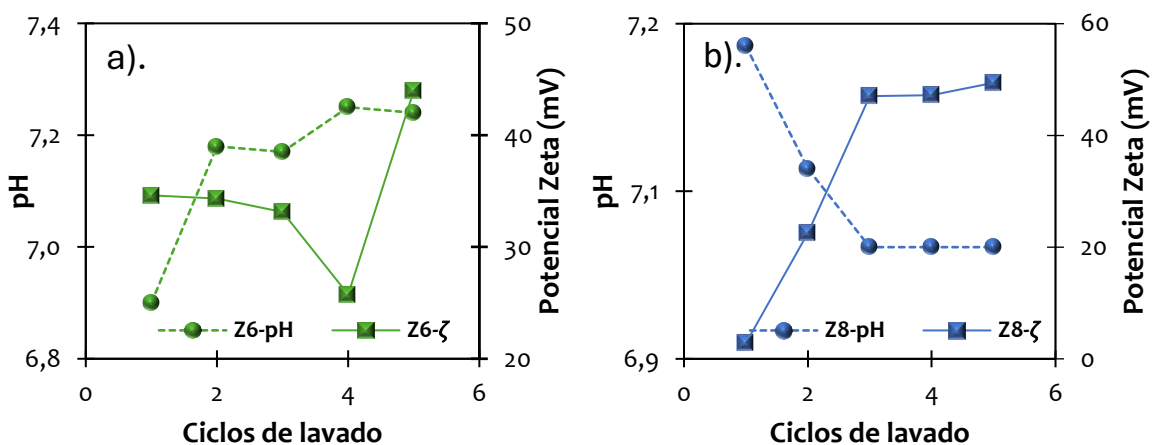
En la primera imagen, la muestra Z6 no presenta una morfología definida; sin embargo, al aumentar la magnificación a 100.000X, se observa que el material es homogéneo con algunas laminaciones. Por otro lado, la muestra Z8 muestra una morfología planar con una distribución de tamaños no homogéneos, soportada sobre un material sin morfología aparente. Finalmente, la muestra Z10 presenta una morfología esférica y homogénea, pero al aumentar la magnificación a 300.000X, se evidencia que las esferas están adheridas entre sí. Además, en algunas áreas, se observan grupos de esferas sobre la superficie de un material distinto. En este contexto, el material homogéneo se puede asociar a un subproducto de la reacción de síntesis.

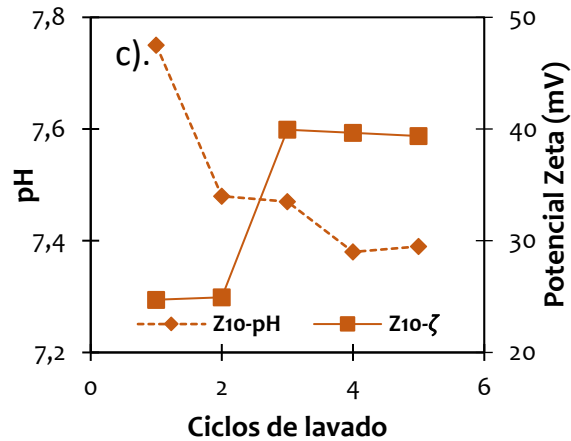


**Figura 6.** Imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes pH previo al lavado con agua desionizada. a). Z6, b). Z8 y c). Z10

Basándose en los resultados previamente descritos, se llevó a cabo la estrategia de lavado detallada en la sección 2.1 de este trabajo. Se realizaron cinco ciclos de limpieza, monitoreando el pH y al potencial zeta en cada ciclo hasta alcanzar una estabilidad de estos parámetros. De acuerdo con (Pourrahimi, y otros, 2014) la estabilidad en el potencial zeta indica que los restos de sal precipitada o atrapado en la superficie de las nanopartículas ha sido liberado. Asimismo, la estabilización en el pH del agua desionizada sugiere la ausencia de un exceso de iones  $\text{OH}^-$  provenientes del acetato de sodio que es un producto de la síntesis, lo que señala una reducción en la contaminación de las muestras.

Los resultados de este monitoreo se presentan en la **Figura 7**. En todas las muestras, se logra una estabilidad en ambos parámetros. Se observa que el potencial zeta aumenta a valores superiores a 40 mV. Este incremento se atribuye al efecto del ultrasonido, que induce la fragmentación de los agregados durante cada ciclo de limpieza, el cual facilita la liberación del Acetato de Zinc que es un producto de la reacción de síntesis y su remoción de la superficie de las nanopartículas. Además, se observa que el pH cambia en cada ciclo de lavado, de acuerdo con el tipo de muestra, refleja la expulsión progresiva del producto de síntesis.

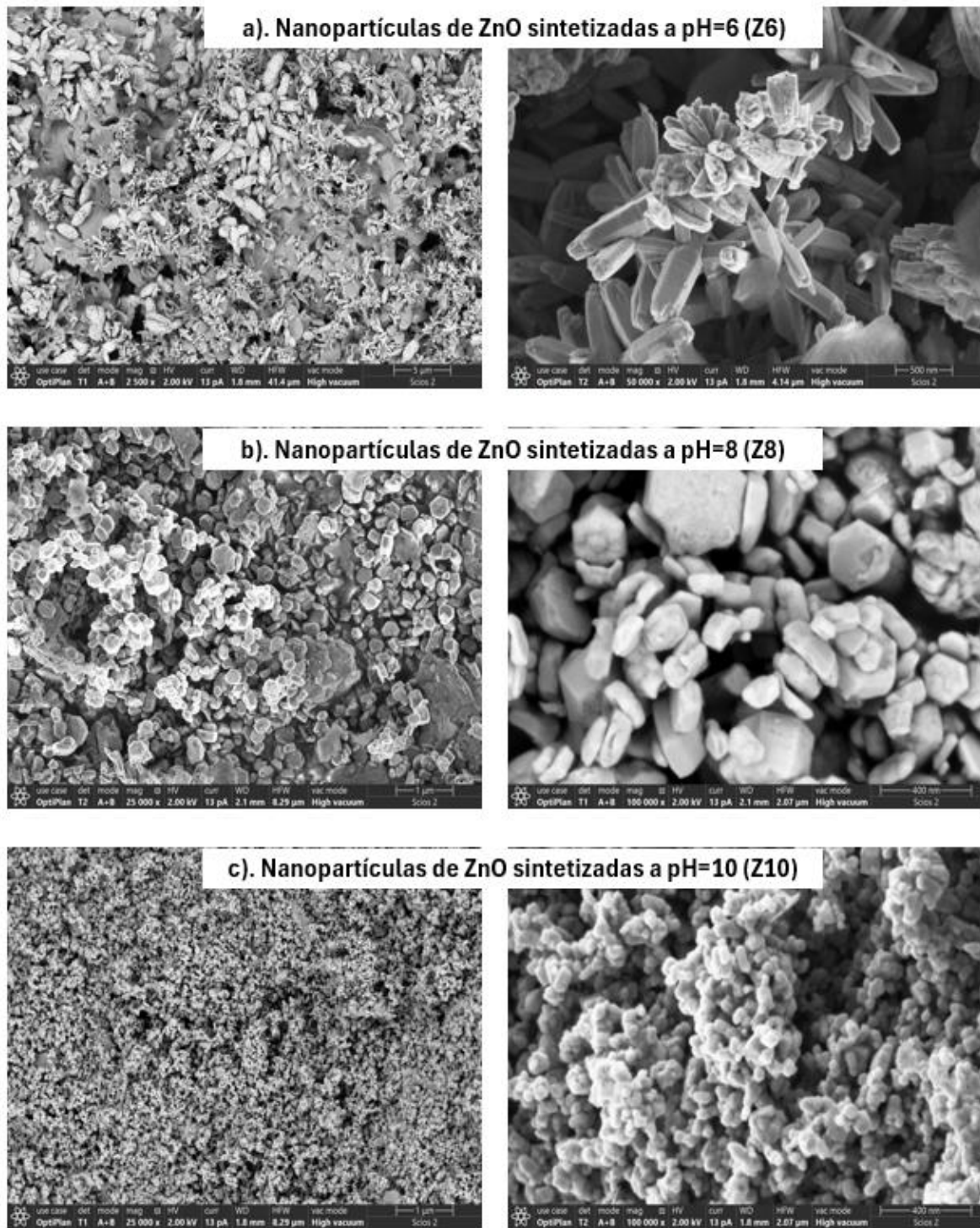




**Figura 7.** Comportamiento del potencial zeta y el pH de las nanopartículas de ZnO durante cada ciclo de lavado. a). Z6, b). Z8 y c) Z10

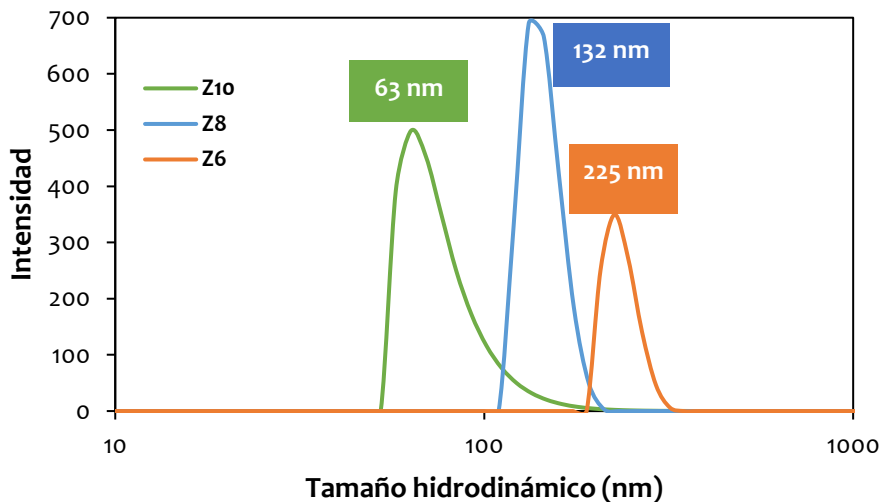
Después del lavado, se tomaron nuevas imágenes SEM para evaluar el efecto del proceso de limpieza. Estas imágenes se presentan en la **Figura 8**, manteniendo el mismo formato que la imagen SEM anterior. La primera observación muestra que el material previamente descrito como homogéneo, que sostenía las nanopartículas de ZnO, ya no está presente en las imágenes recientes. Esto permite una mejor apreciación de la morfología, que se compara con lo reportado en la literatura. Además, se realizaron mediciones aleatorias de las partículas observadas, y los datos se analizaron estadísticamente para determinar el tamaño promedio.

En función del pH de síntesis, se identificaron diferentes morfologías, que se describen a continuación. La muestra Z6 presenta una morfología en forma de prisma cónico, descrita como pétalos de flor, similar a lo reportado por (Pourrahimi, y otros, 2014), con un tamaño de 153 nm. Por otro lado, la muestra Z8 exhibe una morfología planar, descrita por (Rani, Suri, Shishodia, & Mehra, 2008) como hexagonal a un pH de 9, (Jaramillo- Paez, Sánchez-Cid, Navío, & Hidalgo, 2018), como nanopartículas de múltiples caras y (Wahab, Ansari, Kim, Song, & Shin, 2009) como hojas o placas. Además, según (Alias & Mohamad, 2014), estas nanopartículas muestran menor aglomeración y tienen un tamaño de 84 nm. Finalmente, la muestra Z10 una morfología esférica y altamente aglomerada, con un tamaño de 53 nm, conforme a los descrito (Alias & Mohamad, 2014).



