



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Diseño y Evaluación de Nanomateriales tipo Janus para Aplicaciones en Procesos de Recobro Químico Mejorados (EOR)**

**Lady Johana Giraldo Pedroza**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2019



# **Diseño y Evaluación de Nanomateriales tipo Janus para Aplicaciones en Procesos de Recobro Químico Mejorado (EOR)**

**Lady Johana Giraldo Pedroza**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

Ingeniero Químico, MSc, Ph.D. Farid B. Cortés

Codirector (a):

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

Línea de Investigación:

Nanotecnología aplicada a procesos de recobro mejorado (EOR)

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2019



## *Dedicatoria*

*Primeramente a Dios, porque sin Él nada de esto hubiese sido posible.*

*A mis padres, Saul y Ana por su amor, paciencia y apoyo incondicional.*

*A mis hermanos Roger, Dawson, Nicole, Julián y Paula (a ella... gracias por su infinita paciencia y apoyo en todo este tiempo).*

*A mi familia el motor de mi vida.*

*A mis amigos que siempre estuvieron ahí.*

*Lady J. Giraldo*



## **Agradecimientos**

Agradecimiento inmenso a la Universidad Nacional de Colombia, por el soporte y pilar de mi formación académica.

Agradezco profundamente a mis Directores, Farid Cortés Ph.D y Camilo Franco Ph.D, por su amistad, colaboración y apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

Agradecimientos a Jaime Gallego, PhD., por su aporte y ayuda en el desarrollo de esta investigación y a los integrantes del grupo de investigación en Fenómenos de Superficie - Michael Polanyi, pues este es el resultado de un trabajo en equipo.

Agradecimientos a Elizabete Fernandes Lucas, Ph.D, de la Universidad Federal de Rio de Janeiro (UFRJ), programa de Engenharia Metalúrgica é de Materiais (COPPE), por su tiempo y colaboración durante mi estancia en Rio de Janeiro (Brasil), al igual que a todos los integrantes de su grupo de investigación.

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 mediante el Acuerdo 064 de 2018.



## Resumen

La tecnología de inyección de nanofluidos (nanopartículas dispersas en un fluido de acarreo) ha sido estudiada en reducciones de tensión interfacial, aumentos de viscosidad de fase desplazante y en alteraciones de humectabilidad en la roca; factores que impactan directamente en el número de capilar, favoreciendo aumentos en la recuperación del petróleo. Sin embargo, esta técnica usualmente requiere grandes concentraciones de nanopartículas para ser eficiente en los procesos EOR. Por ello, en este estudio se busca mejorar los nanofluidos con un diseño de nanopartículas novedosas con comportamiento anfílico, desarrollando nanopartículas Janus con contenido de NiO y surfactante basadas en nanopartículas de SiO<sub>2</sub> de dimensión cero (0-D) que pueden ser efectivas en bajas concentraciones. Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis DRX, área superficial ( $S_{BET}$ ), potencial zeta, tensión interfacial (IFT), medidas de reología y alteraciones de humectabilidad y pruebas de desplazamiento. Los resultados mostraron un fuerte aumento del número capilar a concentración muy bajas de nanopartículas Janus, atribuido principalmente a la reducción de IFT en el rango bajo y ultra bajo debido a la alta actividad interfacial de las nanopartículas, conllevando a incrementos en la recuperación de crudo. Las pruebas de desplazamiento presentan un aumento en la eficiencia de hasta un 50% solo con la adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus dispersadas en agua, al igual cuando se combinan estas partículas en inyección de surfactantes, donde además de reducir la adsorción del químico (surfactante) en el medio poroso hasta en un 41% también se favorece la disminución de IFT en valores ultrabajo.

**Palabras clave:** Nanofluidos, Janus, EOR, inyección de agua, inyección de surfactantes.

## Abstract

Nanofluid (nanoparticles dispersed in carried fluid) flooding technology has been studied for reduction the interfacial tension, increasing the viscosity of the displacement phase and to alter the rock wettability, which impact directly in capillary number and hence increase the crude oil recovery. However, this technique requires usually large concentration of nanoparticles for being efficient in EOR processes. Therefore, this study aims at improve the nanofluids with a novel design of nanoparticles of amphiphilic behavior, developing NiO and surfactant -containing Janus nanoparticles based on zero-dimension (0-D) SiO<sub>2</sub> nanoparticles which can be effective at low concentrations. The nanoparticles synthesized were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), DRX analysis, Surface area (S<sub>BET</sub>), zeta potential, interfacial tension (IFT), rheology and wettability alteration measurements and coreflooding tests. The results showed a sharply increases of the capillary number at very low concentration of Janus nanoparticles attributed to the decrease of IFT (low and ultra-low values) due to high interfacial activity of nanoparticles, which lead to the increasing of the crude oil recovery. Displacement test present an increase in efficiency up to 50% only with 100 mg/L of Janus nanoparticles dispersed in water, besides when is combined Janus nanoparticles in surfactant flooding too is possible reduce adsorption of the chemical (surfactant) in the porous medium up to 41% and reduce IFT in ultralow values.

**Keywords:** Nanofluids, Janus, EOR, waterflooding, surfactant flooding.

# Contenido

	Pág.
Resumen .....	IX
Lista de figuras .....	XIV
Lista de tablas .....	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas .....	XVIII
Introducción .....	1
<b>1. Aspectos teóricos .....</b>	<b>7</b>
1.1 Procesos de Recobro Mejorado (EOR).....	7
1.1.1 Recobro químico .....	8
1.2 Mecanismos de desplazamiento .....	10
1.3 Nanotecnología .....	12
1.3.1 Nanotecnología aplicada a procesos EOR Químico .....	13
<b>2. Síntesis y caracterización de Nanopartículas “Janus” .....</b>	<b>17</b>
2.1 Materiales .....	17
2.2 Métodos.....	17
2.2.1 Síntesis nanopartículas de Sílice .....	17
2.2.2 Síntesis nanopartículas Janus .....	18
2.2.3 Caracterización nanopartículas.....	19
2.3 Resultados y Discusión.....	21
2.3.1 Nanopartículas SiO <sub>2</sub> .....	21
2.3.2 Nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> .....	23
2.3.3 Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> .....	27
<b>3. Nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>: Aplicación a baja IFT .....</b>	<b>31</b>
3.1 Metodología.....	32
3.1.1 Materiales .....	32
3.1.2 Métodos .....	32
3.2 Resultados y Discusión.....	35
3.2.1 Pruebas de Tensión interfacial (IFT).....	36
3.2.2 Cambios de Humectabilidad .....	38
3.2.3 Comportamiento Reológico.....	40
3.2.4 Estimación Número capilar .....	42
3.2.5 Potencial de recobro.....	43

---

3.3	Conclusiones Parciales.....	46
<b>4.</b>	<b>Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>: Aplicación en IFT Ultrabaja .....</b>	<b>47</b>
4.1	Metodología.....	48
4.1.1	Materiales .....	48
4.1.2	Métodos .....	49
4.2	Resultados y Discusión.....	55
4.2.1	Pruebas de Tensión interfacial (IFT).....	55
4.2.2	Cambios de Humectabilidad .....	59
4.2.3	Comportamiento Reológico.....	61
4.2.4	Retención en Medio Poroso.....	63
4.2.5	Potencial de recobro.....	65
4.3	Conclusiones parciales .....	67
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>69</b>
5.1	Conclusiones.....	69
5.2	Recomendaciones .....	70
<b>6.</b>	<b>Reconocimientos, Publicaciones y Eventos.....</b>	<b>71</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>73</b>



## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 2-1:</b> Distribución de diámetro hidrodinámico (DLS) a) Nanopartículas SiO <sub>2</sub> Agitación b) Nanopartículas SiO <sub>2</sub> Temperatura.....	21
<b>Figura 2-2:</b> Espectros FTIR de Nanopartículas SiO <sub>2</sub> Agitación y Nanopartículas SiO <sub>2</sub> Temperatura.....	22
<b>Figura 2-3:</b> Micrografías TEM de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> a) Vista general, b) vista lateral, y c) Distribución de tamaño de partícula.....	23
<b>Figura 2-4:</b> Micrografías TEM de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> a) Vista superior, b) Aumento esquina superior derecha, y c) Distribución de diámetro de cristal de NiO.....	24
<b>Figura 2-5:</b> Espectro FTIR comparativo nanopartículas soporte SiO <sub>2</sub> /Temperatura y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> Temperatura.....	25
<b>Figura 2-6:</b> Potencial zeta nanopartícula soporte SiO <sub>2</sub> y nanopartícula Janus NiO/SiO <sub>2</sub>	27
<b>Figura 2-7:</b> Imagen SEM nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> a) Vista general, b) Aumento esquina superior derecha, y c) Distribución de diámetro de nanopartícula Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 2-8:</b> Distribución de diámetro hidrodinámico de partícula de Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 2-9:</b> Prueba de afinidad de solventes nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> en presencia de solventes de diferente polaridad.....	29
<b>Figura 2-10:</b> Representación gráfica de la síntesis obtenida de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> , diferenciando su hemisferio hidrofóbico (dado por las moléculas de surfactante) e hidrofílico (dado por la naturaleza de la nanopartícula soporte SiO <sub>2</sub> .....	30
<b>Figura 3-1:</b> Montaje experimental micromodelo de patrón de inyección de cinco puntos. Tomada de [108].....	34
<b>Figura 3-2:</b> Comparativo en IFT a 25°C, nanopartículas 0-D SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> sintetizadas bajo el método temperatura y agitación a diferentes concentraciones entre 1 mg/L y 1000 mg/L.....	36
<b>Figura 3-3:</b> Imágenes ángulo de contacto antes y después del tratamiento con nanopartículas en concentraciones de 100 mg/L. a) gota de agua en núcleo virgen antes del tratamiento con nanopartículas, b) gota de agua posterior al tratamiento con nanopartículas SiO <sub>2</sub> a 100 mg/L y c) gota de agua posterior al tratamiento con 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> .....	39

<b>Figura 3-4:</b> Comparativos ángulos de contacto antes y después del tratamiento con nanopartículas SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L medidos a 25°C. ....	40
<b>Figura 3-5:</b> Comportamiento reológico de los nanofluidos en concentraciones de 100 mg/L de nanopartículas SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> medidas a 25°C. ....	41
<b>Figura 3-6:</b> Estimación de numero capilar para los nanofluidos con contenido de nanopartículas SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> en concentraciones de 100 mg/L a 25°C. ....	42
<b>Figura 3-7:</b> Estimación de potencial de recobro y caída de presión en el micromodelo de patron de inyección de cinco puntos para la inyección de agua, seguida por la inyección de nanofluidos de nanopartículas con SiO <sub>2</sub> (a 100 mg/L y 1000 mg/L) y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> (100 mg/L) a 25°C. ....	44
<b>Figura 3-8:</b> Retención de nanopartículas en la prueba desplazamiento en el micromodelo de patrón de flujo de cinco puntos para la inyección de agua, seguida por la inyección de nanofluidos a 1000 mg/L de nanopartículas base SiO <sub>2</sub> y 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> utilizando agua desionizada como fluido de acarreo de las partículas a 25°C. ....	45
<b>Figura 4-1:</b> Esquema experimental prueba de Imbibición Espontanea [106]. ....	51
<b>Figura 4-2:</b> Representación esquemática del Sistema de desplazamiento tipo ....	53
<b>Figura 4-3:</b> Comparativo IFT medido a diferentes presiones en equipamiento <i>Pendant Drop</i> a 25°C, evaluando sistema con nanopartículas SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L cada sistema, usando como fluido de acarreo agua desionizada. ....	55
<b>Figura 4-4:</b> Comportamiento IFT a diferentes concentraciones de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> dispersadas en fluido de acarreo surfactante 0.2%v/v. Mediciones realizadas en equipamiento <i>spinning drop</i> a 52°C. ....	57
<b>Figura 4-5:</b> Comportamiento IFT a diferentes dosificaciones de surfactante (0.2%, 0.18% y 0.15% v/v) como fluido de acarreo con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> a concentración fija de 100 mg/L. Mediciones realizadas en equipamiento <i>spinning drop</i> a 52°C. ....	58
<b>Figura 4-6:</b> Curvas de imbibición espontanea surfactante 0.2%v/v y surfactante con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> a 25°C. ....	60
<b>Figura 4-7:</b> Ángulos de contacto sistema surfactante 0.2% v/v y surfactante con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> en concentración de 100 mg/L a 25°C. ....	61
<b>Figura 4-8:</b> Comportamiento reológico nanopartículas SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L en fluido de acarreo solución de surfactante 0.2%v/v. ....	62
<b>Figura 4-9:</b> Estimación número capilar sistema surfactante y surfactante con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub> . ....	63
<b>Figura 4-10:</b> Comparativo de Adsorción dinámica en medio poroso surfactante 0.2% v/v (curva amarilla) y surfactante 0.2% v/v con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus Surfactante/SiO <sub>2</sub> (curva azul). Línea cortada seguimiento de trazador y línea continua seguimiento de surfactante. ....	64

- 
- Figura 4-11:** Potencial de recobro inclusión de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a 100 mg/L dispersadas en surfactante a 0.18% v/v (curva roja), comparando con solo inyección de surfactante sin nanomateriales a 0.2% v/v (curva azul). ..... 66
- Figura 4-12:** Cambios en saturación de aceite residual comparando los dos escenarios en presencia y ausencia de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, correspondiente con lo obtenido en la evaluación de potencial de recobro..... 67

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 3-1:</b> Parámetros del modelo reológico Hershell-Bulkley a 25°C de los nanofluidos a concentración de 100 mg/L de nanopartículas base SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO <sub>2</sub> .....	41
<b>Tabla 4-1:</b> Parámetros del modelo reológico Hershell-Bulkley de los nanofluidos a concentración de 100 mg/L de nanopartículas base SiO <sub>2</sub> y nanopartículas Janus Surfactante/SiO <sub>2</sub> . ....	62

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$M$	Relación de movilidad	1	Sección 1.2
$N_c$	Número Capilar	1	Sección 1.2
$P$	Presión	Psi, Pa	
$\rho$	Densidad	g/mL	Sección 2.3
$D$	Diámetro	nm	Sección 2.3
$K_H$	Índice de consistencia	Pa/s	Sección 3.2
$n_H$	Índice de Flujo	1	Sección 3.2
$v/v$	Volumen/volumen	1	Sección 4.1
$p/p$	Peso/peso	1	Sección 1.4
$p/v$	Peso/volumen	1	

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\sigma$	Tensión interfacial	mN/m	Sección 1.2
$\mu$	Viscosidad	cP, Pa·sec	Sección 1.2
$u$	Velocidad promedio de flujo	m/s	Sección 1.2
$\theta$	Ángulo de contacto	1	Sección 1.2
$\eta$	Fracción de área	1	Sección 3.2
$\mu_{\infty, \dot{\gamma}}$	Viscosidad a tasa de corte infinito	cP	Sección 3.1
$\dot{\gamma}$	Tasa de corte	s <sup>-1</sup>	Sección 3.1

### Subíndices

Subíndice	Término
Surf	Superficial
BET	Brunauer-Emmett-Teller

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>EOR</i>	Recobro de aceite Mejorado
<i>OOIP</i>	Aceite original en yacimiento
<i>HO</i>	Crudos pesados
<i>EHO</i>	Crudos extra-pesados
<i>IFT</i>	Tensión Interfacial
<i>0-D</i>	Cero dimension
<i>2-D</i>	Dos dimensiones
<i>HLD</i>	Balance Hidrofílico-Lipofílico
<i>et al.</i>	Y colaboradores
<i>Rpm</i>	Revoluciones por minute
<i>S<sub>BET</sub></i>	Área superficial Brunauer-Emmett-Teller
<i>FTIR</i>	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
<i>TEM</i>	Microscopía Electrónica de transmisión
<i>SEM</i>	Microscopía Electrónica de Barrido
<i>Dp</i>	Diámetro de partícula
<i>DLS</i>	Dispersión dinámica de Luz
<i>H<sub>2</sub>-TPD</i>	Temperatura de desorción por Hidrogeno
<i>Np</i>	Nanopartícula
<i>S.A.</i>	Área superficial
<i>pH<sub>pzc</sub></i>	pH en punto de carga cero
<i>RMSE</i>	Error cuadrático medio
<i>VPI</i>	Volumen poroso Inyectado
<i>HA-M</i>	Heteroatomos-Metales
<i>vp</i>	Volumen poroso



# Introducción

La dinámica actual de la sociedad ha estado enmarcada en un constante desarrollo industrial como parte de su economía activa, que sumado al considerable aumento demográfico han sido causa de la creciente demanda del consumo energético mundial [1]. Esta energía es abastecida en gran medida por combustibles de fuente fósil, entendiéndose ésta como la industria del petróleo y gas. En los últimos años esta industria ha tenido dificultades, evidenciadas en las bajas tasas de descubrimiento de nuevos reservorios, a lo que se añade la caída drástica de precios en el mercado global reportada desde mediados del 2014 [2]. Comúnmente la producción de hidrocarburos se realiza bajo procesos primarios y secundarios, los cuales tienen una producción total entre 15 al 40% del aceite original del yacimiento (OOIP) [2], teniendo variaciones en los porcentajes de acuerdo con su mecanismo de producción, las propiedades petrofísicas del medio poroso y tipo de fluidos tratados. Particularmente, para Colombia se tiene un factor de recobro alrededor del 20% [3], siendo este valor relativamente bajo en comparación con la cantidad total de fluido que queda en yacimiento sin ser explotado [4].

Dentro de los procesos de recuperación secundaria la inyección de agua ha sido el proceso más ampliamente conocido e implementado en la mayoría de los campos maduros a nivel mundial [3, 5]. Sin embargo, su eficiencia se ve limitada dado que su proceso de barrido areal/volumétrico está muy ligado a las condiciones petrofísicas y propiedades de los fluidos que no siempre son favorables, quedando gran cantidad del fluido original *in-situ*. En respuesta a esto, se han desarrollado procesos de recobro mejorado (EOR), los cuales buscan incrementar los porcentajes de recuperación de hidrocarburos movilizándolo el aceite que no puede ser desplazado únicamente por la acción del agua. Ahora, estas tecnologías también pueden presentar limitaciones técnicas particulares que hacen que su eficiencia no sea la esperada, evidenciando con esto la necesidad de implementar mejoras en donde se favorezca incrementales de factor de recobro más altos respecto a los métodos de recuperación mejorada (EOR) tradicionales.

Los procesos EOR pueden clasificarse básicamente como métodos térmicos y no-térmicos o químicos [6-8]; En los procesos térmicos es necesaria una fuente externa de calor, lo cual puede ser una limitante respecto a las grandes cantidades de energía que se necesitan [9, 10]. Por otra parte, los procesos no térmicos (o químicos) incluyen desplazamiento miscible e inmiscible con invasiones de químicos, con las cuales se busca mejorar las condiciones de barrido macroscópico y microscópico de los fluidos en yacimiento [11, 12]. Dentro de estos procesos no térmicos, la inyección de surfactante es una de las técnicas más usadas en la industria, aplicado con el fin de disminuir la saturación residual de crudo en el medio poroso mediante la modificación de los fenómenos interfaciales entre los fluidos presentes [13, 14]. Sin embargo, esta técnica es considerada como uno de los métodos más costosos debido a las altas dosificaciones de compuestos químicos que se deben adicionar para alcanzar condiciones óptimas de tensión interfacial, además de las pérdidas del mismo químico por efectos adsorptivos como consecuencia de la interacción roca-fluido que disminuye la concentración efectiva conforme avanza el frente de inyección, reduciendo considerablemente la efectividad de la técnica [15-18].

Diferentes métodos se han planteado para tratar de resolver las debilidades de la técnica de inyección de surfactantes. Dentro de los más conocidos está la integración de metodologías como inyección de polímero y surfactantes en conjunto, adicionando químicos como el álcali, el cual es utilizado como agente de sacrificio para disminuir los procesos de adsorción de surfactante en el medio poroso [19]. Sin embargo, algunos estudios han mostrado que la adición de álcali puede acarrear efectos negativos en términos de formación de emulsiones que ocasionalmente podrían generar bloqueos en el medio poroso, además de requerir de un tratamiento más riguroso en los fluidos producidos [19, 20]. Este tipo de situaciones dejan abierta la posibilidad al desarrollo de nuevas tecnologías que brinden mayores beneficios en los procesos manteniendo una relación costo-efectiva favorable. Es así, como la nanotecnología emerge como una alternativa promisoría, con aplicaciones satisfactorias en diferentes áreas de la ciencia y con gran potencial para su aplicación en la industria del petróleo y gas [21].

Dentro de la nanotecnología, se desarrollan los nanofluidos (basados en la dispersión de nanopartículas en un fluido de acarreo) que gracias a sus características especiales en términos de tamaño, relación área/volumen y fuerzas superficiales [22], pueden proveer ventajas particulares para su aplicación en procesos de recuperación de petróleo como se

reporta en diferentes trabajos de literatura, donde se muestran beneficios en reducción de tensión interfacial [23], alteración de la humectabilidad de la roca [24, 25], incrementos en viscosidad y mejora en la movilidad del aceite presente en yacimiento [26-28]. Incluso algunos estudios reportan mezclas de nanopartículas con surfactantes con efectos positivos en reducción de IFT y reducción de adsorción de surfactante en el medio poroso obteniendo resultados representativos en incrementales de aceite recobrado en las pruebas de flujo [23, 29-33]. Estos autores han evaluado variedad de nanofluidos basados en las diferencias de naturaleza química de las nanopartículas (destacando principalmente óxidos de sílice [34], óxidos de hierro [35], óxidos de aluminio [24], óxidos de zirconio [25], entre otros) con el objetivo de incrementar el factor de recobro [35-37]. Sin embargo, las concentraciones de nanopartículas empleadas en estos estudios usualmente son mayores al 0.1% p/v sin obtener suficiente reducción de IFT y factor de recobro por debajo del 5% [23, 31, 38, 39]. Otros autores también han sintetizado nanopartículas con surfactantes insertados en su superficie (*surfactant-grafted nanoparticles*), generando un efecto sinérgico entre el nanomaterial y el surfactante buscando reducir IFT e incrementar el aceite recobrado [40]. Sin embargo, también son evidentes las altas dosificaciones de estos materiales compuestos de alrededor 0.2% p/v en el fluido de acarreo [23, 41]. Es importante destacar de estos trabajos que en su mayoría solo reportan cambios de IFT en el rango bajo, mientras que en el rango ultrabajo ( $<1 \times 10^{-2}$  mN/m) ha sido muy poco su estudio.

Aunque son evidentes las grandes ventajas dadas por la inyección de nanofluidos también es necesario garantizar un desarrollo costo efectivo de este tipo de tecnologías, lo cual hace necesaria su optimización buscando minimizar las concentraciones de nanopartículas utilizadas, pero a su vez aumentando su desempeño en incrementales de aceite recobrado. Con este objetivo, recientemente ha sido desarrollado un tipo de partículas llamadas Janus<sup>1</sup>, diseñadas con propiedades anfífilas que confieren comportamientos particulares especialmente en la aplicación a interfaces con fluidos de diferente polaridad [42], incluso comparadas como un tipo de surfactante sólido [43]. Este

---

<sup>1</sup> Nombre dado en honor al dios *Jano* de la mitología romana quien era representado por dos caras en lados opuestos representando una dualidad.

tipo de partículas ya han sido usadas basadas en sus características [44, 45] en algunas aplicaciones químicas tales como catálisis [46], liberación de medicamentos [47], estabilización de emulsiones, agente compatibilizante [48, 49], sensores biológicos [50, 51], entre otras. Este tipo de partículas Janus pueden tener tres veces mayor actividad interfacial en comparación con una partícula homogénea permitiendo su adsorción en la interfase gracias a sus propiedades anfífilas, siendo esto un gran potencial para su aplicación en los procesos de recobro químico mejorado. El comportamiento anfílico de la partícula puede ser diseñado bajo diferentes estructuras de acuerdo con la forma de su síntesis, ya sea vía autoensamblaje con copolímeros y/o mezclas de ligandos, vía polimérica a través de reacciones de polimerización y por separación de fases de dos diferentes polímeros o segregación de fases de un material orgánico dentro o fuera de una matriz polimérica [52]. Dependiendo de la simetría de sus hemisferios, es considerada “Janus” según la definición De Gennes [53] cuando hay simetría en la polaridad de la partícula, llamando al caso contrario “partículas des-simétricas” donde la asimetría está relacionada con su forma y/o composición química; estas partículas pueden tener diferente estructura tipo bifásicas o bicompartimentadas (*bicompartimental*), mancuerna con heterodobletes o dímeros asimétricos (*Dumbbell-like*), muñeco de nieve (*snowman-like*), bellota (*acorn-like*) o tipo media frambuesa (*half raspberry-like*) [54, 55], aunque en términos prácticos pueden ser nombradas como partículas comparables a Janus [55].

En la industria del petróleo este tipo de materiales Janus han sido poco estudiados, resaltando en particular el trabajo de Liu y Sagale, donde Liu et al. [56] propusieron el uso de nanoláminas base grafeno con comportamiento Janus, desarrollando nanofluidos a través de la dispersión de estas nanoláminas (nanomaterial 2-D) a concentraciones de 100 mg/L en salmuera, alcanzando un incremental del recobro de 15.2%, sin embargo, debido a la geometría 2-D de estos nanomateriales una continua inyección del nanofluido podría conllevar a daño de formación por bloqueo del medio poroso, afectando la inyectividad y productividad tanto en pozo inyector como productor [57]. Por su parte, Sagale et al. [58], desarrollan nanofluidos base piroxeno (nanopartículas de nanopiroxeno dispersadas en salmuera) realizando modificaciones con grupos hidroxilo, considerando un escenario donde está completamente funcionalizada con el grupo hidroxilo en su superficie y otro cuando está parcialmente cubierta la superficie nombrándolo Janus nanopiroxeno. Los resultados muestran cambios en IFT de un 32.9% y 25% para las partículas totalmente funcionalizadas y partículas Janus respectivamente, siendo el objetivo en este trabajo

comparar la efectividad del piroxeno en la funcionalidad y estabilidad de nanomateriales aplicados en procesos EOR, encontrando mejores resultados cuando se tiene completamente modificadas con grupos hidroxilo las partículas de nanopiroxeno, dejando de lado el enfoque del tipo de nanomaterial Janus para aumento de factor de recobro.

