



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Mejoramiento de la inyección de agua de baja salinidad mediante nanopartículas aplicado al recobro mejorado de petróleo

María Angélica Causil Loaiza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente
Medellín, Colombia

2019

Mejoramiento de la inyección de agua de baja salinidad mediante nanopartículas aplicado al recobro mejorado de petróleo

María Angélica Causil Loaiza

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

de:

Magister en Medio Ambiente y Desarrollo

Director (a):

Ph.D., M.Sc., Ingeniero Químico, Farid Bernardo Cortés Correa

Ph.D, Ingeniero de Petróleos, Camilo Andrés Franco Ariza

Línea de Investigación:

Recobro mejorado de petróleo mediante el uso de nanotecnología

Grupo de Investigación:

Fenómenos de superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2019

Dedicatoria

Principalmente a Dios, porque todo lo que soy es gracias a él. A mi mamá, a mi abuelo, a mi familia y amigos por su apoyo.

Agradecimientos

Principalmente, a Dios por darme el valor, la voluntad, la fortaleza y cada uno de sus dones para impulsarme para terminar a cabalidad mi tesis de maestría.

A la Universidad Nacional de Colombia – Facultad de Minas sede Medellín, por brindarme el apoyo y las herramientas necesarias para la ejecución de este proyecto.

A Farid B. Cortés, PhD., Camilo Andrés Franco, PhD., y a todos los que integran el grupo de investigación de Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por su total colaboración y disposición para que esta investigación lograra completar sus objetivos.

Agradecimientos al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), la agencia nacional de hidrocarburos (ANH) y a la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo y financiamiento proporcionado por medio del convenio 273-2017.

A mi familia por ser mi motor de vida y a amigos por brindarme el apoyo cuando más lo he necesitado para la culminación de este trabajo.

Resumen

La inyección de agua a yacimientos de petróleo es una técnica que permite incrementar la energía de este, favoreciendo la eficiencia de recuperación de aceite. Aunque, la inyección de agua es una de las técnicas más usadas, recientemente el uso de agua de baja salinidad ha tenido una gran atención científica. No obstante, los mecanismos por los que este método funciona todavía no son completamente claros. Por otro lado, el uso de nanotecnología en los procesos de recuperación mejorada de crudo ha ganado popularidad debido al desempeño que ha tenido en el incremento de la producción de aceite. En el presente trabajo se pretende comprender el mecanismo de interacción en las interfases crudo/salmuera de baja salinidad/roca y a su vez, mejorar la inyección de agua baja de salinidad con nanopartículas que impacten positivamente las propiedades interfaciales. Para lograr lo descrito, en una primera etapa del trabajo se extrajeron los componentes activos superficiales: asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos para la preparación de soluciones modelos y evaluación de su efecto en la película interfacial. Se realizaron mediciones de tensión interfacial soluciones modelo-agua y ángulo de contacto de núcleos de variada composición mineralógica para estimar los cambios en tensión interfacial y en mojabilidad. Estas medidas también se realizaron para dispersiones de nanopartículas de alúmina (nanofluido) en el agua de baja salinidad. Al utilizar el nanofluido diseñado se observó un cambio en la tensión interfacial agua-aceite y ángulo de contacto, además de un incremento importante en la recuperación de petróleo del 25 y 44% para los sistemas en ausencia y presencia de nanopartículas, respectivamente.

Palabras clave: asfaltenos, resinas, ácidos nafténicos, inyección de agua, baja salinidad, iones, recuperación mejorada de aceite, nanopartículas.

Abstract

The injection of water to oil fields is a technique that allows to increase the energy of this, favoring the efficiency of oil recovery. Although, water injection is one of the most used techniques, recently the use of low salinity water has had great scientific attention. However, the mechanisms by which this method works are still not completely clear. On the other hand, the use of nanotechnology in improved oil recovery processes has gained popularity due to the performance it has had in increasing oil production. In this paper, we intend to understand the mechanism of interaction in the crude / brine of low salinity / rock interfaces and in turn, improve the injection of low salinity water with nanoparticles that positively impact the interfacial properties. To achieve what was described, in a first stage of the work the surface-active components were extracted: asphaltenes, resins and naphthenic acids for the preparation of model solutions and evaluation of their effect on the interfacial film. Interfacial tension measurements were made model solution-water and contact angle of cores of varied mineralogical composition to estimate changes in interfacial tension and wettability. These measurements were also performed for dispersions of alumina nanoparticles (nanofluid) in low salinity water. When using the designed nanofluid, a change in the water-oil interfacial tension and contact angle was observed, in addition to a significant increase in oil recovery of 25 and 44% for systems in the absence and presence of nanoparticles, respectively.

Keywords: asphaltenes, resins, naphthenic acids, injection of water, low salinity, smartwater, ions, enhanced oil recovery, nanoparticles.

Contenido

Resumen	IX
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVIII
Introducción.....	1
1. Aspectos teóricos	7
1.1 Recuperación de petróleo	7
1.2 Inyección de agua de baja salinidad.....	8
1.2.1 Número Capilar.....	10
1.3 Nanotecnología	11
1.3.1 Nanotecnología en la industria del petróleo	12
1.3.2 Nanotecnología en la inyección de agua de baja salinidad	12
2. Metodología	15
2.1 Caracterización de nanopartículas	15
2.2 Diseño del crudo sintético	17
2.3 Diseño de la salmuera sintética.....	18
2.4 Pruebas de tensión interfacial	19
2.5 Construcción y modelamiento de isotermas de adsorción	20
2.6 Pruebas de humectabilidad	22
2.7 Estimación número capilar	24
2.8 Pruebas de desplazamiento en sistemas de flujo lineal a condiciones de yacimiento.	25
3. Resultados.....	27
3.1 Caracterización de nanopartículas	27
3.2 Caracterización de las fracciones del crudo	29
3.3 Tensión interfacial	31
3.4 Isotermas de adsorción	42
3.5 Humectabilidad	44
3.6 Estimación del número capilar.....	49
3.7 Pruebas de desplazamiento	51
4. Conclusiones y recomendaciones.....	53
4.1 Conclusiones.....	53

4.2	Recomendaciones	54
5.	Anexos.....	55

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1: Diseño de experimentos para evaluación de componentes polares en la interfaz crudo-agua	17
Figura 2-2: Superficie de respuesta del diseño de mezclas variando la composición de arena y arcillas.	22
Figura 3-1: Espectro IR de las nanopartículas de Alúmina	27
Figura 3-2: Tamaño de las nanopartículas de Alúmina.....	28
Figura 3-3: Curvas de potencial Z de las nanopartículas Al ₂ O ₃ en medio acuoso, a presión atmosférica y 25°C	28
Figura 3-4: Espectro IR de los componentes superficiales del crudo	29
Figura 3-5: Índices composicionales a partir del FT-IR. a) Aromaticidad. b) Alifaticidad. c) Sulfóxido d) Carbonilo.	30
Figura 3-6: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/agua desionizada a 25°C.	32
Figura 3-7: Gráfica de contorno para el diseño de mezclas de experimentos en agua desionizada.	33
Figura 3-8: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg a 25°C.	34
Figura 3-9: Gráfica de contorno IFT/salmuera de 0,00171 mol/kg. A) NaCl. B) CaCl ₂	36
Figura 3-10: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg a 25°C.	37
Figura 3-11: Tensión interfacial en el tiempo entre las soluciones modelo/salmuera a diferentes fuerzas iónicas para CaCl ₂ . A) 0.00171 mol/kg. B) 0.0171 mol/kg a 25°C.	38
Figura 3-12: Gráfica de contorno IFT/salmuera de 0,0171 mol/kg. A) NaCl. B) CaCl ₂	39
Figura 3-13: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg y 100 ppm Al ₂ O ₃ a 25°C.	41
Figura 3-14: Gráfica de contorno DOE soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg y 100 ppm Al ₂ O ₃	42
Figura 3-15: Isotermas de adsorción de Resinas, Asfaltenos y Ácidos sobre nanopartículas ajustado al modelo SLE a 25 °C.	43
Figura 3-16: Efecto de la fuerza iónica en el ángulo de contacto	45
Figura 3-17: Gráficas de contorno. Efecto de la fuerza iónica sobre el ángulo de contacto. A) 0,00171 mol/kg. B) 0,0171 mol/kg.....	46
Figura 3-18: Efecto de la nanopartícula en el ángulo de contacto.....	47

Figura 3-19: Gráfica de contorno. Efecto de las nanopartículas en el ángulo de contacto.	48
Figura 3-20: Comportamiento del número capilar para el sistema con crudo de 25°API.50	
Figura 3-21: Porcentaje de aceite recuperado obtenido mediante desplazamientos dinámicos a condiciones de saturación de agua y aceite residual, con presión de poro de 1000 psi y 3500 psi de sobrecarga a 80°C.....	51
Figura 5-1: Tensión interfacial en el tiempo de soluciones modelo/agua desionizada con 100 mg/L de nanopartículas de alúmina a 25°C.....	56
Figura 5-2: Tensión interfacial en el tiempo de soluciones modelo/salmuera 0,0171 mol/kg CaCl ₂ con 100 mg/L de nanopartículas de alúmina a 25°C.	56

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Composición de los núcleos sintéticos	23
Tabla 2-2: Propiedades petrofísicas de los núcleos	26
Tabla 2-3: Condiciones petrofísicas de las pruebas de desplazamiento	26
Tabla 3-1: Porcentaje de reducción de la IFT entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg.	36
Tabla 3-2: Porcentaje de reducción de la IFT entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg.	40
Tabla 3-3: Parámetros SLE de ajuste de las isothermas de adsorción	43
Tabla 3-4: Porcentaje de reducción en el ángulo de contacto en función de la fuerza iónica.....	45
Tabla 3-5: Efecto de la nanopartícula en la reducción en el ángulo de contacto	47
Tabla 3-6: Optimización de la variable de respuesta.....	49

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
C_i	Concentración inicial	mg/L	
C_E	Concentración de equilibrio de la fracción en solución	mg/L	
H	Constante de Henry o afinidad	mg/g	
I	Fuerza iónica	mol/kg	$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i Z_i^2$
K	Constante de adsorción	g/g	
m_i	Concentración molar del ion i	mol/kg	
N_{ads}	Cantidad de componente adsorbido en la superficie de las nanopartículas	mg/m ²	$(C_i - C_E) \frac{V}{W}$
$N_{ads,m}$	Capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas	mg/m ²	
N_c	Número capilar		$\frac{v\mu}{\sigma \cos \theta}$
Z_i	Carga del ion i		

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
v	Velocidad de la fase desplazante	cm/s	
μ	Viscosidad de la fase desplazante	Poise	
σ	Tensión interfacial	mN/m	
θ	Ángulo de contacto	grados radianes	

Abreviaturas

Abreviatura	Término
Acid	Ácidos nafténicos

Abreviatura	Término
Asf	Asfaltenos
CA	Ángulo de contacto
IFT	Tensión interfacial
Res	Resinas

Introducción

En la actualidad, Colombia se encuentra aportando cerca de 851.000 barriles de crudo por día, la cual aún no alcanza 1 millón de barriles/día y a su vez solo cubre 0,31% de la demanda actual energética [1]. Por otro lado, el factor de recobro de los yacimientos de hidrocarburos maduros a nivel mundial está ubicado entre el 20% y el 40%, mientras que en Colombia esta cifra es cercana al 19% [2]. Por lo tanto, para suplir la demanda es indispensable incrementar la eficiencia de los procesos de extracción y/o implementar procesos que garanticen una mayor capacidad de barrido de crudo en el yacimiento con el fin de recuperar el mayor porcentaje posible de este y así disminuir la saturación de aceite (Sor) en el reservorio.

Con el fin de incrementar la eficiencia de los procesos de extracción, se viene potencializando el desarrollo y aplicación de tecnologías de recobro mejorado (EOR), ampliando la cantidad de hidrocarburo recuperable de las reservas descubiertas y por descubrir. Entre los métodos más usados en los últimos años para la recuperación mejorada de crudo se encuentra la inyección de agua mejorada (inyección de polímeros), desplazamientos miscibles (inyección de CO₂ o hidrocarburos), tratamientos térmicos (combustión in-situ), etc. La aplicación óptima de cada uno de estos métodos depende principalmente de las características específicas del yacimiento que en conjunto determinan la efectividad del método [3, 4].

Actualmente se busca que las tecnologías emergentes maximicen el rendimiento económico y disminuyan los impactos ambientales. Es por ello, que la inyección de agua de baja salinidad ha cobrado fuerza porque además de ser una técnica simple y económica, ha demostrado ser efectiva [5]. Esta técnica consiste principalmente en controlar la salinidad y la composición iónica del agua que es inyectada al yacimiento con el fin de incrementar la recuperación de crudo remanente. Se han reportado pruebas tanto a nivel de laboratorio como de campo, que evidencian un aumento en la recuperación de petróleo en yacimientos de areniscas y carbonatos entre el 5 y 20 % [6]. Sin embargo, los

mecanismos de interacción salmuera-roca, salmuera-aceite, que conducen a una recuperación adicional de petróleo aún no se han estudiado de una forma clara. Se han propuesto varias hipótesis que incluyen la migración de finos, extensión de la doble capa, alteración de la humectabilidad, intercambio iónico multicomponente, modificación del pH y reducción en la tensión interfacial, sin llegar a una aprobación unánime del mecanismo [6-8]. A esto se suma, la existencia de contradicciones entre muchos estudios, que pueden tornar aún más confuso el panorama del entendimiento de esta tecnología [6]. No obstante, la mayoría de las publicaciones hacen alusión a la alteración de la humectabilidad y la disminución de la tensión interfacial como efectos claves que favorecen la recuperación incremental de aceite.

En este sentido, varios mecanismos propuestos han sido expuestos para tratar de explicar por qué el agua de baja salinidad tiene la capacidad de incrementar la recuperación de petróleo [6, 8, 9]. Estos mecanismos han tratado de demostrar o aclarar el fenómeno existente detrás de la inyección de agua de baja salinidad, en principio se creía que la razón principal de la recuperación adicional de aceite era la alteración de la humectabilidad, hasta que en el 2010 Zahid et al [10] publicaron un estudio dónde se evaluó la recuperación de aceite con agua de baja salinidad sin y con sulfato en un núcleo humectable al agua para eliminar el efecto de la humectabilidad y se observó un aumento del 10% en la producción de aceite con salmuera enriquecida con sulfato en comparación con salmuera sin este tipo de ion. Además, evaluaron tres tipos de crudo con diferente número ácido y básico, y el desempeño en la extracción de crudo fue diferente para cada uno, por lo que estos resultados demuestran que el tipo de crudo también desempeña un papel importante en el efecto que tiene la composición de la salmuera en el recobro de aceite con inyección de agua. Este artículo marcó un precedente, ya que a partir de ese momento las publicaciones relacionadas con la inyección de baja salinidad estarían encaminadas a evaluar propiedades superficiales roca/salmuera y aceite/salmuera, es decir, la humectabilidad y en la tensión interfacial, respectivamente.

Como las interacciones químicas entre el crudo/salmuera/roca en el sistema aun no son comprendidas totalmente algunos estudios se han centrado en la sustentación del mecanismo mediante el diseño del agua de baja salinidad para mejorar sus propiedades. Las investigaciones han estudiado el efecto de las concentraciones y tipos de iones monovalentes y divalentes. Los resultados han indicado valores óptimos de concentración, tipo de iones más efectivos que tienen un impacto positivo en la tensión interfacial

aceite/agua y en la humectabilidad. Adicionalmente, se ha encontrado que los componentes activos superficiales del crudo juegan un papel importante en el sistema, lo cual coincide con las conclusiones expuestas en el trabajo de Zahid et al. [11-13].

En el 2014, Lashkarbolooki y colaboradores [14] estudiaron el efecto del tipo y la concentración de sal en las propiedades interfaciales (humectabilidad y tensión interfacial). Para la investigación se usaron NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ y CaSO₄, un crudo iraní y una roca carbonatada. Las mediciones revelaron que el ángulo de contacto (CA), podría permanecer sin cambios o aumentar en función de la salinidad. Los resultados muestran que el uso de iones especialmente cationes divalentes en presencia de anión cloruro podría disminuir sustancialmente los valores de IFT. La mayor reducción de la IFT se obtuvo con MgCl₂ y CaCl₂. Este mismo autor en el mismo año publicó otro trabajo donde, se evaluó el efecto de NaCl, CaCl₂ y MgCl₂ en la IFT y CA en ausencia y presencia de resinas y asfaltenos, demostrando en primer lugar que los iones divalentes reducen en mayor proporción la IFT y en segundo lugar los compuestos activos del crudo conducen a una mayor reducción en la IFT ya que actúan como tensioactivos. En cuanto a la humectabilidad el ángulo de contacto no cambió para el ion monovalente, mientras que para los sistemas con ion divalente el CA aumentó ligeramente [15].

En el 2016, García et al. [16] evaluaron la respuesta viscoelástica de la interfase aceite/agua a la presencia de asfaltenos y ácidos orgánicos. Para ello se trabajó con una salmuera de 1% Na₂SO₄, 8 crudos diferentes, a los cuales se les realizó un desasfaltado y se usó un ácido nafténico comercial, para poder variar la concentración de asfaltenos y ácidos, respectivamente. Los resultados mostraron que los asfaltenos y ácidos contribuyen de manera diferente en la reología interfacial, en el primer caso la viscoelasticidad incrementa, mientras en el segundo caso disminuye. Con estos resultados los autores concluyen que deben integrarse consideraciones sobre el comportamiento de las interacciones fluido/fluido con el control de la movilidad, la distribución de fluidos y humectabilidad para desarrollar un mecanismo más completo de la inyección de agua de baja salinidad. En 2018, Moosavi et al. [17] estudiaron el efecto del tipo de sal, su concentración y del tipo de ion (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻¹ y SO₄⁻²) en la alteración de humectabilidad en una roca Dolomita. Los resultados mostraron que la humectabilidad permaneció inalterable cuando se trabajó con una salmuera en presencia de NaCl. Mientras que en presencia de MgSO₄ y KCl la roca cambió su condición de humectable al aceite a fuertemente humectable al agua. Además, en este estudio se explica que esta

alteración es debida principalmente a las fuerzas de atracción y repulsión entre las interfaces crudo/salmuera/roca, que generalmente son causadas por cargas eléctricas en las interfaces de aceite / salmuera y salmuera / roca. En 2018, Collins et al. [18] analizaron la composición del petróleo producido en experimentos coreflooding realizados con agua de baja salinidad y de alta salinidad mediante ESI-HMRS por sus siglas en inglés Electrospray Ionisation-High Resolution Mass Spectrometry. El análisis comparativo demostró que la concentración de ácidos en el crudo producido era más alta cuando se realizaba el recobro con agua de baja salinidad, lo cual coincide con el mecanismo de intercambio ion multi-componente, el cual expone que el cambio en la mojabilidad se debe a que los ácidos son desprendidos o liberados de la superficie de la roca, generando una mayor condición de humectabilidad al agua. Estos autores concluyeron que la inyección de agua de baja salinidad puede aumentar efectivamente la recuperación de aceite bajo ciertas condiciones tales como la presencia de arcillas, presencia de componentes polares en el crudo, la salinidad del agua de formación y la humectabilidad del yacimiento.