**Figura 8.** Imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes pH posterior al lavado con agua desionizada. a). Z6, b). Z8 y c). Z10

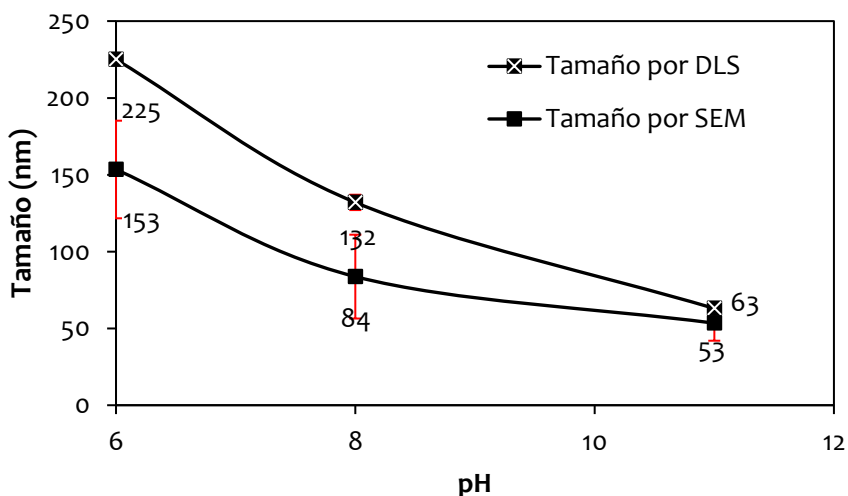
Posteriormente, se realizó la medición del tamaño hidrodinámico de cada muestra mediante dispersión dinámica de luz (DLS). Este método se basa en la medición de los coeficientes de difusión rotacional y traslacional de partículas suspendidas homogéneamente en un líquido, como se describe en (Berne & Pecora, 2000). A partir de estos coeficientes, se determina el coeficiente de difusión de las partículas, el cual se relaciona con el tamaño hidrodinámico utilizando la relación de Stokes-Einstein, según (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020). El equipo DLS proporciona una distribución de tamaños de partículas basada en la intensidad de la luz dispersada. La **Figura 9** muestra las distribuciones normales correspondientes a cada muestra, destacando el tamaño promedio de cada una: la muestra Z6 tiene un tamaño de 225 nm, la muestra Z8 de 132 nm y la muestra Z10 de 63 nm. Estos resultados evidencian que solo la muestra Z10 presenta un tamaño dentro del rango nanométrico aceptado.



**Figura 9.** Tamaño hidrodinámico de las diferentes muestras

Con la información sobre el tamaño de partícula obtenida por SEM después del lavado y el tamaño hidrodinámico determinado por DLS para cada muestra, se construyó la **Figura 10**. Esta figura compara ambas mediciones para analizar la influencia del pH de síntesis en el tamaño de las nanopartículas de ZnO. Se observa que a medida que el pH de síntesis aumenta, el tamaño de las nanopartículas disminuye. Además, la morfología de las nanopartículas cambia de prismas cónicos a esféricas a medida que aumenta el pH. Estos

resultados coinciden con lo reportado por (Alias & Mohamad, 2014), quienes indicaron que la relación entre el tamaño de partícula y el pH es inversamente proporcional. (Pourrahimi, y otros, 2014) también discuten cómo el ZnO adopta una morfología de prisma cónico cuando se sintetiza en un medio ácido.

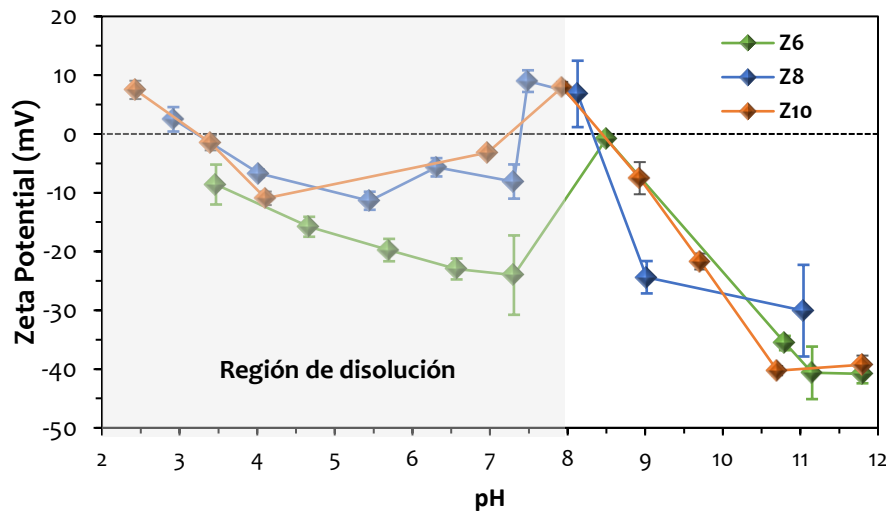


**Figura 10.** Comparación del tamaño de partícula por SEM e hidrodinámico por DLS de las muestras Z6, Z8 y Z10

La diferencia observada en las mediciones de tamaño por SEM y DLS se debe principalmente a los distintos conceptos de tamaño que manejan estas técnicas (Berne & Pecora, 2000). El tamaño determinado por SEM se refiere al tamaño físico de las nanopartículas, es decir, a sus dimensiones geométricas en el espacio sin considerar la interacción con otros elementos. Por otro lado, el tamaño determinado por DLS se refiere al tamaño efectivo, que incluye la partícula y una capa de fluido que la rodea bajo ciertas condiciones. Este tamaño efectivo es importante para evaluar la estabilidad coloidal de las partículas en dispersión. Con esta explicación, se puede concluir que las muestras Z8 y Z10 se encuentran dentro del rango nanométrico.

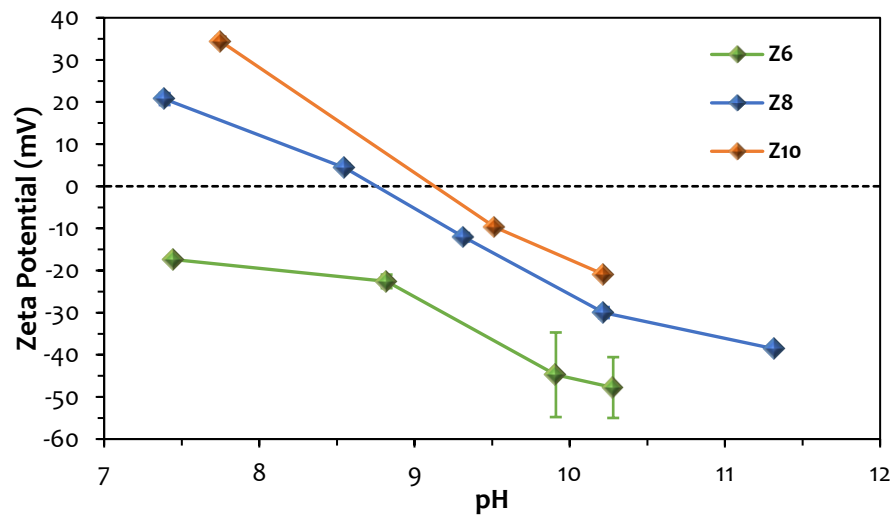
Además, con el mismo instrumento se realizaron mediciones del potencial zeta de cada muestra para determinar el punto de carga cero o punto isoeléctrico. La **Figura 11** muestra las mediciones del potencial zeta de las distintas muestras sin realizar el proceso de lavado. Según (Omar, Aziz, & Stoll, 2014), cuando las nanopartículas de ZnO se encuentran con pH por debajo de 8, la carga superficial se ve afectada por interacciones

físicas entre la superficie de la nanopartícula y el medio líquido. Esto genera un estado de agregación parcial en una zona de inestabilidad, definida como una zona de dilución, que influye en el tamaño de las nanopartículas. En esta zona, los valores del potencial zeta varían entre 20 y -20 mV, indicando inestabilidad, y se obtiene un "punto isoeléctrico" afectado por el pH del medio en el que están dispersas.



**Figura 11.** Potencial zeta de las nanopartículas sintetizadas a diferentes pH sin ser sometidas al procedimiento de lavado

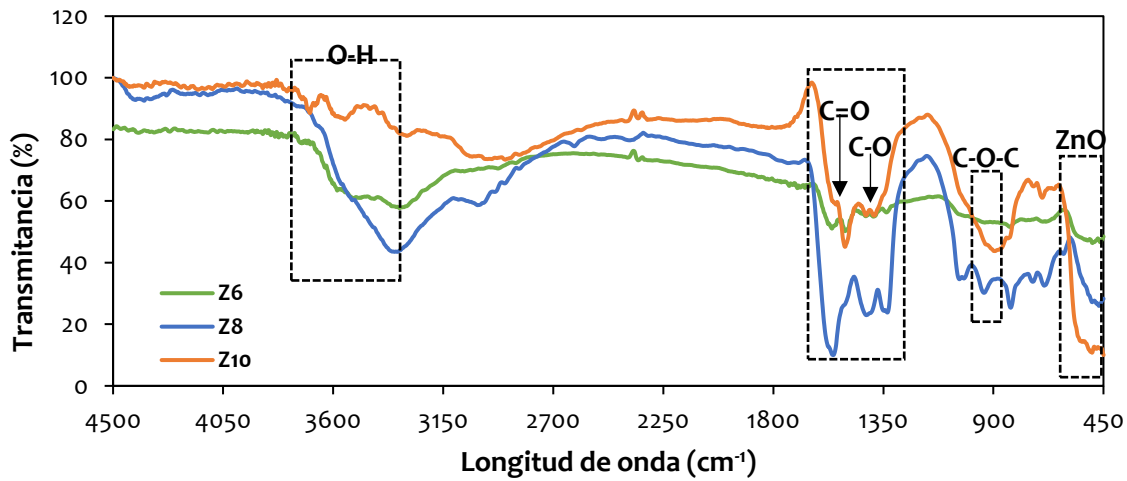
Igualmente, se llevó a cabo la medición del punto isoeléctrico de las nanopartículas sometidas al proceso de limpieza como se muestra en la **Figura 12**. En este caso, se observó que la muestra Z6, no presenta un punto isoeléctrico en el rango de pH alcalino como se expresó en la idea anterior, a diferencia de las muestras Z8 y Z10. Los resultados indican que el punto isoeléctrico de estas últimas se encuentra en un rango de 8.7 a 9.1, coincidiendo con lo reportado por (Martinez & Chaves, 2018). Además, teniendo en cuenta lo reportado por (Arab & Pourasfshary, 2013), las muestras con valores de potencial zeta positivos son capaces de modificar la carga superficial de la roca. Se entiende que cuanto mayor sea la carga positiva al pH de trabajo, mejor será la retención de finos debido al aumento en la energía atractiva.