Hasta el momento con lo reportado en literatura la inclusión de nanomateriales Janus solo ha sido enfocada en procesos de baja IFT (con algunas limitaciones en geometrías 2D), mientras lo que respecta a IFT ultrabaja ( $<1 \times 10^{-2}$  mN/m) no se encuentra mayor desarrollo incluso ni con nanomateriales convencionales. Siendo IFT la condición de mayor importancia en el número capilar que impacta directamente en el aumento de porcentajes de aceite recobrado. Así, el objetivo de esta investigación se centra en el diseño de nanofluidos base nanopartículas Janus 0-D (es decir, estructura esférica homogénea y nanométrica) que gracias a sus características anfífilas puedan favorecer disminuciones eficientes de IFT en rango bajo y ultrabajo con incrementos considerables de aceite adicional recobrado a las más bajas dosificaciones del nanofluido posible. En cuanto al diseño del nanofluido, por una parte se plantea el agua como fluido de acarreo para obtener cambios en IFT en rango bajo y aumento significativo del número capilar, mientras por otro lado se utiliza una formulación de surfactante comercial (surfactante como fluido de acarreo) para dispersar las nanopartículas obteniendo efectos adicionales de IFT en rango ultrabajo y reducción de la adsorción de surfactante en la roca.

A continuación, se muestra todo el desarrollo de la investigación dividida en cuatro capítulos, iniciando con una revisión de algunos aspectos teóricos sobre el tema abordado, luego la síntesis y caracterización de las nanopartículas Janus y en los capítulos tres y cuatro su respectiva aplicación en procesos EOR con el énfasis de disminución de IFT en el rango bajo y ultrabajo respectivamente, finalizando con algunas conclusiones y recomendaciones para posibles trabajos futuros. En el capítulo tres se aborda el desempeño de un nanofluido con nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> dispersadas en agua, evaluadas en términos de IFT (rango bajo para este caso), efectos viscosos, cambios de humectabilidad y finalizando con pruebas de flujo en un micromodelo de patrón de inyección de cinco puntos para evaluar su potencial de recobro. Respecto al capítulo cuatro se sigue metodología similar de evaluación realizada en el capítulo tres, siendo en este caso el nanofluido compuesto por nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> dispersadas en una formulación de surfactante dada, evaluando adicionalmente los efectos de IFT en

región ultrabaja y efectos adsorptivos del surfactante en presencia y ausencia de las nanopartículas, finalizando con prueba de desplazamiento en un medio poroso.

# 1.Aspectos teóricos

## 1.1 Procesos de Recobro Mejorado (EOR)

La etapa inicial de producción de hidrocarburos se acompaña del uso de la energía natural del yacimiento, ya sea por un acuífero invasor subyacente o por fuerzas de gravedad. En todos los casos, esa energía natural va disminuyendo conforme avanza la producción hasta que se vuelve insuficiente para llevar el aceite a superficie, por lo que deben implementarse estrategias que permitan incrementar la recuperación de petróleo, a lo que se llama técnicas secundarias. Estas consisten básicamente en la inyección de un fluido para estimular la producción mediante patrones de inyección entre pozos. Dentro de las técnicas más comunes se encuentra la inyección de agua, la cual logra movilizar el petróleo gracias a un empuje dado en función de las fuerzas viscosas. Sin embargo, estas técnicas secundarias son insuficientes para alcanzar una recuperación de petróleo suficiente que garantice una rentabilidad de la operación, dejando de un 40 a 80% de petróleo original *in-situ* [59].

Durante la etapa de recuperación secundaria (inyección de agua) se presentan algunas situaciones como fenómenos de interdigitación viscosa, relaciones desfavorables de movilidad, entre otras, que pueden conducir a una menor eficiencia del proceso dejando gran parte de aceite residual en yacimiento, razón por la cual se implementan procesos de recuperación terciaria. Dentro de los procesos de recuperación terciaria se encuentran diferentes técnicas aplicadas según las condiciones de cada yacimiento en específico, que a modo general pueden clasificar en dos categorías: métodos térmicos y no térmicos [6, 60, 61]. Los métodos de recuperación térmica son de las más avanzadas en términos experimentales a nivel de campo, consistiendo básicamente en agregar calor al yacimiento para reducir la viscosidad de los fluidos presentes favoreciendo una mayor movilidad hasta

superficie. Las técnicas comúnmente usadas son: estimulación cíclica con vapor, inyección continua de vapor, combustión in situ y combinación de estas [62-64] usados generalmente en caso de crudos pesados (HO) y extrapesados (EHO). Por otra parte los métodos no térmicos no requieren inyección de calor desde superficie y pueden ser clasificados como desplazamiento miscible (incluyendo inyección de gas) [12, 65, 66] e inyección de químicos [8, 67, 68], con las cuales se busca mejorar las condiciones de barrido macroscópico y microscópico de los fluidos en yacimiento [13, 14].

### **1.1.1 Recobro químico**

Los procesos de recobro químico tienen características particulares dadas todas las posibilidades en la que pueden ser manipuladas las variables para su manejo y adecuación a circunstancias particulares de cada yacimiento, generando a su vez formulaciones flexibles a la medida de cada caso. En los procesos de recobro químico se relaciona el desplazamiento microscópico y macroscópico en el que se involucra la movilidad de los fluidos desplazados, con el fin de mejorar la eficiencia de barrido mediante la inyección de fluidos desplazantes. Puede dividirse en tres métodos químicos generales, primero la inyección de polímeros en la cual sus macromoléculas son usadas para incrementar la viscosidad de la fase desplazante, llevando a mejoras en la eficiencia de barrido en el yacimiento, el segundo y tercer método se incluye la inyección de polímero-micelar o surfactantes y álcalis, siendo formulaciones químicas basadas en reducciones de tensión interfacial entre el aceite y la fase desplazante [8, 69].

Dentro de los procesos de recobro químico la inyección de surfactantes es uno de los más estudiados desde algunos años, pero sus múltiples modificaciones son algo más recientes, en las que se involucran soluciones micelares, waterflooding tipo miscible con solución micelar, procesos de micro emulsión, entre otros [70, 71]. Sin embargo, esta variación de procesos parte de diferencias entre la formulación de la mezcla compleja de la fase acuosa que contienen surfactantes, cosolventes, modificadores de viscosidad, entre otros. En general este tipo de procesos químicos promueve la disminución de la relación de movilidad e incremento del número capilar, actuando efectivamente en la disminución de la tensión interfacial entre crudo-agua. En el desarrollo de este tipo de procesos es importante tener en cuenta algunas consideraciones:

- Usualmente estos procesos de inyección de químicos son posteriores a la inyección de agua *waterflooding*, la cual termina con una concentración de aceite residual de aproximadamente el 30% ó mayor. Así, cuando se da la inyección del tratamiento químico, el frente de desplazamiento es la zona en la que principalmente ocurre la movilización del aceite donde incluso se puede tener tendencia a formar emulsiones transientes por ser una zona de movilización-coalescencia.
- En el diseño de estos procesos se tienen en cuenta tanto las propiedades petrofísicas del medio como las propiedades de los fluidos. Para lograr condiciones óptimas de tensión interfacial es necesario realizar un diseño y adecuación del tipo del químico a inyectar de acuerdo con el tipo de fluidos y condiciones de yacimiento, buscando asegurar la mejor sintonización del proceso.
- Debe ser asegurada la cantidad suficiente de surfactante en el medio poroso, teniendo en cuenta los diferentes mecanismos que pudieran degradar el bache inyectado ya sea por dispersión o difusión, o por pérdidas dadas por adsorción o transferencia a la fase oleosa, por lo cual típicamente se inyecta entre 5-15% del volumen poroso del yacimiento [69].

Una de las principales desventajas del uso del tipo de químicos surfactantes en los procesos de inyección es su alta adsorción en el medio poroso [15, 18]. Factor que trata de ser mitigado con adición de químicos tipo álcalis, los cuales funcionan como agente de sacrificio favoreciendo contacto la superficie de la roca antes del paso del surfactante, evitando que la roca pueda interaccionar y retener parte del surfactante [72]. Los álcalis pueden ser de tipo hidróxidos, carbonatos u ortosilicatos de sodio inyectados por baches previa a la inyección del surfactante o como técnica individual dependiendo el objetivo. Este tipo de químicos tienen ventajas y desventajas en cuanto a su posible reacción con algunos componentes del crudo, con posibles casos donde se favorezca la formación de emulsiones estables que a su vez puedan ocasionar daño de formación dado su entrapamiento en el medio poroso. Por otra parte, también pueden tenerse dificultades a la hora de tratar los fluidos producidos, pues además del tratamiento que debe realizarse a las emulsiones formadas, también debe asegurarse la recuperación o disposición del químico para no generar impacto al medioambiente.

Uno de los aspectos más importantes al momento de considerar un proceso de inyección de surfactantes es el mismo diseño y/o formulación del químico, pues tal como se

mencionó anteriormente, este debe ser un trabajo estricto en el que se tengan en cuenta tanto información de fluidos como la petrofísica del medio. Numéricamente un parámetro que permite facilitar caracterizar el químico adecuado para un proceso de inyección dado, es la desviación hidrofílica-lipofílica conocido como HLD (ver ecuación 1-1) [73, 74], relacionando intrínsecamente la salinidad de la fase acuosa con parámetros característicos del surfactante o mezcla de surfactantes y el número de carbonos de la molécula de aceite, logrando describir en mayor definición el sistema. Idealmente se busca la formación de una tercera fase donde se logra una completa emulsificación de los fluidos, en la cual se obtiene el mínimo valor de IFT en función del mismo equilibrio termodinámico del sistema, asegurando el valor de HLD igual cero (donde se encuentra una formulación óptima). Cuando se obtienen valores de  $HLD=0$ , esto indica igual afinidad del surfactante tanto para la fase acuosa como oleosa, lo cual facilitará la formación del sistema trifásico con volúmenes similares de agua y crudo solubilizados en la microemulsión, presentando un comportamiento de fase tipo Winsor III.

$$HLD = \sigma + \ln S - kEACN + t \Delta T + \alpha A \quad (1-1)$$

Donde,  $\sigma$ ,  $t$ , y  $k$  son parámetros característicos del surfactante,  $\ln S$  es el logaritmo natural de la salinidad en la fase acuosa, EACN es el número de carbonos del alcano equivalente al aceite,  $\Delta T$  la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de referencia 25°C,  $\alpha$  es una constante característica del alcohol y tipo de surfactante A es el porcentaje de alcohol añadido según el caso. Así pues, finalmente, para conseguir una formulación óptima pueden modificarse cualquiera de las variables de la ecuación 1-1, tanto en química como proporción de manera adecuada, para asegurar un resultado óptimo [73, 74].

## 1.2 Mecanismos de desplazamiento

Hay diversos factores que afectan la eficiencia de desplazamiento macroscópico: anisotropía y heterogeneidades del medio, la movilidad de los fluidos desplazantes y el arreglo físico de pozo productor e inyector. Las heterogeneidades y anisotropía de la formación tienen un efecto significativo, dado que el movimiento de los fluidos a través del medio poroso no es uniforme teniendo grandes variaciones en propiedades como porosidad, permeabilidad y contenido de arcillas, lo cual puede llevar a zonas de *by-pass* del aceite residual, razón por la cual muchos de los procesos EOR fallan [59]. Podrían

nombrarse dos mecanismos que influyen directamente la movilización del aceite residual: la razón de movilidad ( $M$ ) y el número capilar ( $N_c$ ).

La relación de movilidad  $M$  (ver ecuación 1-2) da cuenta de la facilidad de movimiento que tiene un fluido a través del medio poroso, siendo definida como la relación entre la permeabilidad efectiva y viscosidad del fluido. Como la permeabilidad efectiva es función de la saturación de fluidos, la movilidad es usualmente modificada de acuerdo a la viscosidad de los fluidos, en lo que se involucran algunos fenómenos como interdigitación viscosa, cuando la viscosidad de la fase desplazante no es suficiente para generar un barrido uniforme dejando canales preferenciales de flujo [59, 69].

$$M = \frac{\text{Movilidad de la fase desplazante}}{\text{Movilidad de la fase desplazada}} \quad (1-2)$$

Con excepción de los procesos térmicos, los cuales son diseñados para disminución de viscosidad del aceite, la mayoría de los procesos EOR son diseñados para eliminar o reducir drásticamente las fuerzas capilares en procesos miscibles e inmiscibles respectivamente. En yacimiento luego de un proceso de inyección de agua queda gran parte de aceite atrapado en la matriz del medio poroso como pequeños ganglios de aceite desconectados entre sí, generando interfases de contacto aceite-agua, en la cual su geometría puede ser determinada por la ecuación de Laplace (ver ecuación 1-3) [75, 76]:

$$\Delta P = \sigma r \quad (1-3)$$

Donde  $\Delta P$  es la diferencia de presión dada en la interfase,  $\sigma$  la tensión interfacial y  $r$  la curvatura, pero debido a la complejidad de los patrones de arreglo de la red poral esta ecuación no puede ser resuelta exactamente en muchos casos. El flujo de agua en el medio poroso genera una diferencia de presión externa  $P_o - P_1$ , que corresponde a la fuerza viscosa que tiende a movilizar el glóbulo de aceite. Sin embargo, la interfase del glóbulo de aceite puede adoptar una forma tal que la presión necesaria para movilizar el aceite  $\Delta P_o - \Delta P_1$  excede la caída de presión viscosa en varios órdenes de magnitud. Ya que no es posible modificar la curvatura que fundamentalmente depende fundamentalmente del tamaño de poro y ángulo de contacto del medio, los esfuerzos se dirigen a la modificación de la tensión interfacial con el fin de reducir las fuerzas capilares que actúan en tal interfase de contacto [77]. Para este objetivo se diseñan la inyección de fluidos con contenido de químicos activos superficialmente que pueden producir cambios en tensión interfacial del

orden de  $10^1$  a  $10^{-4}$  mN/m logrando así disminuir las fuerzas interfaciales aumentando el porcentajes de aceite recobrado [78].

De manera practica el concepto de las fuerzas capilares y viscosas se correlaciona conjuntamente en un numero adimensional llamado el numero capilar ( $N_c$ ) [79], el cual da cuenta de la relación entre las fuerzas viscosas y capilares según sea la de mayor predominancia dado el caso (ver ecuación 1-4).

$$N_c = \frac{u * \mu}{\gamma * \cos\theta} \quad (1-4)$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad del fluido desplazantes,  $u$  la velocidad promedio del fluido,  $\gamma$  es la tensión interfacial y  $\theta$  el ángulo de contacto relacionado con la humectabilidad del medio poroso [80]. Usualmente en un proceso de inyección de agua se tiene un valor de numero capilar alrededor de  $10^{-7}$  y para lograr reducir un 50% más la saturación de aceite es necesario incrementar al menos 3 órdenes de magnitud [8]. Para lograr aumentar el número capilar, se podrían realizar ciertos cambios, una opción sería generar un gradiente de presión lo suficientemente grande entre los pozos para incrementar la velocidad intersticial y más aún para lograr mantenerla mientras se realiza la inyección de los fluidos, siendo este un proceso de alto consumo de energía, quedando la otra opción de disminuir los efectos interfaciales, reduciendo los valores de tensión interfacial, mediante el uso de surfactantes [2].

### 1.3 Nanotecnología

El desafío actual de la industria del petróleo gira en torno a la optimización de los recursos disponibles a fin de obtener una mayor productividad manteniendo operaciones rentables. La nanotecnología emerge como una herramienta importante para resolver muchos de estos problemas, la nanotecnología en forma de nanopartículas (pequeñas partículas, más pequeñas de 100nm) son parte de esto, combinando su área de superficie extremadamente alta con su alta capacidad de adsorción que en forma de nanofluidos ofrecen propiedades excepcionales que permiten su aplicación a las condiciones del yacimiento sin riesgo de daño adicional a la formación [32, 36, 81-83].

### 1.3.1 Nanotecnología aplicada a procesos EOR Químico

En cuanto a procesos de recobro mejorado EOR no-térmico, tales como inyección de polímeros, surfactantes o sus combinaciones, puede ser encontrado en literatura diferentes enfoques en los que las nanopartículas pueden ser aplicadas eficientemente.

Para el caso de inyección de polímeros se ha reportado como la inclusión de nanopartículas puede mejorar los parámetros reológicos del sistema favoreciendo incrementos en viscosidad. Zhu et al. [84] y Yousefvand & Jafari et al. [85] estudiaron el mejoramiento del comportamiento reológico de un sistema polímero-agua mediante la adición de nanopartículas, mostrando como se incrementa la viscosidad del sistema, también Maurya et al. [86] estudiaron el comportamiento de sistemas tipo nanopartículas/agua/polímero, atribuyendo efectos viscosificantes principalmente debidos al efecto entrecruzante de las nanopartículas en la matriz polimérica, además de evidenciar efectos en cambios de humectabilidad del medio poroso a fuertemente humectable al agua luego de la inyección de nanopartículas. Por otro lado Cheraghian et al. [87] enfocaron su estudio en el efecto de las nanopartículas de sílice en los fenómenos adsorptivos del polímero sobre la superficie de carbonatos y areniscas, mostrando como factores críticos la litología del medio, concentración de salmuera y viscosidad del polímero, mostrando como con la adición de nanopartículas puede ser reducido la adsorción sobre el medio poroso. Lui et al. [88] desarrolló un nanomaterial más complejo en su sintetizado tipo core-shell compuestos básicamente de sílice como núcleo con una cubierta de polímero como shell, en lo cual evidenciaron disminuciones en tensión interfacial e incrementos de viscosidad de la solución polimérica. Finalmente y de manera reciente Giraldo et al. [28] mostraron los efectos positivos en términos de disminución de porcentajes de degradación térmico-química con la inclusión de nanopartículas de sílice, obteniendo también incrementos considerables en el factor de recobro.

Así como se observa en el área de inyección de polímero los efectos positivos de la inclusión de nanopartículas, en el área de inyección de surfactantes también se muestra gran avance, enfocando esfuerzos básicamente a disminución de tensión interfacial y/o cambios de humectabilidad en el medio poroso, de tal manera que se incentive el aumento del aceite recobrado, utilizando para esto nanomateriales de diferentes naturaleza química, como sílice [34], óxidos de hierro [35], zirconio [25], alúmina [24], entre otros.

Específicamente para los procesos de inyección de surfactantes diferentes estudios plantean la aplicación de nanofluidos para reducción de tensión interfacial y reducción de adsorción en el medio poroso, es el caso de Mohajeri et al. [30] Quienes evaluaron a condiciones de laboratorio tres casos de inyección en los cuales se involucra surfactantes (aniónico y catiónico) y nanopartículas de zirconio evaluadas en conjunto con cada surfactante, a lo que concluyen en disminuciones efectivas en tensión interfacial del sistema de hasta un 81% para el caso de SDS/nanopartículas y a su vez incrementos en el factor de recobro de hasta 57% respecto al caso sin nanopartículas. Mientras Bagrezaie et al. [31] se centraron en la evaluación del efecto de la adición de nanopartículas hidrofílicas y un surfactante aniónico “SDS” en la adsorción sobre la superficie de la roca y la recuperación de petróleo. Los resultados obtenidos mostraron disminución de la adsorción del surfactante de alrededor del 14 %. En la prueba de flujo, los autores destacaron que la inyección simultánea de surfactantes y nanopartículas incrementó el factor de recobro de petróleo en 12.71 % comparado con el obtenido en la prueba de flujo con el surfactante base.

Por su parte Zargartalebi et al. [23] enfocaron su trabajo en el efecto sinérgico de mezclas de surfactantes y nanopartículas sobre la disminución en la tensión interfacial y la reducción de la adsorción del surfactante en el medio poroso. Para ello, usaron un surfactante aniónico “SDS” y nanopartículas comerciales hidrofílicas y ligeramente lipofílicas, ambas basadas en sílice. Cuando se aplicaron simultáneamente las nanopartículas con baja concentración de surfactante, la tensión interfacial disminuyó. También, evaluaron la adsorción del surfactante sobre la superficie de una roca de arenisca, encontraron que en presencia de las nanopartículas la adsorción logró disminuir hasta en un 66 %. La recuperación de petróleo fue cerca de 10 % mayor cuando se usaron nanopartículas hidrofóbicas con respecto al surfactante base. De igual manera Le et al. [29] evaluaron el efecto sinérgico de nanopartículas de sílice y diferentes mezclas de un surfactante aniónico para reducir la IFT entre el agua y el aceite y aumentar la eficiencia de desplazamiento del aceite. Para esto sintetizaron nanopartículas de sílice a través del método sol-gel. Los resultados indicaron que a una concentración total de 1000 ppm de nanopartículas y surfactantes se obtuvo una sinergia fuerte para reducir considerablemente la IFT, además de que las mezclas de nanopartículas y surfactante lograron desplazar tanto petróleo como las soluciones de surfactante base. Mobaraki et al.

[89], también evaluó nanopartículas de sílice con surfactante SDS encontrando cambios en tensión interfacial y movilización de aceite, con incrementales de recobro de hasta un 4%. Por otro lado, Radnia et al. [90] diseñaron un nanofluido base grafeno sulfonado mediante un proceso de sulfonación por deposición química de vapor, con el que lograron obtener incrementales de recobro de aceite de hasta 19%, gracias a disminuciones en IFT de al menos un 11% pero sin ser rango ultrabajo.

Nourafkan et al. [91], utilizando la misma técnica de la liberación de medicamentos, propuso nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como vehículos de surfactantes para llevarlos a través del medio poroso, mostrando resultados en disminución de la adsorción en el medio y aumentos de hasta 7.8% de aceite recobrado. Así mismo, Cheng et al. [92] propone usar nanotubos de carbón de geometría 2D (de longitud 0.2-2  $\mu\text{m}$  y diámetro 5-15 nm) como medio de transporte para llevar el surfactante y posteriormente se libere en la interfase, de acuerdo con equilibrio de la energía libre de Gibbs dada entre el sistema aceite/agua/surfactante.

Recientemente, Betancur et al. [93], desarrollaron un nanofluido base nanopartículas de sílice con diferentes surfactantes catiónico, aniónico y no iónico, evaluando su fenómeno de interacción a partir de sistemas de adsorción y desorción, verificando con pruebas de desplazamiento en las que se logra obtener un incremental de aceite recobrado de hasta un 240%, atribuyendo el logro a la habilidad de las nanopartículas para disminuir la adsorción del surfactante en el medio poroso.

Tal como lo muestran estos trabajos, la inclusión de nanopartículas puede potencializar las técnicas tradicionales de recobro químico mejorado (EOR), favoreciendo ventajas adicionales con las que se pueden obtener mayores eficiencias en los procesos, siendo limitado en algunos casos por las altas dosificaciones necesarias o las mismas condiciones de diseño del nanomaterial que pueden limitar su aplicación. De esta manera, en este trabajo se busca desarrollar nanomateriales novedosos tipo Janus con los que pueda obtener mayores eficiencia gracias a sus características anfífilas; estas partículas han sido aplicadas eficientemente en otras áreas de la industria química, pero poco estudiadas en aplicaciones de procesos de recobro mejorado, teniendo gran potencial para ello gracias a su condición de diseño que permite incrementar su actividad superficial, favoreciendo mayores cambios en los fenómenos interfaciales que permiten finalmente mayor porcentajes de aceite recobrado.



## 2. Síntesis y caracterización de Nanopartículas “Janus”

A continuación, se describe en detalle los procedimientos de síntesis y caracterización de las denominadas nanopartículas Janus. El desarrollo de este tipo de materiales inicia con la síntesis de las nanopartículas soporte de SiO<sub>2</sub> 0-D de geometría esférica, sobre las cuales se genera el carácter anfifílico Janus. Dada la geometría de estas es posible favorecer su división en dos hemisferios, donde uno de ellos es modificado superficialmente para generar una polaridad diferente a la del soporte SiO<sub>2</sub>. Esta modificación superficial se realiza con agente inorgánico (óxido de níquel) en un caso y surfactante comercial en el otro, manteniendo en ambos casos la diferencia de afinidad entre el hemisferio modificado y el hemisferio base SiO<sub>2</sub>.

### 2.1 Materiales

Para la síntesis de las nanopartículas de sílice se usó Tetraetil ortosilicato (TEOS, pureza 99%, Sigma Aldrich St Louis, Mo), NH<sub>4</sub>OH (30%, J.T. Baker, USA), y etanol (99.9%, Panreac, España). Para la síntesis Janus se utilizó, Agua desionizada, hexacetil trimetil bromuro de amonio (CTAB, pureza del 98%, PanReac, España), una muestra de parafina comercial con una temperatura de ablandamiento entre 70-80°C, tolueno (pureza 99.5%, Merck, Alemania), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(6H<sub>2</sub>O) (Merck KGaA, Alemania) y una muestra de surfactante comercial suministrada por Ecopetrol S.A. compuesta por una mezcla de surfactantes S1(sulfato de alcohol propoxi) y S2 (oleofina interna sulfonada) en relación 4:1.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Síntesis nanopartículas de Sílice

La síntesis de las nanopartículas de sílice (geometría esférica) se realizó siguiendo el método *Stober* [94]. desarrollado de dos maneras diferentes siguiendo el procedimiento

descrito por Echeverri et al. [95] para obtener dos tamaños diferentes de nanopartículas. La primera metodología consistió en la adición de etanol, TEOS, hidróxido de amonio y agua en una proporción molar 153:3:2:1, teniendo en cuenta que en este caso el hidróxido de amonio se utilizó como catalizador para favorecer la etapa inicial de hidrólisis en la formación de las nanopartículas. Esta solución se mantuvo en constante agitación a 300 rpm durante 24 horas completamente sellado el sistema. Posterior a las 24 horas se centrifugó la solución con el fin de obtener las partículas, continuando recientemente con un lavado varias veces con agua y etanol, finalmente es secado para obtener las nanopartículas de sílice. En el continuo del texto se referirá a esta metodología como “SiO<sub>2</sub> Agitación”.

En la segunda metodología se utilizaron las mismas proporciones de reactivos que el anterior método por agitación, adicionando temperatura mediante un montaje de balón de fondo redondo adecuado a una manta de calentamiento conectado a un sistema de condensador con reflujo de agua para evitar la evaporación de los solventes mientras se da la reacción. Llevando el sistema a una condición de temperatura de 60°C durante 24 horas. Finalmente, para separar las partículas de la fase líquida, la mezcla se llevó a 70°C, buscando evaporar todo el solvente remanente. Este segundo método será nombrado en el texto como “SiO<sub>2</sub> Temperatura”.

### 2.2.2 Síntesis nanopartículas Janus

Basado en el procedimiento descrito por Perro et al. [96] y partiendo de la síntesis de las nanopartículas soporte SiO<sub>2</sub>, se procede preparando una emulsión de cera (parafina) en agua con las nanopartículas dispersas en la fase acuosa. Utilizando un gramo de nanopartículas de sílice por 150 ml de una solución acuosa de etanol/agua en relación molar 1:64; previamente a la formación de la emulsión, se añadió 9 mg/l de surfactante CTAB a las nanopartículas en solución favoreciendo su interacción durante 4 horas. La emulsión se formó a 9000 rpm durante 80 segundos y luego se llevó enfriado a temperatura ambiente para obtener gotitas sólidas de cera.