Por otro lado, se ha reportado que la inyección de nanofluidos altera la humectabilidad y reduce la tensión interfacial [19], con lo cual se podría pensar en la adición de nanopartículas al agua de baja salinidad puede ser una alternativa para hacer más efectiva esta tecnología. Lo anterior se debe a que, (1) las nanopartículas tienen tamaño nanométrico (1 – 100 nm) por lo que no pueden ocasionar un taponamiento en el yacimiento, (2) estas actúan recubriendo el medio poroso y de esta manera modifican la mojabilidad de la roca, además pueden inhibir la precipitación de asfaltenos evitando la alteración de la humectabilidad del medio y (3) también pueden reducir la tensión interfacial aceite/agua [20].

En la actualidad, existen pocos trabajos experimentales donde se utilizan nanopartículas para mejorar el rendimiento de la inyección de agua de baja salinidad. En uno de los estudios se usan nanomateriales para alterar la humectabilidad en carbonatos [21] y en el otro para reducir tensión interfacial [22], en ambos trabajos las pruebas experimentales se realizaron a condición de presión y temperatura ambiente. Rezvani et al evalúan la eficiencia de la inyección de agua de baja salinidad con adición de nanopartículas de Al_2O_3 a condiciones de alta temperatura. Los autores concluyen que las nanopartículas son capaces de adsorber partículas de asfaltenos en la interfaz y moverlas a la fase acuosa, lo que reduce tanto la IFT. Sin embargo, hasta el momento no se ha reportado ningún estudio en el que se evalúe el efecto de nanopartículas sobre la alteración de la

humectabilidad y tensión interfacial, en función del contenido de arcillas y componentes activos superficiales.

Por tanto, la necesidad de entender por qué y cómo funciona este método de recuperación es inminente para su correcta implementación. Elucidar el mecanismo permitirá su aplicación a escala industrial de forma eficiente. Por lo que, en este trabajo se pretende hacer un aporte al entendimiento del mecanismo bajo el cual efectivamente funciona la inyección de agua de baja salinidad. Asimismo, esta tecnología podrá ser más efectiva si actúa en conjunto con nanopartículas. Se espera que se potencialice sus efectos de tal forma que se cree un efecto sinérgico que se vea reflejado en una mayor recuperación de aceite. Además, esta tecnología tiene gran potencial para su implementación debido a su simplicidad y a que se requiere pocas facilidades de superficie para su funcionamiento. La tecnología propuesta podría tomar mucha fuerza en Colombia, que es un país rico en fuentes hídricas y en donde el corte de agua de los campos de petróleos es elevado, donde por cada barril de petróleo se producen entre 10 -14 barriles de agua.

1. Aspectos teóricos

A continuación, se presentan los aspectos teóricos empleados para el entendimiento del proceso de inyección de agua de baja salinidad como un método atractivo para la recuperación adicional de aceite.

1.1 Recuperación de petróleo

El proceso de extracción de petróleo cuenta con varias etapas, en donde inicialmente la producción de aceite es generada por flujo natural a partir de la presión o energía que tiene el yacimiento para expulsar los fluidos fuera de este y la eficiencia de recuperación depende del mecanismo de empuje que tenga el yacimiento. La etapa posterior es la recuperación secundaria, cuando la formación ha perdido la energía para seguir produciendo se imprime energía con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento mediante la inyección de fluidos. Generalmente, uno de los métodos más populares es la inyección de agua, dado que el ingreso de grandes volúmenes de agua de disposición o captación se realiza con el objetivo de añadir o mantener la presión del yacimiento y de incrementar la eficiencia de desplazamiento del petróleo. Aunque este proceso posee una serie de ventajas, también se caracteriza por tener limitaciones relacionadas a las relaciones desfavorables de movilidad, interdigitación, entre otras, que han sido ampliamente estudiadas y han dado pie a múltiples desarrollos de diferentes tecnologías. De esta necesidad surge la recuperación mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés) como una alternativa que abarca diferentes tipos de procesos que buscan aumentar la recuperación de crudo mediante la inyección de materiales que no se encuentran presentes normalmente en el yacimiento, o materiales que comúnmente están en el yacimiento pero que son inyectados a condiciones específicas con el fin de alterar el

comportamiento fisicoquímico de los fluidos del yacimiento y de las propiedades roca-fluido.

1.2 Inyección de agua de baja salinidad

La inyección de agua de baja salinidad es una de las técnicas emergentes para la recuperación mejorada de petróleo, en la que se controlan la salinidad y la composición del agua inyectada con el objetivo de modificar el equilibrio termodinámico del yacimiento y apuntar a la alteración de la humectabilidad y/o la reducción de la tensión interfacial en areniscas y carbonatos. Esta técnica ha llamado la atención de muchos investigadores debido a su alta eficiencia en el desplazamiento de crudos ligeros a medianos, a la facilidad de inyección, a la disponibilidad y a la asequibilidad del agua, a los menores costos asociados a su implementación y a los impactos ambientales generados durante su funcionamiento, lo que la convierte en una tecnología bastante atractiva y favorable en comparación con otros métodos IOR/EOR [8].

La idea original de la inyección de agua de baja salinidad surgió en la década de 1990 cuando Jadhunandan & Morrow. [23] y Yildiz & Morrow [24]. publicaron artículos sobre la influencia de la composición de la salmuera en la recuperación de aceite, lo que abrió la posibilidad de optimizar los procesos de inyección de agua. A partir de esta idea, numerosos experimentos de laboratorio fueron realizados por Morrow y sus colegas en la Universidad de Wyoming [25-29] y también por investigadores de BP [30-34] quienes buscaron determinar las interacciones, los efectos de la salmuera, el petróleo y la mineralogía en la humectabilidad. Sus resultados confirmaron que se puede obtener un mayor factor de recuperación de aceite al realizar una inyección de agua de baja salinidad terciaria. De acuerdo, con este abanico de experimentos, los resultados muestran que el rendimiento de la salmuera en la recuperación de aceite depende del tipo roca. Por lo tanto, para las rocas de arenisca, el rango de salinidad del agua inyectada es menor a 5000 ppm para un rendimiento óptimo. Mientras tanto, el rango de baja salinidad para rocas carbonatadas está entre 20,000 y 50,000 ppm.

Se han realizado varios estudios sobre inyección de agua de baja salinidad a escala de laboratorio y de campo. La mayoría de los estudios han mostrado una respuesta positiva

a la inyección de baja salinidad, que se traduce en una recuperación adicional de aceite. Una muestra de esto, es el estudio de Patil et al. [35] quienes realizaron experimentos Coreflooding para evaluar la viabilidad de la inyección de agua de baja salinidad en muestras de arenisca de Alaska North Slope, obteniendo como resultados una reducción en la saturación de aceite residual del 46% al 38% con una disminución de la salinidad de 22,000 ppm a 5500 ppm. Además, la recuperación de petróleo aumentó de 40% a 68% al reducir la salinidad del agua de 22,000 ppm a agua de salinidad ultrabaja (50–60 ppm). McGuire [33] y Lager et al. [31] reportaron pruebas realizadas por BP (British Petroleum) de inyección de agua de baja salinidad entre 1500 – 3000 ppm en cuatro áreas diferentes en Alaska. Los resultados mostraron un incremento en la recuperación de 8 a 19 %.

Varios mecanismos propuestos han sido expuestos para tratar de explicar por qué el agua de baja salinidad tiene la capacidad de incrementar la recuperación de petróleo, dentro de los cuales se tienen: migración de finos, aumento del pH, intercambio multi-ion y salting in [6, 8, 9]. Estos mecanismos han tratado de demostrar o aclarar el fenómeno existente detrás de la inyección de agua de baja salinidad, que en un principio se creía que la razón principal de la recuperación adicional de aceite era la alteración de la humectabilidad. Una muestra de ello es el trabajo de Bernard [36], en el que se investiga la efectividad del agua fresca y salada en la eficiencia de desplazamiento de petróleo en núcleos que contienen arcillas. Tanto a los núcleos sintéticos como los naturales se les inyectó aguas de diversas salinidades, los resultados indican que cuando hay arcillas hidratables presentes la inyección de agua fresca puede producir más aceite que una de salmuera.

Es importante mencionar que los mecanismos mencionados tienen como respuesta un cambio de humectabilidad, en la actualidad todavía no se llega a un consenso general de cuál de todos los mecanismos es el principal responsable que genera el cambio de humectabilidad. Tang et al. [37] establecen que el principal mecanismo es el hinchamiento de arcillas y la migración de finos. Puesto que se cree que el aceite se movilizaría atado a los finos que se desprenden de la roca dejando al descubierto superficies con mayor tendencia a ser mojadas por agua.

Lager et al. [31] considera a partir de sus pruebas experimentales que debido al intercambio iónico que se da entre la formación y la salmuera de baja salinidad, existe una desorción de componentes orgánicos de la formación lo que ocasiona el cambio favorable

interfacial y/o el ángulo de contacto al agua. Esto se representa mejor mediante el número capilar, N_c , el cual caracteriza la relación de las fuerzas viscosas con las fuerzas de tensión interfaciales, y se define de la siguiente manera

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} \quad (2.10)$$

Donde, v (cm/s) y μ (Poise) es la velocidad y viscosidad del fluido desplazante, respectivamente σ (mN/m) es la tensión interfacial y θ es la medida del ángulo de contacto sobre la superficie de la roca. De manera que si $N_c \gg 1$, las fuerzas viscosas predominan sobre las fuerzas interfaciales, pero si $N_c \ll 1$ entonces las fuerzas viscosas son despreciables en comparación con las fuerzas interfaciales. Para el caso en donde lo que se desea es movilizar el aceite residual, el número capilar (N_c) debe aumentar en varios ordenes de magnitud partiendo del valor que tiene una inyección de agua ($N_c \sim 10^{-6}$ en yacimiento), y la forma más factible de lograr esto es reduciendo la tensión interfacial y el ángulo de contacto en gran magnitud [40].

En un proceso de inyección de agua de baja salinidad, primero es inyectada al yacimiento una salmuera de baja salinidad (agua fresca) y, por último, se continúa la inyección de agua. Este procedimiento es realizado con el fin de simular las actividades operativas en campo. Como ya se ha mencionado con anterioridad, la disminución de la concentración iónica del agua se hace con el fin de promover un nuevo estado termodinámico en las interfases, en el que se reduzcan las fuerzas capilares de tal manera que el fluido desplazante sea más eficiente para desplazar petróleo atrapado, reduciendo la saturación residual del petróleo en el yacimiento.

1.3 Nanotecnología

En los últimos años se ha disparado la fabricación de nanomateriales, en particular de nanopartículas, definidas como partículas cuya dimensión se encuentra en el rango de 1 a 100 nm. A esta escala se potencializan sus características, además ofrecen propiedades físicas y químicas variables tales con tamaño ultra pequeños, alta relación área/volumen, conductividad, naturaleza química superficial, reactividad, magnetismo, etc. que dependen de su aplicación. Esta cualidad convierte a la nanotecnología en una alternativa prometedora para perfeccionar los procesos en la industria del petróleo en busca de satisfacer la demanda energética mundial actual [41].

1.3.1 Nanotecnología en la industria del petróleo

La creciente demanda energética ha generado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la extracción de hidrocarburos o de mejorar las técnicas convencionales ya existentes, que permitan una mayor recuperación de petróleo. La extracción de crudo ha sido en caminata hacia la búsqueda de técnicas que creen una sinergia con las tecnologías usadas convencionalmente, debido a que estas presentan limitaciones o falencias que pueden ser mitigadas con la implementación de otras eficientes y novedosas tecnologías. Particularmente, en los últimos años los avances tecnológicos en nanotecnología han impulsado su utilización en la recuperación de petróleo debido a que una de las principales bondades de las nanopartículas es su tamaño (≤ 100 nm), por lo que son adecuadas para aplicaciones de medios porosos, ya que pueden fluir a través de las gargantas de poros del medio poroso sin generar bloqueos, o una reducción severa de la permeabilidad, lo cual puede aumentar la efectividad de EOR de los fluidos de inyección. Además, tienen la capacidad de penetrar algunos poros donde los fluidos de inyección tradicionales no pueden hacerlo. Por lo tanto, pueden contactar con más zonas profundas y aumentar la eficiencia del barrido macroscópico [41]. Su implementación ha demostrado su efectividad en muchas áreas de la industria como en procesos de recuperación mejorada en donde varios estudios han mostrado la tangible alteración de la humectabilidad y en la reducción de la IFT aceite/agua mediante el uso de nanofluidos [20, 42], mejoramiento de la relación de movilidad aceite/agua en la inyección de polímeros lo que resulta beneficioso para la recuperación del mayor porcentaje de aceite residual de yacimientos depletados [43]. Adicionalmente, se ha observado un mejoramiento de la movilidad de crudos pesados y extrapesados, y en otras operaciones que afectan la formación permitiendo mitigar el daño a la formación debido a la perforación, migración de finos, bloqueo por emulsiones, entre otros [44, 45].

1.3.2 Nanotecnología en la inyección de agua de baja salinidad

De acuerdo con la literatura, la inyección de nanofluidos al yacimiento ha demostrado ser una alternativa factible para incrementar la producción de crudo. Incluso ya se han reportado trabajos, en donde las nanopartículas en sinergia con la inyección de polímeros [46], gas [47] y espumas [48] entran a fortalecer estas técnicas EOR. Sin embargo, el

estudio de la sinergia de la inyección de agua de baja salinidad con nanopartículas es casi nulo. A conocimiento del autor, hasta el momento solo hay tres estudios publicados, dónde para potencializar la inyección de agua de baja salinidad adicionan nanopartículas. En uno, Abhishek et al. [21] abordaron la adsorción-desorción de nanopartículas de sílice dispersas en diferentes salmueras sobre carbonato y su efecto en la interacción fluido/roca. Los resultados de este estudio muestran una sinergia, dado que las nanopartículas pueden mejorar el rendimiento de la inyección de agua de baja salinidad al reducir el riesgo de pérdida de integridad de la matriz y el hundimiento del reservorio en depósitos de carbonato. En otro estudio, Hassanpour et al. [22] trataron el impacto de diferentes concentraciones de nanopartículas de Co_3O_4 en IFT de salmuera / crudo pesado. Además, se distingue la comparación de cationes monovalentes y divalentes con diferentes concentraciones en IFT de salmuera/petróleo crudo. Los resultados muestran que la adición de nanopartículas a la salmuera reduce aún más la IFT en comparación al sistema sin nanopartículas. Finalmente, Rezvani y colaboradores investigaron el mejoramiento de inyección de agua de baja salinidad con nanopartículas de Alúmina, mediante el efecto del tipo de ion (NaCl y MgSO_4), concentración de iones y nanopartículas y efecto de la temperatura. Los autores afirman que la reducción de la concentración de NaCl permite la disminución de la IFT concluyendo que estos iones son inactivos, incapaces de promover la difusión de los surfactantes del crudo a la interfase. La eficiencia de este proceso de inyección se ve mejorada con la adición de nanopartículas y con el aumento de la temperatura.

Hasta el momento, no se ha reportado el estudio del comportamiento del tipo de ion (monovalente y divalente), componentes activos superficiales del petróleo y el contenido de arcillas en procesos de inyección de baja salinidad en presencia de nanopartículas. Por lo tanto, en este trabajo se emplearán nanopartículas de Alúmina, que permitan mejorar las interacciones fluido/fluido y fluido/roca en procesos EOR de inyección de agua de baja salinidad.

2. Metodología

2.1 Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas usadas para la consecución de este estudio son de tipo comercial, suministradas por Petroraza.S.A. Las cuales fueron caracterizadas como se describe a continuación.

Caracterización: La caracterización de las nanopartículas se realizó mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) para determinar el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas. La determinación de los grupos funcionales adheridos en la superficie de los nanomateriales se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La medición del punto de carga cero mediante potencial zeta y pH, para determinar la estabilidad de las nanopartículas.

- **Tamaño de partícula:** El tamaño de las partículas es determinado mediante la técnica de DLS utilizando el equipo NanoPlus-3 de Micromeritics. Para realizar la medición se prepararon dispersiones con concentraciones inferiores a 50 mg/L en un solvente (agua), las cuales deben ser sometidas a un baño de ultrasonido durante 4 horas, con el objetivo de lograr una buena dispersión de las nanopartículas en el medio para asegurar una correcta medición. El radio hidrodinámico de la partícula se determina a temperatura ambiente (25°C) mediante la ecuación de Stokes-Einstein [49]:

$$R_h = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_a} \quad (2.1)$$

Donde:

R_h : Radio hidrodinámico de la partícula [nm]

K_B : Constante de Boltzmann [$1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

T : Temperatura del sistema [K]

η : Viscosidad [cP]

D_a : Coeficiente de difusión traslacional [$m^2 \cdot S^{-1}$]

- **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):** Se emplea el espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, Japan) para analizar la naturaleza de los enlaces químicos de los grupos funcionales presentes sobre la superficie de las nanopartículas. La nanopartícula se mezcla con bromuro de potasio en una relación 30:70 para poder llevar a cabo su medición, que consiste básicamente en hacer incidir un rayo de luz infrarrojo sobre la muestra, con esto se busca que los enlaces presentes en ella alcancen un estado de excitación que permite la detección de los grupos funcionales.
- **Punto de carga cero:** Se determina el punto isoelectrico de las nanopartículas mediante una curva de potencial zeta vs pH. Para la construcción de la curva, una cantidad específica de nanopartículas se añade a un volumen de agua desionizada y se ajusta el pH en un rango de 2 a 12. La medición del potencial z es realizada utilizando el equipo Nanoplus – 3, en este se aplica un campo eléctrico a las partículas cargadas en la suspensión que hace que estas se muevan hacia un electrodo opuesto a su carga superficial. La velocidad es proporcional a la cantidad de carga de las partículas, por lo que se puede estimar la potencial zeta mediante Smoluchowski que se deriva del Efecto Doppler [50]:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (2.2)$$

Dónde:

μ_e : La movilidad electroforética.

ε_r : permitividad relativa / constante dieléctrica

ε_0 : permitividad del vacío

η : viscosidad a temperatura experimental

2.2 Diseño del crudo sintético

Cómo fue expuesto en la introducción, un fenómeno importante ocurre cuando se inyecta agua de baja salinidad al yacimiento: la difusión de algunos compuestos polares del crudo a la interfase. Para determinar qué o cuáles son los componentes que juegan un papel importante en este proceso de recobro, se estudió el efecto de los componentes activos superficiales del crudo (asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos) en la interfaz aceite-agua por separado y en combinación siguiendo un diseño de mezclas, el cual se muestra en la **Figura 2-1**. Es importante resaltar que el contenido másico promedio de resinas, asfaltenos y ácidos en crudos intermedios es alrededor de 15%, 8% y 4%, respectivamente, razón por la que se tomaron estas composiciones para el diseño de experimentos.