**Figura 12.** Potencial zeta de las nanopartículas sintetizadas a diferentes pH sometidas al procedimiento de lavado

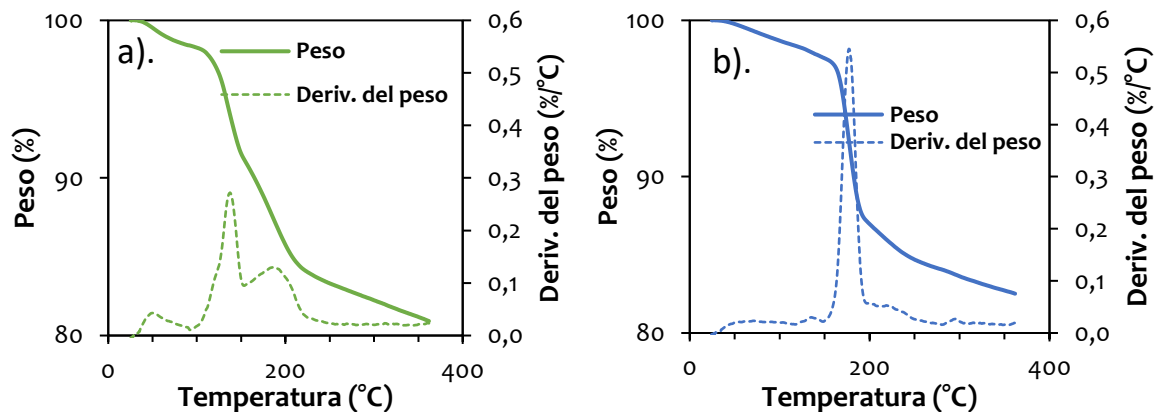
Posteriormente, se realizó la caracterización mediante espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras. La medición se efectuó en un rango de  $4500$  a  $450$   $\text{cm}^{-1}$ . La **Figura 13** presenta los resultados obtenidos para las muestras después del lavado con agua desionizada. Las primeras bandas que se aprecian están entre  $3720$  y  $3580$   $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden al grupo funcional O-H, asociado a grupos hidroxilos, lo cual, según (Ramírez Barrón, 2013), podrían deberse a la adsorción del agua en la superficie.

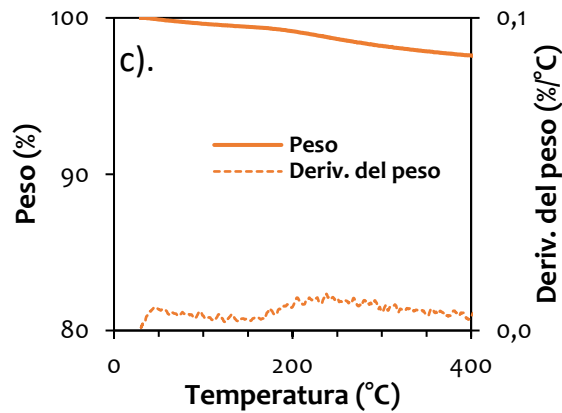
La siguiente banda, ubicada en  $1564$  y  $1394$   $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a los grupos C=O y C-O, que se atribuyen a los grupos funcionales derivados de la reacción de síntesis y que podrían estar relacionados con un cambio morfológico. Además, la banda a  $1020$   $\text{cm}^{-1}$  se asocia al enlace C-O-C como se explica en (Wahab, Ansari, Kim, Song, & Shin, 2009). Finalmente, la banda que está por debajo de  $574$   $\text{cm}^{-1}$  es la que indica la presencia de ZnO, según lo reportado en los trabajos de (Salwa Alias & Azmin Mohamad, 2014), (López Vazquez, 2015) y (Aquino, Osorio, Ninán, & Torres, 2018).



**Figura 13.** Espectro FTIR de las tres diferentes muestras a temperatura ambiente, posterior al lavado al lavado

En la misma línea, se realizó el análisis termogravimétrico de cada muestra para evaluar la estabilidad térmica. La **Figura 14** muestra la pérdida de peso que experimentan las muestras al ser sometidas a un perfil de temperatura que alcanza los 400° C. Los resultados indican que las muestras Z6 y Z8 presentan las mayores pérdidas de masa, con porcentajes de 19 y 17%, respectivamente. Esta pérdida de masa se atribuye a residuos de la reacción de síntesis, como agua, acetatos (zinc o sodio) y trazas de metanol. Por otro lado, la muestra Z10 exhibe la mejor estabilidad térmica, con una pérdida de masa de solo el 7%, sin cambios relevantes en la derivada que sugieran la presencia de contaminantes provenientes del proceso de síntesis.





**Figura 14.** Análisis termogravimétrico de las nanopartículas de ZnO posterior al lavado de las muestras a) Z6, b) Z8 y c) Z10

### 3.2 Efecto de las nanopartículas sobre la energía total de interacción por medio del modelo DVLO

De acuerdo con los resultados anteriores, se investigó el efecto que tenían cada una de las muestras utilizando la teoría de las energías superficiales (DLVO), como se explicó en la **Sección 1.1** de este documento. Para el calcular las energías de interacción entre las partículas finos suspendidos y la superficie del medio dopado con las muestras Z6, Z8 y Z10, se midió del potencial zeta en diferentes soluciones. Estas soluciones contenían arena Ottawa como referencia y una combinación de la arena dopada a una concentración de 1000 ppm en soluciones acuosas de agua destilada. Se tomó el sobrenadante de estas soluciones para realizar las mediciones, cuyos resultados se presentan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Medidas de potencial zeta para cuando el medio está impregnado con las diferentes muestras sintetizadas (Z6, Z8 y Z10)

| Experimento                             | Potencial zeta (mV) |
|---|---------------------|
| Caso de referencia                      | -40                 |
| Impregnación con muestra Z6 (1000 ppm)  | 34                  |
| Impregnación con muestra Z8 (1000 ppm)  | 38.7                |
| Impregnación con muestra Z10 (1000 ppm) | 28.4                |

Estas mediciones demuestran que la impregnación con las diferentes muestras puede modificar la carga superficial de la referencia. Según los resultados, la muestra Z10

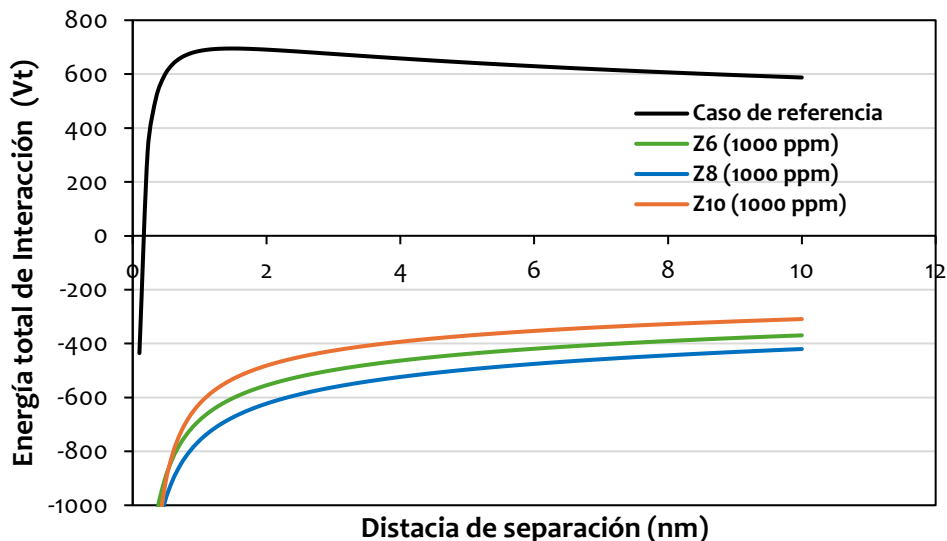
presenta el menor valor de potencial zeta. Esto se debe al fenómeno de aglomeración observado en estas nanopartículas, como lo describen (Alias & Mohamad, 2014). Durante el proceso de síntesis, los cristales de ZnO reaccionan con el exceso de iones OH<sup>-</sup>, y debido al pequeño tamaño de los cristales, se facilita la aglomeración de las partículas. Esta aglomeración reduce los sitios disponibles para interactuar con las partículas finas que atraviesan el medio poroso, lo cual disminuye el área superficial de contacto y, por ende, cambia de la carga en la superficie de la arena.

Continuando con el análisis en la energía de interacción total, se realizó la medición del tamaño de partícula de la caolinita mediante DLS, obteniéndose un radio de 617 nm. Las constantes utilizadas para el modelo DVLO esfera – superficie infinita se presentan en la **Tabla 2**, de acuerdo con el trabajo de (Céspedes Chávarro, 2015).

**Tabla 2.** Valores de los parámetros constantes usados para el cálculo de la energía total de interacción esfera – superficie infinita

| Símbolo        | Constante             | Valor     | Unidad   |
|----------------|-----------------------|-----------|--|
| $\epsilon$     | Constante dieléctrica | 6.943E-10 | C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> |
| $\kappa$       | Longitud de Debye     | 1.04E+06  | m <sup>-1</sup>                                |
| T              | Temperatura           | 297       | °K   |
| A <sub>H</sub> | Constante de Hamaker  | 6E-21     | J  |
| K <sub>B</sub> | Constante de Boltzman | 1.38E-23  | JK <sup>-1</sup>                               |

Después de introducir los parámetros determinados en el modelo DLVO, los resultados se presentan en la **Figura 15**. En esta figura, se observa que todas las nanopartículas de ZnO sintetizadas tienen la capacidad de cambiar la carga superficial de la arena. No obstante, la muestra Z8 se destaca por su rendimiento superior, logrando la mayor reducción de la energía total de interacción en comparación con la referencia. A una distancia de separación de 10 nm, la energía total de interacción cambia notablemente de +587 a -420 unidades. En contraste, aunque la muestra Z10 también altera la carga superficial, no muestra un comportamiento óptimo debido al efecto de aglomeración de las nanopartículas, lo que resulta en una disminución de la energía total de interacción a -309 unidades a la misma distancia.



**Figura 15.** Energía total de interacción del modelo DVLO en función de la distancia de separación para cada una de las muestras sintetizadas de nanopartículas de ZnO

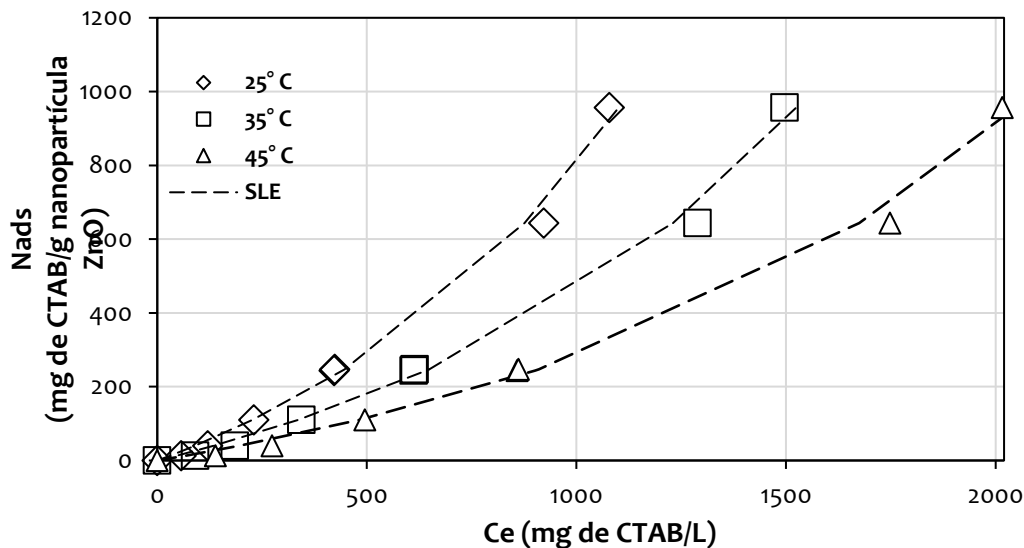
En el estudio realizado por (Ahmadi, Habibi, Pourafshy, & Ayatollahi, 2011, September), donde utilizaron nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que impregnaban esferas de vidrio con concentración de 0.7 mM, se encontró que en el caso de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no tuvieron ningún efecto sobre la energía total de interacción. Sin embargo, en el caso de las nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub>, se observó una modificación en la energía total de interacción, alcanzando valores cercanos +100 unidades en comparación con la referencia. En el presente trabajo, se utilizó arena Ottawa y la concentración de impregnación para la muestra Z8 fue 0.246 mM y la modificación de la carga fue 3 veces mayor. Esto evidencia que las nanopartículas de ZnO tienen mayor capacidad de modificar los valores de potencial zeta en comparación que las nanopartículas mencionadas anteriormente. Es importante destacar que, debido a la superficie irregular de la arena, esta presenta más sitios de anclaje que las esferas de vidrio, aunque la concentración utilizada en el estudio anterior fue mayor. Además, estos resultados son consistentes con lo expuesto en el estudio de (Arab & Pourafshary, 2013), donde demostraron que las nanopartículas de ZnO en agua destilada son las que tienen la mayor capacidad de modificar la superficie de esferas de vidrio según el modelo DLVO en comparación con las nanopartículas de MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estando evaluadas bajo las mismas condiciones.