Como se describió al inicio de este capítulo, se realizaron dos variaciones en el tipo de modificación superficial de uno de los dos hemisferios de las nanopartículas. Cuando se realiza la microemulsión con la cera se favorece un medio de inmovilización de las

nanopartículas de sílice, donde quedan con una zona expuesta y una zona cubierta, siendo esta última la queda inmersa parcialmente en las gotas de cera, mientras que la zona expuesta de la nanopartícula es la que se procede a funcionalizar o modificar superficialmente con dos diferentes agentes.

Una de las modificaciones se realiza con níquel, mezclando las gotas solidas obtenidas con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$  al 5% p/p favoreciendo un contacto de al menos 24 horas, después de esto, la gota de cera sólida se filtró y se lavó varias veces con etanol para eliminar las especies que no habían reaccionado. Finalmente se utilizó tolueno para disolver la cera sólida. Las nanopartículas de sílice resultantes se recogieron por centrifugación y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se calcinaron a  $450^\circ\text{C}$  durante una hora formando el óxido de níquel sobre la superficie de la nanopartícula. En el segundo caso con la funcionalización con surfactante comercial se procede de forma similar, con cambios en la etapa de lavado, utilizando agua dado que se podría afectar el surfactante si se realiza el lavado con etanol, evitando también el último paso donde se lleva a calcinar, pues en este caso no es necesario.

### 2.2.3 Caracterización nanopartículas

Para la caracterización de las nanopartículas obtenidas inicialmente se valoró su morfología mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el caso de las nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , utilizando un microscopio Tecnai F20 Super Twin TMP (FEI, EE. UU.) con una resolución de 0,1 nm, operado a 200 kV como voltaje de aceleración. La preparación de muestra para realizar estas mediciones se realizó en etanol, dando un tiempo de sonicación y posteriormente se depositaron en una rejilla de carbón de encaje TEM; El análisis y procesamiento de datos se llevó a cabo con el software Gatan Microscopy (Gatan Inc., EE. UU.) para procesar y medir los planos cristalográficos. En cuanto a las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/ $\text{SiO}_2$ , su morfología se valoró mediante imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) usando un microscopio electrónico de emisión de campo JSM-6701F (JEOL, Japón) con el fin de obtener el tamaño de partícula en seco. La muestra se dispersó en etanol a una concentración muy baja y se sonicó durante 3 horas a temperatura ambiente. Luego, una gota de la solución es puesta sobre una cinta de grafito previamente adherida al contenedor de muestras, en donde posteriormente se cubre con una capa de oro y paladio para hacer asegurar la interacción de la muestra con la emisión de electrones como se reporta en trabajos previos

[97]. Otro análisis importante, es el reconocimiento de los principales grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas sintetizadas, llevado a cabo mediante espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un quipo IRAffinity (Shimadzu, Japón); Para la preparación de la muestra fue usado bromuro de potasio (KBr) en proporción 1:1.3, el cual sirve como referencia de medida para las diferentes muestras a evaluar tal como lo describen algunos autores [98], llevando a cabo la prueba a condiciones ambiente y con mediciones en el rango de longitud de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  se determinó mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  utilizando un Autosorb-1 de Quantacrome (Quantachrome Instruments, EE. UU.) Mediante la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [99]. El tamaño del cristal del óxido de níquel y su dispersión sobre las nanopartículas de  $\text{NiO/SiO}_2$  Janus se determinó mediante reducción programada de temperatura en hidrógeno ( $\text{H}_2$ -TPR) con 10% de hidrógeno en Ar a 500°C durante 30 min. El sistema se enfrió a 50 °C y el flujo de Ar puro se cambió para limpiar la superficie. Después de 30 minutos de limpieza, se inyectaron pulsos de hidrógeno al 10% en la muestra para valorar los sitios metálicos de níquel de la superficie [100].

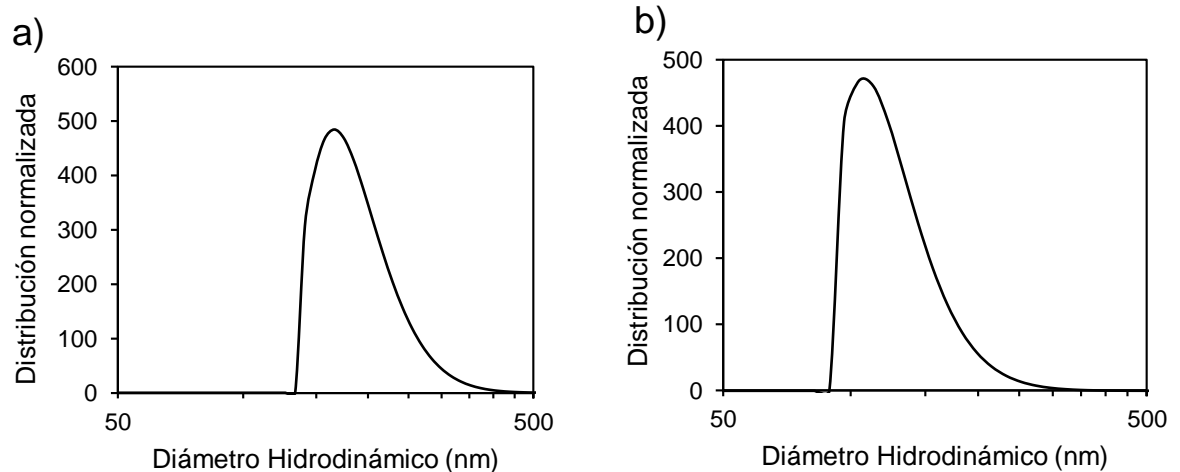
El tamaño hidrodinámico de partícula promedio de las nanopartículas ( $d_p$ ) y la potencial zeta se midieron en un analizador de zetasizer nanoplus-3 de Micromeritics (Norcross, GA) a 25 °C mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Los detalles de las mediciones del tamaño de partícula promedio fueron seguidos de acuerdo a estudios anteriores [101]. En cuanto al potencial zeta, se utilizó el analizador de zetasizer nanoplus-3, utilizando la ecuación de Smoluchowski. Teniendo que, al aplicar el campo eléctrico a la muestra de nanopartículas en solución acuosa, se produce una dispersión de partículas en direcciones opuestas a la superficie del estado de carga, luego la luz dispersada producida por la irradiación de partículas y debido a la movilidad de la electroforesis causa el desplazamiento Doppler que es el movimiento de la dispersión. Partículas bajo la influencia del campo eléctrico.

## 2.3 Resultados y Discusión

### 2.3.1 Nanopartículas SiO<sub>2</sub>

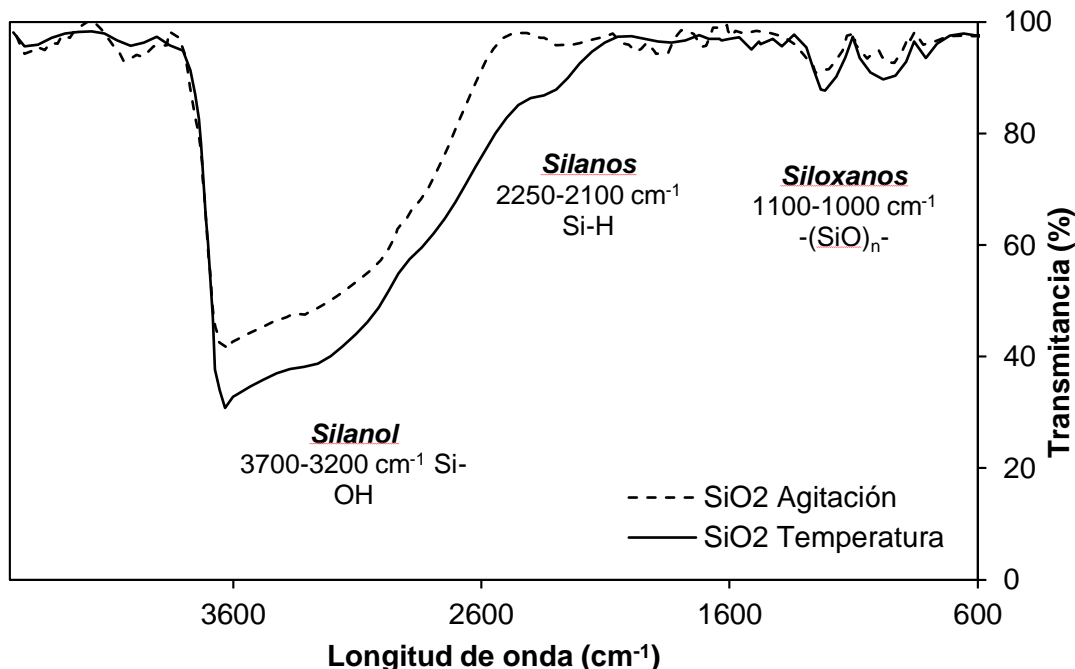
Inicialmente, se procede con la síntesis de las nanopartículas de sílice de geometría esférica que luego serían el soporte para las nanopartículas Janus. La Figura 2-1 muestra los resultados de distribución de tamaño hidrodinámico (DLS), siendo una de las primeras verificaciones luego de la síntesis, realizadas para los dos tipos de síntesis SiO<sub>2</sub> Agitación y SiO<sub>2</sub> Temperatura, de lo cual es posible observar que las nanopartículas sintetizadas por el método agitación tienen mayores tamaños con diámetro promedio de 160 nm, mientras con el método temperatura se obtienen tamaños promedio de 114 nm. En la Figura 2-1 también es posible observar como el ancho de la distribución es pequeño dando indicios de una distribución más homogénea de tamaños, disminuyendo la probabilidad de tener partículas con alta variación en sus tamaños.

**Figura 2-1:** Distribución de diámetro hidrodinámico (DLS) a) Nanopartículas SiO<sub>2</sub> Agitación b) Nanopartículas SiO<sub>2</sub> Temperatura.



La Figura 2-2 muestra los espectros FTIR obtenidos de las partículas sintetizadas, siendo muy similares dada su naturaleza, con leves cambios en la amplitud de algunas bandas, como lo es en el caso de banda asociada al silanol entre longitudes de onda de 3200 y 3700 cm<sup>-1</sup>, banda que también es asociada a los grupo -OH y contenido de humedad de las muestras.

**Figura 2-2:** Espectros FTIR de Nanopartículas SiO<sub>2</sub> Agitación y Nanopartículas SiO<sub>2</sub> Temperatura.



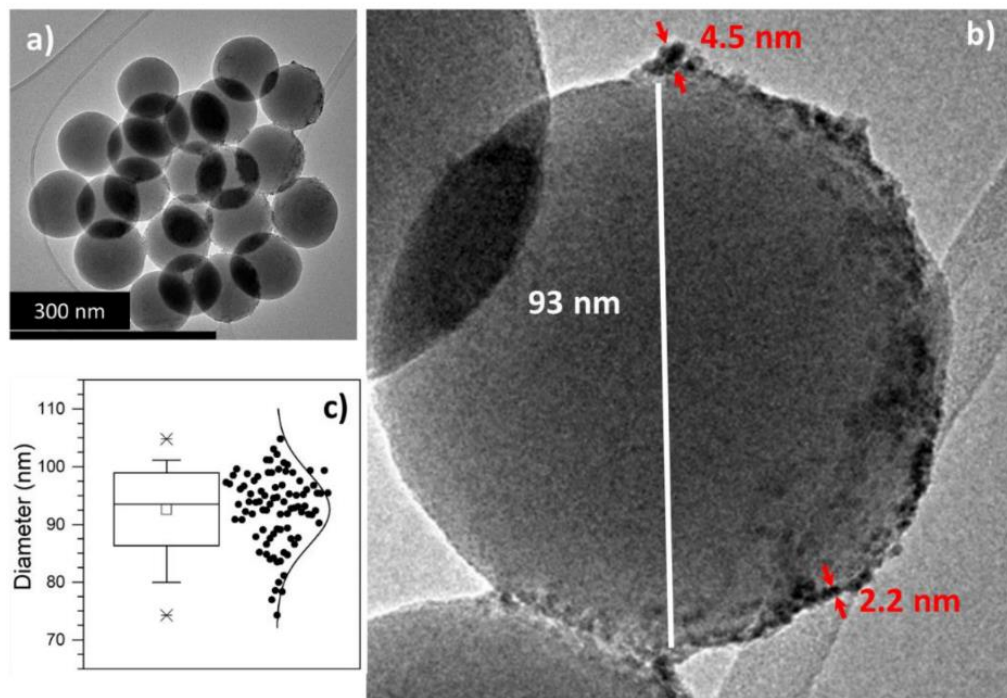
En general no hay mayor variación entre los espectros de la Figura 2-2, evidenciando en cada metodología de síntesis son sus correspondientes grupos funcionales de óxido de sílice, teniendo diferencias en los valores de transmitancia en la banda correspondiente al grupo silanol (grupo hidroxilo) entre 3700 y 3200 cm<sup>-1</sup>, coherente con lo reportado en literatura pues al favorecer mayor temperatura de reacción de síntesis es posible obtener mayor concentración de grupos hidroxilo en la nanopartícula, además de favorecer también menores tamaños de partícula [102, 103]. Comparando los resultados obtenidos en las diferentes rutas de síntesis y dado que el objetivo final es la posible aplicación a condición de yacimiento lo ideal es tener los menores tamaños posibles, lo cual se logra con la síntesis SiO<sub>2</sub> Temperatura (metodología escogida para continuar con las pruebas siguientes usada como soporte usado para las nanopartículas Janus), con las que además podría darse mejor interacción con el agente funcionalizante dado su mayor concentración de grupos silanol. [102].

### 2.3.2 Nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>

Las Figuras 2-3 y 2-4 muestran las imágenes TEM obtenidas de las nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>, observando en cada caso el detalle de su vista y distribución de tamaño de partícula y tamaño de cristal. En general puede observarse el tamaño simétrico de la nanopartícula con su geometría (esférica) bien definida, caracterizándola como una partícula 0-D y un tamaño nanométrico aproximado de 93 nm  $\pm$  4 nm.

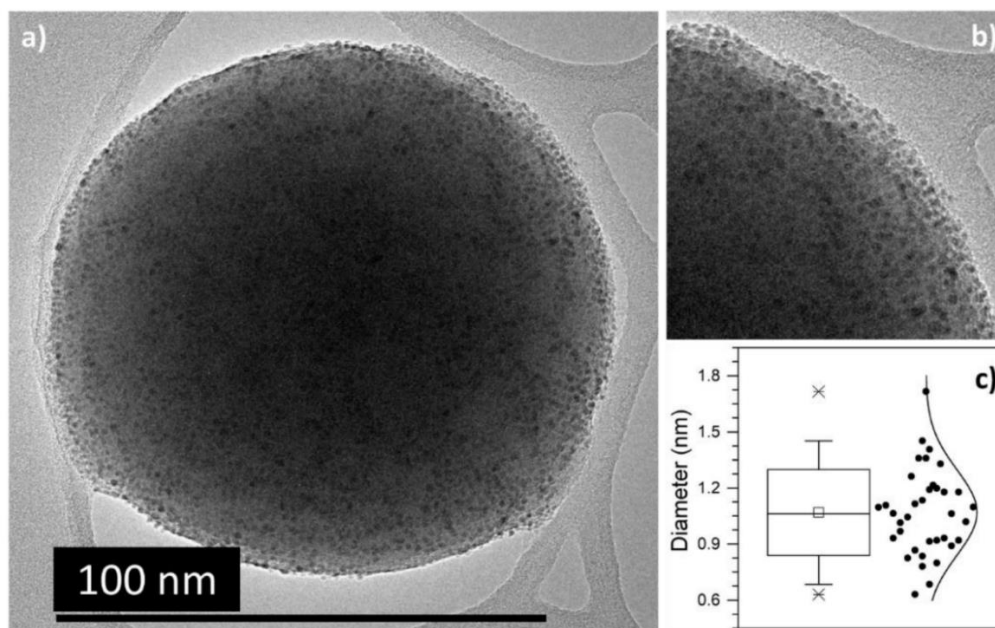
En concordancia con el mismo objetivo con el que fueron diseñadas las nanopartículas, puede apreciarse en la Figura 2-1a un recubrimiento parcial, definiendo claramente cada hemisferio de la nanopartícula, a pesar de que el recubrimiento de níquel no es totalmente homogéneo sobre el hemisferio correspondiente; De igual manera es posible observar el hemisferio en ausencia de níquel correspondiente al lado polar siendo de la misma base sílice. Es importante mencionar la ventaja de esta técnica TEM, en cuanto es posible diferenciar claramente cada compuesto NiO y SiO<sub>2</sub> de acuerdo con su misma diferencia de peso atómico, lo cual proporciona la diferencia de tonalidad en la imagen siendo posible su diferenciación.

**Figura 2-3:** Micrografías TEM de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> a) Vista general, b) vista lateral, y c) Distribución de tamaño de partícula.



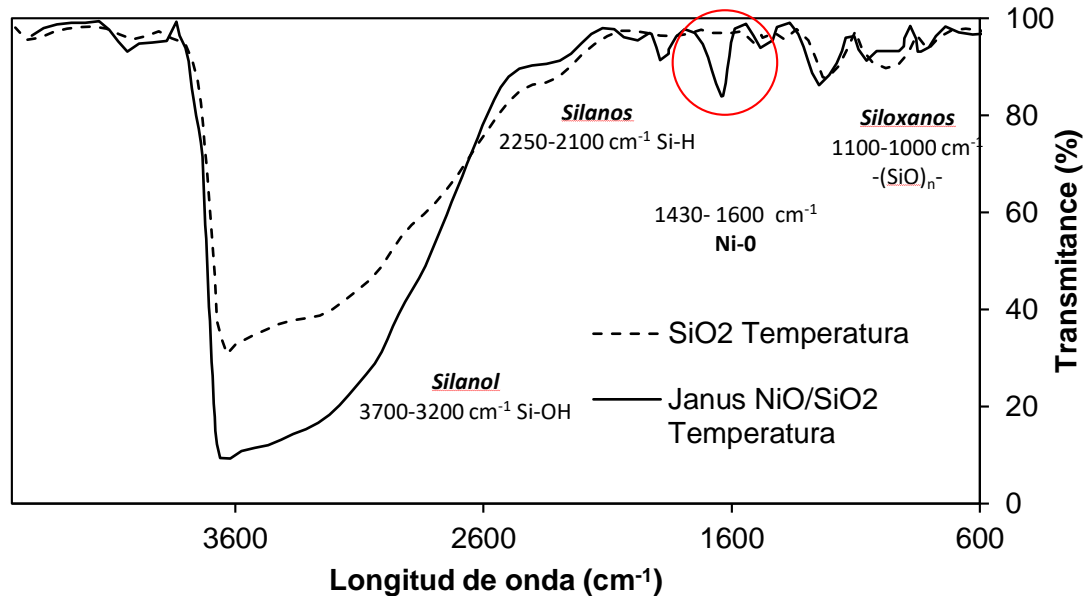
En la Figura 2-4 se muestra otra vista de las imágenes TEM de las nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>, en estas es posible apreciar un poco mejor la distribución misma del óxido de níquel sobre la superficie, distinguiendo claramente su presencia respecto al otro hemisferio libre de este. De la Figura también es posible diferenciar el NiO sobre la superficie de SiO<sub>2</sub>, con un tamaño promedio de cristal de 1 nm ± 0.3 nm.

**Figura 2-4:** Micrográficas TEM de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> a) Vista superior, b) Aumento esquina superior derecha, y c) Distribución de diámetro de cristal de NiO.



La Figura 2-5 muestra los espectros de análisis FTIR dando indicios de la presencia del óxido de níquel sobre la superficie de la nanopartícula soporte SiO<sub>2</sub>. En este caso y comparando con la Figura 2-2 (espectro de nanopartículas soporte SiO<sub>2</sub>), se observa diferencia particular en la presencia de una banda entre 1430 y 1600 cm<sup>-1</sup> la cual es asociada al enlace Ni-O [104]; Aunque esta técnica es netamente cualitativa, da indicio de los grupos funcionales o enlaces presentes en la muestra, en este caso con la tendencia a predominar los grupos funcionales de la nanopartícula soporte SiO<sub>2</sub> dado que igual el contenido de níquel es bajo, lo cual es corroborado con los resultados de TEM y H<sub>2</sub>-TPD

**Figura 2-5:** Espectro FTIR comparativo nanopartículas soporte SiO<sub>2</sub>/Temperatura y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> Temperatura.



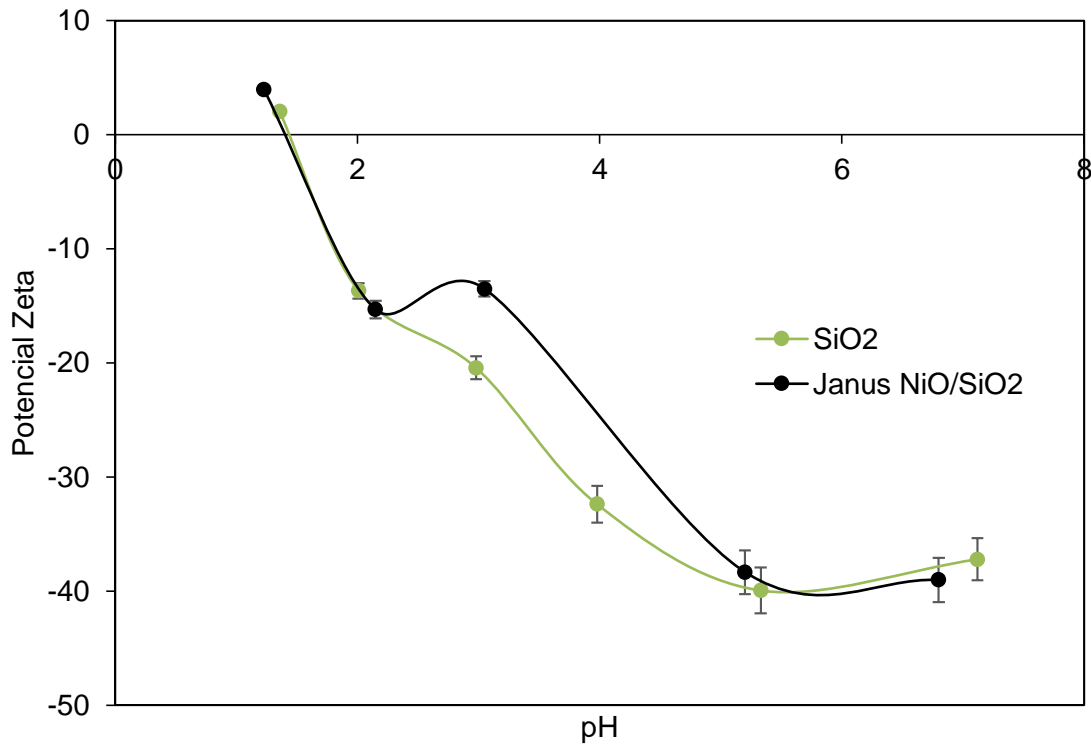
Las nanopartículas de NiO también se caracterizaron por el tamaño y dispersión/cobertura de NiO sobre la superficie de la nanopartícula utilizando H<sub>2</sub>-TPR. Los datos de quimisorción reportan como interactúa un átomo de hidrógeno por uno de níquel metálico en la superficie (dada la relación atómica en la superficie H/Ni<sub>surf.</sub> = 1) [100]. Se encontró que el tamaño promedio de partícula de NiO está alrededor de 1.15 nm con una dispersión del metal en la superficie de aproximadamente el 29%. Estos resultados están de acuerdo con la observación de TEM donde el tamaño promedio de NiO fue de 1.1 nm, lo que confirma que los átomos de Ni, incluso en estado metálico, tienen una movilidad reducida sobre la superficie de SiO<sub>2</sub> evitando la aglomeración y sinterización del Ni y NiO.

Aunque con la funcionalización con NiO no se espera que se genere una estructura adicional que pudiese cambiar la geometría o tamaño de la nanopartícula, tal como se apreció en las imágenes TEM, igual se verificó nuevamente el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas Janus resultantes dispersadas en agua desionizada, con lo que se obtuvo resultados similares a los presentados en la Figura 2-1b obteniendo un tamaño promedio de 116 nm, siendo coherente con los tamaños aproximados de las imágenes TEM, teniendo en cuenta que al ser un tamaño hidrodinámico puede incrementarse un poco, debido a la presencia de fluido de acarreo como medio dispersante[105].

En cuanto al cálculo de área superficial, realizada por medio de fisisorción de nitrógeno- $S_{\text{BET}}$  se obtuvo un resultado de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  para la nanopartícula soporte  $\text{SiO}_2$  y de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  para la nanopartícula Janus 0-D  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , valor que fue comparado con el que se puede estimar considerando la nanopartícula como una geometría esférica con diámetro constante ( $d$ ) (tal como se observa en las Figuras 2-3 y 2-4) con una densidad ( $\rho$ ) homogénea de  $2.65 \text{ g/mL}$  (densidad de sílice pura), mediante la ecuación 2-1, puede obtener un valor estimado de  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  siendo muy coherente con el valor encontrado experimentalmente.

$$S.A. = \frac{6}{\rho \cdot d} \quad (2-1)$$

Finalmente, un parámetro de gran importancia en la evaluación de nanopartículas para aplicación en nanofluidos, es la estabilidad coloidal del sistema, es decir, de las nanopartículas en los fluidos de acarreo, encontrando el punto de carga cero mediante el análisis de potencial Z. La Figura 2-6 muestra las curvas de potencial obtenidas a diferentes condiciones de pH tanto para la nanopartícula soporte  $\text{SiO}_2$  como para la nanopartícula Janus  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . los resultados no muestran cambios significativos por la presencia del  $\text{NiO}$ , manteniendo una tendencia similar, donde a pH aproximado de 7 en los dos casos se tienen un potencial zeta cercano a  $-40 \text{ mV}$  lo que indica que los nanofluidos son estables en agua o sistemas con valores de pH neutro (características similares al agua como se utiliza en los proceso de inyección de agua) manteniéndose las partículas en un estado de dispersión. Además, también se puede identificar el punto de carga cero ( $\text{pHpzc}$ ) para ambas nanopartículas de aproximadamente 2, lo que indica que para  $\text{pH} > \text{pHpzc}$ , la superficie de las nanopartículas estaría predominantemente cargada negativamente.