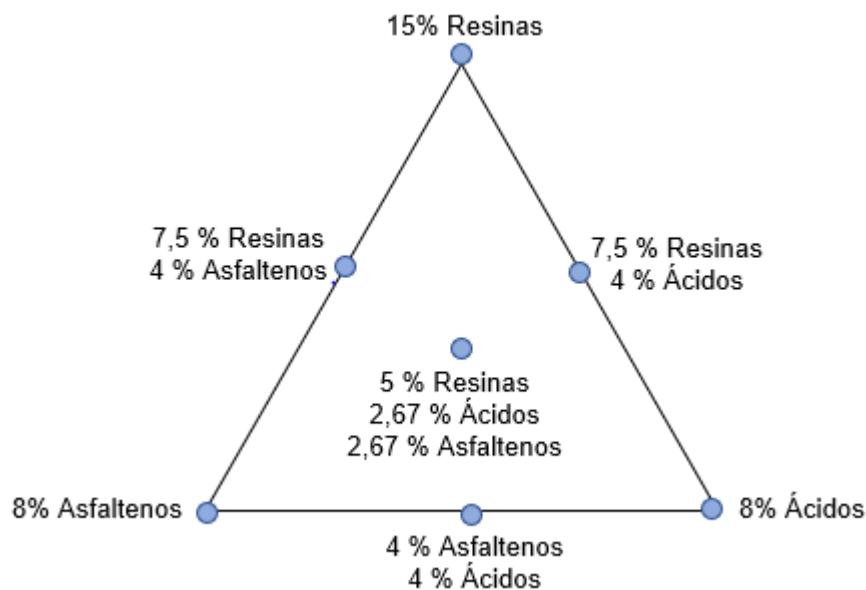


Figura 2-1: Diseño de experimentos para evaluación de componentes polares en la interfaz crudo-agua

A continuación, se describe detalladamente como se realiza la extracción de cada uno de estos componentes del petróleo.

Extracción de asfaltenos: Para este procedimiento se tomó un crudo extra-pesado de origen colombiano de 6,4° API, con una viscosidad de $3,1 \times 10^6$ cP a 25°C. De acuerdo con el análisis SARA, el contenido de asfaltenos y resinas es de 12,64% y 51,98%, respectivamente. Para la extracción de asfaltenos, el crudo es mezclado con n-heptano en una relación 1:40 v/v, luego la mezcla es sometida a ultrasonido durante 2 horas.

Seguidamente, se agita a 300 rpm por 20 horas y la mezcla es centrifugada por 45 minutos a 4500 rpm, dónde los asfaltenos son depositados y removidos por filtración [51].

Extracción de resinas: La solución de n-heptano-crudo sin asfaltenos (DAO) es mezclada con sílice cromatográfica en una relación crudo/sílice 1:1 w/w y agitada durante 24 horas. Después de este tiempo, la sílice se filtra y es recolectada en un recipiente, dónde se adicionarán 10 mL cloroformo por cada gramo de crudo. De esta manera se genera la desorción de las resinas, las cuales son obtenidas al evaporarse el solvente [52].

Extracción de ácidos nafténicos: Este proceso es una extracción líquido-líquido que consta de varios pasos. Inicialmente, 100 ml de crudo se disuelven en n-hexano en una relación 1:1 v/v. Se deben realizar 3 lavados consecutivos de 100 mL de una solución acuosa de 1M de NaOH. Esta mezcla es puesta en un embudo de separación y por medio de este se recupera la solución acuosa la cual contiene las sales de ácidos nafténicos. Esta solución acuosa es lavada con n-hexano para remover las trazas de crudo que pudo arrastrar durante la separación. Posteriormente, dicha solución es acidificada con ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH < 2. Finalmente, la obtención de los ácidos nafténicos se realiza con lavados consecutivos con diclorometano, debido a que los ácidos pasarían a este solvente, el cual se evapora a 40°C [53].

Después de extraer estas fracciones del crudo, se preparan las soluciones modelo y se determina el efecto de cada una de ellas de manera individual o combinada en la reducción de la tensión interfacial, siguiendo el diseño de experimentos planteado, esto en ausencia y presencia de iones (NaCl y CaCl₂). Una vez definido el rol de los iones en la tensión interfacial, se procede a la evaluación del efecto de las nanopartículas en la tensión interfacial cuando son adicionadas a la salmuera.

2.3 Diseño de la salmuera sintética

Las soluciones sintéticas de baja salinidad se preparan a una misma fuerza iónica. La fuerza iónica es una medida de la población total de iones que existe en la solución, cuantifica las interacciones electrostáticas como las fuerzas de atracción entre iones con

cargas opuestas y de repulsión entre los iones con carga de un mismo sentido. La fuerza iónica fue definida por Lewis & Randall para reflejar el efecto de las cargas y las interacciones interiónicas en las actividades de los electrolitos y, por lo tanto, en los coeficientes de actividad iónica. La definición original para la fuerza iónica está dada por la siguiente ecuación [54, 55]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i Z_i^2 \quad (2.3)$$

Dónde:

I : Fuerza iónica (mol/kg)

m_i : Molalidad del componente i presente en la solución (mol/kg)

Z_i : Carga del ion i

Las salmueras sintéticas tienen las siguientes fuerzas iónicas: 0, 0,00171, 0,0171 mol/kg para cada sal NaCl y CaCl₂. Esto se hace con el objetivo de evaluar el efecto del tipo de sal (monovalentes-divalentes) y la concentración de esta en la tensión interfacial aceite-agua para la formulación óptima del agua de baja salinidad. Con estos resultados, se especifica la sal de naturaleza monovalente o divalente con mayor impacto en la reducción de la IFT. La salmuera con mejor desempeño en la disminución de la tensión a condiciones de presión y temperatura ambiente es posteriormente utilizada para la preparación del nanofluido con una concentración de 100 mg/L de nanopartículas de alúmina.

2.4 Pruebas de tensión interfacial

Las mediciones se efectúan usando el tensiómetro óptico Theta Attension High Pressure. A través del tensiómetro se obtiene la medida de la tensión interfacial mediante la técnica de “pedant drop” o gota colgante basada en la ecuación de Young-Laplace. El equipo consta de una celda que es sometida a presión y temperatura, que son controladas por un sistema de bombeo tipo pistón y calentamiento, respectivamente. Cuando la presión y la temperatura en la celda de alta presión se estabilizan, se forma una gota de aceite colgando en la punta de la aguja y por medio de una cámara se toman las grabaciones de las gotas mediante la cual se determina la tensión interfacial.

La forma de la gota se rige por el equilibrio entre la fuerza de la gravedad y la interfacial. La IFT se determina a partir de un balance de fuerza aplicado a cualquier punto de la interfaz. Dónde el equilibrio mecánico entre las fuerzas se deriva de la ecuación común de Young-Laplace [14, 22].

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D_e}{H} \quad (2.4)$$

γ : Tensión interfacial

$\Delta\rho$: Diferencia de densidad

g : Gravedad

D_e : Diámetro de la gota

H : Parámetro dependiente de la forma de la gota

Mediante el uso de este equipo se obtiene el valor de tensión interfacial para el diseño de mezclas planteado en función de la fuerza iónica y el tipo de sal, es decir, soluciones modelo/agua desionizada, soluciones modelo/salmuera 0,00171 mol/kg (NaCl y CaCl₂), soluciones modelo/salmuera 0,0171 mol/kg (NaCl y CaCl₂). Una vez obtenidos estos resultados, se escogió la fuerza iónica y la sal con mejor rendimiento para posteriormente realizar las medidas de tensión interfacial soluciones modelo-agua utilizando las nanopartículas de Al₂O₃ a una concentración de 100 mg/L. Es importante aclarar que las mediciones de tensión interfacial se realizaron en el tiempo, seleccionando el valor estimado a los 60 minutos dado que a este tiempo ya se ha alcanzado el equilibrio para todos los sistemas.

2.5 Construcción y modelamiento de isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción de asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos en Al₂O₃ para entender el comportamiento entre los diferentes componentes superficiales y las nanopartículas en la interfase y sus posibles interacciones.

Para la cuantificación de la cantidad adsorbida de los asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos sobre la superficie de las nanopartículas de alúmina, se debe inicialmente realizar una curva de calibración entre la absorbancia y la concentración de cada

componente en tolueno, mediante el uso del espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S (Thermo Scientific, Waltham MA). La curva se construye mediante la medición de la absorbancia a concentraciones menores a 100 mg/L, con el fin de establecer una relación de primer orden entre la absorbancia y la concentración del componente x. Se grafica absorbancia contra concentración y se encuentra la ecuación de dicha recta:

$$\text{Absorbancia} = (m) * C + b \quad (2.5)$$

Donde C es la concentración del componente x en la solución (mg/L), m y b es la pendiente y el intercepto, respectivamente. Con esto es posible conocer la concentración de una solución, de la misma naturaleza, si se conoce su absorbancia.

La capacidad adsortiva de los materiales se evalúa mediante montajes tipo Batch de adsorción a 25°C. Las isothermas de adsorción se realizaron siguiendo el método I que consiste básicamente en variar la concentración inicial de asfaltenos 100, 500, 1000, 3000, 5000 mg/L a una misma dosificación de nanopartículas equivalente a 0.1 L/g [56].

Los puntos experimentales son ajustados mediante el modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE, por sus siglas en inglés), el cual se basa en la teoría de la adsorción de moléculas auto-asociativas como es el caso de los asfaltenos, resinas y ácidos sobre la superficie de las nanopartículas. Este modelo sigue las siguientes ecuaciones:

$$C_E = \frac{\psi H}{1 + \psi K} e^{\left(\frac{\psi}{N_{ads,m}}\right)} \quad (2.6)$$

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{4K \cdot SA \cdot \xi}}{2K \cdot SA} \quad (2.7)$$

$$\xi = \left(\frac{N_{ads,m} \cdot N_{ads}}{N_{ads,m} - N_{ads}}\right) \quad (2.8)$$

N_{ads} (mg/m²) es la cantidad de componente adsorbido en la superficie de las nanopartículas y $N_{ads,m}$ (mg/m²) es la capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas en el rango de las concentraciones evaluadas, C_E (mg/g) es la concentración de equilibrio de la fracción libre en el tolueno. Los parámetros K (g/g) y H (mg/g) son las constantes de adsorción relacionadas con el coeficiente de auto asociación del componente y la afinidad del mismo por el nanomaterial, respectivamente [57].

2.6 Pruebas de humectabilidad

Para esclarecer el entendimiento del mecanismo de interacción entre la salmuera-roca se utilizaron núcleos sintéticos en representación de rocas tipo areniscas con diferente contenido y tipo de arcillas (Montmorillonita y Caolinita). La composición de los núcleos sintéticos fue establecida mediante un diseño de mezclas con vértices en los extremos, debido a que la proporción en que se encuentran la arena, montmorillonita y caolinita es restringida por la mineralogía de la roca. Por tanto, la restricción de los extremos está basada en el contenido de arcillas: montmorillonita y caolinita que presentan las areniscas [58] [59]. La superficie de respuesta de este diseño se muestra en la **Figura 2-2** encerrada por la figura de contorno gris y sobre la cual se ubican seis puntos que representan las diferentes composiciones que son tabuladas en la **Tabla 2-1**.

$$0,9 \leq \text{Arena} \leq 1$$

$$0 \leq \text{Montmorillonita} \leq 0,08$$

$$0 \leq \text{Caolinita} \leq 0,04$$

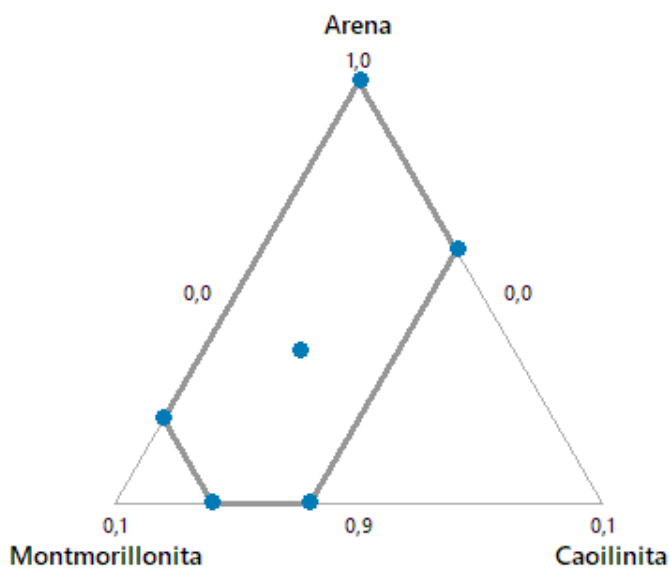


Figura 2-2: Superficie de respuesta del diseño de mezclas variando la composición de arena y arcillas.

Tabla 2-1: Composición de los núcleos sintéticos

Núcleo	Arena	Montmorillonita	Caolinita
1	0,92	0,08	0
2	1	0	0
3	0,936	0,044	0,02
4	0,9	0,06	0,04
5	0,9	0,08	0,02
6	0,96	0	0,04

Inicialmente, se evaluaron las salmueras sintéticas a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg y de 0,0171 mol/kg preparadas con CaCl_2 , porque con esta sal se alcanzó el mejor desempeño en la tensión interfacial. Una vez establecida que fuerza iónica impacta en mayor proporción la mojabilidad de la roca, se procedió a la evaluación del efecto combinado de la salmuera de baja salinidad y nanopartículas a una concentración de 100 mg/L de Al_2O_3 .

Las interacciones fluido-superficie se determinan mediante pruebas de humectabilidad (ángulo de contacto) antes y después del contacto de los núcleos con los diferentes tratamientos. Para ello se sigue un protocolo experimental que consta de varios pasos que se detallan a continuación.

Añejamiento de núcleos sintéticos: con el fin de simular condiciones de humectabilidad al aceite producto de la precipitación de asfaltenos, se realizan mezclas de 40%wt de crudo extrapesado de 6,8°API y 60%wt de n-heptano, sometiendo a remojo en éstas núcleos sintéticos (por 48 horas, a 158°F y a 100 rpm) con el fin de favorecer la precipitación de los asfaltenos en ellos. Posteriormente, los núcleos son lavados con n-heptano para eliminar el exceso de hidrocarburos solubles en él. Posteriormente, son secados y se realizan mediciones de ángulo de contacto.

Remediación de núcleos añejados: la remediación de los núcleos añejados se realiza mediante su remojo en los tratamientos: salmueras sintéticas con ausencia y presencia de

nanopartículas. Es decir, el núcleo con humectabilidad al aceite es sumergido en los tratamientos evaluados por 48 horas a 108°F, luego es retirado y puesto a secar.

Medición del ángulo de contacto a condición ambiente: Las mediciones del ángulo de contacto se llevan a cabo para observar los cambios en humectabilidad antes y después del contacto de la roca con los distintos tratamientos. Las muestras de núcleo sintético están compuestas de arena Ottawa y dos arcillas. Los núcleos son originalmente humectables al agua y posteriormente se les modifica hacia una humectabilidad por el aceite. Las muestras añejadas se usan en la medición del ángulo de contacto como una base comparativa del sistema. El tratamiento consiste en poner en contacto cada núcleo con cada una de las salmueras durante 48 horas a 70 °C. La medición del ángulo de contacto se efectúa dejando caer una gota de cada fluido (humectante) sobre la superficie de la roca mientras se toma una fotografía de cada gota usando una cámara de alta resolución y se utiliza del software OneAttension para estimar el ángulo de contacto mediante la técnica de sessile drop fundada en la ecuación Young Laplace [14, 22]. La ecuación de Young describe el equilibrio en el contacto trifásico de sólido-líquido y gas.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.9)$$

γ_{sv} es la tensión interfacial sólido-gas, γ_{sl} es la tensión interfacial sólido-líquido, γ_{lv} es la tensión interfacial líquido-gas y θ el ángulo de contacto.

2.7 Estimación número capilar

El número capilar se calcula a partir de la siguiente ecuación para evaluar la relación entre las fuerzas viscosas e interfaciales en el sistema con el fin de conocer cuál de los escenarios presenta mejor eficiencia de desplazamiento [60], a continuación se muestra la ecuación:

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} \quad (2.10)$$

Donde, v (cm/s) y μ (Poise) es la velocidad y viscosidad del fluido desplazante, respectivamente σ (mN/m) es la tensión interfacial y θ es la medida del ángulo de contacto sobre la superficie de la roca. Por razones prácticas el número capilar fue calculado para un sistema crudo/agua de baja salinidad sin y con nanopartículas. El crudo empleado fue caracterizado por análisis SARA cuyo contenido es 42,42% de Saturados, 18,46% de Aromáticos, 33,74% de Resinas y 5,38% de Asfaltenos.

2.8 Pruebas de desplazamiento en sistemas de flujo lineal a condiciones de yacimiento.

Para evaluar el potencial de recuperación de aceite de la salmuera con bajo contenido salino en presencia y ausencia de nanopartículas se realizan dos pruebas de desplazamiento a condición de alta presión y temperatura de manera independiente, por lo que se garantiza que las características de los núcleos sean lo más parecidas tal como se muestra en la **Tabla 2-2**. Este procedimiento se realiza siguiendo un esquema de inyección de fluidos que emula la migración inicial de estos en el yacimiento para llevar el sistema a condición de aceite residual. Para lograr esto, se hace una primera inyección de agua de la cual se obtiene la permeabilidad absoluta del sistema. Luego, se inyecta crudo con el fin de restaurar el núcleo y medir la permeabilidad efectiva del aceite a S_{wr} . Después, se fluye agua de alta salinidad para construir la curva base de recobro. Posteriormente, se inyecta agua de baja salinidad para establecer el incremento en el factor de recobro. Por aparte se realiza el mismo procedimiento para un mismo sistema, pero en vez de inyectar agua de baja salinidad, se inyecta el tratamiento con nanopartículas. Posteriormente se procede a la inyección de agua de formación. Este protocolo es netamente comparativo para evaluar el desempeño de cada tratamiento (salmuera sin y con nanopartículas) en la recuperación de aceite.

Tabla 2-2: Propiedades petrofísicas de los núcleos

Propiedades	Muestra 1	Muestra 2
Longitud (cm)	7,20	7,21
Diámetro(cm)	3,80	3,80
Área (cm ²)	11,34	11,34
Peso seco (g)	143,73	149,35
Peso saturado (g)	159,95	167,04
Volumen total (cc)	81,66	81,77
Volumen poroso (cc)	15,45	16,84
Porosidad	19%	21%

Tabla 2-3: Condiciones petrofísicas de las pruebas de desplazamiento

Condiciones petrofísicas	
Presión de sobrecarga [psi]	3500,00
Presión de Poro [psi]	1000,00
Temperatura [°C]	80,00

3. Resultados

3.1 Caracterización de nanopartículas

La **Figura 3-1** muestra el espectro infrarrojo de las nanopartículas de alúmina donde se evidencian vibraciones de longitud de onda alrededor de 3400 cm^{-1} que representa la presencia de grupo hidroxilo (-OH) en las muestra, quizás debido a la adsorción de agua [61, 62]. Además, las vibraciones alrededor de 1600 cm^{-1} correspondiente a CO_2 y humedad [63, 64], como impurezas presentes. La banda entre 830 y 400 cm^{-1} representa la vibración del enlace Al-O-Al [65]. El pico de 1070 cm^{-1} de longitud de onda corresponde a Al-O, específicamente a la estructura octaédrica Al-O₆, [66] mientras que una pequeña banda alrededor de 1340 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} también corresponde a fluctuaciones de agua H-OH [67, 68].