### 3.3 Análisis de la interacción de las nanopartículas ZnO con CTAB – Funcionalización del nanomaterial

Con base en los resultados anteriores, se procedió a llevar a cabo el proceso de funcionalización y el análisis de la interacción entre las nanopartículas de la muestra Z8 con el CTAB. Esto se realizó mediante pruebas de adsorción y desorción entre ambos componentes a temperatura ambiente. Además, se evaluó la curva de adsorción a dos temperaturas superiores (35° y 45° C) para estudiar el efecto que presenta este parámetro sobre la isoterma de adsorción, siguiendo el procedimiento descrito por (Giraldo, Nassar, Benjumea, Pereira-Almao, & Cortés, 2013) que utiliza el potencial de adsorción para determinar las concentraciones en equilibrio a diferentes temperaturas. El ajuste de las isotermas se llevó a cabo utilizando el modelo SLE presentado por (Montoya, Coral, Franco, Nassar, & Cortés, 2014).

La **Figura 16** muestra la isoterma de adsorción entre el CTAB y la nanopartícula de ZnO (muestra Z8). Esta isoterma se clasifica como tipo III según el esquema de clasificación IUPAC, caracterizándose por la formación de una multicapa del adsorbato (CTAB) sobre la superficie del adsorbente (nanopartículas de ZnO). Este comportamiento de adsorción es típico en sistemas de este tipo, como lo indican (Betancur, Carrasco-Marín, Franco, & Cortés, 2018), (López, y otros, 2020) y (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020) Según estas publicaciones, las micelas de CTAB inicialmente ocupan los espacios disponibles o sitios activos de la superficie de la nanopartícula y, luego, las moléculas de CTAB se unen entre sí, formando una adsorción multicapa.

Por otro lado, en la **Figura 16** también se aprecia el efecto que tiene un aumento de la temperatura, la cual no altera el comportamiento adsorptivo del proceso a las temperaturas de 35 y 45° C. Sin embargo, se nota que, manteniendo constante la concentración en equilibrio, la cantidad adsorbida en la superficie de la nanopartícula disminuye. Esto indica que el incremento de temperatura tiene un efecto desfavorable sobre las fuerzas atractivas entre el CTAB y la nanopartícula de ZnO.



**Figura 16.** Isotermas de la adsorción del CTAB sobre las nanopartículas de la muestra Z6 a una concentración fija (1200 mg/L) variando la dosificación de CTAB a diferentes temperaturas y ajustados por medio del modelo SLE

Ahora bien, el modelo SLE se utilizó para ajustar las isotermas a las diferentes temperaturas. Los parámetros de ajuste se presentan en la **Tabla 3**, donde se observa que, al aumentar la temperatura, se presenta un aumento en los parámetros H y K. El incremento del parámetro H con la temperatura indica una menor afinidad de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente en la región de Henry, lo que sugiere que, a temperaturas más altas, las interacciones entre el CTAB y la superficie de la nanopartícula de ZnO se debilitan. En cuanto al parámetro K, que está asociado con el grado de asociación que presentan las moléculas de CTAB, se observa que a medida que aumenta la temperatura, la asociación de las moléculas de CTAB se incrementa, lo que confirma el comportamiento multicapa.

**Tabla 3.** Parámetros calculados del modelo SLE para las isotermas de adsorción de CTAB sobre la muestra Z8 a una concentración fija de nanopartículas (1200 mg/L) a diferentes temperaturas

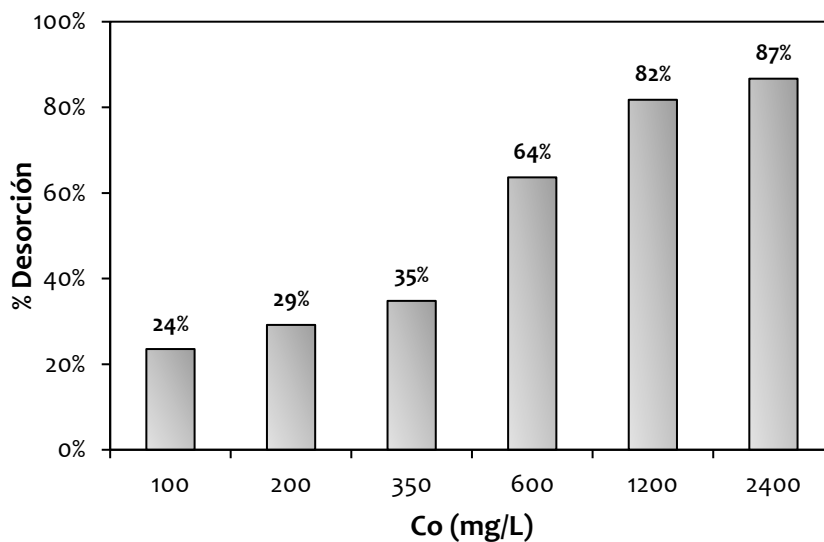
| T (° C) | H (mg/g) | K (g/g) | Nm (g/g)<br>x10 <sup>3</sup> | R <sup>2</sup> | % RMS |
|---------|----------|---------|------------------------------|----------------|-------|
| 25      | 2.35     | 0.64    | 290.84                       | 0.97           | 2.7   |
| 35      | 3.56     | 0.77    | 290.84                       | 0.96           | 3.9   |
| 45      | 5.23     | 0.92    | 290.84                       | 0.95           | 5.6   |

Además, se llevó a cabo un estudio termodinámico para el fenómeno de adsorción presentado anteriormente. Los cambios en la entropía ( $\Delta S^\circ$ ), entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) se calcularon a partir de la ecuación derivada de Clausius-Clapeyron, siguiendo el método descrito por (Rodríguez-Estupiñan, Giraldo, & Moreno-Piraján, 2019). Estas variables se determinaron a partir de la concentración en equilibrio y el inverso de la temperatura, como se detalla en la **Tabla 4**. La entalpía determinada fue negativa, lo que indica que el proceso de adsorción es exotérmico. Por otra lado, los valores positivos de entropía sugieren un aumento en la aleatoriedad en la interfaz Sólido-Líquido y una mayor afinidad del CTAB en los sitios disponibles en la nanopartícula. Finalmente, los valores negativos de la energía libre de Gibbs indican que el proceso es espontáneo y termodinámicamente favorable, en concordancia con los resultados reportados por (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020).

**Tabla 4.** Parámetros termodinámicos estimados para la adsorción de CTAB sobre las nanopartículas de ZnO

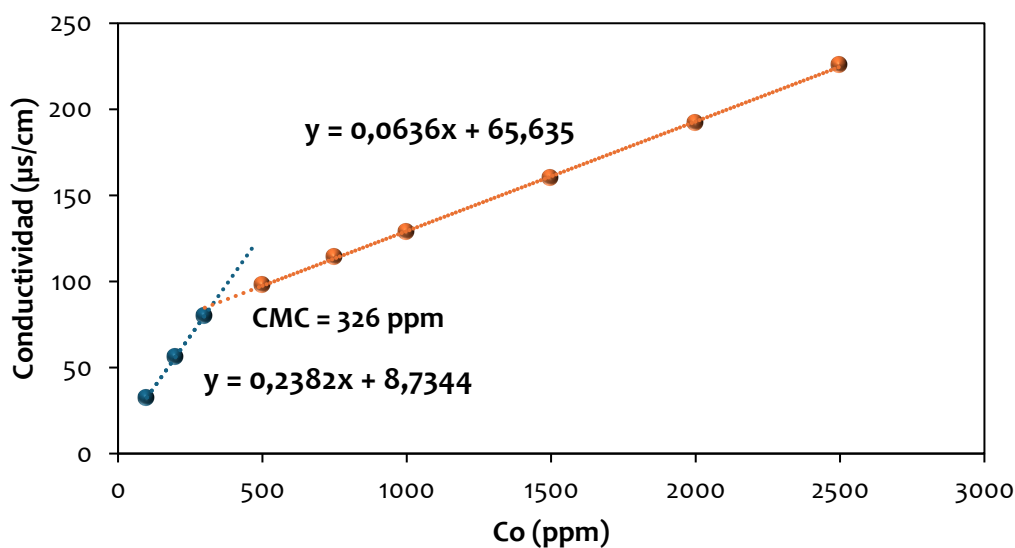
| T (°C) | $\Delta G$<br>(KJ/mol) | $\Delta H$<br>(KJ/mol) | $\Delta S$<br>(J/mol*K) |
|--------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 25     | -34.19                 |                        |                         |
| 35     | -35.91                 | -20.58                 | 48.90                   |
| 45     | -37.63                 |                        |                         |

Agregando a lo anterior, la **Figura 17** muestra el porcentaje de desorción del CTAB después de 24 horas a temperatura ambiente. La gráfica revela que a concentraciones superiores de 350 mg/L se observa una mayor desorción del CTAB, alcanzando valores hasta del 87%. En contraste, a concentraciones inferiores a este valor, la desorción se mantiene menor de 35%. Esto indica que a bajas concentraciones de CTAB, existe interacción fuerte entre los componentes, lo que sugiere que las fuerzas intermoleculares entre el CTAB y las nanopartículas de ZnO son lo suficientemente intensas para formar un nanocompuesto con un proceso irreversible, ya que no todo el CTAB se disuelve en la fase acuosa. Además, el CTAB libre en el fluido contribuye a la estabilidad coloidal en la suspensión del nanocompuesto CTAB-ZnO y evita la aglomeración, lo cual concuerda con lo señalado por (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020)



**Figura 17.** Porcentajes de desorción para las diferentes concentraciones iniciales de CTAB y una concentración fija de nanopartículas a 25° C.

Ante los resultados obtenidos, se determinó simultáneamente la concentración micelar crítica (CMC) del CTAB en agua destilada mediante conductimetría. La **Figura 18** muestra los resultados de este análisis, que revela que la CMC del CTAB en agua destilada es del 326 mg/L, un valor consistente con lo reportado por (Karimi, y otros, 2015). Se concluye que, a concentraciones superiores la CMC, las moléculas de CTAB tienden a asociarse entre sí, lo cual está en concordancia con los resultados de desorción observados, que están notablemente relacionados con la CMC del CTAB.