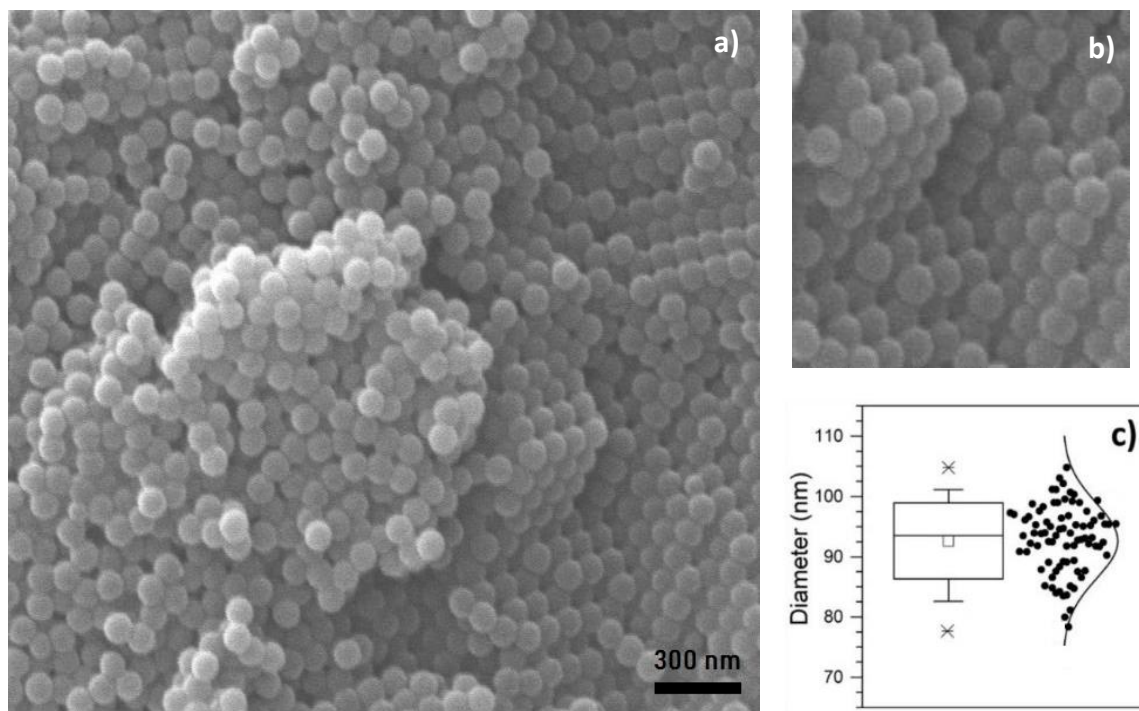
**Figura 2-6:** Potencial zeta nanopartícula soporte  $\text{SiO}_2$  y nanopartícula Janus  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ 

### 2.3.3 Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/ $\text{SiO}_2$

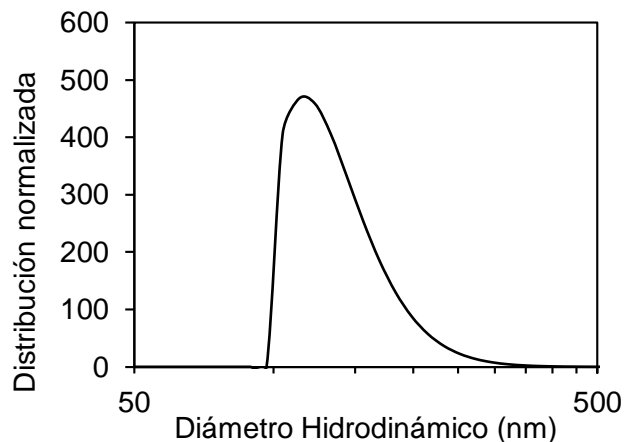
Con la misma metodología con la que se caracterizó las nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , se procedió con las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/ $\text{SiO}_2$ . La Figura 2-6 muestra la morfología obtenida mediante imagen SEM, muy similar a la obtenida en imagen TEM en cuanto a geometría esférica de las nanopartículas, siendo particular en este caso cierta organización con la que pudiese inferirse parte de su comportamiento anfífilico, dado que el surfactante estaría solo en uno de los hemisferios de la nanopartícula, lo que haría que en presencia de otra partícula semejante adopte cierta posición preferencial, así como se observa en la Figura 2-7b. Adicionalmente, la curva de distribución de tamaño hidrodinámico en la Figura 2-8 muestra valores similares al del soporte  $\text{SiO}_2$ , siendo el valor promedio en este caso de 122 nm. En cuanto a su estabilidad coloidal es muy similar a la nanopartícula soporte  $\text{SiO}_2$ , como se mostró en la Figura 2-6 para  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  sin mostrar mayor alteración por la presencia de surfactante, garantizando un estado de dispersión coloidal a condiciones de pH cercanas a 7 (pH neutro) en donde

se tiene un potencial altamente negativo de las partículas resultando en la misma repulsión entre ellas, favoreciendo su dispersión y estabilidad en el fluido.

**Figura 2-7:** Imagen SEM nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a) Vista general, b) Aumento esquina superior derecha, y c) Distribución de diámetro de nanopartícula Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>.

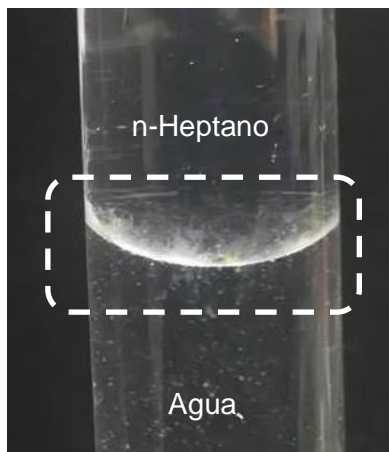


**Figura 2-8:** Distribución de diámetro hidrodinámico de partícula de Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>.



En el caso de las nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> gracias a las imágenes TEM y prueba de H<sub>2</sub>-TPD, fue posible corroborar la presencia del óxido de níquel sobre la superficie dada su misma naturaleza metálica. Ahora, en este caso es diferente, como se trata de un compuesto orgánico (surfactante) no puede identificarse de la misma manera. Es así, que se realizan una prueba de afinidad a solventes de tipo visual, en la que se tiene dos solventes polar y apolar (agua y n-heptano) generando una mezcla inmiscible, a la que luego se agregan las nanopartículas Janus agitando durante algunos segundos el sistema, dando luego un tiempo de reposo para clarificar la interfase; Así, cuando el sistema se encuentre estable es posible observar como dependiendo del comportamiento anfifílico de las nanopartículas, estas tendrán cierta preferencia por ubicarse en la interfase de los dos fluidos o hacia algún lado en particular, tal como se evidencia en la Figura 2-8, donde se observa como la gran mayoría de nanopartículas Janus tienden a quedar en la interfase formando una delgada capa diferenciable entre los fluidos transparentes, siendo esta una prueba muy indicativa a la hora de verificar la misma síntesis.

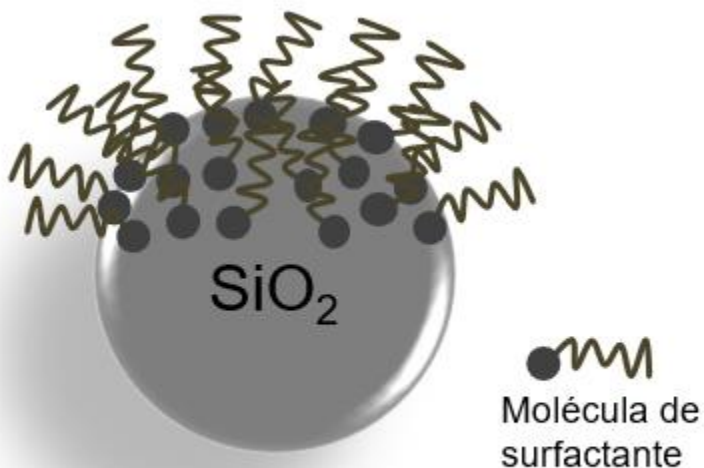
**Figura 2-9:** Prueba de afinidad de solventes nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> en presencia de solventes de diferente polaridad.



El comportamiento anfifílico de las nanopartículas Janus 0-D surfactante/SiO<sub>2</sub>, puede ser explicado en función del contenido de surfactante comercial usado para su funcionalización parcial (en un hemisferio de la partícula) Janus. Como característica fundamental de las moléculas tipo surfactante su estructura se compone de una parte polar (hidrofílica) y otra parte apolar (lipofílica); mientras que la nanopartícula base SiO<sub>2</sub> es considerada totalmente hidrofílica, es posible establecer interacción entre la parte expuesta de la nanopartícula base SiO<sub>2</sub> y la parte lipofílica del surfactante dada sus fuerzas sus fuerzas intermoleculares

de interacción. Esquemáticamente las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, podrían representarse como se muestra en la Figura 2-10, donde parte de la partícula contiene las moléculas de surfactante, mientras el otro lado presenta solo los grupos funcionales inherentes a la naturaleza química SiO<sub>2</sub>, siendo esta disposición la que permite su ubicación preferencial en la interfase heptano-agua presentado en la Figura 2-9 de acuerdo con la afinidad lipofílica e hidrofílica de cada sección de la nanopartícula orientándose hacia su tipo de solvente afín.

**Figura 2-10:** Representación gráfica de la síntesis obtenida de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, diferenciando su hemisferio lipofílico (dado por las moléculas de surfactante) e hidrofílico (dado por la naturaleza de la nanopartícula soporte SiO<sub>2</sub>).



### **3. Nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>: Aplicación a baja IFT**

Aunque la adición de nanomateriales a procesos de recobro mejorado ha mostrado resultados promisorios, así como lo demuestran las múltiples investigaciones sobre el tema, es necesario también, desarrollar este tipo de tecnologías asegurando su viabilidad tanto técnica como económica, tratando de minimizar las dosificaciones a utilizar tanto de nanomateriales como de químicos, permitiendo recuperar la mayor cantidad de petróleo posible. De esta manera, con el diseño de las nanopartículas tipo Janus desarrolladas en este trabajo se busca potencializar las ventajas del uso de los nanomateriales, dándoles características adicionales con las que su aplicación sea mucho más eficiente. En este caso confiriendo un carácter anfífilo a las partículas favoreciendo mejor comportamiento en los fenómenos interfaciales, dando con esto oportunidad a su aplicación en procesos donde se busque reducir IFT como complemento de la técnica de inyección de agua, donde sin necesidad de agregar surfactantes se pueda favorecer una mayor recuperación de petróleo gracias a disminuciones efectivas de IFT en rango bajo.

En términos de partículas Janus, como se mencionó anteriormente es posible destacar el trabajo realizado por Luo et al. [56] quienes propusieron el uso de nanoláminas base grafeno tipo Janus dispersadas en salmuera obteniendo una recuperación de aceite de hasta el 15%, pero que pudiesen presentar algunas limitaciones en cuanto a su geometría 2D, la cual le provee tamaños variables en una dimensión y en otra, que llevado a términos de inyección continua y prolongada podría ocasionar daño en la formación debido a taponamiento del medio poroso dificultando la inyectividad y productividad del yacimiento [57]. En literatura es poco lo reportado en términos del desarrollo de partículas Janus en procesos EOR, siendo este el objetivo del desarrollo de esta investigación, en el que además de favorecer el carácter anfífilo de los nanomateriales diseñados, estos también puedan usarse a bajas dosificaciones considerando también su dimensión y tamaño

adecuado para procesos de inyección, diseñando así un nanofluido con nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> dispersas en agua como fluido de acarreo, que gracias a la presencia de NiO en parte de la partícula sea posible su interacción con componentes del crudo proporcionándole ventajas en la ubicación preferencial en la interfase crudo-agua, obteniendo reducciones en IFT (en rango bajo) con aumentos considerables de recobro de aceite.

## 3.1 Metodología

### 3.1.1 Materiales

Nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>, las cuales fueron sintetizadas y caracterizadas previamente de acuerdo con lo descrito en la sección 2 del presente documento. Para las diferentes pruebas de evaluación como alteración en humectabilidad, tensión interfacial y desplazamientos en medio poroso se utilizó un crudo liviano de 38°API de un yacimiento colombiano, con un contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis sara) de 53.12, 28.13, 18.24 y 0.22% w/w respectivamente. Para la evaluación de los cambios de humectabilidad se tomaron muestras de roca de afloramientos de areniscas con medidas de 3.8 cm de diámetro y 4.8 cm de longitud. Así mismo para la construcción del medio poroso en las pruebas de desplazamiento se utilizó arena ottawa malla 50/60, sometida a un proceso de lavado previo a su uso.

### 3.1.2 Métodos

Inicialmente se define la formulación del nanofluido, escogiendo agua desionizada como fluido de acarreo en el que estarán inmersas las nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>, buscando simular un proceso de inyección de agua mejorada, evaluando dosificaciones de nanopartículas entre 100 y 1000 mg/L donde además pueda individualizarse el efecto neto de este tipo de nanopartículas Janus.

### **Medidas de Tensión Interfacial**

Las pruebas de tensión interfacial se llevaron a cabo a concentraciones entre 10 a 1000 mg/L buscando evidenciar la concentración con el mayor cambio. La interfase crudo-agua y crudo-nanofluido se evaluó utilizando un tensiómetro K11 bajo el método “Wilhelmy plate” (Kruss, Alemania) a condiciones ambiente (1 atm, 25°C). Cada experimento fue realizado por triplicado, asegurando reproducibilidad con una desviación aproximada del 5% y una precisión de 0.01 mN/m.

### **Medición de cambio de Humectabilidad: Ángulo de contacto**

Los cambios en humectabilidad fueron evaluados mediante mediciones de ángulo de contacto, dejando cada muestra de afloramiento en contacto con el nanofluido a condiciones estáticas a 40°C durante 48 horas, luego estas muestras se removieron del nanofluido y se llevaron a un secado a 100°C durante 12 horas. La medición de ángulo liquido/aire/roca se realiza antes y después del contacto con el nanofluido siguiendo la metodología descrita por Franco-Aguirre et al. [106], tomando la superficie de la roca y dejando caer sobre ella una pequeña gota de crudo o agua de aproximadamente 5 microlitros, tomando una imagen en el momento de su estabilización con la superficie y posteriormente su procesamiento mediante el software LayOut2015.

### **Comportamiento Reológico**

El comportamiento reológico del nanofluido a las diferentes dosificaciones fue llevado a cabo en un Reometro Pro+rotacional de Malvern Instruments (Worcestershire-UK) usando la geometría doble gap DG41, realizando la medición de tasa de corte desde  $1\text{s}^{-1}$ - $100\text{s}^{-1}$  a 25 °C controlado con una celda peltier cilíndrica [28]. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo matemático de Herschel-Bulkley para describir su comportamiento reológico del nanofluido, mediante la siguiente relación matemática (ver ecuación 3-1).

$$\mu = K_H \left( \dot{\gamma}^{n_H} \right) + \mu_{\infty, \dot{\gamma}} \quad (3-1)$$

Donde  $\dot{\gamma}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la tasa de corte,  $K_H$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) el índice de consistencia asociado con la viscosidad del fluido,  $\mu_{\infty, \dot{\gamma}}$  (cP) es el parámetro de viscosidad a tasa de corte infinito y  $n_H$  el índice de flujo relacionado con el comportamiento newtoniano de un fluido que para

valores  $< 1$ , se puede considerar como un comportamiento pseudoplástico. El ajuste del modelo con los datos experimentales se estimó calculando el error cuadrático medio ( $RMSE\%$ ) usando la herramienta solver del paquete de office 2015 [107].

### ***Estimación número capilar***

La estimación del número capilar tal como se mencionó en la sección 1.2, da cuenta del mecanismo de movilización del crudo en el medio poroso, relacionando IFT, cambios de humectabilidad, y los efectos viscosos, tomando el cambio de humectabilidad como el ángulo de contacto respecto a la fase humectante del medio poroso [80], mediante la siguiente ecuación (ver ecuación 3-2) [79]:

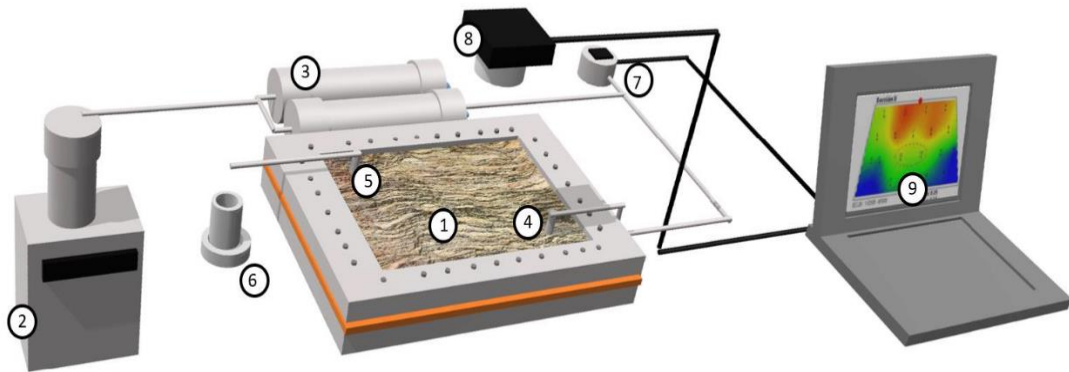
$$N_c = \frac{\mu \cdot u}{\sigma \cdot \cos \theta} \quad (3-2)$$

Donde,  $\mu$  (Pa·sec) es la viscosidad del fluido desplazante,  $u$  (m/s) la velocidad promedio del fluido y  $\sigma$  (mN/m) el valor de tensión interfacial.

### ***Prueba de desplazamiento en micromodelo de cinco puntos***

La prueba de inyección del nanofluido en medio poroso, se realizó como forma de evaluar el potencial de recobro de la implementación de las nanopartículas Janus, comparando el sistema en presencia y en ausencia de nanopartículas, llevado a cabo con la mejor dosificación encontrada de acuerdo con los resultados que se obtuvieron en el número capilar. Esta prueba de desplazamiento fue configurada como se observa en la Figura 3-1 simulando una esquina de un patrón de flujo de cinco puntos, desde el pozo inyector hasta el pozo productor. El montaje experimental se compone de: 1) empaque de arena, 2) bomba de inyección, 3) cilindro de desplazamiento, 4) pozo inyector, 5) pozo productor, 6) recolección de efluentes, 7) sensor de presión, 8) cámara digital, 9) software para la adquisición de los datos, con dimensiones de celda de 25 cm × 12 cm × 2 cm.

**Figura 3-1:** Montaje experimental micromodelo de patrón de inyección de cinco puntos. Tomada de [108].



La prueba de desplazamiento se llevó a cabo con cada nanofluido (nanopartículas  $\text{SiO}_2$  y nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  dispersadas en agua desionizada en cada caso). Inicialmente se midió la permeabilidad relativa del medio con una tasa de inyección de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , el medio poroso contó con un volumen poroso de aproximadamente 300 ml. Posteriormente se llevó a cabo el recobro secundario con inyección de agua, saturando con aceite a una tasa de flujo de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  llevando a condición de saturación residual de agua y posterior inyección de agua contabilizando el crudo recobrado hasta la inyección de determinado número de volúmenes porosos (VPI) llegándose a la saturación de aceite residual. Luego, la dispersión de las nanopartículas sintetizadas es inyectada hasta obtener un valor invariante de aceite recobrado garantizando el máximo recobro posible. Los datos obtenidos son tabulados llevando el seguimiento del volumen de aceite recobrado en los efluentes de acuerdo con el número de VPI e igualmente son registrados continuamente los diferenciales de presión conforme se avanzan el proceso de inyección.

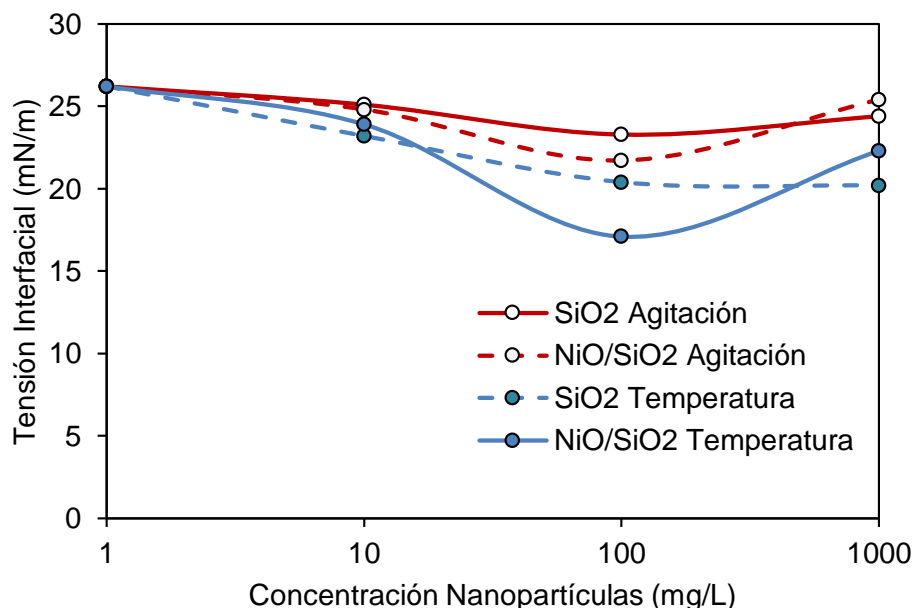
### 3.2 Resultados y Discusión

Posterior al desarrollo de las nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  mencionado en la sección 2.2.2 se procedió con su evaluación en IFT, cambios de humectabilidad, viscosidad y número capilar, observando su comportamiento y potencial para aplicaciones en procesos de recuperación mejorada de petróleo que finalmente es evaluado mediante prueba de desplazamiento en micromodelo de patrón de inyección de cinco puntos.

### 3.2.1 Pruebas de Tensión interfacial (IFT)

Una de las pruebas iniciales más determinante en la evaluación de las nanopartículas es la medición de tensión interfacial, la cual permite evidenciar el potencial de las nanopartículas como parámetro más influyente en el término de número capilar que al final está ligado al potencial de recobro de una tecnología. Como se mencionó en la sección 2, donde se describió la síntesis y caracterización de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , para determinar la mejor ruta de síntesis (Agitación o Temperatura), se escogió en principio como factor para su selección el tamaño de partícula y análisis de FTIR, escogiendo el nanomaterial con menor tamaño, obtenido bajo la ruta de síntesis temperatura como se explicó anteriormente. Para corroborar la selección de síntesis se realizó también análisis de IFT, en la que se evaluó las nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  y su modificación en nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  como se muestra en la Figura 3-2, en la cual los menores resultados de IFT son logrados con las nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  bajo la ruta de síntesis Temperatura, dando cuenta de ser la mejor ruta de síntesis (temperatura) gracias a una mejor interacción entre los grupos silanol obtenidos en la partícula de  $\text{SiO}_2$  con el níquel a funcionalizar en su superficie.

**Figura 3-2:** Comparativo en IFT a 25°C, nanopartículas 0-D  $\text{SiO}_2$  y nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  sintetizadas bajo el método temperatura y agitación a diferentes concentraciones entre 1 mg/L y 1000 mg/L.



La Figura 3-2 muestra los resultados de la adición de nanopartículas (en solución acuosa) a diferentes concentraciones de 10 mg/L, 100 mg/L y 1000 mg/L a una temperatura de 25°C, observando en el caso de las nanopartículas base 0-D SiO<sub>2</sub> una disminución de IFT a 20.5 mN/m, comparado con el caso sin nanopartículas (solo agua-crudo) de 26.2 mN/m. Ahora, cuando se adicionan las nanopartículas Janus, estas logran potencializar los efectos interfaciales y disminuir IFT hasta en un 35% llegando a valores de 17 mN/m, siendo una disminución considerable alcanzada con una concentración considerablemente baja de 100 mg/L, más aún cuando se comparan estos con los resultados reportados en literatura, como lo reportado por Anssari et al. [109] quien estudió el efecto de las nanopartículas de sílice a concentraciones de 1000 mg/L en IFT en sistemas decano-agua, encontrando reducciones solo de hasta un 4%.

Esta disminución de IFT lograda con la adición de las nanopartículas Janus puede atribuirse a la modificación parcial con NiO sobre la superficie de las partículas, con la cual se favorece su ubicación preferencial en la interfase de agua-crudo gracias a la interacción entre el Ni presente en la nanopartícula y las moléculas polares presentes en el crudo, como asfaltenos, heteroátomos entre otros [28, 110-112]. La interacción de estas partículas en la interface depende también de la misma humectabilidad de las partículas, el efecto del aceite disuelto en la fase acuosa y la misma energía de enlace entre las nanopartículas y la interface [113-115], siendo en este caso el NiO quien favorece fuertes interacciones con los grupos polares presentes en el crudo de manera espontánea, actuando como ácido Lewis, fuerzas van der Waals e interacciones electrostáticas que inducen la orientación específica de las moléculas polares del crudo hacia la superficie de la nanopartícula y con esto la misma orientación del lado NiO de la nanopartícula Janus en la interface agua-crudo [116] favoreciendo con esto una mayor adsorción de estas nanopartículas en la interfase, llevando a disminuciones efectivas de IFT. Otro efecto que puede ser relacionado en este fenómeno de interacción es también la electronegatividad superficial generada en estas estructuras híbridas con Níquel [117, 118]., explicado bajo la formación de enlaces de coordinación entre el Ni y heteroátomos de los asfaltenos como N, S y O que pueden comportarse como base Lewis y así interactuar con Ni (NiO presente en la superficie de la nanopartícula Janus) [116]. Este fenómeno de interacción es muy importante de acuerdo a su relación con otros procesos como las reacciones catalíticas, donde la formación de este tipo de enlace coordinados tipo HA-M (heteroátomos y metales de transición como Ni) pueden llegar a favorecerlas [119].

La reducción de tensión interfacial obtenida, puede también ser directamente relacionada con la energía de enlace ( $\Delta E$ ) entre la partícula y la interface, calculada de acuerdo a Du y colaboradores [113, 114] (ver ecuación 3-3):

$$\Delta E = -\frac{(\sigma_0 - \sigma)\pi R^2}{\eta} \quad (3-3)$$

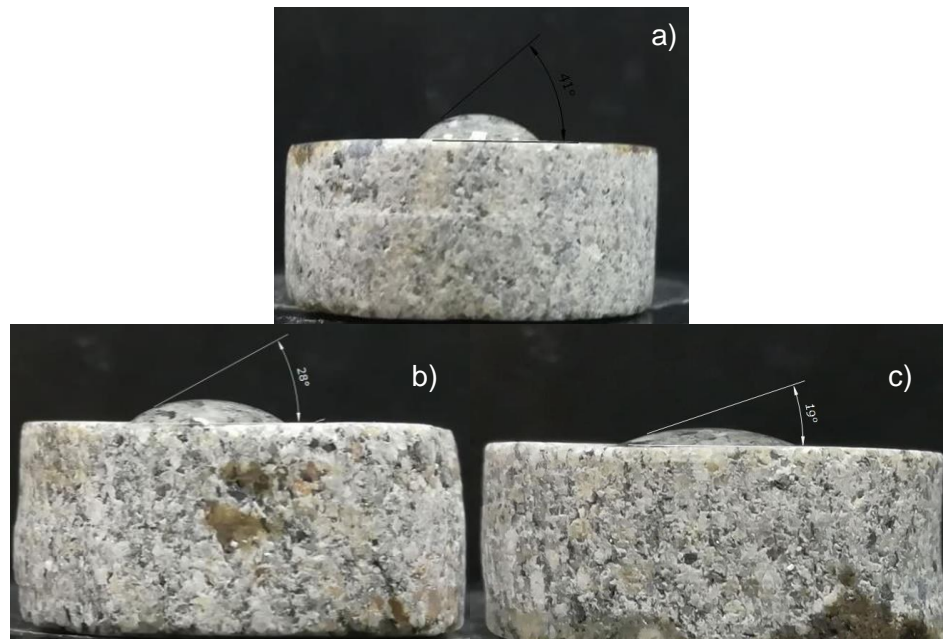
Donde  $R$  es el radio de las nanopartículas,  $\sigma_0$  es la IFT en ausencia de las nanopartículas y  $\eta$  la fracción de área de las nanopartículas en la interface, la cual se asume de 0.91 correspondiendo a una interface cerrada [114]. Tabulando los datos correspondientes a lo obtenido en este caso, teniendo que el radio de partícula es similar para las nanopartículas 0-D de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiO/SiO}_2$ , este parámetro es independiente, así pues, los cambios en la adsorción de las partículas en la interfase dependen netamente de la misma naturaleza química de las partículas. Obteniendo para el sistema en presencia de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  un valor de ( $\Delta E$ ) de  $-1.8 \times 10^4 k_B T$  and  $-2.8 \times 10^4 k_B T$  correspondientemente, evidenciando una mayor adsorción de las nanopartículas janus, expresados estos resultados en terminos de  $k_B T$  como el producto de la constante de Boltzman y temperatura absoluta.