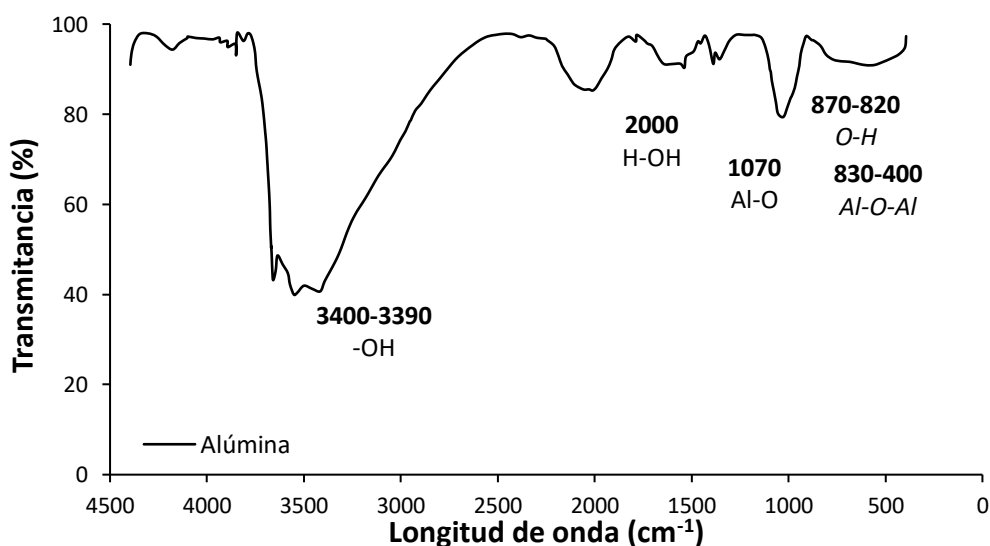


Figura 3-1: Espectro IR de las nanopartículas de Alúmina

La **Figura 3-2** corresponde a la distribución del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas de alúmina. El tamaño de partícula es de tamaño nanométrico con valor aproximado de 61nm, lo que significa que la probabilidad de que quede atrapada en el medio poroso o genere algún tipo de taponamiento es reducida. Además, al ser tan pequeña posee una alta área superficial y por tanto una mayor área expuesta al contacto con cada una de las fracciones del crudo evaluadas.

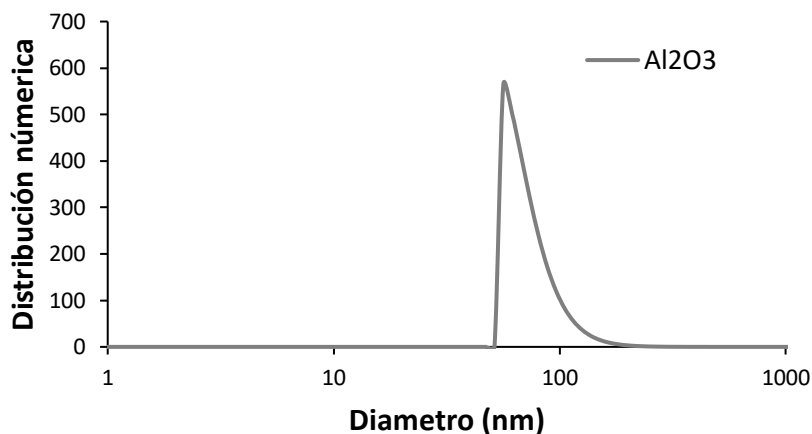


Figura 3-2: Tamaño de las nanopartículas de Alúmina

La **Figura 3-3** presenta la curva de valores de potencial ζ para las nanopartículas de alúmina muestra que, a pH por debajo de 5 las partículas tienen carga superficial positiva y sucede lo contrario por encima a 5. Es importante que las nanopartículas tengan cargas superficiales ya que así se mejoran la dispersión en el medio de acarreo.

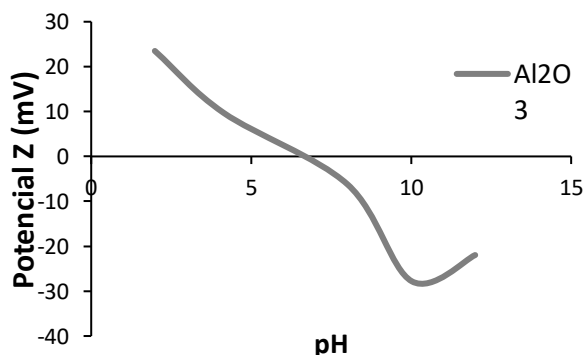


Figura 3-3: Curvas de potencial Z de las nanopartículas Al₂O₃ en medio acuoso, a presión atmosférica y 25°C

3.2 Caracterización de las fracciones del crudo

En la **Figura 3-4** se muestra el espectro infrarrojo obtenido para cada componente. Se observa que los espectros son muy parecidos, presentan las mismas bandas características. Para el espectro IR de los ácidos, se visualiza una banda intensa a 1705 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del grupo C = O en los ácidos carboxílicos y una banda entre 2500 y 3500 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del grupo OH asociado probablemente a la humedad en la muestra o a la función ácida.

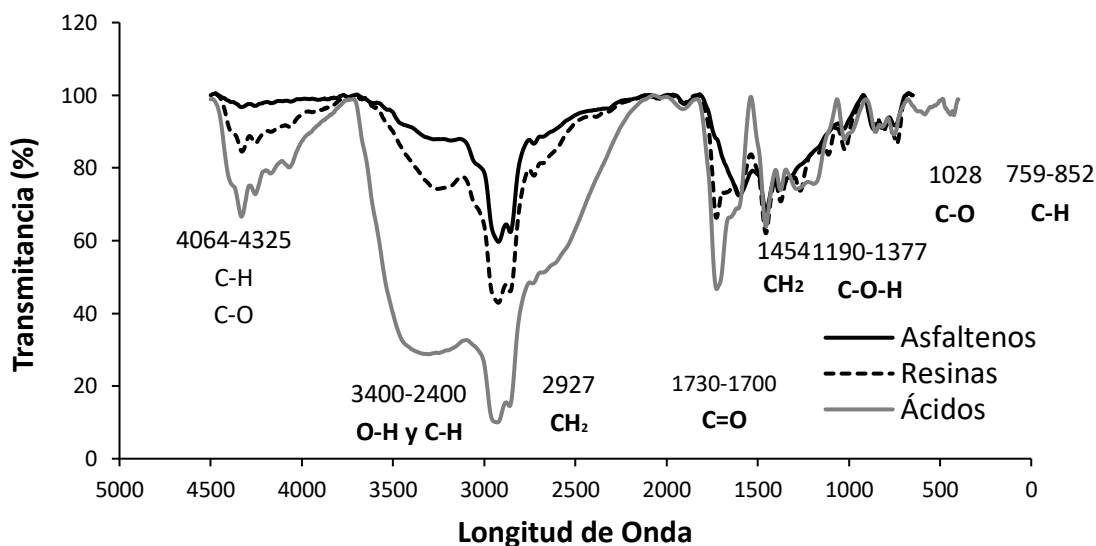


Figura 3-4: Espectro IR de los componentes superficiales del crudo

La absorción debida a la flexión fuera del plano del enlace OH produce la banda observada en 945 cm^{-1} . El estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno CH_2 se muestra a 2924 y 2866 cm^{-1} , respectivamente. También, se observan bandas correspondientes a las vibraciones a este mismo grupo en 1378 y 1472 cm^{-1} . La señal a 1377 y 1265 cm^{-1} corresponde a la flexión fuera del plano del grupo C-O-H y al estiramiento del enlace C-O, respectivamente. La banda correspondiente al equilibrio de vibraciones del grupo CH_2 a 720 cm^{-1} , indica la presencia de este grupo en cadenas de carbono de más de 4 carbonos. El estiramiento de absorción C = C en enlaces aromáticos no se observó entre 1595-1620 cm^{-1} [69]. Esta información es congruente con la información mostrada en la donde a partir del FTIR obtenido y teniendo en cuenta las áreas asociadas con las diferentes longitudes de onda, y que están asociadas con el contenido de compuestos aromáticos y alifáticos en las muestras, se calcularon algunas propiedades estructurales a partir de cada

índice en función de diferentes bandas espectrales. La **Figura 3-5** muestra los índices cualitativos calculados (a) índice de aromaticidad, (b) índice alifático (c) índice de sulfóxido e (d) índice de carbonilo. Las bandas que se consideraron fueron 3050 cm^{-1} asociadas con (ν C-H), 1600 cm^{-1} (ν C = C y C-H) para compuestos aromáticos. A 2926 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 2962 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} y 720 cm^{-1} (ν CH, CH₂ y CH₃) para componentes alifáticos [70, 71]. Finalmente, los grupos sulfóxido y carbonilo se calcularon teniendo en cuenta las bandas en 1030 cm^{-1} -1060 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} , respectivamente. En general, la aromaticidad, la alifaticidad y carbonilo es más alto el índice para los asfaltenos, resinas y ácidos, respectivamente.

En este punto es muy importante precisar que tanto el plano rígido de los anillos aromáticos como heteroátomos asociados a pares de enlaces aportan polaridad a las moléculas y esto es importante porque de ello depende las interacciones que puedan ocurrir y cuanto estas afectarán la película interfacial [72].

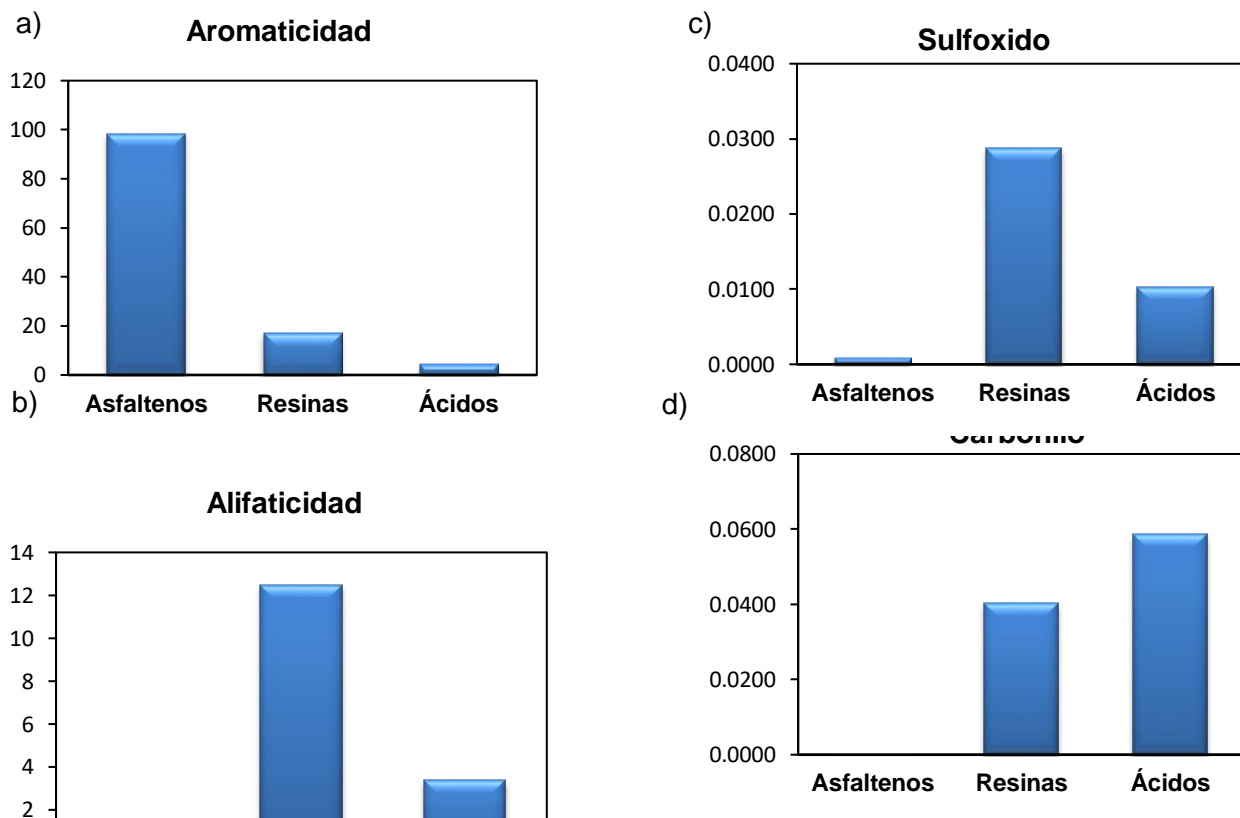


Figura 3-5: Índices composicionales a partir del FT-IR. a) Aromaticidad. b) Alifaticidad. c) Sulfóxido d) Carbonilo.

3.3 Tensión interfacial

Inicialmente, las mediciones de la tensión interfacial aceite/agua se realizaron para cada una de las soluciones modelo en contacto con agua desionizada para tener como base comparativa un sistema en ausencia de iones cuya fuerza iónica fuera igual a cero. En este sentido, la **Figura 3-6** muestra como tanto los componentes individuales: resinas, asfaltenos y ácidos nafténicos, sus combinaciones dobles y su combinación terciaria pueden reducir la tensión interfacial en comparación con el sistema tolueno/agua, es decir, los componentes superficiales del crudo pueden actuar como agentes tensoactivos que afectan la película interfacial y por tanto la tensión. Dónde la mayor reducción en la IFT es alcanzada por los ácidos, seguido de las resinas y, por último, los asfaltenos con porcentajes de 64, 34,6 y 4,8%, respectivamente. Es importante aclarar que los asfaltenos son más polares que las resinas debido a la cantidad de anillos aromáticos que contienen, los cuales aportan una carga negativa que favorece la interacción con la carga positiva del hidrogeno de la molécula del agua, formando puentes de hidrogeno [72, 73]. Por ende, se esperaría que la reducción en la IFT fuera más alta para estos, en comparación a la generada por resinas. Pero en este caso sucede lo contrario, lo cual puede ser debido a que la concentración de resinas usada es mucho más alta que la de los asfaltenos, de acuerdo con el diseño de experimentos planteado. En las interacciones dobles entre las fracciones se observa una ligera disminución en la IFT en relación con el efecto principal o individual de cada componente dejando entrever una posible sinergia entre dichas fracciones. Sin embargo, cuando se tiene la presencia de los tres componentes la IFT disminuye en comparación con el sistema tolueno/agua, pero se incrementa con respecto a los efectos combinados binarios. Lo cual lleva a pensar que existe una competencia entre los componentes por posicionarse en la interfase para alcanzar su estado de menor energía. Sin embargo, en la búsqueda de este estado en este tipo de sistemas pueden ocurrir muchas interacciones entre los diferentes componentes y entre ellos mismos, generando su agregación que se convierte en un impedimento estérico para que las moléculas lleguen a la interfase.

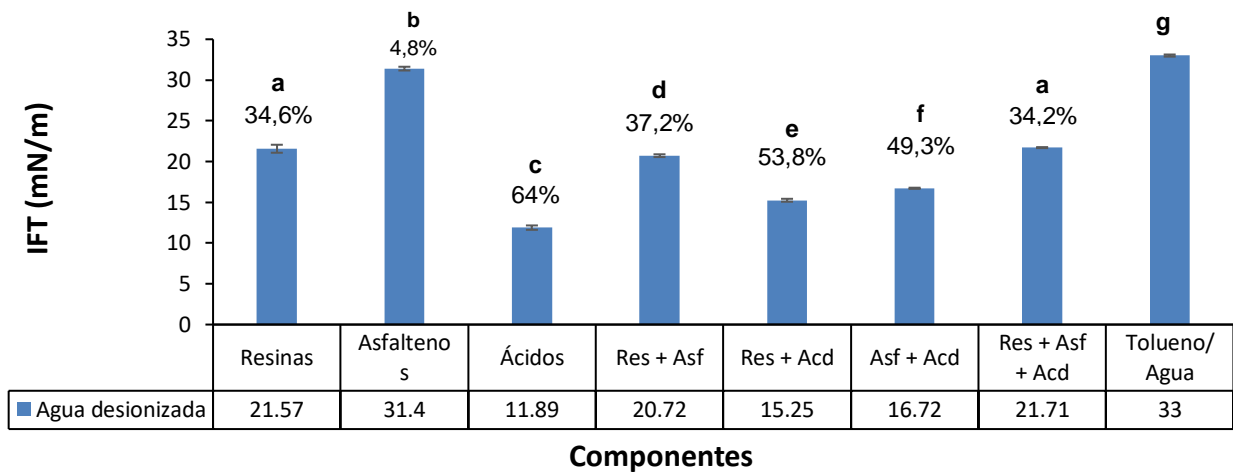


Figura 3-6: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/agua desionizada a 25°C.

*Letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

La razón por la que se empleó este diseño de experimentos fue principalmente porque permite ajustar los resultados obtenidos de la variable de respuesta a modelos estadísticos que permiten determinar en qué porcentaje o proporción debe participar cada uno de los componentes, es decir, cual deber ser la composición del crudo para obtener resultados deseados. Para este caso el modelo cúbico especial se ajusta a los datos experimentales y describe el comportamiento de la tensión interfacial sobre la superficie respuesta mediante la siguiente ecuación:

$$IFT = 21,57 \text{ Res} + 31,40 \text{ Asf} + 11,89 \text{ Acd} - 23,06 \text{ Res} * \text{Asf} - 5,920 \text{ Res} * \text{Acd} - 19,70 \text{ Asf} * \text{Acd} + 148,5 \text{ Res} * \text{Asf} * \text{Acd} \quad (3.1)$$

Al analizar los coeficientes de la ecuación se puede concluir que para el sistema soluciones modelo/agua desionizada el valor más pequeño de la IFT se alcanza con la mezcla pura que solo contiene ácidos. Los efectos combinados dobles tienen un efecto antagónico sobre la tensión, dado que el signo de los coeficientes es negativo, es decir, pueden actuar en sinergia en pro de la disminución de esta. Dicha información se puede visualizar de manera más clara e intuitiva en la gráfica de contorno en la **Figura 3-7** donde la IFT toma valores por debajo de 20 o 15 mN/m en la medida que la mezcla aumente la concentración de ácidos nafténicos en su composición.