**Figura 18.** Concentración crítica micelar del CTAB en agua destilada a diferentes concentraciones.

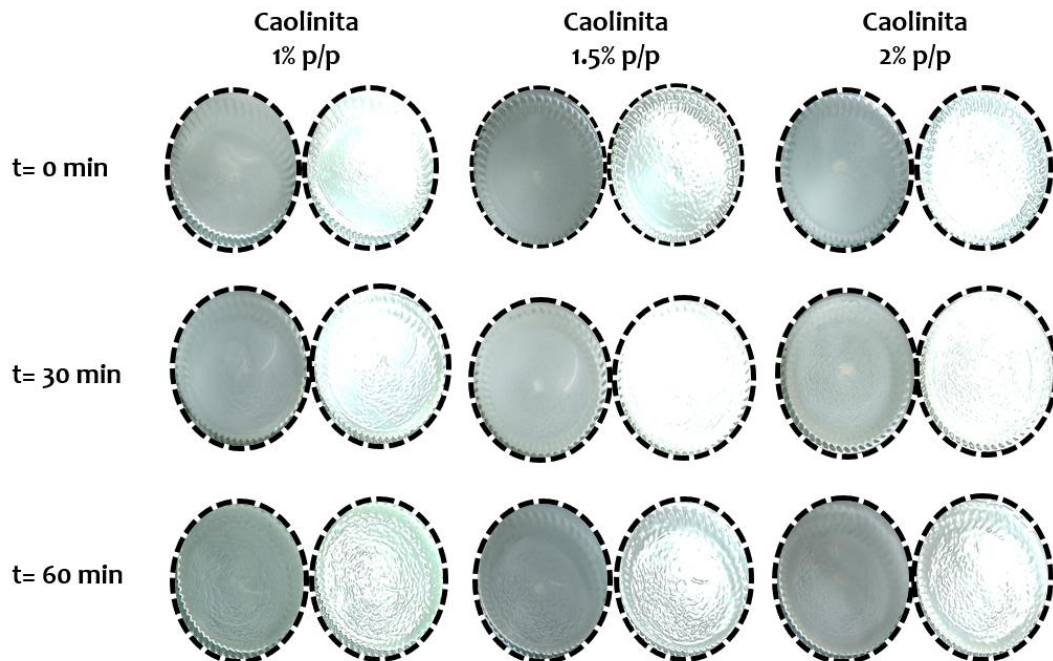
### 3.4 Pruebas de retención en lechos empacados

Sintetizando los resultados hasta el momento, la muestra Z8 que presenta una morfología planar, demuestra el mejor rendimiento en las mediciones de potencial zeta y, por lo tanto, genera la menor energía total de interacción entre la caolinita y la superficie de la roca, según los parámetros del modelo DLVO. Esto se observa a pesar de que tiene un tamaño de partícula de 84 nm e hidrodinámico de 132 nm, lo que justifica su evaluación en esta sección del trabajo. Además, la funcionalización del nanomaterial, que involucra las nanopartículas de ZnO y el CTAB, reveló que el proceso de adsorción es irreversible cuando la concentración del CTAB es inferior a 326 mg/L, según las pruebas de desorción y la CMC del CTAB en agua destilada.

Antes de comenzar las pruebas de retención, se evaluó la estabilidad de los finos suspendidos en agua desionizada. Se realizó un seguimiento visual a diferentes concentraciones cada 30 min hasta que se alcanzaba una hora, que es el tiempo promedio para una prueba de retención, con el objetivo de detectar cualquier precipitación en el fondo del recipiente. La **Figura 19** muestra un registro fotográfico del fondo de los recipientes en cada intervalo de tiempo y concentración. En cada caso, se presentan dos imágenes: la imagen original y otra en la que se ha aumentado la nitidez en un 50%, el brillo en un 40% y se ha reducido el contraste en un 40% para resaltar las marcas onduladas formadas en la parte inferior del recipiente, que corresponde a la precipitación de caolinita. Estos resultados confirman la presencia de precipitación, por lo que se mantuvo la agitación constante durante el desarrollo de las pruebas.

La capacidad de retención que se presenta en un lecho empacado no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una solución que establece un proceso de transferencia de masa constantemente entre una fase móvil que contiene el adsorbato (caolinita) y una fase sólida (arena impregnada con nanopartículas), en este sentido al pasar una concentración constante de una solución que contiene sólidos suspendidos por un lecho empacado por arena Ottawa de tamizaje 20/40 permite evaluar la capacidad de retención del lecho poroso cuando está impregnado a

diferentes concentraciones de nanopartículas y por ende permite definir la capacidad de inhibición de este mecanismo de daño de formación.



**Figura 19.** Estabilidad en la precipitación y deposición de la caolinita a diferentes concentraciones durante 1 hora.

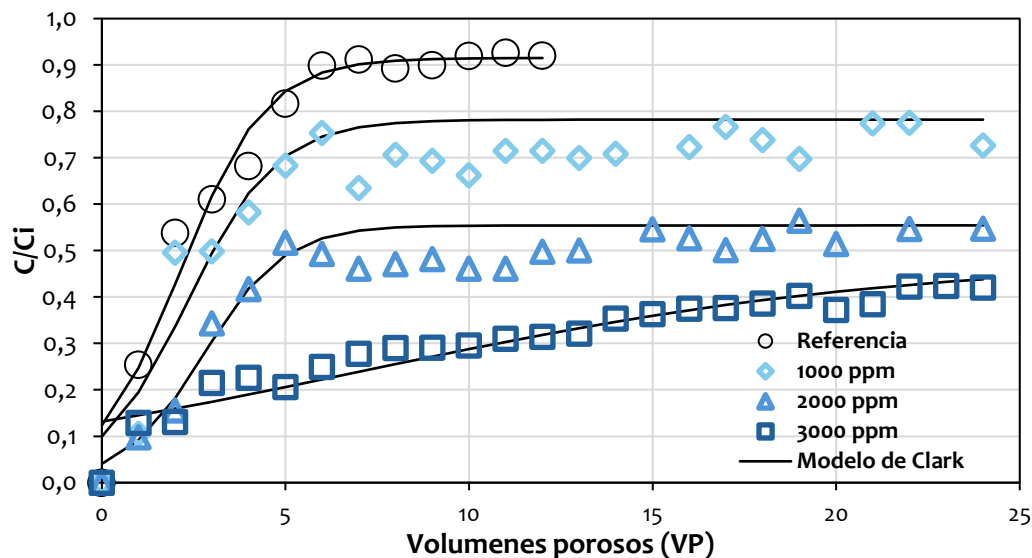
### 3.4.1 Efecto de la concentración de nanopartículas de ZnO en la capacidad de retención del lecho empacado

Primero, se realizó una corrida de referencia utilizando arena lavada, sin impregnarla o doparla con nanopartículas, con el objetivo de capturar los efectos de puenteo, sedimentación y bloqueo en condiciones controladas y comparar con los lechos tratados. Los resultados mostraron que el lecho empacado comienza a saturarse a partir del séptimo volumen poroso (VP). Sin embargo, el flujo continúa hasta que, en el VP número 12, la solución de finos deja de fluir, alcanzando una saturación del medio poroso del 91.5%.

Por otro lado, se repitió el experimento, esta vez impregnando el lecho empacado con concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de nanopartículas de ZnO (muestra Z8), seleccionada por su óptimo rendimiento en la modificación de la energía total de interacción. Los resultados del desempeño de cada sistema se presentan en la **Figura 20**. La **Tabla 5** resume los resultados del modelo de Clark y cuantifica la cantidad de finos

retenidos en el medio poroso. Se observó que los sistemas impregnados con las nanopartículas alcanzaron el doble de volúmenes porosos que la referencia (24 VP), obteniendo saturaciones del medio poroso de 78%, 55% y 44 % para concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm, respectivamente. Además, el parámetro  $No$ , que mide la capacidad de retención del medio, aumentó con las concentraciones probadas, indicando una mayor capacidad de retención a medida que se incrementa la concentración de las nanopartículas.

Al comparar las pruebas de retención de finos en el lecho empacado después de desplazar 12 VP con la prueba de la referencia, se observa que con una concentración de 1000 ppm de nanopartícula de ZnO se logra un aumento del 76% en retención de finos. Con una concentración de 3000 ppm de nanopartícula de ZnO, la mejora en la retención alcanza un 231%. Si tomamos como referencia la cantidad de finos retenida por el lecho impregnado con 1000 ppm de nanopartículas de ZnO tras desplazar 24 VP, el aumento en la retención es del 63% y 115% cuando el lecho está impregnado a las concentraciones de 2000 y 3000 ppm de nanopartículas de ZnO, respectivamente.



**Figura 20.** Inhibición de finos cuando de la muestra Z8 se impregna a diferentes concentraciones en un medio humectado al agua

**Tabla 5.** Parámetros de ajuste y retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con nanopartículas de ZnO (Z8) a diferentes concentraciones

| Concentración<br>(ppm) | Parámetros del modelo de<br>Clark |       |      |                | N <sub>o</sub><br>(g/L) | Finos<br>retenidos a 12<br>VP (mg) | Finos<br>retenidos a<br>24 VP (mg) |
|------------------------|-----------------------------------|-------|------|----------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                        | a                                 | b     | k    | R <sup>2</sup> |                         |                                    |                                    |
| Referencia             | 0.92                              | 6.40  | 0.86 | 0.96           | 1.18                    | 93                                 | -                                  |
| 1000                   | 0.78                              | 6.89  | 0.83 | 0.81           | 1.29                    | 162                                | 260                                |
| 2000                   | 0.55                              | 12.69 | 0.91 | 0.77           | 1.53                    | 243                                | 423                                |
| 3000                   | 0.48                              | 2.66  | 0.14 | 0.90           | 3.92                    | 308                                | 560                                |

Estos resultados son consistentes con lo reportado por ([Ahmadi, Habibi, Pourafshy, & Ayatollahi, 2011, September](#)), quienes encontraron que al aumentar siete veces la concentración de nanopartículas (MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizadas para la impregnación, se observa mayor capacidad de retención en lechos empacados con esferas de vidrio. En particular, la nanopartícula de MgO mostró el mejor desempeño, evidenció una capacidad del 13.5 % a bajas concentraciones y del 30.5% a altas concentraciones. Así mismo, ([Yasaman, Arab, & Pourafshary, 2014](#)) demostraron que a medida que aumenta la concentración de nanopartículas en el medio poroso, también aumenta la retención de finos, debido al cambio del potencial zeta. En su estudio, las nanopartículas de MgO, que impregnaron esferas de vidrio en concentraciones que alcanzaban hasta el 0.15% en peso, lograron retener entre el 92 y 99% de los finos que atravesaron el lecho empacado.

En ese contexto, las pruebas de retención confirman los hallazgos del estudio teórico de la **Sección 3.2**, donde se analizó la energía total de interacción de la muestra Z8 (nanopartículas de ZnO con morfología planar). Este análisis mostró un cambio significativo en el potencial zeta, que pasó de valores positivos en el caso de referencia, donde no se observaba el efecto de las nanopartículas, a valores negativos en presencia de estas. Estos resultados refuerzan la conclusión de que las nanopartículas de ZnO son efectivas para modificar la carga superficial de la arena, en este caso, las nanopartículas de ZnO al recubrir los granos de arena neutraliza las cargas negativas presentes y trasforma la carga superficial en positiva, lo que genera fuerzas atractivas que facilitan la retención de finos.