### 3.2.2 Cambios de Humectabilidad

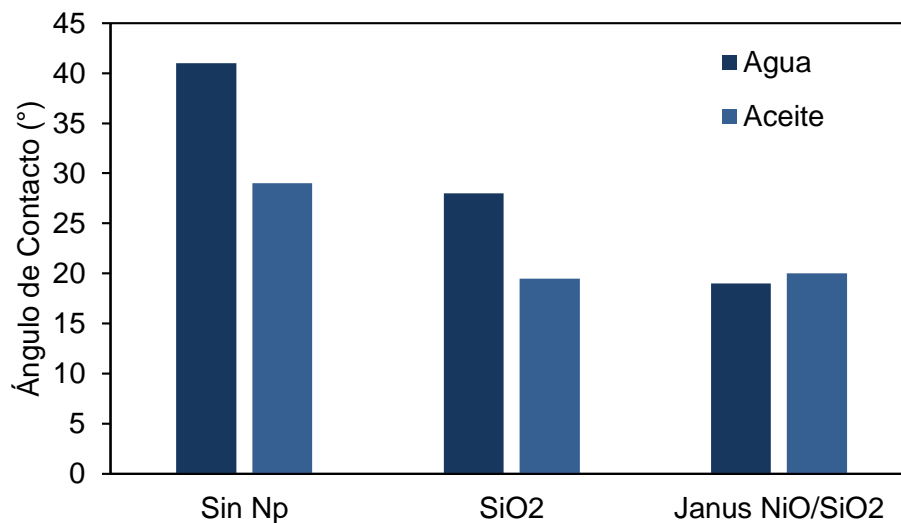
Otro de los aportes que pueden agregar la inclusión de nanopartículas son los cambios de humectabilidad, así pues, la nanopartícula puede decorar la superficie de la roca mejorando su preferencia al agua gracias a su alta relación de área superficial y volumen favoreciendo una alta disponibilidad de los grupos polares en las nanopartículas permitiéndoles interactuar con la fase acuosa del medio [120], influyendo en cambios positivos sobre la humectabilidad, haciendo un sistema más preferente al agua con lo que se favorece la movilización de la fase oleosa. De esta manera, en la Figura 3-3 puede observarse como luego del tratamiento con nanopartículas se logra disminuir el valor del ángulo de contacto haciendo la gota de agua cada vez más preferente a la superficie sólida, siendo más efectivo para las nanopartículas Janus en comparación con el soporte  $\text{SiO}_2$ , lo cual puede deberse a la limitación de algunos grupos silanol de las nanopartículas

con NiO. La Figura 3-4 muestra los valores promedio del ángulo de contacto antes y después del tratamiento con las nanopartículas, indicando como el medio inicialmente tiene una humectabilidad mixta pues tanto para el agua como para el aceite el ángulo de contacto es menor a  $90^\circ$ . Cuando se tiene la presencia de nanopartículas el ángulo de contacto el medio poroso sigue una tendencia, medio poroso virgen (Sin Np) > SiO<sub>2</sub> nanopartículas > Janus nanopartículas, mientras que el ángulo de contacto al aceite tanto de las nanopartículas base SiO<sub>2</sub> como las nanopartículas Janus tienen un valor igual, pero menor al medio poroso virgen (Sin Np).

**Figura 3-3:** Imágenes ángulo de contacto antes y después del tratamiento con nanopartículas en concentraciones de 100 mg/L. a) gota de agua en núcleo virgen antes del tratamiento con nanopartículas, b) gota de agua posterior al tratamiento con nanopartículas SiO<sub>2</sub> a 100 mg/L y c) gota de agua posterior al tratamiento con 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>.



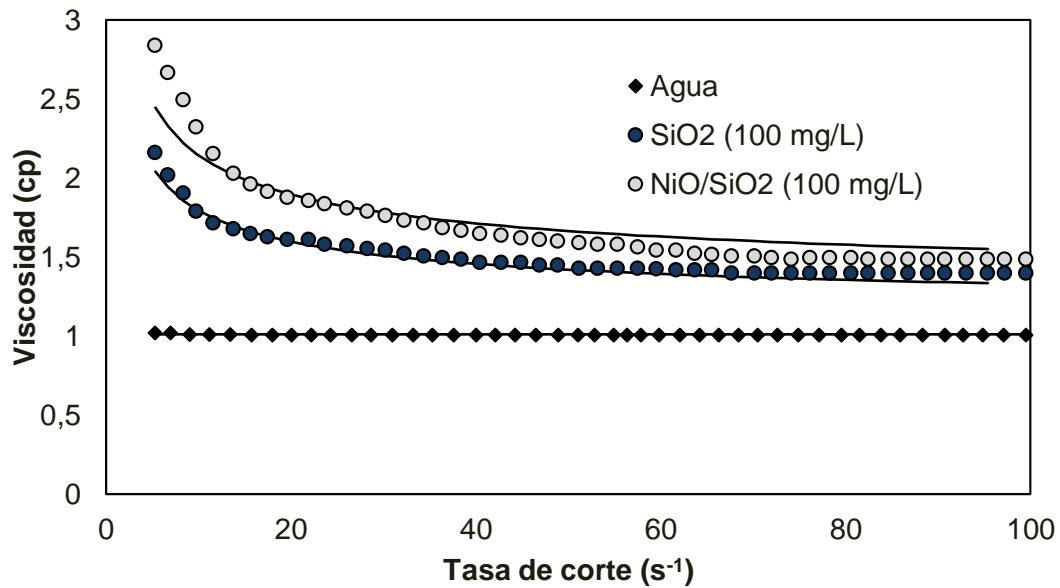
**Figura 3-4:** Comparativos ángulos de contacto antes y después del tratamiento con nanopartículas SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L medidos a 25°C.



### 3.2.3 Comportamiento Reológico

En los procesos de recobro mejorado (EOR) uno de los mecanismos de desplazamiento del crudo en el medio poroso es mediante la modificación de la relación de movilidad entre el fluido desplazante y el fluido desplazado, de esta manera se torna de gran importancia la viscosidad del fluido a inyectar, como se muestra en la Figura 3-5, en la cual se relaciona el comportamiento reológico de los nanofluidos preparados, los cuales siguen una tendencia en viscosidad, nanopartículas Janus > nanopartículas base SiO<sub>2</sub> > agua, explicado este comportamiento en función en la misma energía atractiva de las nanopartículas Janus soportadas en las nanopartículas base SiO<sub>2</sub>. Por otra parte, a medida que se incrementa la tasa de corte la viscosidad se disminuye, resultado coherente con el comportamiento típico de los fluidos no-newtonianos mostrando un efecto “*shear-thinning*” de adelgazamiento. Tomando un valor puntual de tasa de corte a 7.1 s<sup>-1</sup> se tiene un valor de viscosidad de 2.5 cP para las nanopartículas Janus, siendo este valor un 30% superior al de las nanopartículas base SiO<sub>2</sub>. Estos resultados de incremento de viscosidad con la adición de los nanomateriales es muy positivo teniendo en cuenta que favorece un mejor frente de desplazamiento en los procesos de inyección [121].

**Figura 3-5:** Comportamiento reológico de los nanofluidos en concentraciones de 100 mg/L de nanopartículas SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> medidas a 25°C.



La Tabla 3-1 muestra los parámetros asociados al modelo reológico de Hershell-Bulkley para los fluidos analizados, puede observarse como la medida de viscosidad a tasa de corte infinita y el índice de consistencia  $K_H$  es más alto para las nanopartículas Janus, indicando también con el índice de flujo un fluido de tipo no-newtoniano, pues su valor es mayor a 1, siendo estos datos coherentes con lo reportado por algunos autores en términos de reología de nanofluidos [26].

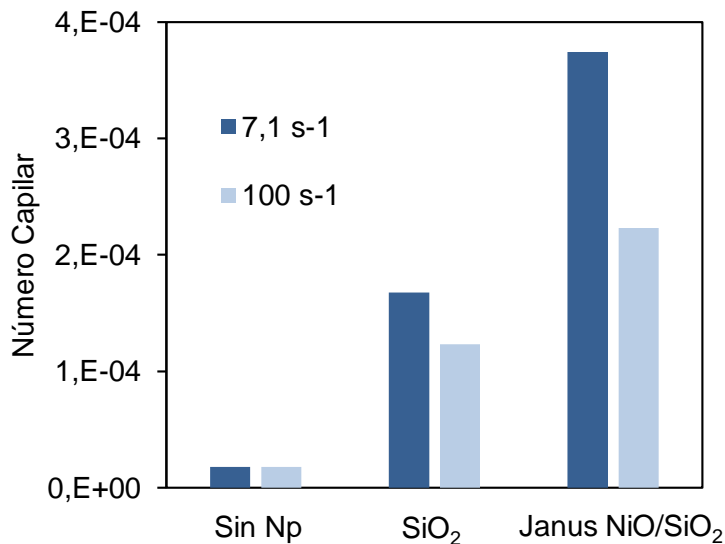
**Tabla 3-1:** Parámetros del modelo reológico Hershell-Bulkley a 25°C de los nanofluidos a concentración de 100 mg/L de nanopartículas base SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>.

Muestra	$K_H$ (Pa·S <sup>n</sup> )	$n_H$	$\mu_{\infty, \&}$ (cP)	RMSE%
Nanopartículas base SiO <sub>2</sub>	2.1	0.52	1.09	0.03
Nanoparticules Janus NiO/SiO <sub>2</sub>	2.6	0.56	1.21	0.15

### 3.2.4 Estimación Número capilar

Una manera de agrupar los diferentes efectos de las nanopartículas en un proceso de inyección es mediante la relación de número capilar, donde se incluyen tanto los efectos viscosos como capilares y de cambio de humectabilidad como se mostró en la ecuación 1-4 de la sección 1.2. La Figura 3-6 muestra gráficamente los valores obtenidos de número capilar con el nanofluido de nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  y el nanofluido con nanopartículas Janus  $\text{NiO/SiO}_2$ , evidenciando gran incremento con estas últimas, indicando una mayor influencia dada por las fuerzas interfaciales, obteniendo la misma tendencia a las dos condiciones de viscosidad a tasa de corte  $7.1 \text{ s}^{-1}$  y  $100 \text{ s}^{-1}$ , planteando estos dos escenarios de acuerdo al régimen que se tendría a condición de cara de pozo y a condición de yacimiento. Los resultados son acordes a los resultados de IFT obtenidos previamente a la condición de  $100 \text{ mg/L}$  de nanopartículas dispersas en el fluido de acarreo agua. A tasa de corte de  $7.1 \text{ s}^{-1}$ , para las nanopartículas de Janus, el  $N_c$  es  $3.74 \times 10^{-4}$ , aproximadamente el doble que para las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  ( $1.68 \times 10^{-4}$ ). El número capilar presenta valores más altos cuando se tiene menor tasa de corte, esto debido al mismo comportamiento “*shear-thinning*” de adelgazamiento con el que se pueden comportar los nanofluidos.

**Figura 3-6:** Estimación de numero capilar para los nanofluidos con contenido de nanopartículas  $\text{SiO}_2$  y nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  en concentraciones de  $100 \text{ mg/L}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

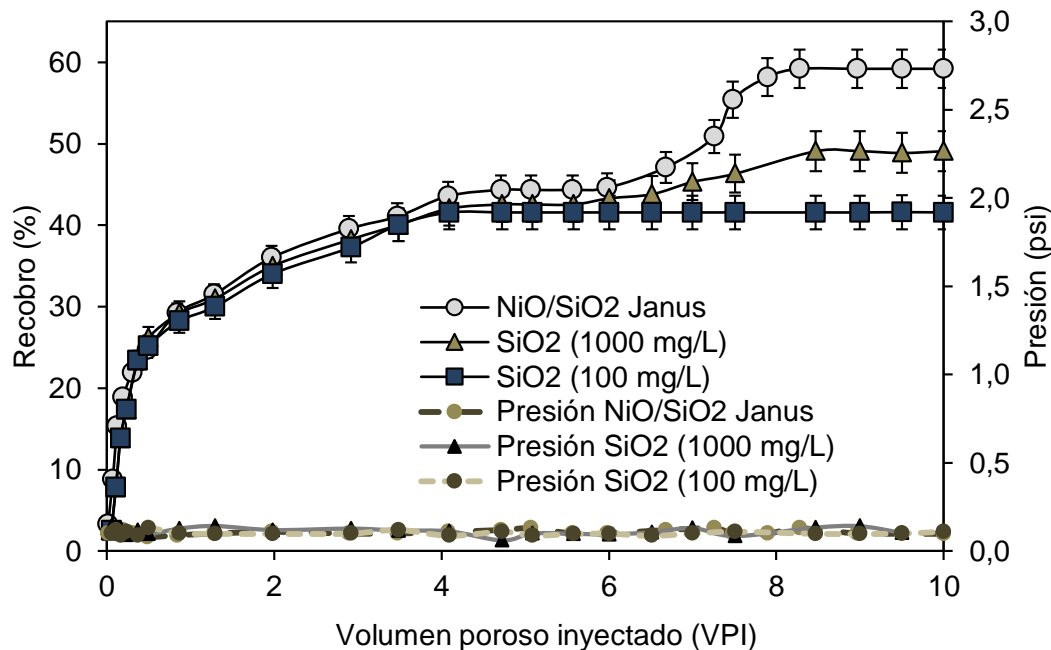


### 3.2.5 Potencial de recobro

Finalmente, donde se reflejan los resultados mostrados anteriormente es en las pruebas de desplazamiento, en las cuales se muestra evidencia tanto de los efectos viscosos, capilares y de cambio de humectabilidad, tal como se muestra de manera numérica en el número capilar. Es importante mencionar que es posible bajo las condiciones reales de yacimiento con la presencia de diferentes iones y demás compuestos típicos de estos, los valores de IFT y viscosidad se puedan alterar un poco, haciendo que varíe a su vez los valores de  $N_c$ , pero manteniendo la tendencia.

La Figura 3-7 muestra el resultado final de incremental de recobro con la adición de los diferentes nanofluidos evaluados, por una parte, se tiene las nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  a una concentración de 100 mg/L y 1000 mg/L comparado con el nanofluido de nanopartículas Janus  $\text{NiO/SiO}_2$  a concentración de 100 mg/L. En cada caso valorado inicialmente se fluyó aproximadamente 4 vp de agua en ausencia de nanopartículas hasta que no se observaba en los efluentes crudo y posterior de esto se inyectó cada nanofluido. Luego de que se fluyó solamente agua se llegó aproximadamente a un 43% de recobro de aceite, siendo los tres casos muy similares lo que da cuenta de la misma reproducibilidad del medio poroso manteniendo condiciones petrofísicas semejantes. Cuando se inyectó el nanofluido con nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  a 100 mg/L no se obtuvo mayor incremento en el aceite recobrado, lo cual también es relacionado a los valores bajos de IFT obtenidos con estas, además de la misma interacción nanopartículas-roca que puede ocultar parte de su eficiencia bajo condiciones dinámicas de flujo en las concentraciones evaluadas en el fluido de acarreo [122], mientras que cuando se incrementa la concentración a 1000 mg/L luego de la inyección de agua se logra obtener hasta un 6% de aceite adicional con 2.5 VPI destacando que al aumentar la concentración de nanopartículas así mismo se aumenta la viscosidad del fluido, además de que se tendría mayor disponibilidad de partículas que actúan en la interfase pese a las que quedan en la superficie del medio poroso, dado en función del mismo estado de cargas entre el sistema nanopartículas-medio poroso que favorece su estabilidad en el fluido [123].

**Figura 3-7:** Estimación de potencial de recobro y caída de presión en el micromodelo de patrón de inyección de cinco puntos para la inyección de agua, seguida por la inyección de nanofluidos de nanopartículas con  $\text{SiO}_2$  (a 100 mg/L y 1000 mg/L) y nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  (100 mg/L) a 25°C.

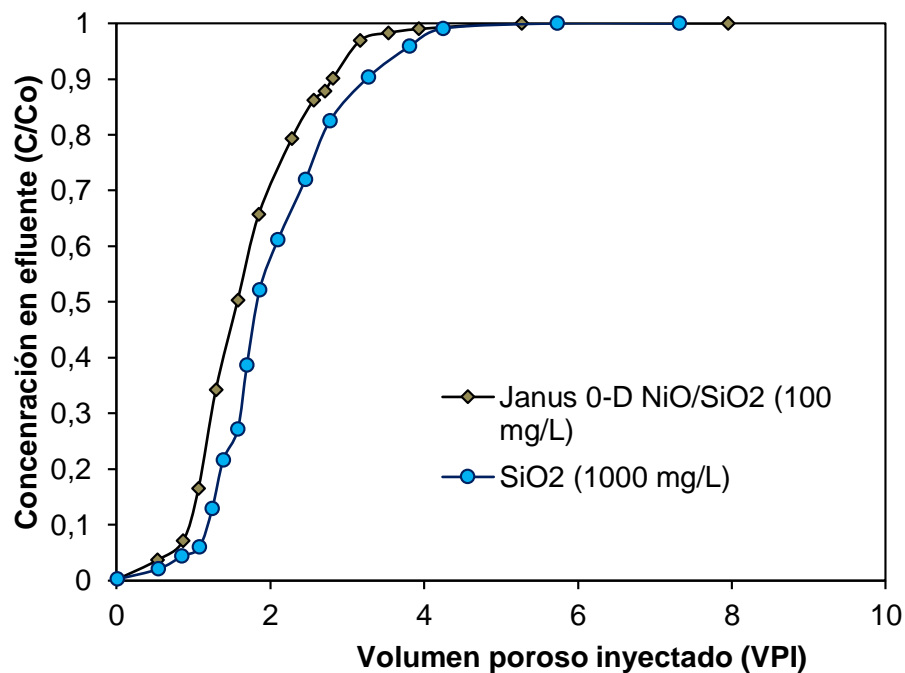


Ahora, cuando se procede con la inyección de las nanopartículas Janus  $\text{NiO/SiO}_2$  a una concentración de 100 mg/L es posible lograr un incremental significativo de hasta un 50% y 25% más alto en comparación con los otros dos casos a 100 mg/L y 1000 mg/L de nanopartículas base  $\text{SiO}_2$ , resultados coherentes con lo reportado en el caso de las nanolaminas de grafeno de comportamiento Janus (nanomaterial 2-D) por Lui et al. [56]. Es importante destacar además de los valores alcanzados la misma cinética del recobro, en la cual se observa un cambio más rápido en el incremental de recobro alcanzando su máximo en menos de 2 VPI, indicando un mayor efecto dado por la inclusión de este tipo de nanomateriales Janus, los cuales tienen preferencia para actuar directamente en la interfase crudo-agua facilitando su movilidad representada en mayor volumen de aceite recobrado, además de que es logrado a una concentración de partículas baja (100 mg/L) favoreciendo mayor viabilidad técnico-económica en una posible implementación en campo.

También se muestran los valores de caída de presión de inyección, los cuales permanecen constantes en valores bajos indicando una buena inyectividad del nanofluido sin riesgo a un posible bloqueo en el medio poroso.

La Figura 3-8 muestra la retención de nanopartículas en el medio poroso para el caso del nanofluido con 1000 mg/L de nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  y 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  evaluado a  $25^\circ\text{C}$ . Puede ser observado como la retención de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  es ligeramente mayor al de las nanopartículas Janus, indicando que podría ser menor la cantidad de nanopartículas que actúan en la interfase agua-crudo, por lo que se puede obtener un menor efecto en disminución de IFT, pero aun así, sin riesgo de llegar a presentar obstrucción en el medio poroso de acuerdo a lo observado en el perfil de caída de presión de la Figura 3-7.

**Figura 3-8:** Retención de nanopartículas en la prueba desplazamiento en el micromodelo de patrón de flujo de cinco puntos para la inyección de agua, seguida por la inyección de nanofluidos a 1000 mg/L de nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  y 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D  $\text{NiO/SiO}_2$  utilizando agua desionizada como fluido de acarreo de las partículas a  $25^\circ\text{C}$ .



### 3.3 Conclusiones Parciales

Conforme lo evidenciado en los resultados, la síntesis de nanopartículas Janus NiO/SiO<sub>2</sub> tuvo éxito en su aplicación a procesos de recobro mejorado (EOR), reflejado en el incremental de aceite recobrado obtenido en la prueba de desplazamiento en el micromodelo. En condiciones estáticas tanto los cambios en IFT, reología del nanofluido y ángulo de contacto favorecen el incremento del número capilar, como contribución de la inclusión de las nanopartículas Janus al sistema acuoso, incluso comparado con el sistema de nanopartículas soporte SiO<sub>2</sub> en concentraciones superiores. Puede decirse también que el mecanismo más relevante para el aumento de aceite recobrado fue la disminución de IFT, principalmente atribuido al incremento de la energía interfacial debido a la fuerte interacción entre los grupos polares de las moléculas pesadas de la fase oleosa y el NiO, gracias al diseño anfifílico de la partícula que favorece su adsorción en la interfase agua-crudo.

Ahora, comparando el aceite recuperado con nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> a 100 mg/L y nanopartículas soporte SiO<sub>2</sub> a 100 y 1000 mg/L, además del incremento considerable de aceite obtenido con menor dosificación de partículas Janus, también se evidencia un menor número de volúmenes porosos inyectado para favorecer tal incremental de recobro, con 2 VPI de 100 mg/L de nanopartículas Janus comparado con 3 VPI de 1000 mg/L de nanopartículas base SiO<sub>2</sub>, lo cual sugiere el potencial de las nanopartículas Janus NiO/SiO<sub>2</sub> a bajas concentraciones, llevado a procesos EOR costo-efectivos con bajo impacto medioambiental debido a su baja tasa de consumo.

## **4. Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>: Aplicación en IFT Ultrabaja**

En el capítulo tres de este trabajo se mostró experimentalmente las diferentes ventajas de la inclusión de nanofluidos en EOR, destacando el desarrollo reciente de nanomateriales de carácter anfifílico, que permiten potencializar aún más las ventajas de los nanofluidos tradicionales obteniendo mayores eficiencias en la recuperación de petróleo con bajas dosificaciones de estos. Estas partículas nombradas Janus mostraron efectos concretos en la actividad interfacial crudo-agua favoreciendo aumentos de aceite adicional recobrado, evaluados en sistemas base agua como medio de acarreo de las partículas. Así mismo, también es posible pensar en la inclusión de este tipo de nanomateriales a sistemas más robustos como la inyección de surfactantes, donde puedan darse efectos sinérgicos entre las partículas y el surfactante, dando ventajas adicionales respecto a las técnicas convencionales de inyección de químicos.

En literatura se ha reportado la inclusión de diferentes tipos de nanopartículas en sistemas acuosos bases surfactantes abordando principalmente las deficiencias en términos de disminución de adsorción en el medio poroso y disminución en IFT [23, 32, 33, 89, 90, 124]. Algunos de estos trabajos mencionan la interacción nanopartículas-surfactante para disminuir IFT y favorecer incrementales de recobro, con la debilidad de que en su mayoría son necesarias altas dosificaciones para logra el objetivo [23, 41]. Autores como Nourafkan et al. [91] y Cheng et al. [92], han propuesto la inclusión del surfactante sobre la superficie de las nanopartículas, funcionando las nanopartículas como un medio de transporte del surfactante buscando llevarlo directamente a la interfase para favorecer la reducción en tensión interfacial o simplemente para facilitar su transporte, aumentando también el factor de recobro; sin embargo, estos trabajos tienen algunas desventajas en cuanto a la misma geometría de las partículas 2-D que puede llegar a ocasionar problemas de inyectividad al

tener una longitud y diámetro diferente, además de las posibles dificultades a la hora de darse la liberación del surfactante, pues esta depende de la energía libre del sistema aceite/agua/surfactante que dada la presencia de ciertos iones en solución podría desestabilizarse y no actuar como se espera.

Dentro de los resultados destacados de estos trabajos mencionados no se ha tenido mayores aplicaciones en los rangos de IFT ultrabajo, siendo de gran interés, pues esta es una de las condiciones con las que se puede garantizar una mayor movilización del aceite residual en yacimiento en los diferentes procesos de inyección de químicos; En literatura se reporta un trabajo reciente de Xu et al. [125], quienes mencionan la aplicación de nanopartículas de sílice (no Janus) en sistemas con surfactante en rangos de IFT ultrabaja con concentraciones de 0.1 a 1% p/p, logrando obtener incrementos en el factor de recobro, sin embargo, no se estudian otros factores como la adsorción en el medio poroso, y los cambios en IFT son ligeros, siendo limitado los trabajos que aborda el tema de IFT en rango ultrabajo con adición de nanomateriales. Así pues, en este caso se propone la implementación de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> como nanofluido (partículas dispersadas en solución base surfactante) para potencializar los efectos en IFT en rango ultrabajo con adicional disminución de adsorción en el medio poroso gracias a su carácter anfífilico que aumenta su actividad interfacial para actuar efectivamente en la interfase agua-crudo, obteniendo resultados favorables en aumentos en recobro de aceite.