Gráfica de contorno de mezcla para IFT - DW
(cantidad de los componentes)

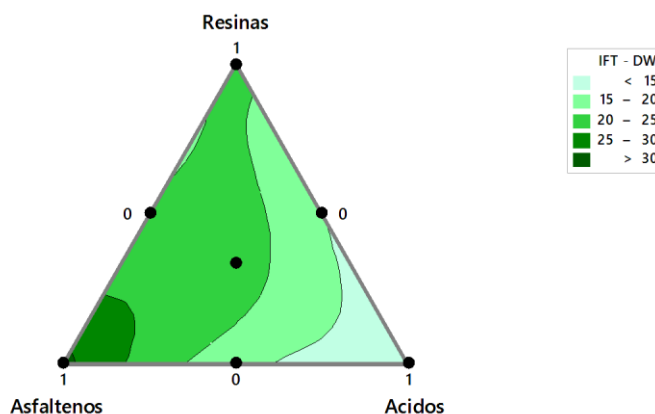


Figura 3-7: Gráfica de contorno para el diseño de mezclas de experimentos en agua desionizada.

Efecto de la salmuera

En la **Figura 3-8** se muestra el valor de tensión interfacial para cada solución modelo en contacto con agua desionizada, salmuera de NaCl y CaCl₂ a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg. Comparando los resultados para un mismo sistema se observa que las mezclas puras preparadas y puestas en contacto con las salmueras con NaCl o CaCl₂, tienen la misma tendencia que el sistema con agua desionizada dado que el valor de la tensión en orden descendente es Asfaltenos>Resinas>Ácidos. En las combinaciones dobles se observa una ligera disminución en la IFT en relación con el efecto individual de cada componente. Nuevamente se evidencia que las interacciones entre algunas de las fracciones del crudo ayudan a la reducción de IFT. En la mezcla terciaria se obtiene un incremento en la tensión interfacial con relación a las combinaciones dobles, tal como sucedió en el sistema en agua desionizada estudiado previamente. Esto puede estar relacionado con una mayor competencia de las moléculas de cada una de las fracciones por ubicarse en la interfase. Por lo que, la magnitud de los coeficientes de la ecuación 3.2 y 3.3 son coherentes con los de la ecuación 3.1 y reafirman la idea de que, entre las fracciones individuales del crudo, los ácidos carboxílicos tienden a disminuir aún más la IFT al igual que todas las combinaciones dobles. La variable de respuesta (IFT) fue ajustada a un modelo de regresión cuadrático debido a su valor p (<0,05) y R² ajustado (>70%) por lo tanto no arroja el coeficiente de la mezcla terciaria.

NaCl

$$\text{IFT} = 26,789 \text{ Res} + 28,649 \text{ Asf} + 9,069 \text{ Acd} - 13,46 \text{ Res} * \text{Asf} - 5,38 \text{ Res} * \text{Acd} - 11,18 \text{Asf} * \text{Acd} \quad (3.2)$$

CaCl₂

$$\text{IFT} = 28,25 \text{ Res} + 30,10 \text{ Asf} + 6,46 \text{ Acd} - 1,5 \text{ Res} * \text{Asf} - 16,5 \text{Res} * \text{Acd} + 9,4 \text{Asf} * \text{Acd} \quad (3.3)$$

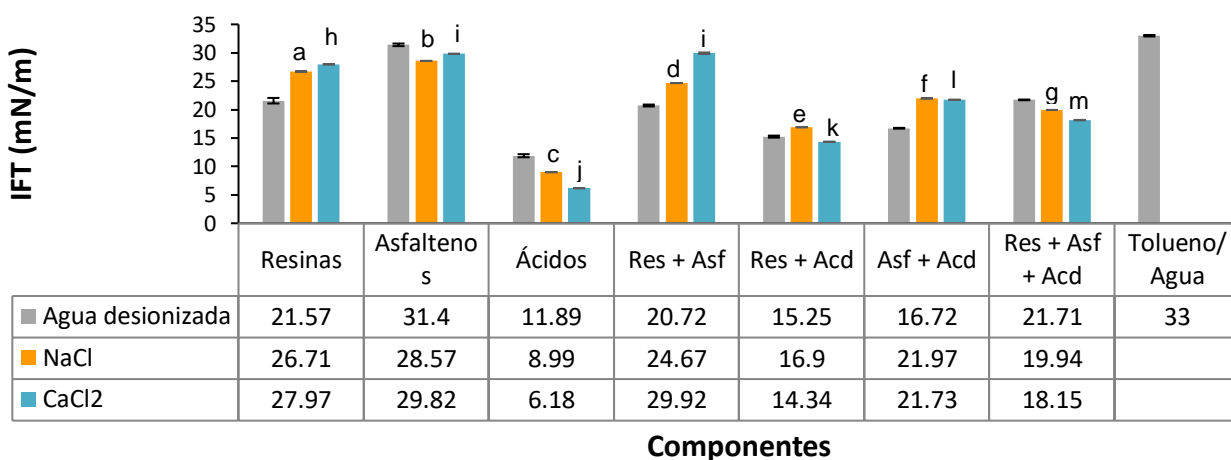


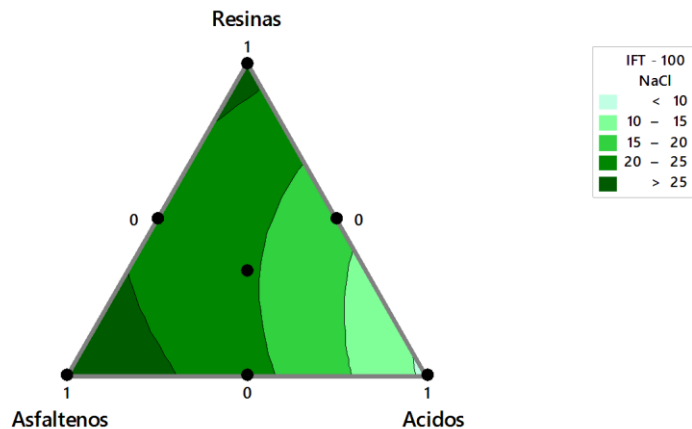
Figura 3-8: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg a 25°C.

*Letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

Cómo se observa en la **Figura 3-8**, a una misma fuerza iónica de 0,00171 mol/kg para una solución de NaCl y CaCl₂, el efecto que tiene cada solución modelo sobre la tensión interfacial es diferente tal como se muestra en la **Tabla 3-1**. Se observan cambios más representativos en la IFT con la salmuera preparada a partir de iones divalentes (Ca²⁺). Para el caso de los ácidos nafténicos la IFT se redujo un 24,4 % cuando la solución estuvo en contacto con la salmuera con NaCl, mientras que con el CaCl₂ la IFT disminuyó hasta un 48% con respecto al sistema Ácidos/agua desionizada. Esta reducción es ocasionada principalmente por la interacción del RCOO⁻ con los iones Na⁺ y Ca²⁺ los cuales forman complejos o naftenatos que actúan como surfactantes sobre la interfaz, lo cual lleva a una disminución en la IFT. Además, se puede inferir que el tipo de ion juega un rol importante

en este tipo de inyección, puesto que para el Ca^{2+} la reducción es mayor y esto se debe a su carga (+2) que ejercer mayor fuerza de atracción electrostática sobre los ácidos. Mientras un átomo de sodio puede atraer una molécula de ácido, el calcio puede atraer e interactuar con dos. Asimismo, cuando se tienen los tres componentes juntos hay una reducción de 8,2 y 16,4% para NaCl y CaCl_2 , respectivamente. Es decir, que incluso en el sistema donde hay mayor competencia hay una preferencia por el Ca^{2+} . Por otro lado, la **Figura 3-9** muestra las gráficas de contorno obtenidas bajo el modelo de regresión para la tensión interfacial. Se puede evidenciar una diferencia muy sustancial en el área de superficie de respuesta, específicamente en la zona cuyas estimaciones en la IFT están por debajo de 10 mN/m, dado que es un poco más extensa en el caso de CaCl_2 que con NaCl y es la zona correspondiente a la mayor proporción de ácidos a una menor de asfaltenos y resinas en la mezcla, demostrando que la presencia de los ácidos carboxílicos en el crudo puede promover la reducción de la IFT.

A. Gráfica de contorno de mezcla para IFT - 100 NaCl
(cantidad de los componentes)



B. Gráfica de contorno de mezcla para IFT - 100 CaCl₂
(cantidad de los componentes)

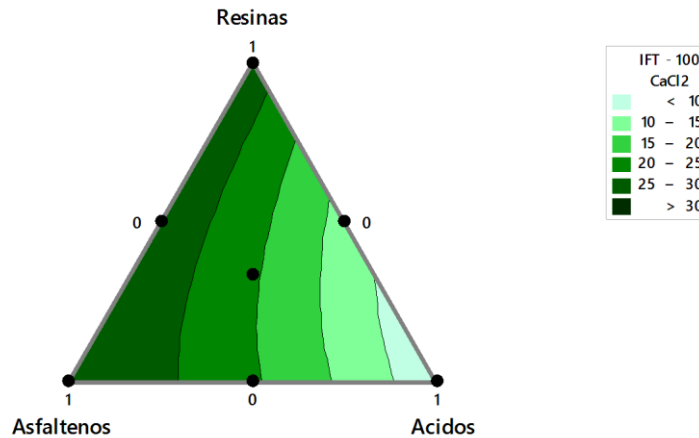


Figura 3-9: Gráfica de contorno IFT/salmuera de 0,00171 mol/kg. A) NaCl. B) CaCl₂

Por otra parte, se calcularon los porcentajes de reducción de la IFT en relación con el escenario evaluado en agua desionizada mostrados en la **Tabla 3-1**. Los porcentajes negativos que se encuentran en color rojo representan un incremento en la tensión interfacial. Este incremento puede ser propiciado por la competencia, la interacción entre los componentes y el impedimento estérico derivado de las propiedades auto asociativas de estos.

Tabla 3-1: Porcentaje de reducción de la IFT entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,00171 mol/kg.

%Reducción	Resinas	Asfaltenos	Ácidos	Res + Asf	Res + Acd	Asf + Acd	Res + Asf + Acd
NaCl	-23,8	9,0	24,4	-19,1	-10,8	-31,4	8,2
CaCl ₂	-29,7	5,0	48,0	-44,4	6,0	-30,0	16,4

Adicionalmente, se realizó la medición de la tensión interfacial de cada solución modelo y la salmuera a una fuerza iónica más alta, de 0,0171 mol/kg y los resultados son mostrados en la **Figura 3-10**. De igual manera, para cada sistema: Solución modelo/salmuera NaCl y Solución modelo/salmuera CaCl₂ se evidencia el mismo comportamiento observado en los sistemas anteriores. De las soluciones con componentes individuales el mejor desempeño

es alcanzado por los ácidos > resinas > asfaltenos. Las mezclas binarias alcanzan valores de IFT por debajo de las soluciones con un solo componente y la mezcla terciaria aumenta levemente en comparación a las binarias. La tensión interfacial es ajustada a un modelo de regresión cuadrático que obedece a las siguientes ecuaciones:

NaCl

$$IFT = 24,39 \text{ Res} + 29,37 \text{ Asf} + 6,26 \text{ Acd} - 22,7 \text{ Res} * \text{Asf} + 5,4 \text{ Res} * \text{Acd} + 3,8 \text{ Asf} * \text{Acd} \quad (3.4)$$

CaCl₂

$$IFT = 22,50 \text{ Res} + 27 \text{ Asf} + 2,82 \text{ Acd} + 21,5 \text{ Res} * \text{Asf} - 16,5 \text{ Res} * \text{Acd} + 1,7 \text{ Asf} * \text{Acd} \quad (3.5)$$

La magnitud de los coeficientes da información acerca del peso que tiene cada componente y sus combinaciones sobre la variable de respuesta. Por tanto, mientras más pequeña sea la magnitud del coeficiente, mayor es su impacto sobre la disminución de la IFT. Por lo que los ácidos nafténicos y las combinaciones pueden fomentar la minimización de esta variable.

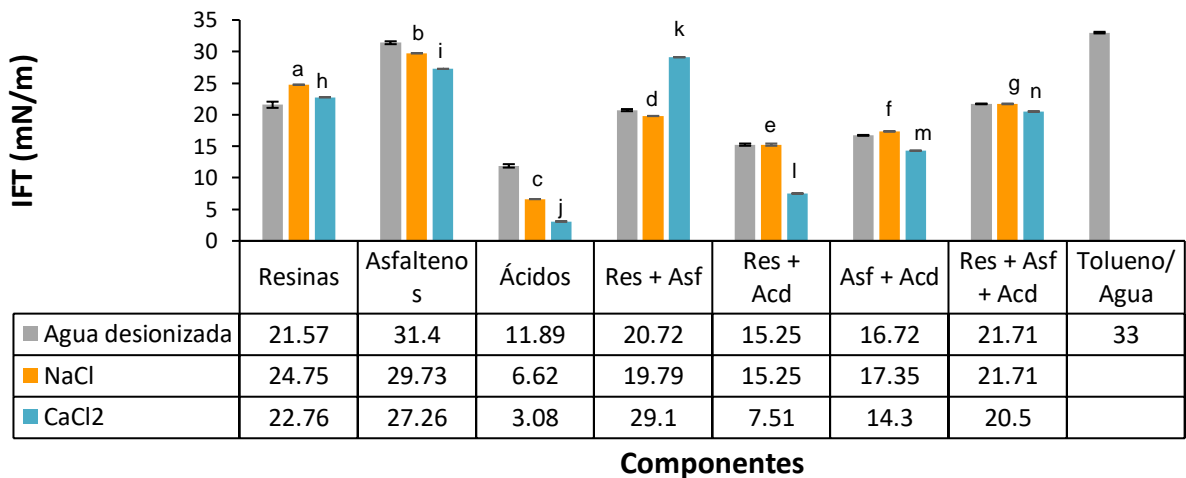


Figura 3-10: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg a 25°C.

*Letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

En este orden de ideas, los resultados más dicientes en cuanto al mejor desempeño en la reducción interfacial son los obtenidos en las soluciones modelo compuestas por los ácidos nafténicos que al entrar en contacto con la salmuera, los iones promueven la migración de estos compuestos a la interfase, logrando una disminución en la tensión de hasta el 74%. Esta disminución es mucho más alta a 0,0171 que a 0,00171 mol/kg porque aumenta la concentración de iones en la solución que pueden interactuar con los ácidos. No obstante, si se incrementa aún más la concentración de sal se produce la repulsión de cationes desde la interfaz (Salting out) ocasionando que los cationes ubicados en esta zona se muevan hacia la fase acuosa, interrumpiendo la interacción con los componentes, conllevando a un aumento en la IFT [22].

Por otro lado, también se puede visualizar como la IFT disminuye levemente para Res + Acd y Asf + Acd logrando una reducción del 50% y 14,5%, respectivamente. Esto indica que existe una difusión de los ácidos a la interfaz en presencia de resinas y de asfaltenos tal como se observa la **Figura 3-11**.

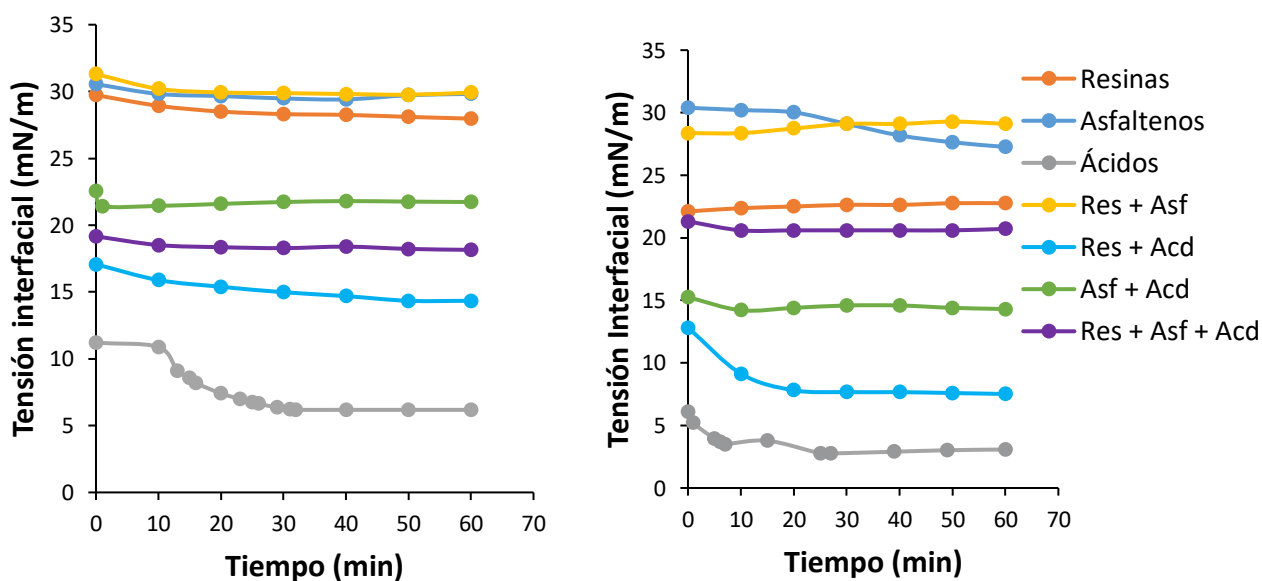


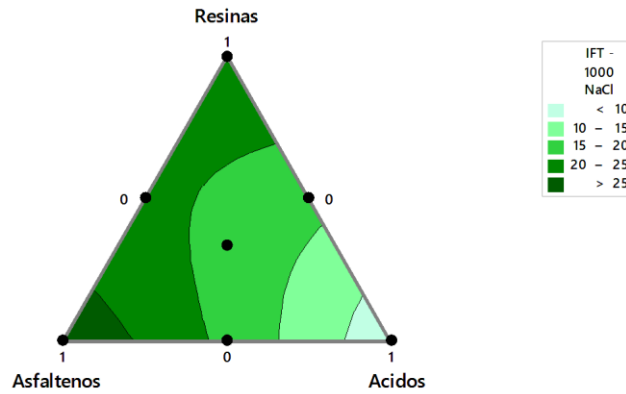
Figura 3-11: Tensión interfacial en el tiempo entre las soluciones modelo/salmuera a diferentes fuerzas iónicas para CaCl₂. A) 0.00171 mol/kg. B) 0.0171 mol/kg a 25°C.

Cuando se evalúa el efecto de los tres componentes en conjunto se observa que el cambio en la tensión al pasar de agua desionizada a la salmuera sintética ya sea con NaCl o CaCl₂

el cambio fue de 5,6% y esto se debe a que existe una organización de estas fracciones sobre la interfaz que hace que la tensión no se reduzca notablemente. Posiblemente exista una competencia entre los componentes y una especie de impedimento estérico entre estas moléculas que impida que los ácidos que tienen un efecto más marcado en la reducción de la tensión se ubiquen de primeros sobre la interfase.

La **Figura 3-12** muestra lo que sucede con la IFT sobre la superficie de respuesta. Se evidencia una diferencia notable entre los valores de IFT que se pueden lograr usando una sal u otra. El mayor impacto sobre la tensión es alcanzado con CaCl_2 , alcanzando tensiones por debajo de 5 mN/m.