### 3.4.2 Efecto del nanocompuesto (ZnO-CTAB) en la capacidad de retención del lecho empacado

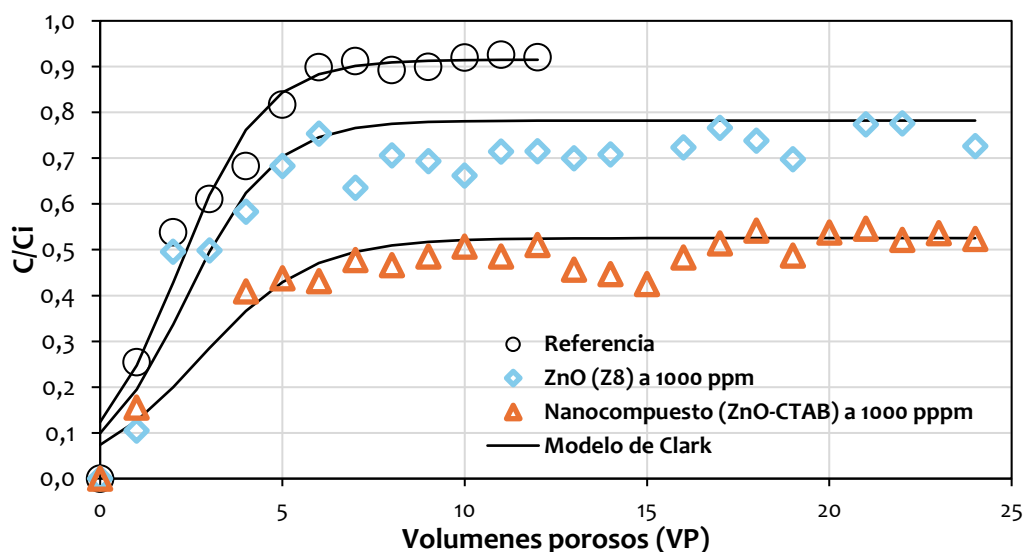
Una vez determinado que las nanopartículas de ZnO tienen la capacidad de retener finos, y considerando que el objetivo principal de utilizar nanocompuestos es mejorar el rendimiento de la retención en comparación con la menor concentración posible, se seleccionó como referencia la concentración de 1000 ppm, la cual mostró la menor retención en los lechos empacados. Basado en los resultados obtenidos en la **Sección 3.3** de este trabajo, se definió desarrollar el nanocompuesto utilizando 200 ppm de CTAB en la superficie de la nanopartículas. La concentración del nanocompuesto (ZnO-CTAB) en la impregnación de la arena que compone el lecho fue 1000 ppm, con el fin de comparar estos resultados con los obtenidos previamente.

Los resultados presentados en la **Figura 21** destacan el desempeño del nanocompuesto en las pruebas de retención. Este nanomaterial mejora significativamente la retención, reduciendo la saturación del lecho en un 26% adicional en comparación con la nanopartícula de ZnO después de desplazar 24 VP. La **Tabla 6** muestra el parámetro  $N_0$  del modelo de Clark, que también indica un aumento en la capacidad de retención. De manera similar, al cuantificar los sólidos retenidos a 12 VP en el caso de referencia, se observa que el nanocompuesto incrementa la retención de finos en un 150% en comparación con dicho caso. Si se considera como caso de referencia el lecho impregnado con nanopartícula de ZnO a 1000 ppm, el nanocompuesto muestra un rendimiento superior en un 67%. En resumen, los resultados indican que la capacidad de retención del nanocompuesto a 12 y 24 VP es comparable a la obtenida con una impregnación de 2000 ppm de ZnO en la arena.

El CTAB es un surfactante que lo componen aminas cuaternarias que ha demostrado ser eficaz en la retención de finos cuando se utiliza de forma individual ([Ghumare, Mallick, & Rama, 2018](#)) y ([Betancur, Carrasco-Marín, Franco, & Cortés, 2018](#)). Este surfactante catiónico también provoca una modificación en la carga superficial de la roca, como lo señala en el estudio de ([Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020](#)). En su investigación, evaluaron el efecto del CTAB en la retención de caolinita mediante curvas de ruptura, impregnando arena Ottawa. Encontraron que el medio se satura

completamente entre 10 a 17 VP adicionales en comparación con el caso de referencia, al aplicar concentraciones de 1000 o 2000 ppm, respectivamente, debido a que el CTAB atrae finos de carga negativa.

Así que, el buen rendimiento del nanocompuesto se debe a dos factores clave: primero, a su capacidad para modificar las cargas superficiales de los componentes individuales (ZnO y CTAB) y segundo, a la liberación del 35% del CTAB adsorbido en la superficie de la nanopartícula, según lo discutido en la **Sección 3.3**. De acuerdo con (Betancur, Carrasco-Marín, Franco, & Cortés, 2018) esta liberación contribuye a mantener la dispersión coloidal, lo cual, en este caso también favorece al retención.



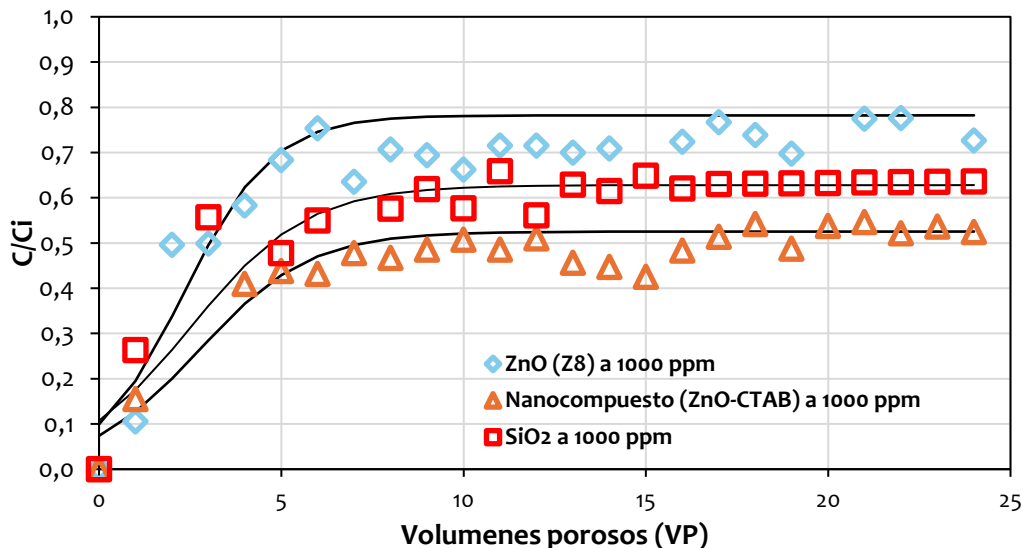
**Figura 21.** Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO y 1000 ppm de nanocompuesto con 200 ppm de CTAB adsorbido en su superficie

**Tabla 6.** Capacidad de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO y nanocompuesto ZnO-CTAB

| Concentración (mg/L)       | N <sub>o</sub> (g/L) | Finos retenidos a 12 VP (mg) | Finos retenidos a 24 VP (mg) |
|----------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Referencia                 | 1.18                 | 93                           | -                            |
| ZnO (Z8) a 1000            | 1.29                 | 162                          | 260                          |
| Nanocompuesto (ZnO - CTAB) | 1.51                 | 233                          | 436                          |

### 3.4.3 Capacidad de retención del nanocompuesto (ZnO-CTAB) con una nanopartícula comercial (SiO<sub>2</sub>)

Con el fin de evaluar el rendimiento del nanocompuesto en comparación con una nanopartícula comercial bajo las mismas condiciones, se utilizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con un tamaño de 7 nm, cuya caracterización se detalla en los trabajos de (Franco, Montoya, Nassar, & Cortés, 2014) y (Franco, Guzman-Calle, & Cortés-Correa, 2016). Estas nanopartículas se emplearon para impregnar el lecho empacado a una concentración de 1000 ppm. La **Figura 22** presenta los resultados de esta prueba, así como la comparación con la nanopartícula de ZnO y el nanocompuesto a la misma concentración.



**Figura 22.** Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO<sub>2</sub> y 1000 ppm de nanocompuesto

Los resultados muestran que, cuando el medio está impregnado con nanopartículas de ZnO, se produce una rápida saturación del medio hasta el VP número 7, alcanzando una saturación del 78%, la cual se mantiene constante hasta el VP número 24. En cambio, al impregnar el medio con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> la saturación del lecho ocurre hasta el VP número 8, estabilizándose en un 63% de saturación hasta el final de la prueba. Esto sugiere que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> tienen un 15% adicional de capacidad de retención en comparación con las de ZnO, lo cual se atribuye al menor tamaño de las partículas.

Según lo reportado por (Echeverry, Giraldo, & López, 2007), las nanopartículas de menor tamaño poseen una mayor área superficial, lo que ofrece más sitios activos para la interacción, en este caso, con los finos. Además, en la **Tabla 7** se muestran los resultados del modelo de Clark y los finos retenidos después de desplazar 24 VP, que respaldan lo anteriormente mencionado.

**Tabla 7.** Parámetro de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO<sub>2</sub> y nanocompuesto ZnO-CTAB

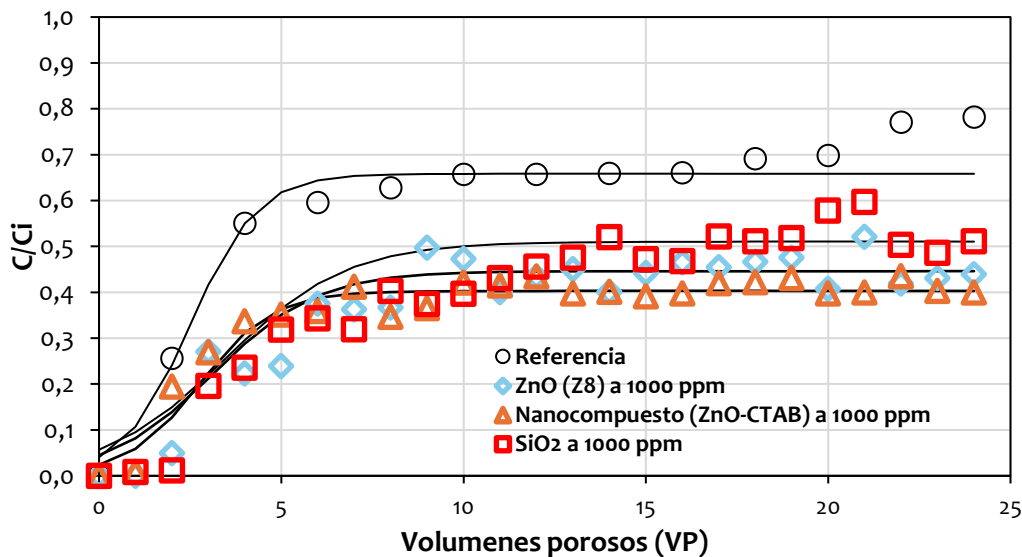
| Concentración (mg/L)                   | N <sup>o</sup><br>(g/L) | Finos retenidos a<br>24 VP<br>(mg) |
|--|-------------------------|------------------------------------|
| Zno(Z8)-1000 ppm                       | 1.29                    | 260                                |
| SiO <sub>2</sub> - 1000 ppm            | 1.39                    | 331                                |
| Nanocompuesto<br>ZnO - CTAB - 1000 ppm | 1.51                    | 436                                |

Este efecto, donde a menor tamaño de la nanopartícula produce mejores resultados en la retención de finos, fue también estudiada por (Díez, Medina, Giraldo, Cortés, & Franco, 2020) utilizando nanopartículas de MgO. En su estudio, nanopartículas de 11, 42 y 86 nm que mostraron una capacidad de retención adicional de 245%, 209% y 190%, respectivamente, en comparación con un caso de referencia. Los resultados también confirmaron que, a menor tamaño de partícula, se obtiene una mayor área superficial, lo que explica el aumento en la capacidad de retención.