## 4.1 Metodología

### 4.1.1 Materiales

Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, las cuales fueron sintetizadas y caracterizadas previamente, de acuerdo con lo descrito en la sección 2 del presente documento. Para algunas pruebas comparativas entre el sistema con y sin nanopartículas se utilizó el surfactante comercial antes mencionado a dosificación de 0.2% en salmuera sintética de 6.46 g/L de NaCl, 1.05 g/L de CaCl<sub>2</sub>, 0.2 g/L de MgCl y 0.136 g/L de KCl correspondiendo a TDS de 0.785%. Para las diferentes pruebas de evaluación como alteración en humectabilidad, tensión interfacial y desplazamientos en empaque de arena

se utilizó un crudo liviano de 38°API de un yacimiento colombiano, con un contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis sara) de 53.12, 28.13, 18.24 y 0.22% w/w respectivamente. Para la evaluación de los cambios de humectabilidad se realizaron muestras sintéticas con arena ottawa 70-80 y 40-50 con medidas de 3.8 cm de diámetro y 4.8 cm de longitud, para simular humectabilidad al aceite en los núcleos sintéticos, se utiliza un crudo extra pesado de 6°API y solventes como tolueno (99% pureza, Merck, Alemania), n-Heptano (99% pureza, Merck, Alemania); Así mismo para la construcción del medio poroso en las pruebas de desplazamiento se utilizó arena ottawa malla 70-80 y 40-50, sometida a un proceso de lavado previo a su uso con HCl (95% pureza, Merck, Alemania) y luego construido el empaque. Para la medición de retención de surfactante en el medio poroso se utilizó azul de metileno y agua desionizada.

### **4.1.2 Métodos**

Con el fin de evaluar la sinergia con el surfactante y las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, se define el nanofluido como la mezcla del surfactante comercial a una concentración dada (0,2% v/v) junto con las diferentes dosificaciones de nanopartículas Janus a evaluar. Cabe resaltar que la mezcla se realiza en presencia de la salmuera de inyección mencionada en la sección 4.1.1. la cual permite ajustar el balance hidrofílico-lipofílico del surfactante favoreciendo la formación de micelas y con ello disminución efectiva de tensión interfacial.

#### ***Medidas de Tensión Interfacial***

Las pruebas de tensión interfacial se llevaron a cabo a concentraciones entre 10 y 1000 mg/L buscando evidenciar la concentración con el mayor cambio. La interfase crudo-nanofluido se evaluó bajo el método de gota giratoria realizada en el equipo Grace Instruments M6500 a condición de temperatura de 52°C (Temperatura representativa yacimiento colombiano); Esta técnica consta básicamente de un tubo capilar de cuarzo en el que se agrega la fase acuosa a valorar y dentro de ella se aloja una gota de crudo, así por medio de la rotación del tubo horizontal se crea una fuerza centrífuga contra las paredes del capilar, la gota de crudo comienza a deformarse hasta lograr una forma alargada; dicha elongación se detiene en el momento en el que la tensión interfacial y las fuerzas centrífugas se encuentran balanceadas, tomando en este punto la medida [126,

127], finalmente el valor de tensión interfacial se encuentra mediante la ecuación de Vonnegut (ver ecuación 4-1) [128].

$$\gamma = 1.44 * 10^{-7} \Delta\rho D^3 \theta^2 \quad (4-1)$$

Donde,  $\Delta\rho$  (g/ml) es la diferencia de densidades de los fluidos,  $\theta$  (RPM) es la velocidad angular,  $D$  (mm) es el diámetro de la gota de fase oleosa y por último  $\sigma$  (mN/m) es la tensión interfacial entre los fluidos.

Para la medición de IFT en rango ultrabajo (menor a  $10^{-2}$  mN/M) se utilizó el método de la gota giratoria *Spinning drop* como se describió anteriormente, mientras que para valores esperados de IFT mayor a 1, se realizó mediante el equipo *Pendant drop Attension Theta* (Biolin Scientific, Reino unido), en el que además se pueden realizar las mediciones a diferentes valores de presión y temperatura, realizando cada medición por triplicado.

#### ***Medición de cambio de Humectabilidad: Ángulo de contacto***

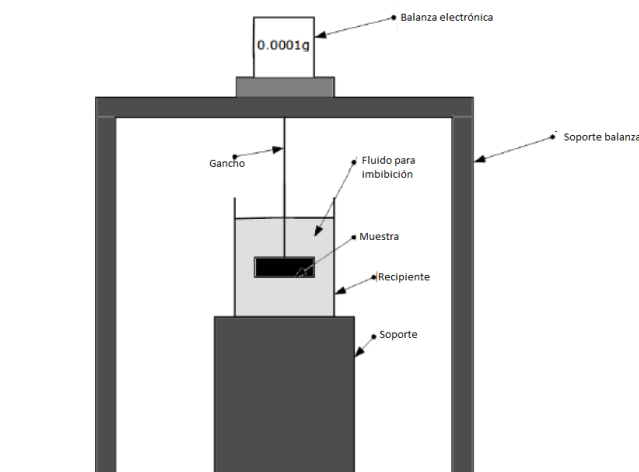
Los cambios en humectabilidad fueron evaluados mediante mediciones de ángulo de contacto y procesos de imbibición espontánea. Se diseñaron núcleos sintéticos emulando humectabilidad del medio a evaluar, simulando condiciones de humectabilidad al aceite producto de la precipitación de asfaltenos, mezclando 30%wt de crudo y 70%wt n-heptano, sometiendo a remojo los núcleos por al menos 48 horas a 70°C a 100 rpm, favoreciendo la precipitación de los asfaltenos en los núcleos sintéticos tal como se describe en trabajos previos [129]. Posteriormente, los núcleos son lavados con heptano para eliminar el exceso de hidrocarburos solubles en heptano y finalmente llevados a secados para realizar la respectiva evaluación de ángulo de contacto e imbibición espontánea.

Para la evaluación del ángulo de contacto, se construyó un núcleo sintético, que fue puesto en contacto con el nanofluido a condiciones estáticas a 52°C (temperatura aproximada de yacimiento de un campo colombiano) durante 48 horas, luego estas muestras se removieron del nanofluido y se llevaron a un secado a 100°C durante 12 horas. La medición de ángulo líquido/aire/roca se realiza antes y después del contacto con el nanofluido siguiendo la metodología descrita por Franco-Aguirre et al [106], tomando la superficie de la roca y dejando caer sobre ella una pequeña gota de crudo o agua de aproximadamente

5 microlitros, tomando una imagen en el momento de su estabilización con la superficie, procesando la imagen mediante el software LayOut2015. El ángulo se estima visualmente, de manera que, si la roca es fuertemente humectable a una especie, la absorbe instantáneamente, lo que indica un ángulo de contacto alrededor de  $0^\circ$ . Cuando la humectabilidad se altera, cambia el ángulo de contacto, dependiendo de si la roca es humectable al aceite o al agua.

En cuanto a La prueba de imbibición espontánea se refiere al proceso de absorción sin existencia de presión que hace penetrar fluido a la roca gracias al efecto del empuje. Esta prueba muestra la facilidad de difusión de una fase en una roca, es decir, que tanta masa de fluido puede ingresar en una roca con una humectabilidad definida. A modo de ejemplo, una roca humectable al agua permite un ingreso mayor de agua que una roca humectable al aceite, por lo tanto, la cantidad de masa imbibida en el primer caso será mayor en comparación con el segundo. Las pruebas de imbibición se llevan a cabo únicamente en fase acuosa y varios tramos de la etapa de humectabilidad, con el fin de comparar al igual que con el ángulo de contacto los diferentes ciclos de humectabilidad en el estudio. Cada muestra de roca cuelga bajo una balanza electrónica mientras está sumergida dentro del agua, se registra el aumento de peso en el tiempo hasta peso constante. La saturación se representa como una función del tiempo. En la Figura 4-1 se presenta el esquema del montaje utilizado para realizar las pruebas.

**Figura 4-1:** Esquema experimental prueba de Imbibición Espontanea. Tomado de [106].



### **Comportamiento Reológico**

El comportamiento reológico del nanofluido a las diferentes dosificaciones fue llevado a cabo en un Reometro Pro+rotacional de Malvern Instruments (Worcestershire-UK) usando la geometría doble gap DG41, realizando la medición de tasa de corte desde  $1\text{s}^{-1}$ - $100\text{s}^{-1}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  controlado con una celda peltier cilíndrica [28]. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo matemático de Herschel-Bulkley para describir su comportamiento reológico del nanofluido [26], mediante la relación matemática (3-1) mencionada en la sección anterior 3.1.2.

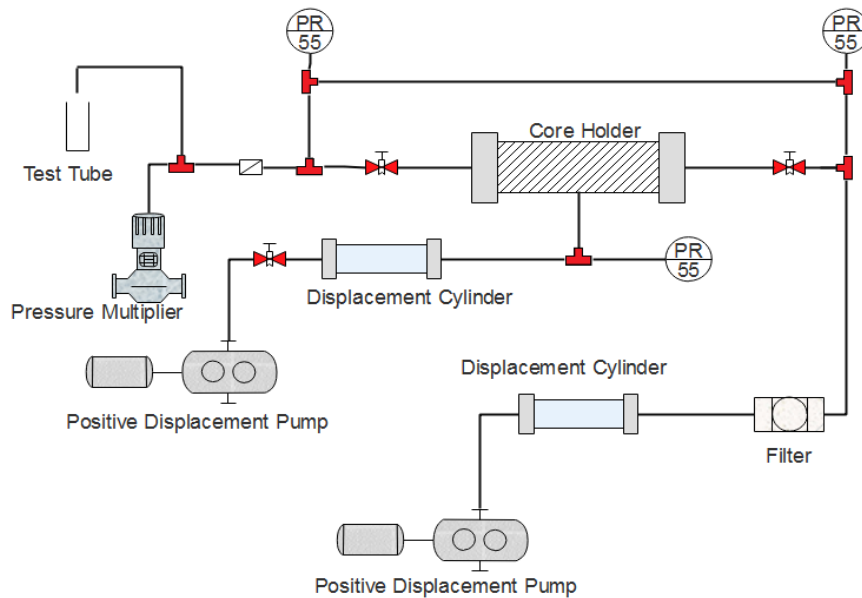
### **Cuantificación Adsorción Dinámica**

Las pruebas de retención dinámica de surfactante en el medio poroso, permiten cuantificar principalmente la adsorción del sistema surfactante y surfactante con nanopartículas Janus, durante la inyección de estos fluidos en el medio poroso, en el que se tratan de simular las condiciones reales del yacimiento, a través de la construcción de un medio poroso tipo empaque de arena [130]. Para la construcción de los empaques de arena se tomó arena Ottawa tamizada a un tamaño de malla de 70-80 y 40-50, tomado este porcentaje con el fin de buscar un rango de permeabilidad promedio para campos con este tipo de procesos EOR. La arena es lavada con HCL al 10% durante 2 horas, seguido de agua durante 24 horas, garantizando la remoción de impurezas posteriormente es compactada la arena a una presión de 3500 psi, obteniendo unas dimensiones aproximadas de 9 cm x 3,8 cm. En caracterización inicial se determinó una porosidad de 27% y permeabilidad de 501 mD

El equipo experimental usado en las pruebas de desplazamiento lineal es un sistema que consta de varios componentes que buscan someter una muestra de roca y los fluidos a condiciones de presión y temperatura de yacimiento como se muestra en la Figura 4-1. Los componentes de este equipo experimental son: un subsistema de confinamiento (*Coreholder*), un cilindro de intercambiador de fluidos y una bomba de presión constante. Un subsistema de inyección, que cuenta con una bomba de desplazamiento positivo e inyección a tasa constante, cilindros intercambiadores con su respectivo filtro y finalmente un subsistema de presión de poro, con componentes como una bomba de presión constante

acoplado a un sistema de control de flujo que permite flujo únicamente a la presión que se defina como presión de poro.

**Figura 4-2:** Representación esquemática del Sistema de desplazamiento tipo *coreflooding* Experimentos llevados a cabo a 52°C con presión de confinamiento 2000 psi y presión de poro de 300 psi. [131].



Procedimentalmente se inició saturando la muestra con la salmuera equivalente al agua de inyección, teniendo su previo acople al sistema mostrado en la Figura 4-1 estableciendo las condiciones de temperatura de 52°, presión de confinamiento y presión de producción de 2000 y 300 psi correspondientemente. Con la inyección inicial de salmuera es posible determinar la permeabilidad absoluta. Posteriormente se realiza la inyección del trazador de seguimiento que en este caso es NaCl al 10% realizando la respectiva recolección de efluentes desde el inicio de inyección hasta aproximadamente 5 vp. Al finalizar se continúa con inyección de salmuera nuevamente con el fin de asegurar que se ha evacuado todo el trazador del medio poroso. En seguida se inyecta la solución de surfactante o nanofluido (surfactante + Np Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>) al medio poroso un volumen de al menos 5 vp monitoreando en todo momento la caída de presión a través del medio poroso, así mismo la recolección de efluentes durante toda la inyección del surfactante. Esta última inyección se realiza durante varios vp adicionando con esto la evaluación de inyectividad del sistema.

La cantidad adsorbida de surfactante es estimada mediante el análisis de efluentes recolectados durante la prueba bajo titulación potenciométrica con un surfactante catiónico-azul de metileno, el cual consiste básicamente en la formación de un par iónico compuesto por el anión del surfactante y el catión del azul de metileno, siendo la intensidad del color azul resultante en la fase orgánica como una medida de la concentración de surfactante en la muestra estudiada, realizando las mediciones mediante espectrofotometría uv-vis con un espectrofotómetro Genesys 10S (Thermo Scientific, Waltham, MA) a longitud de onda de 625 nm, con una incertidumbre de 0.001 a.u.[132]. En cuanto al trazador NaCl su valoración se realiza por análisis de refractometría, analizando en los efluentes el índice de refracción respectivamente.

### ***Potencial de Recobro***

Después de evaluada la adsorción dinámica para el surfactante (referencia) y el surfactante en presencia de las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, se procede a evaluar el potencial de recobro construyendo un medio poroso tipo empaque de arena de manera similar al realizado para la evaluación de adsorción dinámica, buscando mantener condiciones experimentales similares para efectos comparativos.

El procedimiento inicia con la saturación del medio con salmuera aproximadamente 5 vp a una tasa equivalente de flujo en yacimiento, luego se procede a inyectar crudo hasta alcanzar su flujo monofásico y condición de estabilidad lograda con aproximadamente 5 vp, finalizado esto, se procede a inyectar nuevamente salmuera de inyección hasta alcanzar su flujo monofásico registrando en todo momento los volúmenes producidos de aceite y agua junto con los respectivos valores de caída de presión, llevando hasta este punto "*waterflooding*". Continuo a esto se inicia la inyección del surfactante y surfactante con nanopartículas Janus aproximadamente 0.3 vp (condición de inyección aplicada en campo), registrando el volumen de los fluidos producidos agua y aceite, junto con los valores de caída de presión del sistema. Se finaliza inyectando al menos 2 vp de salmuera post-tratamiento registrando efluentes y caída de presión.

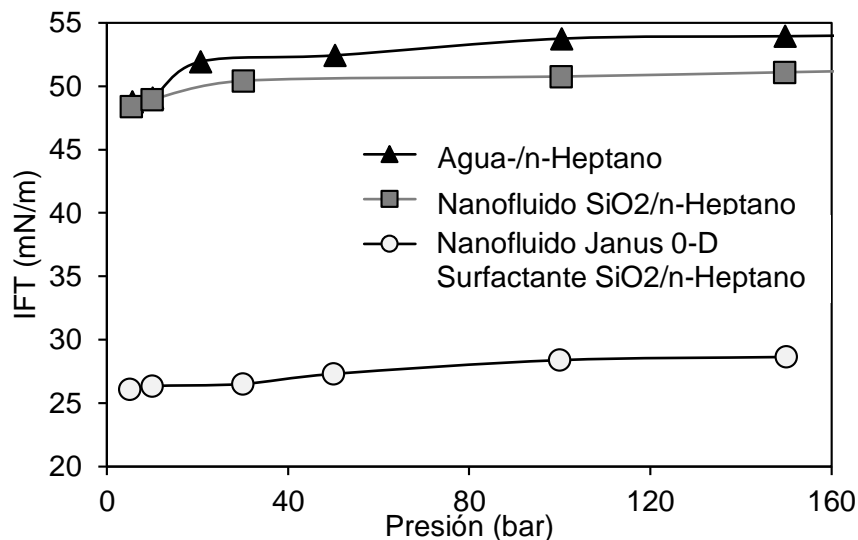
## 4.2 Resultados y Discusión

Posterior al desarrollo de las nanopartículas *Janus* mencionado en la sección 2.2.2 Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> se procedió con su evaluación bajo diferentes metodologías en IFT, cambios de humectabilidad, viscosidad y retención en medio poroso, buscando evidenciar su potencial para aplicaciones en EOR que finalmente es verificado mediante pruebas de desplazamiento en medio poroso.

### 4.2.1 Pruebas de Tensión interfacial (IFT)

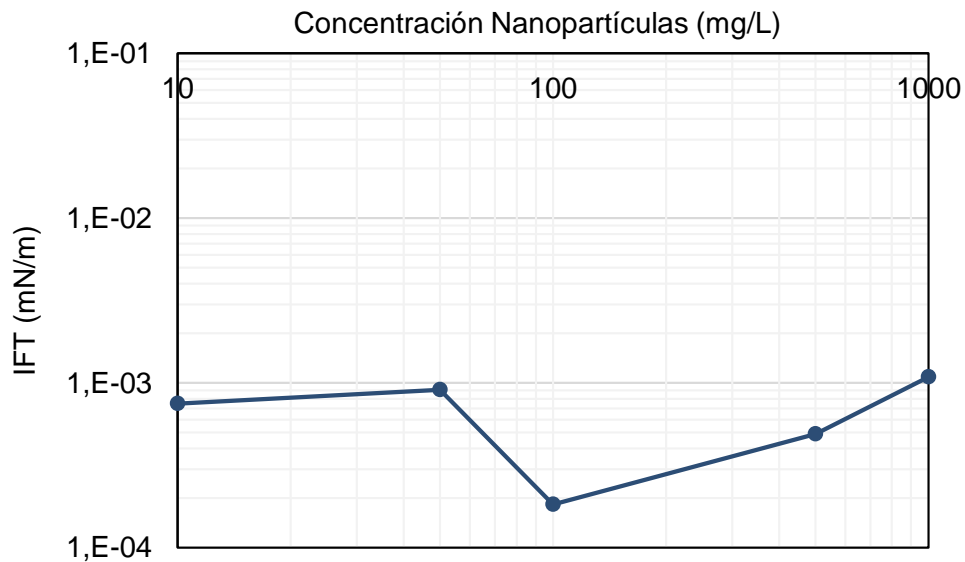
El objetivo principal de desarrollo de este tipo de nanopartículas Janus Surfactante/SiO<sub>2</sub> en sinergia con surfactante es la posibilidad de alcanzar valores de IFT en el rango ultrabajo, como se mostrará más adelante; en paralelo a esto también se quiso valorar el potencial de las nanopartículas diseñadas a condición de baja IFT, preparando un nanofluido en agua como fluido de acarreo y a las mismas dosificaciones que se tomaron en la sección anterior de 100 mg/L, en un sistema modelo con n-heptano como fase no polar. La Figura 4-3 muestra el resultado de IFT a diferentes valores de presión con cambios ligeros, pero manteniendo una misma tendencia, siendo evidente como las nanopartículas Janus generan un cambio considerable de IFT llegando hasta 26 mN/m en comparación con la referencia (sin nanopartículas) de 48 mN/m. La adición de las nanopartículas base SiO<sub>2</sub> logra disminuir IFT, pero sin cambios tan significativos como se logra con la adición de las nanopartículas Janus 0-D surfactante/SiO<sub>2</sub>, dando indicios del efecto positivo que se logra con el diseño de estas nanopartículas anfífilas favoreciendo cambios considerables en IFT en rango bajo observando el gran potencial en su aplicación en fenómenos interfaciales.

**Figura 4-3:** Comparativo IFT medido a diferentes presiones en equipamiento *Pendant Drop* a 25°C, evaluando sistema con nanopartículas SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L cada sistema, usando como fluido de acarreo agua desionizada.



Por otra parte, y siendo el objetivo de esta sección se valoró el efecto sinérgico de las nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> en solución con surfactante para aplicaciones en IFT ultrabaja (menor a  $10^{-2}$  mN/m). La Figura 4-4 muestra los valores de IFT obtenidos en un sistema de surfactante comercial en salmuera a 0.2%v/v, al cual se adicionan nanopartículas Janus en diferentes dosificaciones obteniéndose la mejor condición de disminución de IFT con 100 mg/L en  $1.8 \times 10^{-4}$  mN/m en comparación con la referencia en ausencia de nanopartículas de  $2.2 \times 10^{-4}$  mN/m, explicado esto en la capacidad de adsorción de las nanopartículas Janus (gracias a su carácter anfifílico) en la interfase de los fluidos, modificando la energía interfacial del sistema, favoreciendo cambios considerables en IFT. Aunque el cambio en IFT podría considerarse ligero es importante resaltar el efecto positivo de las nanopartículas ya que en estos rangos de tensión ultrabaja se hace más difícil la modificación del estado de fuerzas interfaciales entre los fluidos, siendo significativo las bajas dosificaciones con las que se logra estos valores de IFT. Estos resultados son comparables respecto a la modificación tipo Janus, con lo reportado por Xu et al. [125] quienes evaluaron nanopartículas de sílice (no Janus) sin encontrar mayor cambio en IFT en las concentraciones evaluadas desde 0.01 hasta 1% p/p.

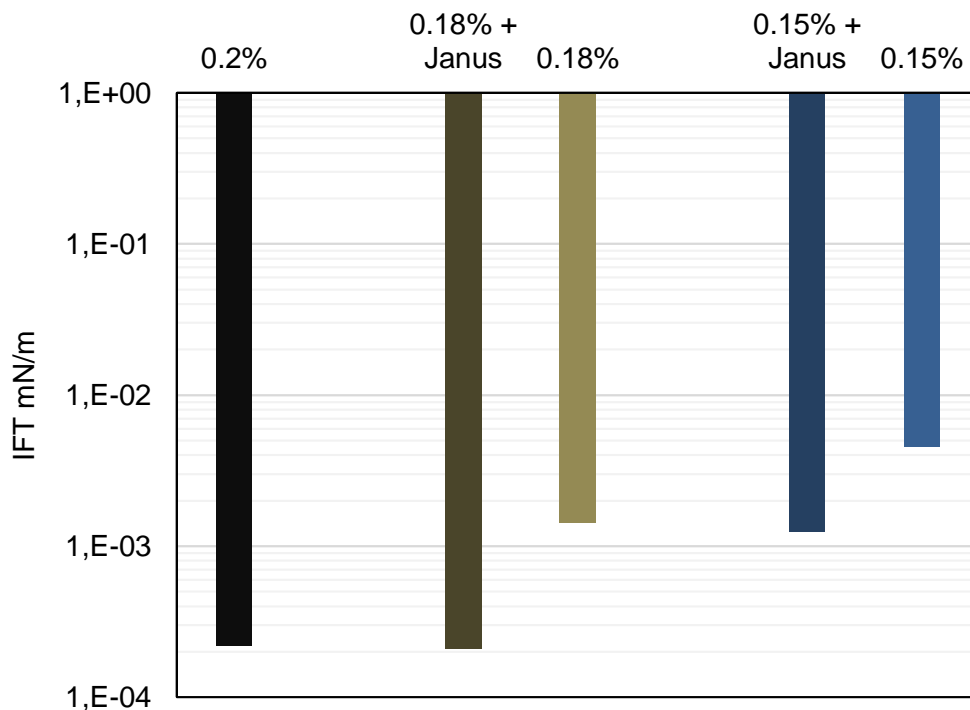
**Figura 4-4:** Comportamiento IFT a diferentes concentraciones de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> dispersadas en fluido de acarreo surfactante 0.2%v/v. Mediciones realizadas en equipamiento *spinning drop* a 52°C.



En un primer acercamiento para evaluar la sinergia entre las nanopartículas Janus y el surfactante, se evaluó una concentración fija de surfactante de 0.2% v/v y a esta se le adicionó cierta dosificación de nanopartículas Janus como se observó en la Figura 4-4, encontrando la mejor condición con 100 mg/L de nanopartículas Janus. Teniendo estos resultados se realizó también variaciones en la cantidad de surfactante (concentración de químico en fluido de acarreo), adicionando 100 mg/L de las nanopartículas Janus buscando la mejor condición en la que se pudiera dar mayor sinergia en el sistema. La Figura 4-5 muestra las diferentes concentraciones de surfactante con adición de partículas Janus, obteniendo resultados muy positivos, pues con la adición de las partículas Janus se logra disminuir valores de IFT incluso un orden de magnitud en comparación con el sistema en ausencia de nanopartículas. Comparando el sistema de solo surfactante a 0.15% v/v con un valor de IFT de  $4.5 \times 10^{-3}$  mN/m cuando se le adicionan nanopartículas Janus, se logra obtener un valor de IFT de  $1.2 \times 10^{-3}$  mN/m siendo una disminución importante considerando el orden de magnitud de los valores. Por otro lado, a concentración de 0.18% v/v del surfactante se tiene un valor de IFT de  $1.4 \times 10^{-3}$  mN/m, valor que incluso se podría obtener con menor dosificación de surfactante (0.15% v/v) junto con la adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus.

Ahora, si se compara el valor de IFT a concentración de 0.18% con adición de nanopartículas Janus ( $2 \times 10^{-4}$  mN/m) y el valor obtenido con 0.2% v/v de surfactante sin nanopartículas ( $2.1 \times 10^{-4}$  mN/m), es posible evidenciar un cambio considerable, obteniéndose en los dos casos valor similar de IFT, favoreciendo disminuciones de surfactante de al menos 10%, sustituido por la adición de 100 mg/L de nanopartículas con las que además de lograr valores bajos de IFT también es posible obtener otras ventajas en términos de humectabilidad, adsorción en medio poroso y factor de recobro.

**Figura 4-5:** Comportamiento IFT a diferentes dosificaciones de surfactante (0.2%, 0.18% y 0.15% v/v) como fluido de acarreo con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a concentración fija de 100 mg/L. Mediciones realizadas en equipamiento *spinning drop* a 52°C.