A. Gráfica de contorno de mezcla para IFT - 1000 NaCl
(cantidad de los componentes)



B. Gráfica de contorno de mezcla para IFT - 1000 CaCl_2
(cantidad de los componentes)

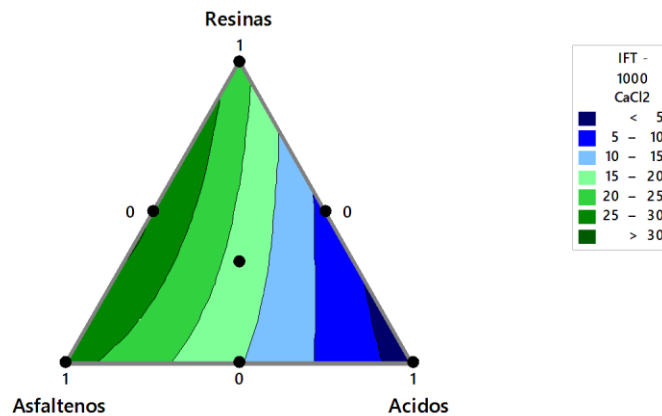


Figura 3-12: Gráfica de contorno IFT/salmuera de 0,0171 mol/kg. A) NaCl. B) CaCl_2 .

Tabla 3-2: Porcentaje de reducción de la IFT entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg.

% Reducción	Resinas	Asfaltenos	Ácidos	Res + Asf	Res + Acd	Asf + Acd	Res + Asf + Acd
NaCl	-14,7	5,3	44,3	4,5	0,0	-3,8	0,0
CaCl ₂	-5,5	13,2	74,1	-40,4	50,8	14,5	5,6

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede hacer una aproximación al mecanismo de interacción en la reducción de la IFT, la cual es controlada por las interacciones entre la parte polar de cada una de las fracciones del crudo (Resinas, asfaltenos y ácidos) y los iones o las moléculas de agua. La polaridad de los componentes está asociada a la cantidad de anillos aromáticos, heteroátomos o grupos carbonilos que posean y a su geometría molecular, ya que de ello depende el momento dipolar de las fracciones y, por tanto, su efectividad para fomentar las interacciones con los iones y el agua. Es importante resaltar que la composición del crudo es variable al igual que la estructura de sus fracciones y de esto depende en gran medida la forma en la que interactuarían los compuestos activos en la interfase, de ahí la complejidad de establecer un único mecanismo de interacción entre el crudo y el agua de baja salinidad. Sin embargo, con los resultados mostrados hasta el momento se puede concluir que:

- La sal divalente tiene un mayor efecto que la monovalente en la reducción de la IFT.
- La fuerza iónica de 0,0171 mol/kg reduce en mayor proporción la IFT.

Es por ello, que se escogió la salmuera de cloruro de calcio a 0,0171 mol/kg para evaluar el efecto de las nanopartículas sobre la tensión interfacial. Los resultados son mostrados en la **Figura 3-13**. La adición de nanopartículas en el agua de baja salinidad proporciona una reducción de hasta 3,5% adicional en la IFT para la solución modelo Res + Asf + Acd. Al comparar la **Figura 3-12** y **Figura 3-14** se aprecia que algunos sistemas no hay diferencia significativa sobre la IFT en presencia de las nanopartículas, mientras que para otros el valor aumenta. Para los sistemas en los que no hubo variación muy posiblemente las nanopartículas nunca migraron a la interfase y esto puede ser ocasionado por dos razones: (1) La interfase estaba saturada y la inclusión de un material sólido no promovía un estado de mínima energía. (2) De acuerdo con la curva de potencial Z, a pH 7 al cual

fueron preparadas las salmueras, las nanopartículas son inestables, promoviendo su precipitación. Se podría pensar también, que en los sistemas donde hubo un aumento de la tensión hubo una migración de algunas de las fracciones del crudo hacia la superficie de la nanopartícula (adsorción) y la interface quedo depletada de las fracciones generándose un desequilibrio que aumenta la tensión. Sin embargo, en las soluciones Ácidos, Res + Asf, Res + Asf + Acd hay reducción de la IFT lo que indica un efecto sinérgico por interacción de estas moléculas con la superficie de la nanopartícula. Si bien es cierto en ausencia de nanomateriales existe una competencia de los componentes por alcanzar su estado de menor energía (interfase), ahora al sistema ha entrado otro componente adicional (nanopartículas) que también entra a competir por posicionarse en la interfase. Sin embargo, son varios componentes y tantas posibles interacciones que podrían darse que realmente es complejo predecir en su totalidad este tipo de mecanismos.

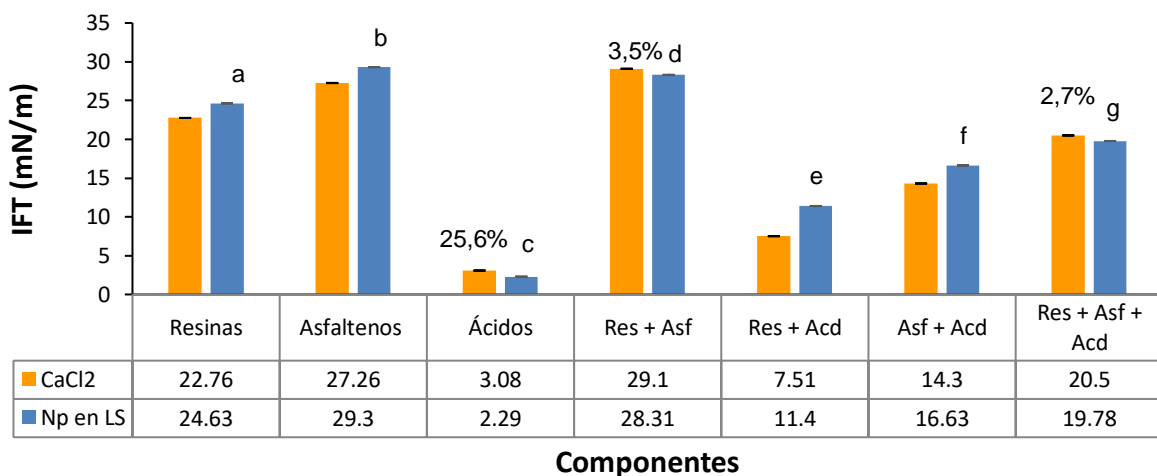


Figura 3-13: Mediciones de tensión interfacial entre las soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg y 100 ppm Al₂O₃ a 25°C.

*Letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

$$IFT = 24,563 \text{ Res} + 29,233 \text{ Asf} + 2,223 \text{ Acd} + 6,73 \text{ Res} * \text{Asf} - 6,89 \text{ Res} * \text{Acd} + 4,69 \text{Asf} * \text{Acd} \quad (3.6)$$

Gráfica de contorno de mezcla para IFT - 1000 CaCl₂ Np
(cantidad de los componentes)

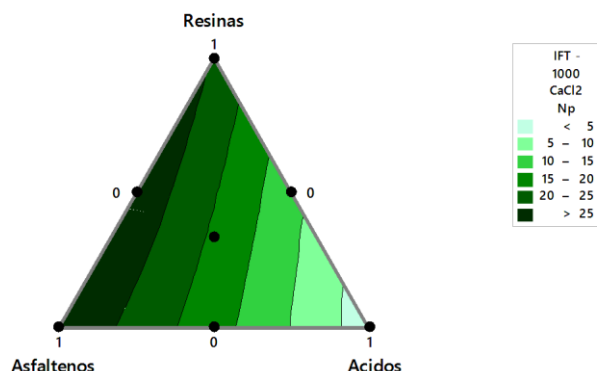


Figura 3-14: Gráfica de contorno DOE soluciones modelo/salmuera a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg y 100 ppm Al₂O₃.

3.4 Isotermas de adsorción

El crudo es un sistema multicomponente que se compone de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos que al estar en contacto con el agua de acuerdo con la estructura y geometría molecular de cada una de estas fracciones dará a lugar a interacciones de tipo van der Waals y puentes de hidrógeno que rigen el ordenamiento y disposición de estas sobre la interfase [72, 73]. Cuando se añade otro componente al sistema como nanopartículas, ellas alterarían el estado termodinámico en la interfase. Por lo tanto, mediante las isotermas de adsorción elaboradas y su ajuste mediante el modelo SLE se puede establecer la afinidad y la manera como se adsorben las resinas, asfaltenos y ácidos sobre el sólido. Como se observa en la **Figura 3-15** tanto la isoterma de adsorción de asfaltenos como de resinas en alúmina muestran un comportamiento Tipo I, según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Esto podría deberse a la fuerte interacción por fuerzas electrostáticas entre los grupos funcionales presentes en la estructura de asfaltenos o resinas y el grupo Al-OH de la superficie de nanopartículas de alúmina. Mientras que la isoterma de adsorción para los ácidos presentan un comportamiento Tipo III, de acuerdo con IUPAC, lo que indica una baja afinidad entre el adsorbente-adsorbato, lo que lleva a la adsorción multicapa. Esta adsorción multicapa se confirma por los valores de los parámetros de SLE presentados en la **Tabla 3-3**, porque el valor de k , que determina la auto-asociación de las moléculas es más alto para los ácidos que para los otros dos. La afinidad adsorbato-adsorbente es

mayor para los asfaltenos, seguida de las resinas y, por último, los ácidos nafténicos con menor afinidad. Se podría pensar que los ácidos son los compuestos más polares por reducir en gran proporción la IFT, y por tanto se esperaría que tuviera mayor interacción con las nanopartículas de naturaleza hidrofílica, sin embargo, es el componente que presenta menor afinidad. Esta diferencia tan notoria en la afinidad está sujeta a la polaridad de las nanopartículas, pero a su vez puede estar condicionada por el tamaño de la molécula.

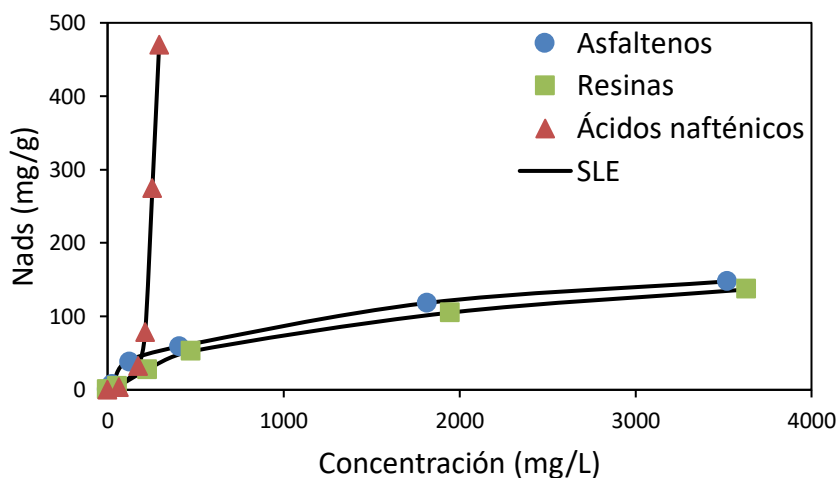


Figura 3-15: Isotermas de adsorción de Resinas, Asfaltenos y Ácidos sobre nanopartículas ajustado al modelo SLE a 25 °C.

Tabla 3-3: Parámetros SLE de ajuste de las isotermas de adsorción

	Asfaltenos	Resinas	Ácidos Nafténicos
H (mg/g)	5,678	8,813	15,014
K (g/g)	0,421	1,019	37,541
Nm (g/g)	0,276	0,260	5,116
%RSME	7,704	6,215	1,787

3.5 Humectabilidad

Para tener un poco más de conocimiento de acerca de lo que pasa en la interfase fluido/roca, se estimó el cambio en el ángulo de contacto antes y después de cada tratamiento. Los tratamientos evaluados fueron seleccionados teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente durante la evaluación del agua de baja salinidad en la interfase aceite/agua (tensión interfacial). Por esta razón se evaluaron los siguientes tratamientos: salmuera de CaCl_2 con fuerza iónica igual a 0,00171 y 0,0171 mol/kg. Esto con el objetivo de conocer el efecto de la fuerza iónica y consecuentemente, se determinó el efecto de la adición de las nanopartículas a 100 mg/L sobre la variable de respuesta.

El impacto de la fuerza iónica en la humectabilidad es evidenciado en la **Figura 3-16**, en la que se observa que el ángulo de contacto al agua disminuye cuando los núcleos son tratados o remediados con la salmuera de mayor fuerza iónica. También, en la **Tabla 3-4** se muestra como los porcentajes de reducción son más altas para los núcleos tratados con 0,0171 mol/kg de CaCl_2 , lo cual además se ve reflejado en la gráfica de contorno dónde se visualiza una zona de menor ángulo de contacto si se compara con el sistema a 0,00171 mol/kg. (Esto porcentajes fueron calculados tomando como base el estado añejado de los núcleos con un ángulo de contacto equivalente a $134,56^\circ$).

Es importante aclarar que el análisis de estas graficas se hace sobre la zona encerrada por la línea gris, esto por ser un diseño de experimentos con vértices en los extremos, debido a que la composición de la arena dentro de la mezcla no puede ser nula, por tal razón se analiza únicamente esta región.

Adicionalmente, se observa que el núcleo que alcanza mayor reducción del ángulo es el número 1, compuesto netamente de arena Ottawa y montmorillonita. Este resultado indica que la presencia de arcilla en la roca, específicamente montmorillonita, la arcilla con mayor capacidad de intercambio catiónico (75,3 meq/100g) favorece la alteración de la humectabilidad, lo cual permite elucidar acerca del mecanismo de interacción. Los componentes activos superficiales y los iones son adsorbidos sobre la superficie de la arcilla que se encuentra cargada negativamente debido a un desbalance en su estructura, estableciendo un equilibrio termodinámico que se rompe al inyectar agua de baja salinidad, dónde los iones Ca^{2+} son desorbidos de la superficie y para compensar la pérdida de estos cationes, los protones H^+ de la molécula del agua se adsorben, generando un aumento en

el pH alrededor de la arcilla. Este incremento en el pH puede producir reacciones de transferencia entre el ion y el material orgánico, ocasionando la desorción de estos compuestos y por consiguiente, un cambio de humectabilidad. [74].

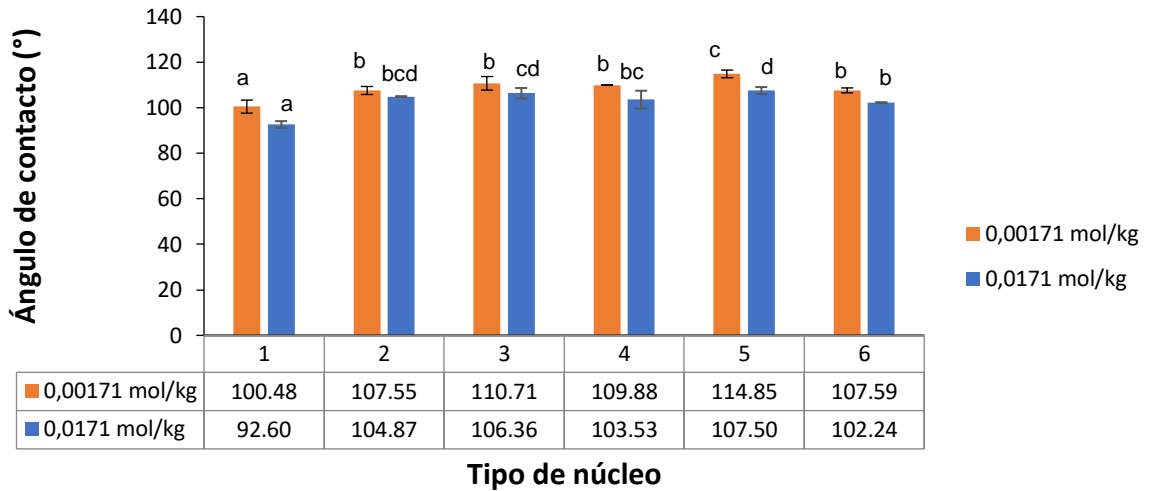


Figura 3-16: Efecto de la fuerza iónica en el ángulo de contacto

*En un mismo sistema, letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 3-4: Porcentaje de reducción en el ángulo de contacto en función de la fuerza iónica.

Muestra	0,00171 mol/kg	0,0171 mol/kg
1	25,33	31,18
2	20,07	22,06
3	17,72	20,96
4	18,34	23,06
5	14,65	20,11
6	20,05	24,02

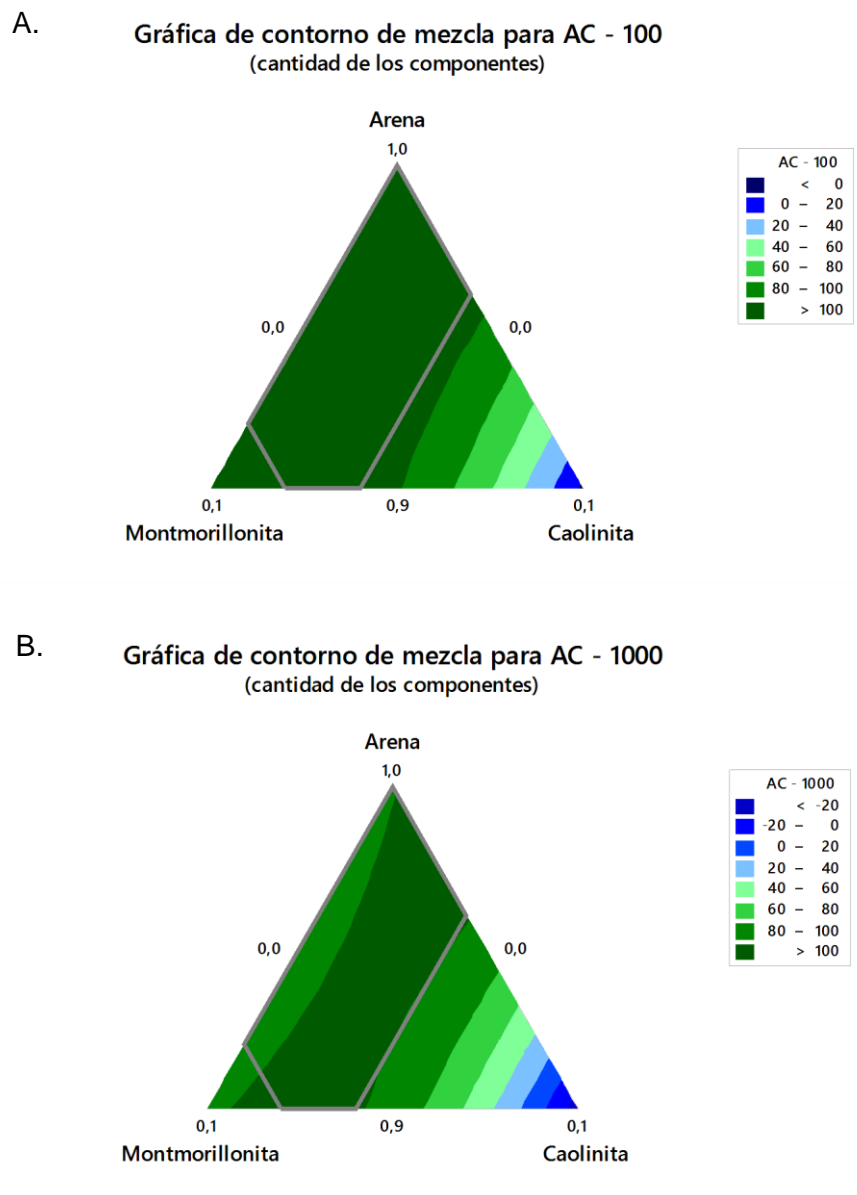


Figura 3-17: Gráficas de contorno. Efecto de la fuerza iónica sobre el ángulo de contacto. A) 0,00171 mol/kg. B) 0,0171 mol/kg.