Por otro lado, la impregnación del medio poroso con el nanocompuesto presenta el menor grado de saturación en comparación con los resultados de la nanopartícula de SiO<sub>2</sub>, ya que el medio se satura en un 52% a partir del VP número 9, manteniéndose constante hasta el VP número 24, indicando un rendimiento adicional del 11%. Además, al comparar la cantidad de finos retenidos, se observa que el nanocompuesto supera en un 36% la retención de la nanopartícula de SiO<sub>2</sub>. En este contexto, una vez más los resultados manifiestan que la funcionalización de la nanopartícula de ZnO con CTAB mejora significativamente la capacidad de retención de finos en los lechos empacados, superando incluso el efecto del tamaño de partícula que presentaba la diferencia de retención entre las nanopartícula de ZnO y SiO<sub>2</sub>. Así el nanocompuesto logra superar la capacidad de retención de ambas nanopartículas.

### 3.4.4 Efecto de la mojabilidad del lecho al crudo en la capacidad de retención

Las anteriores pruebas se realizaron en un lecho preferencialmente humectado al agua. Sin embargo, para evaluar el efecto del nanocompuesto en la retención finos bajo condiciones de humectabilidad al aceite, se siguió el procedimiento descrito en la metodología. Inicialmente se realizó una corrida de referencia determinar el efecto del crudo y, de esta manera, aislar el impacto específico de cada una de las nanopartículas. La **Figura 23** presenta los resultados de la prueba de retención cuando el medio es humectado al aceite.



**Figura 23.** Inhibición de finos cuando se impregna el lecho empacado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO<sub>2</sub> y 1000 ppm de nanocompuesto mojado al aceite

Como se observa en la figura anterior, la prueba de referencia revela dos sucesos que no se presentaron en el medio humectado al agua. En primer lugar, el medio poroso no se saturó completamente al llegar al VP número 12, extendiéndose hasta el VP número 24 sin evidencia de saturación total. En segundo lugar, se nota que la saturación del lecho alcanza un 67%, lo que indica que el crudo actúa como un inhibidor de finos, debido a los asfáltenos en la superficie de la arena. Este hallazgo concuerda con el estudio de (Mora, Franco, & Cortes, 2013), quienes encontraron que la precipitación de asfáltenos en la

superficie de esferas de vidrio mejora la retención de finos en un 61% en comparación con los medios no impregnados.

En la **Tabla 8** presenta los parámetros del modelo de Clark y la cantidad de finos retenidos por cada una de las nanopartículas evaluadas. Estos resultados refuerzan lo discutido previamente, ya que la prueba de referencia con el medio humectado al aceite demuestra una capacidad de retención de finos tres veces mayor cuando es comparado con el caso de referencia humectado al agua. Este aumento se atribuye a la precipitación de asfáltenos en la superficie de la arena, los cuales contienen surfactantes naturales, como se menciona en el estudio de (Ahmadi & Chen, 2020), y que, como se indicó anteriormente, pueden modificar la carga superficial de la roca.

**Tabla 8.** Parámetro de retención de finos en el lecho empacado cuando este está impregnado con 1000 ppm de ZnO, 1000 ppm de SiO<sub>2</sub> y nanocompuesto ZnO-CTAB cuando esta mojado al aceite

| Concentración (mg/L)                | N <sub>o</sub> (g/L) | Finos retenidos a 24 VP (mg) |
|-------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| Referencia                          | 1.38                 | 299                          |
| Zno-1000 ppm (Z8)                   | 1.73                 | 508                          |
| SiO <sub>2</sub> - 1000 ppm         | 1.91                 | 488                          |
| Nanocompuesto ZnO - CTAB - 1000 ppm | 1.53                 | 517                          |

Asimismo, se observa que la impregnación con nanopartículas de ZnO, SiO<sub>2</sub> y el nanocompuesto en lechos humectados al aceite reduce la saturación a valores entre el 40% y 51%, lo que representa una mejora entre 16% y 24% en comparación con el caso de referencia. Considerando la cantidad de finos retenidos, se encontró que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> presentan la menor retención, mientras que las de ZnO mejoran un 4% y el nanocompuesto un 6% adicional. Aunque, el nanocompuesto muestra la mayor retención, la diferencia no es suficientemente significativa para destacarse claramente. Sin embargo, el uso de nanopartículas o el nanocompuesto en lechos empacados mejora la retención de finos, logrando al menos un 63% de aumento.

Los resultados de este estudio son alentadores y sugieren que el nanocompuesto de ZnO – CTAB podría ser una solución efectiva para inhibir el daño de formación por migración

de finos, mostrando un rendimiento superior al de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, las únicas documentadas en aplicaciones de campo hasta la fecha para este tipo de daño (Franco, Zabala, & Cortés, 2017) y con lo referenciado en la literatura. Sin embargo, dado que este es el primer enfoque de este tipo de nanocompuesto con base en nanopartículas de ZnO para esta aplicación, es necesario realizar estudios adicionales bajo condiciones controladas para compararlo con productos comerciales que modifiquen el potencial zeta y, por ende, la carga superficial, validando su rendimiento en la retención de finos.

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

1. El nanocompuesto desarrollado presentó una capacidad de inhibición de finos del 150% comparado con el caso de referencia y 67% cuando se compara con la inhibición que realiza un lecho dopado con 1000 ppm de nanopartículas de ZnO cuando el medio está humectado al agua
2. Cuando el medio es humectado al aceite, se tiene que el nanocompuesto llega a retener un 73% más de los finos, sin embargo, cuando se compara con las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> este solo aumenta la inhibición en 6%
3. La variación del pH en la síntesis de las nanopartículas de ZnO tienen un efecto directo en el tamaño y la morfología, es decir, cuando estas son sintetizadas a pH altos (básicos) se obtienen morfologías esféricas y tamaños por debajo de los 100 nm
4. Las nanopartículas de ZnO sintetizadas a pH 11 presentan el menor tamaño y mejor estabilidad térmica, sin embargo, cuando se realizaron las mediciones de potencial zeta estas evidenciaron bajos valores ya que se tiene el efecto de aglomeración y esto infiere en la modificación de la carga superficial de la arena.
5. La baja adsorción de CTAB en la superficie de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a pH 8 puede deberse a contaminantes de la síntesis que no fueron removidos por la limpieza pero que se detectaron en el análisis termogravimétrico.
6. Se determinó que frente a las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> el nanocompuesto presenta una inhibición de 32% adicional cuando el medio está humectado al agua.

### 4.2 Recomendaciones

1. Se recomienda evaluar el nanocompuesto en una prueba de coreflooding para observar el desempeño cuando el sistema está sometido a condiciones de presión

y temperatura de yacimiento y verificaría si hay aumento en la tasa crítica del medio poroso.

2. Se recomienda realizar la comparación de las nanopartículas de ZnO con otros óxidos metálicos manteniendo el tamaño de partícula similar a fin de tener una comparación más equitativa en cuanto a la energía total de interacción y la inhibición del daño por migración de finos
3. Se recomienda que las pruebas de retención en lechos empacados la tasa de inyección de finos sea controlada por una bomba dosificadora a fin de tener mejor control en los efluentes
4. Se recomienda realizar una comparación de este nanocompuesto con productos comerciales que maneje al industria O&G en la inhibición de finos y que modifiquen la carga superficial de la arena.

## 5. Bibliografía

- Abhishek Singh, T., Sharma, A., Tejwan, N., Ghosh, N., Das, J., & Sil, P. (2021). A state of the art review on the synthesis, antibacterial, antioxidant, antidiabetic and tissue regeneration activities of zinc oxide nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 295, 102495. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102495>
- Ahmadi, M., & Chen, Z. (2020). Molecular interactions between asphaltene and surfactants in a hydrocarbon solvent: application to asphaltene dispersion. *Symmetry*, 11, 12. doi: <https://doi.org/10.3390/sym12111767>
- Ahmadi, M., Habibi, A., Pourafshy, P., & Ayatollahi, S. (2011, September). Zeta potential investigation and mathematical modeling of nanoparticles deposited on the rock surface to reduce fine migration. *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*, (pp. SPE-142633).
- Alakbari, F. S., Mohyaldinn, M. E., Muhsan, A. S., Hassan, N., & Ganat, T. (2020). Chemical sand consolidation: from polymers to nanoparticles. *Polymers*, 12(5), 1069. doi:<https://doi.org/10.3390/polym12051069>
- Ali, A. S., Salem, A., & Attia, A. M. (2022). Mitigation of fines migration by using nano-fluid to alleviate formation damage in Abu-Rawash G. *Petroleum and Coal*, 64(2), 304 - 312.
- Alias, S. S., & Mohamad, A. A. (2014). *Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectrochemical cells*. Singapore: Springer . doi:DOI 10.1007/978-981-4560-77-1
- Almutari, A., Saira, S., Wang, Y., & Le-Hussain, F. (2023). Effect of fines migration on oil recovery from carbonate rocks. *Advances in Geo-Energy Research*, 8(1), 61 -70. doi:<https://doi.org/10.46690/ager.2023.04.06>
- Aquino, P., Osorio, A. M., Ninán, E., & Torres, F. (2018). Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(1), 5-17.
- Arab, D., & Pourafshary, P. (2013). Nanoparticles-assisted surface charge modification of the porous medium to treat colloidal particles migration induced by low salinity

- water flooding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 803-814. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.022>
- Belcher, C., Seth, K., Hollier, R., & Paternostro, B. (2010). Maximizing production life with the use of nanotechnology to prevent fines migration. *SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*, SPE-132152. doi:<https://doi.org/10.2118/132152-MS>
- Berne, B. J., & Pecora, R. (2000). *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics*. Mineola, USA: Courier Corporation.
- Betancur, S., Carrasco-Marín, F., Franco, C., & Cortés, F. (2018). Development of composite materials base on the interaction between nanoparticles and surfactants for application on chemical enhanced oil recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, 12367– 12377. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02200>
- Céspedes Chávarro, C. (2015). Desarrollo de un nanofluido para la estabilización de finos en la formación Barco del campo Cupiagua. [Tesis de maestría] Departamento de procesos y energía - Universidad Nacional de Colombia, 95.
- Civan, F. (2007). *Reservoir formation damage fundamentals, modelling, assesment and mitigation* (2 ed.). Oxford, UK: Gulf Professional Publishing.
- Clark, R. M. (1987). Evaluating the cost and performance of field-escale granular activated carbon system. *Enviromental Science & Technology*, 21(6), 573 - 580. doi:<https://doi.org/10.1021/es00160a008>
- Díez, R., Medina, O., Giraldo, L., Cortés , F., & Franco, C. (2020). Development of nanofluids for the inhibition of formation damage caused by fines migration: effect of the interaction of quaternary amine (CTAB) and MgO nanoparticles. *Nanomaterials*, 10(5), 928. doi:<https://doi.org/10.3390/nano10050928>
- Echeverry, M., Giraldo, L. F., & Lopéz, B. L. (2007). Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Scientia et technica*, 36.
- Franco, C. A., Montoya, T., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2014). NiO and PdO on fumed silica nanoparticles for adsorption and catalytic steam gasification of colombian C7 asphaltenes. *Handbook on Oil Production Research; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA*, 101-145.
- Franco, C. A., Zabala, R., & Cortés, F. B. (2017). Nanotechnology to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, 39-5. doi:DOI: 10.1016/j.petrol.2017.07.004
- Franco, C., Guzman-Calle, J. D., & Cortés-Correa, F. B. (2016). Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity.