Estos resultados obtenidos en términos de tensión interfacial con la adición de las nanopartículas Janus pueden ser explicados desde el punto de la energía, en la misma forma como se expresa en la sección 3.2.1 y como lo explica Xu et al. [133], donde para una partícula simple ubicada en la interfase, la máxima fuerza de humectación puede ser expresada como sigue (ver ecuación 4-3)

$$F_{max} = 2\pi r \sigma_{ow} \quad (4-2)$$

Donde  $r$ , es el radio de la partícula y  $\sigma_{ow}$  es la tensión interfacial entre el agua y el aceite, así la energía de desorción  $E_d$  es la energía necesaria para transferir la partícula de la interfase agua-crudo a una fase determinada, así pues, cuanto mayor sea  $E_d$  se tendrá la partícula estable en la interfase, como se expresa en la ecuación 4-4.

$$E_d = \pi r^2 \sigma_{ow} (1 - \cos\theta)^2 \quad (4-3)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto trifásico entre la nanopartícula, la fase de aceite y la fase de agua en la interfase, despreciando en este caso la gravedad de las nanopartículas ya que su tamaño promedio es considerablemente pequeño. Ahora para el caso de las nanopartículas Janus es fuerza de desorción  $E_d$  vista desde la fase acuosa  $E_{dw}$  y la fase oleosa  $E_{do}$  puede ser cuantificada como sigue en la ecuación 4-5 y 4-6.

$$E_{do} = \pi r^2 \sigma_{ow} \left( \frac{1}{2} \text{sen}^2 \alpha - \cos\theta_p (1 - \cos\theta) \right) \quad (4-4)$$

$$E_{dw} = \pi r^2 \sigma_{ow} \left( \frac{1}{2} \text{sen}^2 \alpha - \cos\theta_\alpha (\cos \alpha + 1) \right) \quad (4-5)$$

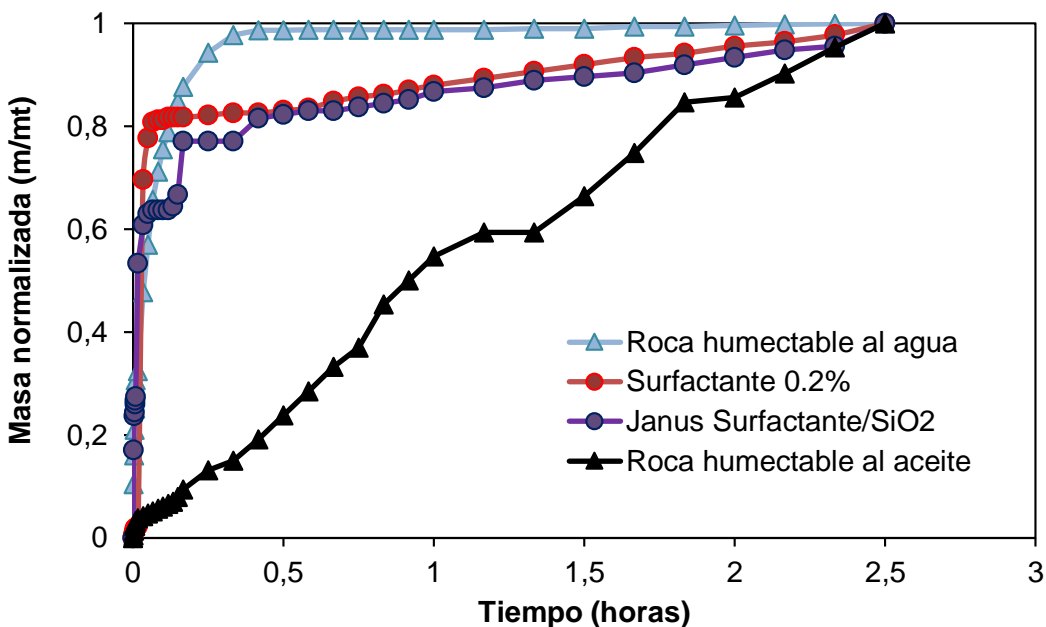
Donde  $\alpha$  se refiere al limite superficial entre la región polar y apolar de las nanopartículas Janus y  $\theta_\alpha$  y  $\theta_p$  son los ángulos de contacto de las nanopartículas Janus respecto la interfase aceite-agua respectivamente [133]. Observando estas relaciones y considerando que la partícula Janus se encuentra equipolarmente distribuida en la interfase se logra obtener un valor de energía de adsorción aproximadamente  $-3.5 \times 10^6 k_B T$ , siendo un valor mayor en comparación con el de una partícula homogénea sin modificación janus indicando una mayor actividad interfacial [133].

## 4.2.2 Cambios de Humectabilidad

La Figura 4-6 y 4-7 muestra los respectivos cambios de humectabilidad que se lograron apreciar antes y después del tratamiento con nanopartículas Janus. En cuanto a los resultados de imbibición espontanea, es apreciable como solo la presencia del surfactante favorece una preferencia al ambiente humectable al agua dado por su carácter anfifílico que permite su interacción con los grupos hidroxil presentes en superficie de la roca, siendo el mismo mecanismo bajo el cual se favorece su proceso adsortivo en el medio. Cuando se adicionan nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> (dispersadas en surfactante

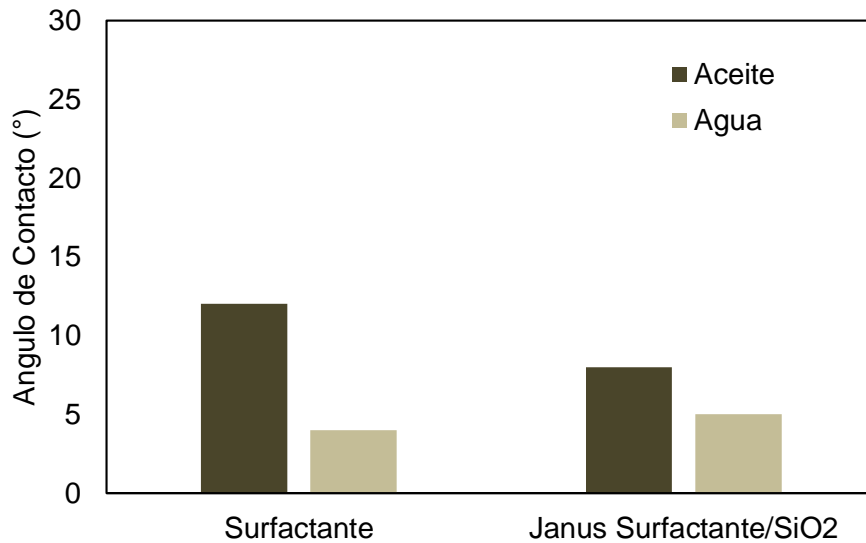
0.2%v/v como fluido de acarreo) el efecto es similar sin generar mayor cambio apreciable, dado que la misma función de las partículas es actuar directamente en la interfase de los fluidos, observándose en la Figura 4-6 curvas muy similares y cercanas a la curva de un núcleo totalmente humectable al agua y a su vez alejado de un cambio preferencia al aceite, siendo mayor su preferencia a la fase acuosa.

**Figura 4-6:** Curvas de imbibición espontanea surfactante 0.2%v/v y surfactante con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a 25°C.



La Figura 4-7 muestra los diferentes valores de ángulo de contacto tanto al agua como al aceite, mostrando valores menores a 90°, lo cual indica una humectabilidad mixta del sistema inicialmente antes de un contacto con surfactante o nanopartículas (Caso base: agua 63° y aceite 15°). Cuando el medio se pone en contacto con surfactante, este logra alterar la superficie debido a la interacción roca-fluido en la misma forma que puede llegar a favorecer su adsorción en el medio poroso. En general cuando se adiciona nanopartículas en la solución de surfactante el cambio no es considerable, su cambio es ligero y muy similar al caso de surfactante, siendo la concentración utilizada relativamente baja para su condición de diseño que favorece en mayor medida su preferencia por la interfase agua-crudo.

**Figura 4-7:** Ángulos de contacto sistema surfactante 0.2% v/v y surfactante con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> en concentración de 100 mg/L a 25°C.

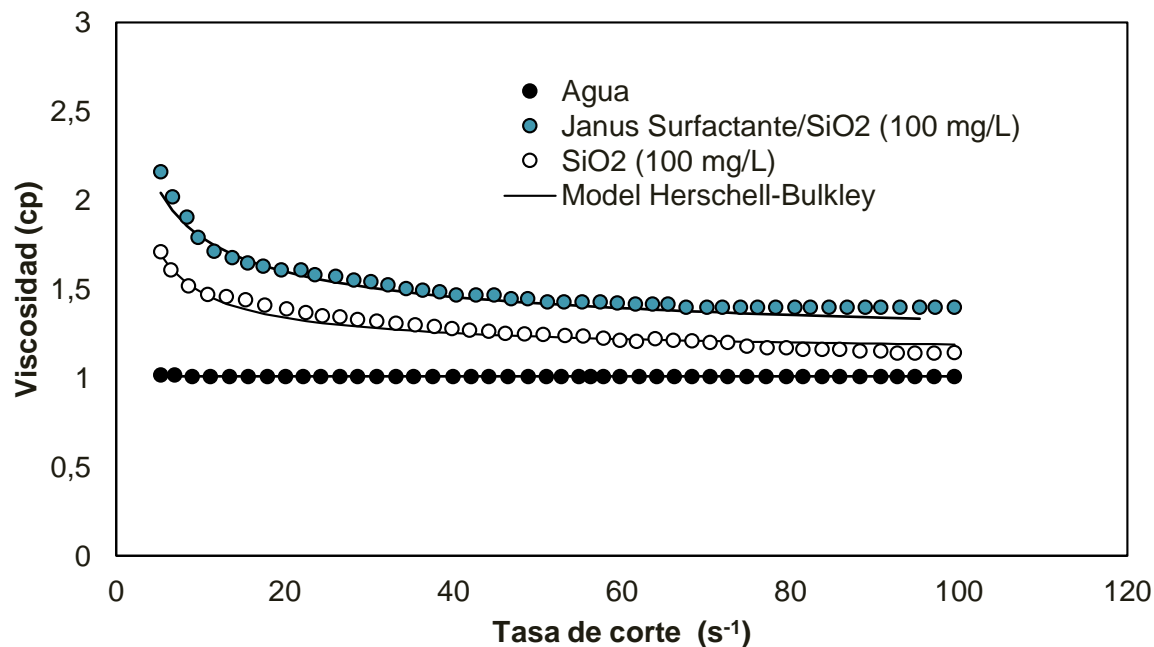


### 4.2.3 Comportamiento Reológico

El comportamiento reológico toma gran importancia en los procesos de EOR teniendo en cuenta que mediante esto es posible modificar la relación de movilidad entre los fluidos en yacimiento. Como se observa en la Figura 4-8, la adición de nanomateriales a la fase acuosa con surfactante favorece incrementos en la viscosidad del fluido siguiendo una tendencia nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> > nanopartículas base SiO<sub>2</sub> > agua, mostrando también un comportamiento tipo *shear-thinning* de adelgazamiento, a medida que se aumenta la tasa de corte va disminuyendo el valor de viscosidad, coherente con el comportamiento de típico de fluidos no-newtonianos y de acuerdo con lo reportado por algunos autores quienes han estudiado la reología de sistemas de nanofluidos [26]. Tomando un valor puntual de tasa de corte a  $7.1 \text{ s}^{-1}$  se tiene un valor de viscosidad de 1.9 cP para las nanopartículas Janus, siendo este valor superior al de las nanopartículas base SiO<sub>2</sub>. Estos resultados de incremento de viscosidad con la adición de los nanomateriales son muy positivos en tanto pueden favorecer un mejor frente de desplazamiento en los procesos de inyección [121]. La Tabla 4-1 relaciona los parámetros del modelo reológico

Herschell-Bulkley siguiendo la misma tendencia encontrada con las nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub>, como se muestra en la sección 3.2.3.

**Figura 4-8:** Comportamiento reológico nanopartículas SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a concentraciones de 100 mg/L en fluido de acarreo solución de surfactante 0.2%v/v.



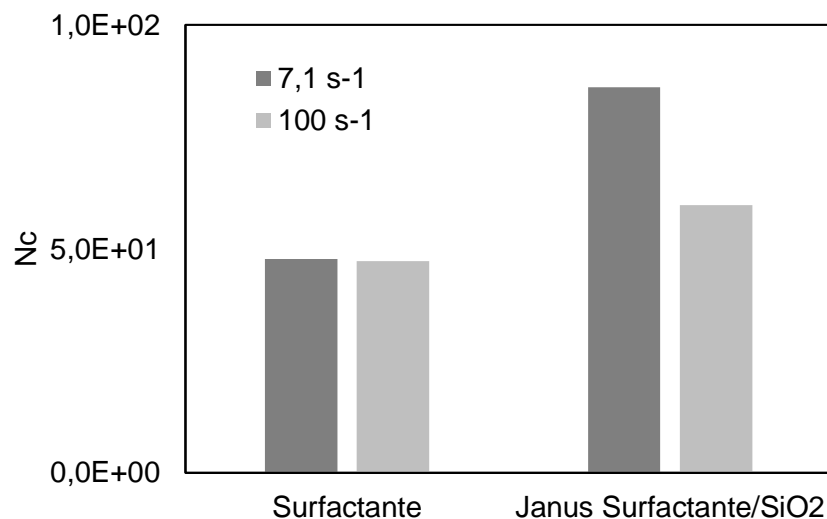
**Tabla 4-1:** Parámetros del modelo reológico Herschell-Bulkley de los nanofluidos a concentración de 100 mg/L de nanopartículas base SiO<sub>2</sub> y nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>.

Muestra	$K_H$ (Pa·S <sup>n</sup> )	$n_H$	$\mu_{\infty, \&}$ (cP)	RMSE%
Nanopartículas base SiO <sub>2</sub>	2.01	0.51	1.08	0.04
Nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO <sub>2</sub>	2.8	0.58	1.35	0.21

Finalmente, la agrupación de los efectos viscosos, capilares y de humectabilidad son reflejados en los cambios en el número capilar de igual manera que se explicó en la sección

3.2.4, que a su vez está relacionado con el potencial de recobro. En la Figura 4-9 se muestran los valores obtenidos a dos condiciones de tasa de corte de 7.1 y 100 s<sup>-1</sup> de acuerdo con los resultados de viscosidad obtenidos, siendo estos valores de tasa de corte representativos a condición de cara de pozo y en medio poroso. Los resultados obtenidos muestran el incremento de Nc con la adición de las nanopartículas Janus, lo cual es coherente conforme se han mostrado los resultados de IFT, humectabilidad y viscosidad, la adición de las nanopartículas Janus favorece efectos sinérgicos con el surfactante manteniendo valores más bajos de IFT a lo que también puede sumarse la posibilidad de reducción de surfactante sustituido por nanopartícula en baja dosificación con lo que se pueden obtener beneficios adicionales.

**Figura 4-9:** Estimación número capilar sistema surfactante y surfactante con adición de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>.

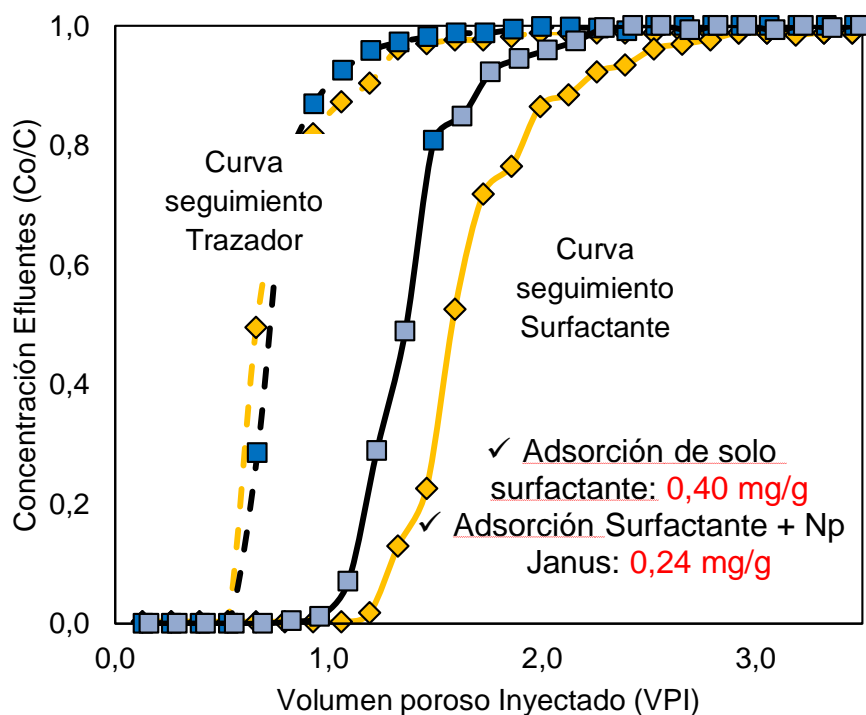


#### 4.2.4 Retención en Medio Poroso

Una de las debilidades del método tradicional de inyección de surfactante es la alta adsorción que este tiene en el medio poroso, con lo que se disminuye la cantidad de surfactante a actuar en la interfase agua-crudo. Siendo esta una de las razones por las cuales se diseñan las nanopartículas anfífilas tipo Janus, las cuales pudiesen actuar como un surfactante sólido [43], actuando directamente en la interfase agua-crudo y disminuyendo la cantidad de surfactante adsorbido en la roca, gracias a que también pueden actuar estas partículas en la superficie de la roca disminuyendo sus puntos activos

de interacción con el surfactante. Por otra parte, también sería posible sustituir parte de la carga de surfactante con la adición de nanopartículas, lo cual también disminuye la disponibilidad del surfactante para adsorberse en el medio poroso. La Figura 4-10 muestra el comportamiento de retención dinámica del surfactante en presencia y ausencia de las nanopartículas Janus, además del seguimiento del trazador en cada uno de los medios poroso. La similitud en las curvas de trazador (línea entrecortada en Figura 4-10) dan un indicio de la replicabilidad de los datos obtenidos de acuerdo con la misma reproducibilidad del medio poroso, indicando ambientes comparables en los dos casos.

**Figura 4-10:** Comparativo de Adsorción dinámica en medio poroso surfactante 0.2% v/v (curva amarilla) y surfactante 0.2% v/v con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus Surfactante/SiO<sub>2</sub> (curva azul). Línea cortada seguimiento de trazador y línea continua seguimiento de surfactante.



Los cálculos de cantidad adsorbida de surfactante en el medio poroso se realizaron en base al área obtenida entre las curvas de afluencia del trazador y surfactante, así, en medida que estos perfiles sean más distantes, la cantidad de masa de surfactante

adsorbido es mayor. De acuerdo con los datos de adsorción en el medio poroso, se tiene un valor de referencia de 0,40 mg de surfactante por gramo de roca, para cuando se inyecta solamente surfactante, mientras que cuando se agregan nanopartículas Janus, este valor se reduce a 0.24 mg/g sugiriendo con esto una reducción del 41% de adsorción del surfactante en el medio poroso, lo cual es coherente con las ventajas de las adición de nanopartículas Janus, actuando en sinergia con surfactante, favoreciendo tanto cambios en IFT en rango ultrabajo como disminuciones considerables de adsorción en el medio poroso.

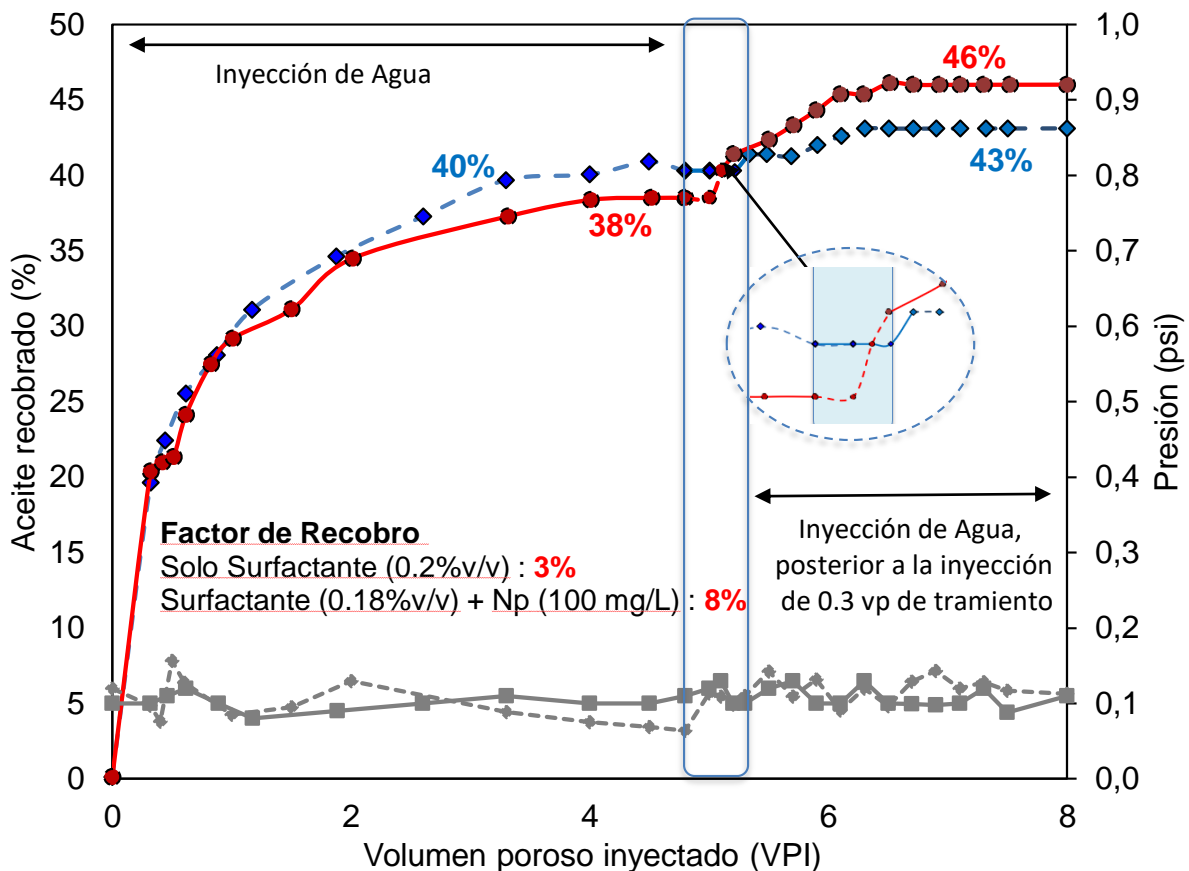
#### **4.2.5 Potencial de recobro**

De acuerdo con los resultados observados con la adición de nanopartículas Janus, es apreciable su potencial de aplicación a procesos de recobro, aún, cuando su diseño particular favorece mayores interacciones en la interfase agua-crudo, también se logra potencializar las ventajas adicionales que tienen los sistemas nanoparticulados, la Figura 4-11 muestra en síntesis ello, reflejando los incrementos en aceite recobrado con la adición de nanopartículas Janus. Particularmente se comparan dos escenarios, uno con solo surfactante a concentración de 0.2% v/v y otro con surfactante a concentración de 0.18% v/v con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus, siendo evidente en este último caso la mayor obtención de aceite adicional. Cuando se tiene solo surfactante se pasa de un 40% de aceite recuperado por inyección de agua a 43% de recobro posterior a la inyección de 0.3 vp del surfactante, obteniendo un diferencial del 3%, ahora cuando se inyecta surfactante en menor dosificación 0.18% v/v con adición de las partículas Janus a 100 mg/L se logra pasar de un 38% luego de inyección de agua a un 46% con la adición del tratamiento, resultando en un diferencial del 8%.

Es relevante mencionar la cinética de recobro durante la inyección del 0.3 vp de cada tratamiento, como se observa en la Figura 4-11 la curva roja (tratamiento con nanopartículas) muestra un cambio de pendiente rápido conforme empieza su inyección, mientras que cuando se tiene solo el surfactante (curva azul) se presenta un retardo para iniciar el recobro, dando cuenta con esto el mismo fenómeno adsorptivo que se presenta en el medio poroso que disminuye la acción del surfactante retardando su frente de avance de inyección que finalmente se ve reflejado en los valores de volumen de aceite recobrado bajos en comparación cuando hay presencia de nanomateriales Janus. La prueba de desplazamiento corrobora los resultados obtenidos en disminución de retención de

surfactante en el medio poroso, siendo evidente en el cambio de pendiente pronunciado de incrementales rápidos de recobro conforme empieza su inyección indicando mayor acción del surfactante en la interfase además de la presencia de las partículas Janus. La Figura 4-11 también muestra el seguimiento de la caída de presión conforme se da el proceso de inyección, mostrando valores bajos sin mayor variación, indicando un proceso de inyectividad favorable en el medio poroso.

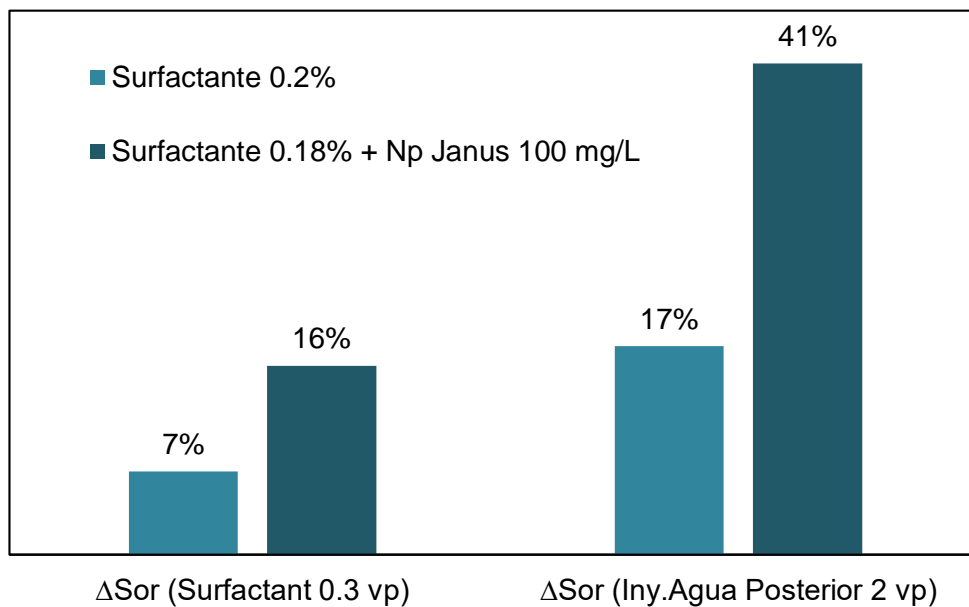
**Figura 4-11:** Potencial de recobro inclusión de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub> a 100 mg/L dispersadas en surfactante a 0.18% v/v (curva roja), comparando con solo inyección de surfactante sin nanomateriales a 0.2% v/v (curva azul).



Otra manera de ver los resultados es comparando los diferenciales de saturación de cada medio, normalizando con esto el mismo escenario de comparación, como se muestra en Figura 4-12. Cuando se procede con la inyección de cada tratamiento (surfactante o surfactante con nanopartículas) se logra un cambio en la saturación de aceite que queda en el medio, en un caso del 7% para cuando solo se inyecta el surfactante comparado con

el 16% cuando se inyecta el surfactante con las nanopartículas Janus evidenciando un cambio inmediato como se muestra en terminos de aceite recobrado en la Figura 4-11 y en su mismo cambio de pendiente en la curva de volumen recobrado, manteniendose el mismo efecto incluso cuando se inyecta agua nuevamente (bache que funciona como desplazante del bache de 0.3 vp inyectado del tratamiento) logrando pasar de un 17% a un 41% de cambio en la saturación final de aceite.