De manera análoga, en la **Figura 3-18** y **Tabla 3-5** se muestra la información compilada de los ángulos de contacto y la respectiva reducción de los núcleos tratados con la salmuera sin y con nanométriales. Se observa como las nanopartículas reducen el ángulo de contacto y esto es debido a su facilidad para movilizarse en el medio poroso y recubrir la superficie de la roca, logrando alterar favorablemente la humectabilidad. Además,

poseen la capacidad para adsorber compuestos activos en su superficie e inhibir su precipitación-depositación [75].

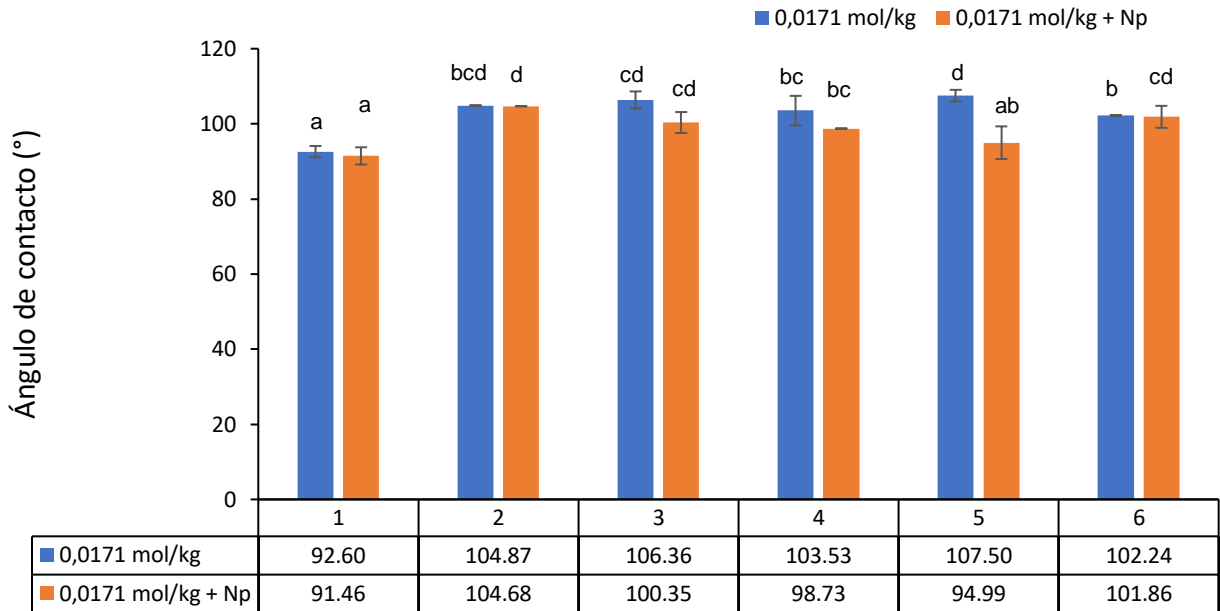


Figura 3-18: Efecto de la nanopartícula en el ángulo de contacto

*Para un mismo sistema, letras iguales representan grupos homogéneos, sin diferencias estadísticas: Puesto que el valor P es menor que 0,05. Por tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las ocho variables con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 3-5: Efecto de la nanopartícula en la reducción en el ángulo de contacto

Muestra	0,0171 mol/kg	0,0171 mol/kg + Np
1	31,18	32,03
2	22,06	22,21
3	20,96	25,43
4	23,06	26,63
5	20,11	29,41
6	24,02	24,3

Gráfica de contorno de mezcla para AC - 1000 - Np
(cantidad de los componentes)

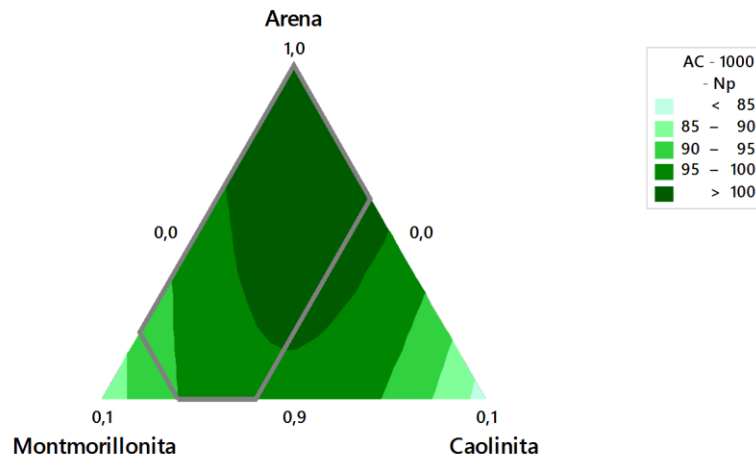


Figura 3-19: Gráfica de contorno. Efecto de las nanopartículas en el ángulo de contacto.

Por otro lado, mediante el software estadístico Minitab se realizó el ajuste mediante un modelo cuadrático con R^2 ajustado mayor al 70% y con un nivel de confianza del 95% y la optimización del diseño de experimentos para los tratamientos con 0,0171 mol/kg de fuerza iónica sin y con nanopartículas, obteniéndose que estas soluciones propician la alteración de la humectabilidad en sistemas con la composición mineralógica descrita en la **Tabla 3-6**.

Tratamiento: 0,0171 mol/kg

Modelo de regresión cuadrático:

$$CA = 98,20 * A + 2397 * M - 21641 * C - 2607 A * M + 22724 A * C + 24292 M * C$$

Tratamiento: 0,0171 mol/kg + 100 mg/L de nanopartículas

Modelo de regresión cuadrático:

$$CA = 104,7 * A - 745,1 * M - 2394 * C + 744,1 A * M + 2530 A * C + 5729 M * C$$

Tabla 3-6: Optimización de la variable de respuesta.

	Salmuera	Salmuera-np
Arena (A)	0,94	0,92
Montmorillonita (M)	0,06	0,08
Caolinita (C)	0	0
Respuesta	89,08	91,46

3.6 Estimación del número capilar

Para la estimación del número capilar y las pruebas dinámicas de desplazamiento se trabajó con un crudo intermedio de 25°API con análisis SARA: Saturados (42,41%), Aromáticos (18,46%), Resinas (33,74%) y Asfaltenos (5,39). Este crudo se escogió porque se requieren volúmenes considerables para la ejecución de las pruebas experimentales, por lo que seleccionar una solución modelo para estos procedimientos no es factible debido a la eficiencia de los procesos de extracción de las fracciones del crudo.

Para determinar la relación fuerzas viscosas e interfaciales en el sistema fue necesaria la estimación del número capilar considerando la viscosidad y la velocidad de flujo de inyección de agua a las condiciones de campo [76], el ángulo de contacto del agua sobre la superficie del medio poroso que representa la alteración de la humectabilidad, y la tensión interfacial del sistema fase oleosa/fase acuosa, todo esto en presencia y ausencia de nanopartículas para el sistema de agua de baja salinidad (0,0171 mol/kg de CaCl_2) con el fin de representar un mejor escenario de aplicación. La **Figura 3-20** presenta el comportamiento del número de capilar para una superficie humectable al aceite antes y después del tratamiento con la salmuera en ausencia y presencia de nanopartículas de Al_2O_3 a 25 °C. El número capilar de aproximadamente 10^{-6} indica un medio poroso a ser humectable al aceite y es un valor característico en una inyección de agua [77]. La adición de nanopartículas a la salmuera de baja salinidad (0,0171 mol/kg) aumenta el número capilar considerablemente respecto al sistema en ausencia de nanopartículas. Este incremento en el número capilar es atribuido a las fuerzas interfaciales. En el caso de las nanopartículas, el aporte es realizado por una significativa reducción de la tensión interfacial (IFT) y el aumento de la humectabilidad del medio hacia humectable el agua, lo que conduce a un incremento progresivo en el número de capilar del 100%.

La reducción en las fuerzas interfaciales en el sistema sólido-agua-aceite puede ser explicado por medio de la Ley de Young [78], que establece una relación de fuerzas interfaciales entre el ángulo de contacto ($\cos\theta$) de la superficie en interacción con el aceite y el agua (σ^{sw} y σ^{so}) y la tensión interfacial (σ^{ow}) del sistema agua-aceite cuando este alcanza un equilibrio termodinámico. La disminución del ángulo de contacto de la fase polar (agua) sobre la superficie humectable al aceite es una consecuencia de la reducción de la tensión interfacial agua-aceite en mayor proporción con la presencia de las nanopartículas, lo que conllevaría a una alta recuperación del aceite atrapado en el medio poroso por fuerzas capilares debido a la reducción de la energía necesaria para movilizar el aceite contenido en las gargantas de poro.

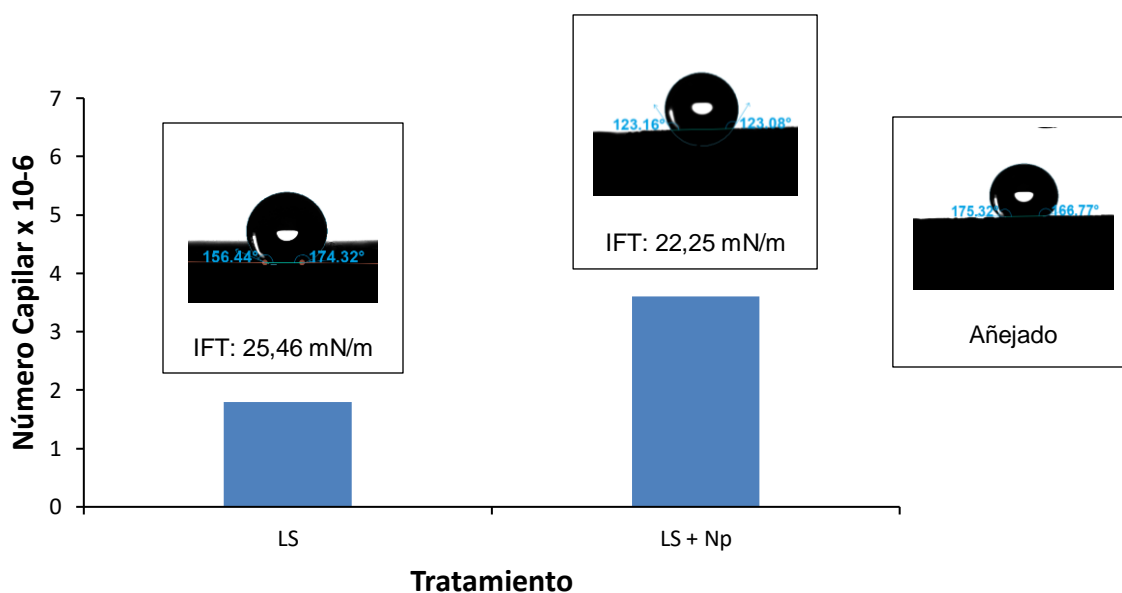


Figura 3-20: Comportamiento del número capilar para el sistema con crudo de 25°API.

3.7 Pruebas de desplazamiento

La **Figura 3-21** presenta la recuperación de aceite de los tratamientos inyectados en un coreholder que contiene el núcleo que es sometido a 1000 psi de presión de poro, 3500 psi de sobrecarga y a 80°C. Este procedimiento se realiza siguiendo un esquema de inyección de fluidos que emula la migración inicial de estos en el yacimiento para llevar el sistema a condición de aceite residual. Para lograr esto, se hace una primera inyección de agua de la cual se obtiene la permeabilidad absoluta del sistema. Luego, se inyecta crudo con el fin de restaurar el núcleo y medir la permeabilidad efectiva del aceite a S_{wr} . Después, se fluye agua de alta salinidad para construir la curva base de recobro. Posteriormente, se inyecta agua de baja salinidad para establecer el incremento en el factor de recobro. Por aparte se realiza el mismo procedimiento para un mismo sistema, pero en vez de inyectar agua de baja salinidad, se inyecta el tratamiento con nanopartículas. Este protocolo es netamente comparativo para evaluar el desempeño de cada tratamiento (Salmuera sin y con nanopartículas) en la eficiencia de desplazamiento.

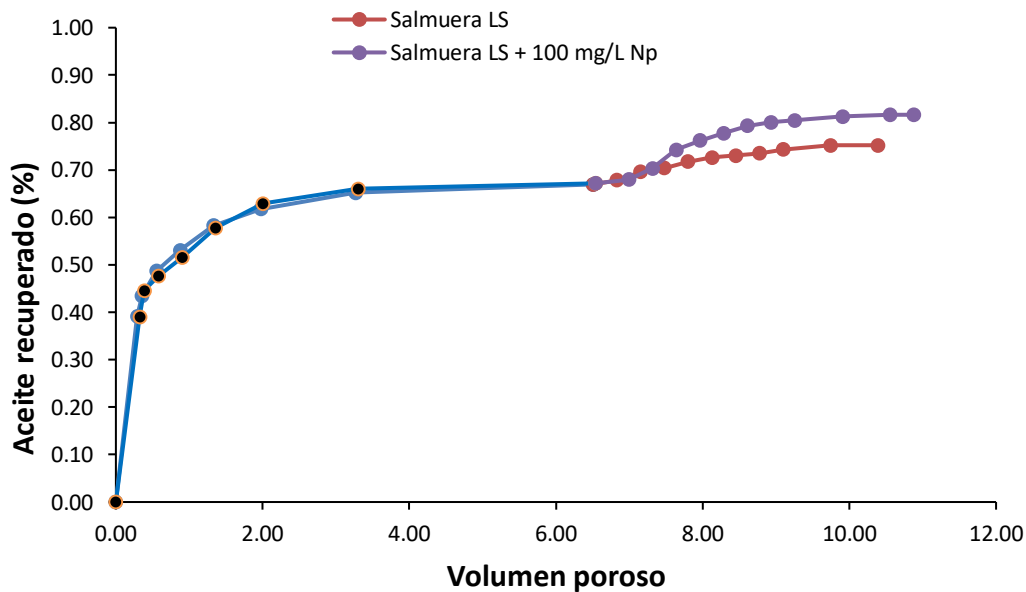


Figura 3-21: Porcentaje de aceite recuperado obtenido mediante desplazamientos dinámicos a condiciones de saturación de agua y aceite residual, con presión de poro de 1000 psi y 3500 psi de sobrecarga a 80°C.

Se observa que después de la inyección de agua se obtiene una recuperación de aceite de aproximadamente del 67%. Después de la inyección del agua de baja salinidad la recuperación de aceite alcanza un 75%, lo que indica un 25% de incremental de aceite. En el otro escenario, dónde se realizó la inyección de agua de baja salinidad con 100 mg/L de nanopartículas se obtuvo una recuperación incremental de aceite del 44%. A partir de las pruebas dinámicas de desplazamiento, se concluye que se puede obtener un incremental en la recuperación de aceite con la inyección de agua de baja salinidad de 0,0171 mol/kg de CaCl_2 sin y con 100 mg/L de nanopartículas de Al_2O_3 , esto convierte a este proceso de inyección en una técnica bastante atractiva para el recobro mejorado de petróleo. El incremento en la recuperación de aceite con la adición de nanopartículas podría deberse a la ligera reducción de la tensión interfacial y al significativo cambio de la humectabilidad, favoreciendo la mojabilidad del medio poroso al agua.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La mayor reducción de la tensión interfacial se alcanza con la solución modelo de ácidos nafténicos en contacto con la sal divalente CaCl_2 a una fuerza iónica de 0,0171 mol/kg, logrando una reducción del 74% en comparación al sistema ácidos/agua desionizada. Esto es debido a la difusión de los ácidos a la interfaz por la fuerza de atracción del catión Ca^{2+} y su interacción forma complejos del tipo naftenatos que reducen la tensión.

La acidez del crudo, los heteroátomos, los grupos funcionales y la aromaticidad de los agentes activos superficiales, además de su geometría molecular, son parámetros que rigen las interacciones y el comportamiento de los asfaltenos, resinas y ácidos en la interfase en presencia y ausencia de iones. De ahí la complejidad de establecer un mecanismo unánime para explicar la interacción en las interfases crudo/salmuera/roca.

La alteración de humectabilidad se ve favorecida por la presencia de arcillas y aún más por la montmorillonita, obteniéndose porcentajes de reducción del 31% en el ángulo de contacto al agua para un sistema con 8% de contenido, esto es gracias a su capacidad de intercambio catiónico.

Para la inyección de agua de baja salinidad es importante formular adecuadamente el agua y esto depende a su vez de varios factores como de la salinidad y saturación del agua connata, la humectabilidad del yacimiento, la presencia de compuestos polares en el crudo y la presencia de minerales de arcillas. Se ha demostrado que estos dos últimos factores pueden favorecer la inyección de agua de baja salinidad por la interacción de los iones con las fracciones polares y el intercambio catiónico con las arcillas. Dónde la composición del crudo y de la roca, específicamente crudos con alto número ácido o alto contenido de

ácidos nafténicos o yacimientos con contenido de montmorillonita, pueden favorecer estas interacciones y, por tanto, ofr un escenario que posibilita el aumento en la producción de aceite.

4.2 Recomendaciones

- Evaluar el impacto de otras sales de carácter monovalente y divalentes, tales como Na_2SO_4 y MgSO_4 , en la tensión interfacial y en la alteración de la humectabilidad, para determinar el impacto que tiene el anión en el desempeño de la inyección de agua de baja salinidad.
- Evaluar el efecto de las diferentes sales a diferentes fuerzas iónicas en areniscas con una composición variada de arcillas. Esto se convierte en una iniciativa que se puede trasladar a la evaluación de la inyección de agua de baja salinidad en rocas carbonatadas.
- Elucidar un mecanismo o varios mecanismos por familia de crudo o fracciones, para contribuir a la fenomenología detrás de la inyección de agua con bajo contenido salino.
- Por último, pero no menos importantes es la estimación de los efectos con nanopartículas de diferente naturaleza química, con modificaciones superficiales que favorezcan la adsorción de los compuestos polares del crudo en la interfase. Además, evaluar el efecto del pH de la salmuera y su impacto en las cargas superficiales de las nanopartículas y su interacción con los iones y estructuras arcillosas.

5. Anexos

A. Anexo: Comportamiento de la tensión interfacial en el tiempo y efecto de las nanopartículas.

Los Anexos son documentos o elementos que complementan el cuerpo del trabajo y que se relacionan, directa o indirectamente, con la investigación, tales como acetatos, cd, normas, etc. Los anexos deben ir numerados con letras y usando el estilo "Título anexos".

A continuación, se presentan los gráficos de tensión interfacial entre las soluciones modelo y agua desionizada o en la salmuera de 0,0171 mol/kg con 100 mg/L de nanopartículas de alúmina como una forma de verificar la tensión interfacial en equilibrio.