- Revista DYNA*, 83(198), 171-179.  
doi:<https://doi.org/10.15446/dyna.v83n198.56106>
- Fuentes, J., Montes, D., Lucas, E., Montes-Páez, E.-G., Szklo, A., & Guerreo-Martin, C. (2022). Nanotechnology applied to the inhibition and remediation of formation damage by fines migration and deposition: A comprehensive review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 216, 110767.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110767>
- Ghumare, A. K., Mallick, M., & Rama, M. S. (2018). Patent No. 10093846. *Patent and Trademark Office*.
- Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F., & Ruiz, M. (2013). Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. *Energy&Fuels*, 27(7), 3659-3665. doi:<https://doi.org/10.1021/ef4002956>
- Giraldo, J., Nassar, N. N., Benjumea, P. N., Pereira-Almao, P. R., & Cortés, F. (2013). Modeling and prediction of asphaltene adsorption isotherms using Polanyi's modified theory. *Energy&Fuels*, 27(6), 2908-2914.  
doi:<https://doi.org/10.1021/ef4000837>
- Giraldo, L., Diez, R., Acevedo, S., Cortés, F., & Franco, C. (2021). The effects of chemical composition of fines and nanoparticles on inhibition of formation damage caused by fines migration: insights through a simplex -centroid mixture desing of experiments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 108494.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108494>
- Habibi, A., Ahmadi, M., Pourafshary, P., & Ayatollahi, S. (2014). Fines migration control in sandstone formation by improving silica surface zeta potential using nanoparticle coating process. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(21), 2376–2382.  
doi:<https://doi.org/10.1080/15567036.2011.569836>
- Habibi, A., Heidari, M. A., Al-Hadrami, H., Al-Ajmi, A., Al-Wahaibi, Y., & Ayatollahi, S. (2012). Effect of nanofluid injection on fines mitigation to remediate formation damage: A microscopic view. *Journal of Advanced Microscopy Research*, 7(2), 140 - 144. doi:<https://doi.org/10.1166/jamr.2012.1107>
- Habibi, A., Heidari, M., Al-Hadrami, H., Al-Ajmi, A., Al-Wahaibi, Y., & Ayatollahi, S. (2012). Effect of MgO nanofluid injection into water sensitive formation to prevent the water shock permeability impairment. *ESP International oilfield nanotechnology conference held in Noordwijk, The Netherlands*, SPE 157106.  
doi:<https://doi.org/10.2118/157106-MS>

- Hurtado, Y., Beltran, C., Zabala, R., Lopera, S., Franco, C., Nassar, N., & Cortés, F. (2018). Effects of surface acidity and polarity of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the foam stabilization applied to natural gas flooding in tight gas-condensate reservoir. *Energy&Fuels*, 32(5), 5824-5833. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00665>
- Jaramillo- Paez, C., Sánchez-Cid, P., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2018). A comparative assesment of the UV-photocatalytic activities of ZnO synthesized by different routes. *Journal of Envaironmental Chemical Engineering*, 6, 7161-7171. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.004>
- Karimi, M. A., Mozaheb, M. A., Hatefi-Mehrijardi, A., Tavallali, H., Attaran, A. M., & Shamsi, R. (2015). A new simple method for determining the critical micelle concentrations of surfactants using surface plasmon resonance of silver nanoparticles. *Journal of Analytics Science and Technology*, 6, 1-8. doi:DOI 10.1186/s40543-015-0077-y
- Khilar, K., & Fogler, S. (1998). *Migration of fines in porous media* (Vol. 12). Bombay Mumbai: Springer. doi:DOI 10.1007/978-94-015-9074-7
- Loi, G., Nguyen, C., Chequer, L., Russell, T., Zeinijahromi, A., & Bedrikovetsky, P. (2023). Tretment of oil production data under fines migration and productivity decline. *Energies*, 16(8), 3523. doi: <https://doi.org/10.3390/en16083523>
- López Vazquez, A. (2015). Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal (Tesis de licenciatura). *Benémerita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Colegio de Física*. doi:<https://hdl.handle.net/20.500.12371/8774>
- López, D., Zabala, R. D., Cárdenas, J. C., Lopera, S. H., Masoud, R., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2020). A novel desing of silica-based completion nanofluids for heavy oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 194, 107483. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107483>
- López-Cuenca, S., Aguilar-Martinez, J., Rabelero-Velasco, M., Hernandez-Ibarra, F., Lopez-Ureta, L., & Pedroza-Toscano, M. (2019). Nanopartículas esféricas de óxido de zinc sintetizadas por un método de precipitación semicontinua a bajas temperaturas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 18(3), 1179-1187.
- Mansour, M., Eleraki, M., Noah, A., & Moustafa, E.-A. (2020). Using nanotechnology to prevent fines migration while production. *Petroleum*, 7(2), 168 - 177. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.003>
- Mansour, M., Moustafa, E.-A., Eleraki, M., & Noah, A. (2020). A novel aproach of fines migration control using nanoparticle through zeta potential measurements.

- Petroleum and Coal*, 62(3), 691 - 793. Obtenido de [https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:2HTtKqjN-f8J:scholar.google.com/&hl=en&as\\_sdt=0,5](https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:2HTtKqjN-f8J:scholar.google.com/&hl=en&as_sdt=0,5)
- Martinez, A., & Chaves, C. (2018). Inmovilización de la proteína fotoactiva bacteriorodopsina sobre óxido de zinc Aplicación en Celdas Solares Bio-Sensibilizadas. *Revista Tecnología en Marcha*, 31(4), 49-62. doi:<http://dx.doi.org/10.18845/tm.v31i4.3959>
- Mohd Shafian, S., Mohd Saaid, I., Razali, N., Khalida Salleh, I., & Irawan, S. (2021). Experimental investigation of colloidal silica nanoparticles (C-SNPs) for fines migration control application. *Applied Nanoscience*, 11, 1993-2008. doi:<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01894-5>
- Montoya, T., Coral, D., Franco, C., Nassar, N., & Cortés, F. (2014). A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the "Chemical Theory". *Energy&Fuels*, 28(8), 4963-4975. doi:<https://doi.org/10.1021/ef501020d>
- Mora, C., Franco, C., & Cortes, F. (2013). Uso de nanopartículas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. *Informador técnico*, 77(1), 27 - 34. doi:<https://doi.org/10.23850/22565035.42>
- Muneer, R., Hashmet, M., & Pourafshary, P. (2020). Fine migration control in sandstone: surface force analysis and application of DVLO theory. *ACS Omega*, 5(49), 31624-31639. doi:<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03943>
- Naranjo, E., & Pereira, J. (2021). Procesos en el medio poroso causante de la migración de finos durante la etapa de producción de petróleo. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 42(2), 229-238.
- Nashaat, N., Cortés, F., & Franco, C. (2021). *Nanoparticles: An emerging technology for oil production and processing applications*. Cham, Germany: Springer Nature Switzerland AG. doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-319-12051-5>
- Ngata, M. R., Yang, B., Aminu, M. D., Emmanuely, B. L., Said, A. A., Kalibwami, D. C., . . . Nyakilla, E. E. (2022). Minireview of formation damage control through nanotechnology utilization at fieldwork conditions. *Energy&Fuels*, 36(8), 4174-4185. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00210>
- Ogolo, N. A., Achor, T., & Onyekonwu, M. O. (2022). Effect of aluminum oxide powder and nanoparticles on kaolinite mobilization in sand. *Computational Engineering and Physical Modeling*, 5(4), 67-78. doi:10.22115/CEPM.2023.381797.1229

- Ogolo, N. A., Olafuyi, O. A., & Onyekonwu, M. O. (2013). Impact of hidrocarbon oon the performance of nanoparticles in control of fines migration. *In SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, SPE-167503. doi:https://doi.org/10.2118/167503-MS
- Ogolo, N., Olafuyi, O., & Onyekonwu, M. (2012). Effect of nanoparticles on migrating fines in formarions. *In SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, SPE-155213. doi:https://doi.org/10.2118/155213-MS
- Omar, F. M., Aziz, H. A., & Stoll, S. (2014). Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: Influence of pH and adsortion of Suwannee River humic acid. *Science of the Total Environment*, 468, 195-201. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.044
- Pourrahimi, A., Liu, D., Pallon, L., Andersson, R., Martínez Abad, A., Lagarón, J.-M., . . . Olsson, R. (2014). Water-based synthesis and cleaning methods for high purity ZnO nanoparticles - comparing acetate, chloride, sulphate and nitrate zinc salt precursors. *RSC Advances*, 4(67), 35568-35577. doi:https://doi.org/10.1039/C4RA06651K
- Ramírez Barrón, S. N. (2013). Estudio del efecto antimicrobiano y citotóxico de nanopartículas de ZnO con y sin tratamiento superficial en nanocompuestos para uso médico (Trabajo de maestría). *Centro de Investigación en Química Aplicada, Programa de maestría en tecnología de polímeros*.
- Rani, S., Suri, P., Shishodia, P. K., & Mehra, R. M. (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sentized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1639 - 1645. doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015
- Rodríguez-Estupiñan, P., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2019). Isotherms models, kinetics study and thermodynamic parameters of asphaltenes adsortion on activated carbons prepared from corncobs waste form toluene solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 2577-2595. doi:https://doi.org/10.1007/s10973-019-08549-2
- Russell, T., Pham, D., Tavakkoli Neishaboor, M., Badalyan, A., Behr, A., Genolet, L., . . . Zeinijahromi, A. (2017). Effect of kaolinite on rocks on fines migration. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45, 243 - 255. doi:https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.020
- Salwa Alias, S., & Azmin Mohamad, A. (2014). *Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectro-chemical cells*. Singapore: Springer.

- Samir Ali, A., Salem, A., & Mahmoud Attia, A. (2022). Mitigation of fines migration by using nano-fluid to alliviate formation damage in Abu Rawash G. *Petroleum and Coal*, 64(2), 304-312.
- Savi, B., Rodrigues, L., & Bernardin, A. (2012). Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso sol - gel. *Qualicer*, 12, 1 - 9.
- Shakiba, M., Khomehchi, E., Fahimifar, A., & Dabir, B. (2020). A mechanistic study of smart water injection in the presence of nanoparticles for sand production control in unconsolidated sandstone reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114210. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114210>
- Valencia Rios, J., & Castellar Ortega, G. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*(66), 141-158.
- Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, S. Y., Song, M., & Shin, H.-S. (2009). The role of pH variation on the grow of zinc oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, 255, 4891 - 4896. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.037>
- Wang, C., Montero Pallares, J., Haftani, M., & Nouri, A. (2020). Developing a methodology to characterize formation damage (pore plugging) due to fines migration in sand control test. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186, 106793. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106793>
- Yang, S., Russell, T., Baldayan, A., Schacht, U., Woolley, M., & Bedrikovetsky, P. (2019). Characterization of fines migration system using laboratory pressure measurements. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 65, 108-124. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.02.005>
- Yasaman, A., Arab, D., & Pourafshary, P. (2014). Application of nanofluid to control fines migration to improve the performance of low salinity water flooding and alkaline flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124, 331-340. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.09.023>
- Zabala Romero, R. D. (2016). Modelo fenomenológico para escalar a yacimiento el impacto sobre producción de hidrocarburos del daño de formación por migración de finos. *Fuentes, el reventón energético*, 14(1), 103-114. doi:<https://doi.org/10.18273/revfue.v14n1-2016009>
- Zheng, X., Perreault, F., & Jang, J. (2018). Fines adsorption on nanoparticle-coated surface. *Acta Geotechnica*, 13, 219 - 226. doi:<https://doi.org/10.1007/s11440-017-0528-2>