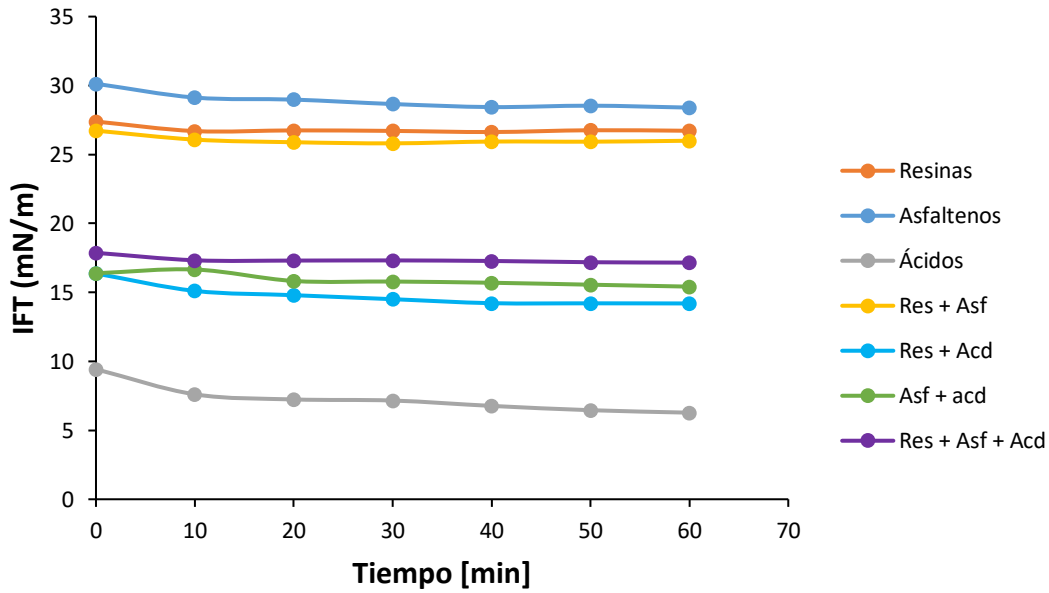


Figura 5-1: Tensión interfacial en el tiempo de soluciones modelo/agua desionizada con 100 mg/L de nanopartículas de alúmina a 25°C.

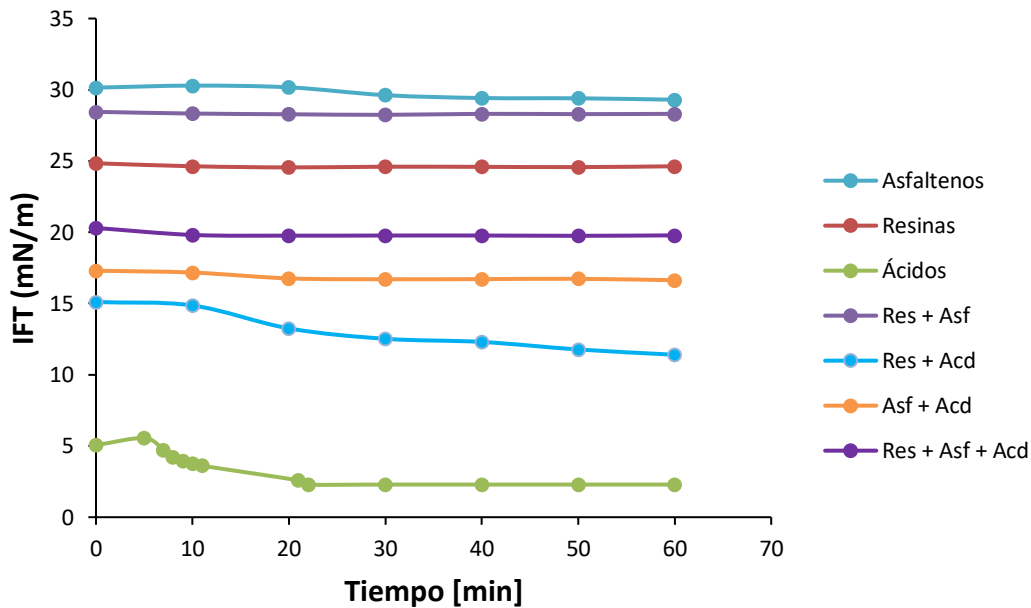


Figura 5-2: Tensión interfacial en el tiempo de soluciones modelo/salmuera 0,0171 mol/kg CaCl_2 con 100 mg/L de nanopartículas de alúmina a 25°C.

Bibliografía

- [1] B. Petroleum, "BP Statistical Review of World Energy 2018," 2018.
- [2] R. C. Gustavo Maya, Adriano Lobo, Anibal Ordóñez, Jorge Sandoval, Diana Mercado, Marta and C. S. Trujillo, Hector Hugo Pérez. (2010). *Estatus de la recuperación mejorada de petróleo en Colombia*.
- [3] V. Alvarado and E. Manrique, "Enhanced oil recovery: an update review," *Energies*, vol. 3, pp. 1529-1575, 2010.
- [4] S. A. Rifaat Al-Mjeni, Pradeep Cherukupalli, John van Wunnik, John Edwards, Betty Jean Felber, Omer Gurpinar, George Hirasaki, Clarence Miller, Cuong Jackson, Morter Kristensen, Franl Lim y Raghu Ramamoorthy. (2010). *Has the time come for EOR?* .
- [5] A. N. Awolayo, H. K. Sarma, and L. X. Nghiem, "Brine-Dependent Recovery Processes (Smart-Water/Low-Salinity-Water) in Carbonate and Sandstone Petroleum Reservoirs: Review of Laboratory-Field Studies, Interfacial Mechanisms and Modeling Attempts," 2018.
- [6] C. T. Dang, L. X. Nghiem, Z. Chen, Q. P. Nguyen, and N. T. Nguyen, "State-of-the-art low salinity waterflooding for enhanced oil recovery," in *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2013.
- [7] A. A. Hamouda and O. M. Valderhaug, "Investigating enhanced oil recovery from sandstone by low-salinity water and fluid/rock interaction," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 898-908, 2014.
- [8] E. W. Al-Shalabi and K. Sepehrnoori, "A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 139, pp. 137-161, 2016.
- [9] M. AlHammadi, P. Mahzari, and M. Sohrabi, "Fundamental investigation of underlying mechanisms behind improved oil recovery by low salinity water injection in carbonate rocks," *Fuel*, vol. 220, pp. 345-357, 2018.
- [10] A. Zahid, E. H. Stenby, and A. A. Shapiro, "Improved oil recovery in chalk: wettability alteration or something else?," in *Spe Europe/age Annual Conference and Exhibition*, 2010.

-
- [11] M. Lashkarbolooki, S. Ayatollahi, and M. Riazi, "Mechanistical study of effect of ions in smart water injection into carbonate oil reservoir," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 105, pp. 361-372, 2017.
- [12] A. Gandomkar and M. R. Rahimpour, "The impact of monovalent and divalent ions on wettability alteration in oil/low salinity brine/limestone systems," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 248, pp. 1003-1013, 2017.
- [13] N. J. Hadia, T. Hansen, M. T. Tweheyo, and O. Torsæter, "Influence of crude oil components on recovery by high and low salinity waterflooding," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 4328-4335, 2012.
- [14] M. Lashkarbolooki, S. Ayatollahi, and M. Riazi, "The impacts of aqueous ions on interfacial tension and wettability of an asphaltenic-acidic crude oil reservoir during smart water injection," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, pp. 3624-3634, 2014.
- [15] M. Lashkarbolooki, S. Ayatollahi, and M. Riazi, "Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart water/rock system," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 6820-6829, 2014.
- [16] G. Garcia-Olvera, T. M. Reilly, T. E. Lehmann, and V. Alvarado, "Effects of asphaltenes and organic acids on crude oil-brine interfacial visco-elasticity and oil recovery in low-salinity waterflooding," *Fuel*, vol. 185, pp. 151-163, 2016.
- [17] S. Moosavi, M. Rayhani, M. Malayeri, and M. Riazi, "Impact of monovalent and divalent cationic and anionic ions on wettability alteration of dolomite rocks," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 281, pp. 9-19, 2019.
- [18] I. Collins, J. Couves, M. Hodges, E. McBride, C. Pedersen, P. Salino, *et al.*, "Effect of Low Salinity Waterflooding on the Chemistry of the Produced Crude Oil," in *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 2018.
- [19] S. Ayatollahi and M. M. Zerfat, "Nanotechnology-assisted EOR techniques: New solutions to old challenges," in *SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition*, 2012.
- [20] M. N. Agista, K. Guo, and Z. Yu, "A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery," *Applied Sciences*, vol. 8, p. 871, 2018.
- [21] R. Abhishek, A. Hamouda, and A. Ayoub, "Effect of Silica Nanoparticles on Fluid/Rock Interactions during Low Salinity Water Flooding of Chalk Reservoirs," *Applied Sciences*, vol. 8, p. 1093, 2018.
- [22] S. Hassanpour, M. R. Malayeri, M. Riazi, S. M. Mousavi, and Z. Negahban, "On the impact of Co₃O₄ nanoparticles on interaction of heavy oil and brine mixtures," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 171, pp. 680-686, 2018.
- [23] P. Jadhunandan and N. R. Morrow, "Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems," *SPE reservoir engineering*, vol. 10, pp. 40-46, 1995.

- [24] H. O. Yildiz and N. R. Morrow, "Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding," *Journal of Petroleum science and Engineering*, vol. 14, pp. 159-168, 1996.
- [25] N. R. Morrow, G.-q. Tang, M. Valat, and X. Xie, "Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition," *Journal of Petroleum science and Engineering*, vol. 20, pp. 267-276, 1998.
- [26] G.-Q. Tang and N. R. Morrow, "Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 24, pp. 99-111, 1999.
- [27] Y. Zhang, X. Xie, and N. R. Morrow, "Waterflood performance by injection of brine with different salinity for reservoir cores," in *SPE annual technical conference and exhibition*, 2007.
- [28] N. Morrow and J. Buckley, "Improved oil recovery by low-salinity waterflooding," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 63, pp. 106-112, 2011.
- [29] N. Loahardjo, X. Xie, and N. R. Morrow, "Oil recovery by sequential waterflooding of mixed-wet sandstone and limestone," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 5073-5080, 2010.
- [30] A. Lager, K. Webb, and C. Black, "Impact of brine chemistry on oil recovery," in *IOR 2007-14th European Symposium on Improved Oil Recovery*, 2007.
- [31] A. Lager, K. J. Webb, C. Black, M. Singleton, and K. S. Sorbie, "Low salinity oil recovery-an experimental investigation1," *Petrophysics*, vol. 49, 2008.
- [32] K. Webb, C. Black, and H. Al-Ajeel, "Low salinity oil recovery-log-inject-log," in *Middle East Oil Show*, 2003.
- [33] P. McGuire, J. Chatham, F. Paskvan, D. Sommer, and F. Carini, "Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope," in *SPE Western Regional Meeting*, 2005.
- [34] G. R. Jerauld, K. J. Webb, C.-Y. Lin, and J. Seccombe, "Modeling low-salinity waterflooding," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2006.
- [35] S. B. Patil, A. Y. Dandekar, S. Patil, and S. Khataniar, "Low salinity brine injection for EOR on Alaska North Slope (ANS)," in *International Petroleum Technology Conference*, 2008.
- [36] G. G. Bernard, "Effect of floodwater salinity on recovery of oil from cores containing clays," in *SPE California Regional Meeting*, 1967.
- [37] G. Tang and N. R. Morrow, "Salinity, temperature, oil composition, and oil recovery by waterflooding," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 12, pp. 269-276, 1997.
- [38] H. Aksulu, D. Håmsø, S. Strand, T. Puntervold, and T. Austad, "Evaluation of low-salinity enhanced oil recovery effects in sandstone: Effects of the temperature and pH gradient," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3497-3503, 2012.
- [39] D. J. Ligthelm, J. Gronsveld, J. Hofman, N. Brussee, F. Marcelis, and H. van der Linde, "Novel Waterflooding Strategy By Manipulation Of Injection Brine Composition," in *EUROPEC/EAGE conference and exhibition*, 2009.

-
- [40] N. Wardlaw and J. Cassan, "Oil recovery efficiency and the rock-pore properties of some sandstone reservoirs," *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, vol. 27, pp. 117-138, 1979.
- [41] B. A. Suleimanov, F. Ismailov, and E. Veliyev, "Nanofluid for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 78, pp. 431-437, 2011.
- [42] Y. Kazemzadeh, S. Shojaei, M. Riazi, and M. Sharifi, "Review on application of nanoparticles for EOR purposes; a critical of the opportunities and challenges," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018.
- [43] S. n. Llanos, L. J. Giraldo, O. Santamaria, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Effect of Sodium Oleate Surfactant Concentration Grafted onto SiO₂ Nanoparticles in Polymer Flooding Processes," *ACS Omega*, vol. 3, pp. 18673-18684, 2018.
- [44] N. Ogolo, O. Olafuyi, and M. Onyekonwu, "Enhanced oil recovery using nanoparticles," in *SPE Saudi Arabia section technical symposium and exhibition*, 2012.
- [45] D. B. Bennion, "An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 41, 2002.
- [46] Z. Hu, M. Haruna, H. Gao, E. Nourafkan, and D. Wen, "Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 3456-3463, 2017.
- [47] T. Lu, Z. Li, W. Fan, X. Zhang, and Q. Lv, "Nanoparticles for inhibition of asphaltenes deposition during CO₂ flooding," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 6723-6733, 2016.
- [48] Y. Hurtado, C. Beltran, R. D. Zabala, S. H. Lopera, C. A. Franco, N. N. Nassar, *et al.*, "Effects of Surface Acidity and Polarity of SiO₂ Nanoparticles on the Foam Stabilization Applied to Natural Gas Flooding in Tight Gas-Condensate Reservoirs," *Energy & Fuels*, vol. 32, pp. 5824-5833, 2018.
- [49] J. Stetefeld, S. A. McKenna, and T. R. Patel, "Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences," *Biophysical reviews*, vol. 8, pp. 409-427, 2016.
- [50] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential—What they are and what they are not?," *Journal of Controlled Release*, vol. 235, pp. 337-351, 2016.
- [51] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2899-2907, 2013.
- [52] D. López, L. J. Giraldo, J. P. Salazar, D. M. Zapata, D. C. Ortega, C. A. Franco, *et al.*, "Metal Oxide Nanoparticles Supported on Macro-Mesoporous Aluminosilicates for Catalytic Steam Gasification of Heavy Oil Fractions for On-Site Upgrading," *Catalysts*, vol. 7, p. 319, 2017.
- [53] R. G. dos Santos, R. S. Mohamed, A. C. Bannwart, and W. Loh, "Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines

- exposed to heavy crude oil and water," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 51, pp. 9-16, 2006.
- [54] T. Solomon, "The definition and unit of ionic strength," *Journal of Chemical Education*, vol. 78, p. 1691, 2001.
- [55] V. Belessiotis, S. Kalogirou, and E. Delyannis, *Thermal Solar Desalination: Methods and Systems*: Elsevier, 2016.
- [56] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Importance of the adsorption method used for obtaining the nanoparticle dosage for asphaltene-related treatments," *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 2052-2059, 2016.
- [57] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the "chemical theory"," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963-4975, 2014.
- [58] A. Restrepo, M. Lastre, A. W. Milne, S. J. Penaloza, and E. Castro, "Effective kaolinite damage control under unfavorable chemical environment: field case," in *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, 2012.
- [59] Y. Zhao, J. Sun, and X. Shan, "Clay minerals in an oil-sand deposit and their effect on oil-bearing properties," *Petroleum Science and Technology*, vol. 35, pp. 578-585, 2017.
- [60] A. Bashiri and N. Kasiri, "Properly use effect of capillary number on residual oil saturation," in *Nigeria annual international conference and exhibition*, 2011.
- [61] F. A. Miller and C. H. Wilkins, "Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions," *Analytical chemistry*, vol. 24, pp. 1253-1294, 1952.
- [62] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *Journal of colloid and interface science*, vol. 425, pp. 168-177, 2014.
- [63] R. Wahab, S. Ansari, M. Dar, Y. S. Kim, and H. S. Shin, "Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process," in *Materials Science Forum*, 2007, pp. 983-986.
- [64] F. Farzaneh, "Synthesis and characterization of Cr₂O₃ nanoparticles with triethanolamine in water under microwave irradiation," *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, vol. 22, pp. 329-333, 2011.
- [65] R. Kagel and R. Nyquist, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds," *Chemical Physics Research Laboratory. The dow Chemical Company. ed: Academic Press, Inc*, 1971.
- [66] C. G. Paucar Álvarez, P. A. Villegas Bolaños, and C. P. García García, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE α -ALÚMINA NANOMETRICA," *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 2010.

- [67] H.-K. Wang, C.-Y. Yi, L. Tian, W.-J. Wang, J. Fang, J.-H. Zhao, *et al.*, "Ag-Cu bimetallic nanoparticles prepared by microemulsion method as catalyst for epoxidation of styrene," *journal of nanomaterials*, vol. 2012, p. 4, 2012.
- [68] L. A. Prado, M. Sriyai, M. Ghislandi, A. Barros-Timmons, and K. Schulte, "Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 21, pp. 2238-2245, 2010.
- [69] H. Quiroga-Becerra, C. Mejía-Miranda, D. Laverde-Cataño, M. Hernández-López, and M. Gómez-Sánchez, "A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil," *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 4, pp. 21-31, 2012.
- [70] C.-L. Chang and H. S. Fogler, "Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization," *Langmuir*, vol. 10, pp. 1749-1757, 1994.
- [71] K. Quintero, L. López, and L. De Lima, "Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier-Reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API," *Rev. Fac. Ing. Univ. Cent. Venezuela*, vol. 29, pp. 93-102, 2014.
- [72] Y. Mikami, Y. Liang, T. Matsuoka, and E. S. Boek, "Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: from nanoaggregation to thin-film formation," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 1838-1845, 2013.
- [73] R. B. Teklebrhan, C. Jian, P. Choi, Z. Xu, and J. Sjöblom, "Competitive adsorption of naphthenic acids and polyaromatic molecules at a toluene-water interface," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, pp. 12901-12910, 2016.
- [74] T. Austad, A. RezaeiDoust, and T. Puntervold, "Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs," in *SPE improved oil recovery symposium*, 2010.
- [75] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3659-3665, 2013.
- [76] H. Guo, M. Dou, W. Hanqing, F. Wang, G. Yuanyuan, Z. Yu, *et al.*, "Review of capillary number in chemical enhanced oil recovery," in *SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference*, 2015.
- [77] H. Guo, M. Dou, W. Hanqing, F. Wang, G. Yuanyuan, Z. Yu, *et al.*, "Proper Use of Capillary Number in Chemical Flooding," *Journal of Chemistry*, vol. 2017, 2017.
- [78] A. Roustaei, S. Saffarzadeh, and M. Mohammadi, "An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 22, pp. 427-433, 2013.