**Figura 4-12:** Cambios en saturación de aceite residual comparando los dos escenarios en presencia y ausencia de nanopartículas Janus 0-D Surfactante/SiO<sub>2</sub>, correspondiente con lo obtenido en la evaluación de potencial de recobro.



### 4.3 Conclusiones parciales

La inclusión de nanopartículas Janus 0-D surfactante/SiO<sub>2</sub> en sinergia con surfactantes, favorece efectivamente disminuciones en IFT en rango ultrabajo, siendo este el principal mecanismo bajo el cual se logra incrementar el porcentaje de recobro. Adicional a la disminución de valores de IFT, es posible reducir la adsorción de surfactante en el medio poroso hasta en un 41% aumentando la eficiencia del surfactante que actúa en la interfase crudo-agua en conjunto con las nanopartículas Janus, favoreciendo así la disminución de

---

saturación de aceite en el medio; logrando estos resultados solo con adición de 100 mg/L de nanopartículas Janus 0-D surfactante/SiO<sub>2</sub>.

Por otra parte, si se varía la relación de nanopartículas Janus 0-D surfactante/SiO<sub>2</sub> y surfactante como fluido de acarreo pueden establecerse equivalencias en IFT de acuerdo con sustitución de algunos porcentajes de surfactante (de hasta un 10%) reemplazados por dosificaciones de 100 mg/L de partículas Janus, logrando incrementos de aceite recobrado hasta de un 8% adicional comparado con un sistema a menor concentración de surfactante y sin la adición de nanomateriales Janus. Estos resultados son producto de la buena interacción entre el hemisferio modificado (de carácter lipofílico) en las nanopartículas Janus con la fase oleosa, lo que favorece su ubicación preferencial en la interfase agua-crudo con disminuciones efectivas de IFT incluso en el rango ultrabajo, logrando un alto potencial de actividad interfacial con la inclusión de ventajas adicionales en viscosidad del nanofluido, cambios de humectabilidad, disminución de adsorción en el medio poroso y disminución en dosificación del mismo surfactante a utilizar.

Este tipo de nanopartículas Janus promete buenos resultados para mejoramiento de la técnica tradicional de inyección de surfactante, en la que además de favorecer ventajas adicionales al proceso se asegura bajas dosificaciones que permitan un desarrollo técnico-económico viable del proceso.

# 5. Conclusiones y recomendaciones

## 5.1 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo y como se ha mostrado consecuentemente en cada sección se logró diseñar un tipo de nanopartículas novedosas para aplicación en procesos de recobro mejorado, teniendo efectos puntuales en cuanto a disminuciones de IFT en rango bajo y ultrabajo, cambios favorables en humectabilidad, incrementos en viscosidad del fluido desplazante, disminución de adsorción de surfactante en el medio poroso e incluso disminución de dosificaciones de surfactante necesarias utilizándose en los diferentes fluidos de acarreo como nanofluido, condiciones que finalmente se reflejan en incrementales significativos de recobro de aceite adicional. Estos efectos favorecidos gracias a la polaridad dual sobre la partícula que caracteriza su comportamiento anfifílico en presencia de la fase acuosa y oleosa pudiendo alterar el estado de fuerzas interfaciales del sistema, dando ventajas adicionales en comparación con las nanopartículas usadas tradicionalmente en procesos EOR.

Por otra parte, es de resaltar las bajas concentraciones con las que se obtuvieron estos buenos resultados, siendo una muestra de su viabilidad de aplicación en procesos de recobro mejorado, manteniendo una relación costo-efectiva favorable, pues al final los resultados obtenidos en pruebas de *coreflooding* muestran con adición de solo 100 mg/L de nanopartículas Janus es posible incrementar hasta en un 8% el aceite recobrado adicional, además de los diferentes efectos en IFT baja o ultrabaja e incluso disminución de adsorción de surfactante en el medio poroso de hasta un 41%.

## 5.2 Recomendaciones

Una de las recomendaciones para trabajos futuros es la posibilidad de adicionar modificaciones en la ruta de síntesis de las nanopartículas Janus, en la que puedan encontrarse diferentes relaciones para controlar el porcentaje de superficie modificada, modificando con esto la misma preferencia de las nanopartículas a ubicarse en cierta posición en la interfase agua-crudo y quizás con esto puedan maximizarse los efectos de este tipo de nanopartículas.

Como se mencionó en la aplicación de nanopartículas Janus 0-D NiO/SiO<sub>2</sub> gracias a su comportamiento anfifílico e interacción de NiO con los componentes polar de las moléculas pesadas del crudo, podrían estudiarse un poco más su aplicación en procesos de catálisis y estabilización de emulsiones, teniendo en cuenta el mismo potencial de este tipo de óxidos metálicos y las ventajas adicionales de las nanopartículas Janus para favorecer su ubicación en interfase de fluidos.

Dado que se trabaja con una nanopartícula soporte sobre la cual se genera la funcionalización parcial tipo Janus, podrían plantearse otros tipos de compuestos como agentes funcionalizantes aparte de los mostrados en este trabajo, buscando aumentar la afinidad de cada hemisferio con cada fluido, aumentando el desempeño de las nanopartículas.

El desarrollo de este trabajo da muestra de un continuo desarrollo de los nanomateriales en la ciencia, pudiendo recomendarse en estudios posteriores la evaluación otros tipos de estructuras des simétricas comparables a Janus de carácter anfifílico, con las que pudiesen encontrar también buenos resultados en su aplicación en procesos de recobro mejorado (EOR).

## 6.Reconocimientos, Publicaciones y Eventos

### 6.1. Reconocimientos

**Mejor trabajo de grado en la categoría de Maestría y Doctorado** en la región de Latinoamérica y el Caribe “*First place in 2018 Latin America & Caribbean Regional Student Paper Contest Msc and PhD division*”. Puerto España, Trinidad y Tobago 2018.

### 6.2. Publicaciones Científicas

- Artículo Publicado:  
**Giraldo, L. J., Gallego, J., Villegas, J. P., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2019). Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 40-48.**
  
- Artículo Publicado:  
Betancur, S., **Giraldo, L. J.**, Carrasco-Marín, F., Riazi, M., Manrique, E. J., Quintero, H., ... & Cortés, F. B. (2019). **Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction.** *ACS omega*, 4(14), 16171-16180.
  
- Artículo Publicado:  
**Giraldo, L. J. (2018, September). Janus Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery EOR: Reduction of Interfacial Tension. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition.* Society of Petroleum Engineers.**

- Artículo en Revisión:  
Giraldo, L. J., Gallego, j., Franco, C. A., & Cortés, F. B. **Synergy between Janus nanoparticles and surfactant for EOR: Application in ultralow IFT.**

### 6.3. Presentaciones Orales

- Presentación Internacional - Concurso de trabajos de grado en la división de maestría y doctorado para la región de Latinoamérica y el Caribe, Trinidad & Tobago. "*Janus Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery EOR: Reduction of Interfacial Tension*". Trinidad y Tobago. Junio 2018.
- Presentación Nacional – SPETC 2018 Engineering, innovation and competitiveness in the O&G industry. "*Janus Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery EOR: Reduction of Interfacial Tension*". Medellín (Colombia). Agosto 2018.
- Presentación Internacional - *International Student Paper Contest* en la división de Posgrado en marco del evento *Annual Technical Conference and Exhibition (ATCE)*, Texas, USA. En representación de la sección *SPE Latin American and Caribbean*. "Design and evaluation of Janus Nanoparticles for applications in Chemical Enhanced Oil Recovery". Septiembre 2018.
- Presentación Nacional – VII Escuela de verano 2019: Nuevas tecnologías en productividad y recobro mejorado de petróleo y gas. "*Diseño y Evaluación de Nanomateriales tipo Janus para Aplicaciones en Procesos de Recobro Químico Mejorado (EOR)*". Medellín (Colombia). Mayo 2019.

## Bibliografía

- [1] F. Birol, "World energy outlook," *Paris: International Energy Agency*, vol. 23, p. 329, 2008.
- [2] A. Muggeridge, A. Cockin, K. Webb, H. Frampton, I. Collins, T. Moulds, *et al.*, "Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 372, p. 20120320, 2014.
- [3] R. CASTRO and G. GORDILLO, "Historia y criterios empíricos en la aplicación de inyección de agua en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena," *Revista de investigación Universidad América, Colombia*, vol. 1, pp. 32-51, 2008.
- [4] G. A. Maya, D. P. Mercado Sierra, R. Castro, M. L. Trujillo Portillo, C. P. Soto, and H. Pérez, "Enhanced Oil Recovery (EOR) Status-Colombia," in *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2010.
- [5] M. P. De Ferrer, *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos*: Ediciones astro data SA Maracaibo, Venezuela, 2001.
- [6] L. W. Lake and P. B. Venuto, "A niche for enhanced oil recovery in the 1990s," *Oil & Gas Journal*, vol. 88, pp. 62-67, 1990.
- [7] D. Green and G. Willhite, "Enhanced oil Recovery, vol. 6," *SPE Textbook Series, TX, USA*, 1998.
- [8] S. Thomas, "Enhanced oil recovery-an overview," *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, vol. 63, pp. 9-19, 2008.
- [9] R. Schmidt, "Thermal enhanced oil recovery current status and future needs," *Chemical Engineering Progress;(USA)*, vol. 86, 1990.
- [10] K. Hong, "Recent advances in steamflood technology," 1989.
- [11] J. Sheng, *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*: Gulf Professional Publishing, 2010.
- [12] B. Caudle and A. Dyes, "Improving miscible displacement by gas-water injection," 1958.
- [13] J. Sheng, *Enhanced oil recovery field case studies*: Gulf Professional Publishing, 2013.
- [14] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, "2 Surfactants and their applications," *Annual Reports Section "C"(Physical Chemistry)*, vol. 99, pp. 3-48, 2003.

- 
- [15] C. Negin, S. Ali, and Q. Xie, "Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery," *Petroleum*, vol. 3, pp. 197-211, 2017.
- [16] L. L. Schramm, *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press, 2000.
- [17] T. R. French and T. E. Burchfield, "Design and optimization of alkaline flooding formulations," in *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, 1990.
- [18] W. Zhou, M. Dong, Q. Liu, and H. Xiao, "Experimental investigation of surfactant adsorption on sand and oil-water interface in heavy oil/water/sand systems," in *Canadian International Petroleum Conference*, 2005.
- [19] A. A. Olajire, "Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges," *Energy*, vol. 77, pp. 963-982, 2014.
- [20] J. Guo, Q. Liu, M. Li, Z. Wu, and A. A. Christy, "The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 273, pp. 213-218, 2006.
- [21] T. Jacobs, "Industry and Academia Continue Working on Big Ideas for Nanotechnology," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 69, pp. 34-38, 2017.
- [22] F. Salamanca-Buentello, D. L. Persad, D. K. Martin, A. S. Daar, and P. A. Singer, "Nanotechnology and the developing world," *PLoS Medicine*, vol. 2, p. e97, 2005.
- [23] M. Zargartalebi, R. Kharrat, and N. Barati, "Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles," *Fuel*, vol. 143, pp. 21-27, 2015.
- [24] 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.
- [25] A. Karimi, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, N. Pour Khiabani, J. B. Darabad, R. Azin, *et al.*, "Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1028-1036, 2012.
- [26] E. A. Taborda, C. A. Franco, S. H. Lopera, V. Alvarado, and F. B. Cortés, "Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions," *Fuel*, vol. 184, pp. 222-232, 2016.
- [27] E. A. Taborda, V. Alvarado, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles," *Fuel*, vol. 189, pp. 322-333, 2017.
- [28] L. J. Giraldo, M. A. Giraldo, S. Llanos, G. Maya, R. D. Zabala, N. N. Nassar, *et al.*, "The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric

- solutions," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 159, pp. 841-852, 2017.
- [29] N. Y. T. Le, D. K. Pham, K. H. Le, and P. T. Nguyen, "Design and screening of synergistic blends of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, p. 035013, 2011.
- [30] M. Mohajeri, M. Hemmati, and A. S. Shekarabi, "An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel," *Journal of petroleum Science and engineering*, vol. 126, pp. 162-173, 2015.
- [31] B. M. Amin and P. Peyman, "Improvement of surfactant flooding performance by application of nanoparticles in sandstone reservoirs," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 58, pp. 97-102, 2015.
- [32] W. Kuang, S. Saraji, and M. Piri, "A systematic experimental investigation on the synergistic effects of aqueous nanofluids on interfacial properties and their implications for enhanced oil recovery," *Fuel*, vol. 220, pp. 849-870, 2018.
- [33] Y. Wu, W. Chen, C. Dai, Y. Huang, H. Li, M. Zhao, *et al.*, "Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 153, pp. 283-287, 2017.
- [34] M. F. Fakoya and S. N. Shah, "Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles," *Petroleum*, 2017.
- [35] N. Ogolo, O. Olafuyi, and M. Onyekonwu, "Enhanced oil recovery using nanoparticles," in *SPE Saudi Arabia section technical symposium and exhibition*, 2012.
- [36] C. A. Franco, R. Zabala, and F. B. Cortés, "Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 157, pp. 39-55, 2017.
- [37] G. Cheraghian and L. Hendraningrat, "A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding," *International Nano Letters*, vol. 6, pp. 1-10, 2016.
- [38] M.-A. Ahmadi, Z. Ahmad, L. T. K. Phung, T. Kashiwao, and A. Bahadori, "Experimental investigation the effect of nanoparticles on micellization behavior of a surfactant: application to EOR," *Petroleum Science and Technology*, vol. 34, pp. 1055-1061, 2016.
- [39] K. Rahimi and M. Adibifard, "Experimental study of the nanoparticles effect on surfactant absorption and oil recovery in one of the Iranian oil reservoirs," *Petroleum Science and Technology*, vol. 33, pp. 79-85, 2015.
- [40] X.-k. Ma, N.-H. Lee, H.-J. Oh, J.-W. Kim, C.-K. Rhee, K.-S. Park, *et al.*, "Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 358, pp. 172-176, 2010.

- 
- [41] M. Zargartalebi, R. Kharrat, N. Barati, and A. Zargartalebi, "Slightly hydrophobic silica nanoparticles for enhanced oil recovery: interfacial and rheological behaviour," *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 6, pp. 408-421, 2013.
- [42] Y. Song and S. Chen, "Janus nanoparticles: preparation, characterization, and applications," *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 9, pp. 418-430, 2014.
- [43] B. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002.
- [44] M. R.-V. M. C.-V. M. H.-A. Fernandez-Rodriguez, "Surface activity of Janus particles adsorbed at fluid–fluid interfaces: theoretical and experimental aspects," *Advances in colloid and interface science*, vol. 233, pp. 240-254, 2016.
- [45] J. Zhang, B. A. Grzybowski, and S. Granick, "Janus particle synthesis, assembly, and application," *Langmuir*, vol. 33, pp. 6964-6977, 2017.
- [46] T. Yang, L. Wei, L. Jing, J. Liang, X. Zhang, M. Tang, *et al.*, "Dumbbell-Shaped Bi-component Mesoporous Janus Solid Nanoparticles for Biphasic Interface Catalysis," *Angewandte Chemie*, vol. 129, pp. 8579-8583, 2017.
- [47] Y. L. Fan, C. H. Tan, Y. Lui, D. Zudhistira, and S. C. J. Loo, "Mechanistic formation of drug-encapsulated Janus particles through emulsion solvent evaporation," *RSC Advances*, vol. 8, pp. 16032-16042, 2018.
- [48] F. Tu and D. Lee, "One-step encapsulation and triggered release based on Janus particle-stabilized multiple emulsions," *Chemical Communications*, vol. 50, pp. 15549-15552, 2014.
- [49] L. C. Bradley, W.-H. Chen, K. J. Stebe, and D. Lee, "Janus and patchy colloids at fluid interfaces," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 30, pp. 25-33, 2017.
- [50] P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, and J. Pingarrón, "Janus particles for (bio) sensing," *Applied Materials Today*, vol. 9, pp. 276-288, 2017.
- [51] D. Rojas, B. Jurado-Sánchez, and A. Escarpa, "'Shoot and sense' Janus micromotors-based strategy for the simultaneous degradation and detection of persistent organic pollutants in food and biological samples," *Analytical chemistry*, vol. 88, pp. 4153-4160, 2016.
- [52] M. Lattuada and T. A. Hatton, "Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles," *Nano Today*, vol. 6, pp. 286-308, 2011.
- [53] P.-G. De Gennes, "Soft matter," *Reviews of modern physics*, vol. 64, p. 645, 1992.
- [54] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera, *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* vol. 3: CRC press, 2004.
- [55] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, and E. Duguet, "Design and synthesis of Janus micro-and nanoparticles," *Journal of materials chemistry*, vol. 15, pp. 3745-3760, 2005.
- [56] D. Luo, F. Wang, J. Zhu, F. Cao, Y. Liu, X. Li, *et al.*, "Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery:

- High performance at low concentration," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, pp. 7711-7716, 2016.
- [57] J. Moghadasi, H. Müller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, and A. Sharif, "Theoretical and experimental study of particle movement and deposition in porous media during water injection," *Journal of petroleum science and engineering*, vol. 43, pp. 163-181, 2004.
- [58] F. Sagala, T. Montoya, A. Hethnawi, G. Vitale, and N. N. Nassar, "Nanopyroxene-based Nanofluids for Enhanced Oil Recovery in Sandstone Cores," *Energy & Fuels*, 2019.
- [59] R. E. Terry, "Enhanced oil recovery," *Encyclopedia of physical science and technology*, vol. 18, pp. 503-518, 2001.
- [60] D. W. Green and G. P. Willhite, *Enhanced oil recovery* vol. 6: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, 1998.
- [61] E. C. Donaldson, G. V. Chilingarian, and T. F. Yen, *Enhanced oil recovery, I: fundamentals and analyses* vol. 17: Elsevier, 1985.
- [62] P. Clark and J. Hyne, "Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition," *Aostra J Res*, vol. 29, pp. 29-39, 1990.
- [63] F. Hongfu, L. Yongjian, Z. Liying, and Z. Xiaofei, "The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes," *Fuel*, vol. 81, pp. 1733-1738, 2002.
- [64] M. Greaves and T. Xia, "CAPRI-Downhole Catalytic Process for Upgrading Heavy Oil: Produced Oil Properties and Composition," in *Canadian International Petroleum Conference*, 2001.
- [65] F. I. Stalkup, "Miscible displacement," 1983.
- [66] H. Koch Jr and C. Hutchinson Jr, "Miscible displacements of reservoir oil using flue gas," 1958.
- [67] A. Zaltoun, N. Kohler, and Y. Guerrini, "Improved polyacrylamide treatments for water control in producing wells," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 43, pp. 862-867, 1991.
- [68] D.-K. Han, C.-Z. Yang, Z.-Q. Zhang, Z.-H. Lou, and Y.-I. Chang, "Recent development of enhanced oil recovery in China," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 22, pp. 181-188, 1999.
- [69] J. L. Salager, "Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, micro-emulsion formation and interfacial tension," Citeseer, 1977.
- [70] S. Thomas, S. Ali, and N. Thomas, "Scale-up methods for micellar flooding and their verification," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 39, 2000.
- [71] K. L. Mittal and D. O. Shah, *Surfactants in solution* vol. 11: Springer Science & Business Media, 2013.
- [72] E. Mayer, R. Berg, J. Carmichael, and R. Weinbrandt, "Alkaline injection for enhanced oil recovery-A status report," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 35, pp. 209-221, 1983.

- 
- [73] A. Witthayapanyanon, J. Harwell, and D. Sabatini, "Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants," *Journal of colloid and interface science*, vol. 325, pp. 259-266, 2008.
- [74] J. L. Salager, R. E. Antón, D. A. Sabatini, J. H. Harwell, E. J. Acosta, and L. I. Tolosa, "Enhancing solubilization in microemulsions—state of the art and current trends," *Journal of surfactants and detergents*, vol. 8, pp. 3-21, 2005.
- [75] J. C. Melrose, "Wettability as related to capillary action in porous media," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 5, pp. 259-271, 1965.
- [76] J. Melrose, "Interfacial phenomena as related to oil recovery mechanisms," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 48, pp. 638-8, 1970.
- [77] J. Melrose, "Role of capillary forces in detennining microscopic displacement efficiency for oil recovery by waterflooding," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 13, 1974.
- [78] J. L. Cayias, "Shapes of drops in centrifugal fields and their utilization for low interfacial tension investigations," 1975.
- [79] A. Bashiri and N. Kasiri, "Properly use effect of capillary number on residual oil saturation," in *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, 2011.
- [80] T. Moore and R. Slobod, "Displacement of oil by water-effect of wettability, rate, and viscosity on recovery," in *Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME*, 1955.
- [81] M. V. Bennetzen and K. Mogensen, "Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery," in *International Petroleum Technology Conference*, 2014.
- [82] A. Khezrnejad, L. James, and T. Johansen, "NANOFLUID ENHANCED OIL RECOVERY–MOBILITY RATIO, SURFACE CHEMISTRY, OR BOTH?."
- [83] S. Ayatollahi and M. M. Zerfat, "Nanotechnology-assisted EOR techniques: New solutions to old challenges," in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, 2012.
- [84] D. Zhu, Y. Han, J. Zhang, X. Li, and Y. Feng, "Enhancing rheological properties of hydrophobically associative polyacrylamide aqueous solutions by hybridizing with silica nanoparticles," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, 2014.
- [85] H. Yousefvand and A. Jafari, "Enhanced oil recovery using polymer/nanosilica," *Procedia Materials Science*, vol. 11, pp. 565-570, 2015.
- [86] N. K. Maurya and A. Mandal, "Studies on behavior of suspension of silica nanoparticle in aqueous polyacrylamide solution for application in enhanced oil recovery," *Petroleum Science and Technology*, vol. 34, pp. 429-436, 2016.
- [87] G. Cheraghian, S. S. K. Nezhad, M. Kamari, M. Hemmati, M. Masihi, and S. Bazgir, "Adsorption polymer on reservoir rock and role of the nanoparticles, clay and SiO<sub>2</sub>," *International Nano Letters*, vol. 4, p. 114, 2014.

- [88] R. Liu, W.-F. Pu, and D.-J. Du, "Synthesis and characterization of core-shell associative polymer that prepared by oilfield formation water for chemical flooding," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 80-90, 2017.
- [89] S. Mobaraki, S. S. Khalilinezhad, M. O. Sorkhabadi, and K. Jarrahan, "Performance Evaluation of Surfactant and Hydrophilic Nanoparticles Assembly for Enhanced Oil Recovery," 2018.
- [90] H. Radnia, A. Rashidi, A. R. S. Nazar, M. M. Eskandari, and M. Jalilian, "A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 271, pp. 795-806, 2018.
- [91] E. Nourafkan, Z. Hu, and D. Wen, "Nanoparticle-enabled delivery of surfactants in porous media," *Journal of colloid and interface science*, vol. 519, pp. 44-57, 2018.
- [92] C. Chen, S. Wang, M. J. Kadhum, J. H. Harwell, and B.-J. Shiau, "Using carbonaceous nanoparticles as surfactant carrier in enhanced oil recovery: A laboratory study," *Fuel*, vol. 222, pp. 561-568, 2018.
- [93] S. a. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Development of Composite Materials Based on the Interaction between Nanoparticles and Surfactants for Application in Chemical Enhanced Oil Recovery," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, pp. 12367-12377, 2018.
- [94] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [95] M. Echeverri, L. F. Giraldo, and B. L. López, "Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica," *Scientia et technica*, vol. 13, 2007.
- [96] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, "Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 332, pp. 57-62, 2009.
- [97] S. B. Márquez, F. B. Cortés, and F. C. Marín, "Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos," *MSc Investigación, Ingeniería de Petróleos, Universidad Nacional de Medellín*, 2015.
- [98] C. A. Franco, M. Martínez, P. Benjumea, E. Patiño, and F. B. Cortés, "Water remediation based on oil adsorption using nanosilicates functionalized with a petroleum vacuum residue," *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, pp. 197-207, 2014.
- [99] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [100] 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.
- [101] S. Betancur, J. C. Carmona, N. N. Nassar, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Role of particle size and surface acidity of silica gel nanoparticles in inhibition of formation damage by asphaltene in oil reservoirs," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 6122-6132, 2016.
- [102] S. K. Park, K. Do Kim, and H. T. Kim, "Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 197, pp. 7-17, 2002.
- [103] I. Rahman, P. Vejayakumaran, C. Sipaut, J. Ismail, M. A. Bakar, R. Adnan, *et al.*, "An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 294, pp. 102-110, 2007.
- [104] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*: John Wiley & Sons, 2004.
- [105] T. Souza, V. Ciminelli, and N. Mohallem, "A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, p. 012039.
- [106] M. Franco-Aguirre, R. Zabala, S. H. Lopera, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas-Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018.
- [107] D. C. Montgomery, "Design and analysis of experiments. New York: J," *Wiley*, vol. 1, pp. 6-37, 1991.
- [108] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 40-48, 2019.
- [109] S. Al-Anssari, S. Wang, A. Barifcani, and S. Iglauer, "Oil-water interfacial tensions of silica nanoparticle-surfactant formulations," *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 54, pp. 334-341, 2017.
- [110] S. Betancur, J. C. Carmona, N. N. Nassar, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Role of Particle Size and Surface Acidity of Silica Gel Nanoparticles in Inhibition of Formation Damage by Asphaltene in Oil Reservoirs," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016.
- [111] F. B. Cortés, J. M. Mejía, M. A. Ruiz, P. Benjumea, and D. B. Riffel, "Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1725-1730, 2012.
- [112] 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.

- [113] P. Esmailzadeh, N. Hosseinpour, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, and S. Arya, "Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air–water and n-heptane–water interfaces," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 361, pp. 289-295, 2014.
- [114] K. Du, E. Glogowski, T. Emrick, T. P. Russell, and A. D. Dinsmore, "Adsorption energy of nano- and microparticles at liquid–liquid interfaces," *Langmuir*, vol. 26, pp. 12518-12522, 2010.
- [115] M. Peter, J. M. Flores Camacho, S. Adamovski, L. K. Ono, K. H. Dostert, C. P. O'Brien, *et al.*, "Trends in the binding strength of surface species on nanoparticles: how does the adsorption energy scale with the particle size?," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 5175-5179, 2013.
- [116] S. Rosales, I. Machín, M. Sánchez, G. Rivas, and F. Ruetter, "Theoretical modeling of molecular interactions of iron with asphaltenes from heavy crude oil," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, pp. 146-153, 2006.
- [117] C. A. Franco, T. Montoya, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7336-7347, 2013.
- [118] Y. Wu, D. Wang, P. Zhao, Z. Niu, Q. Peng, and Y. Li, "Monodispersed Pd–Ni nanoparticles: composition control synthesis and catalytic properties in the Miyaura–Suzuki reaction," *Inorganic chemistry*, vol. 50, pp. 2046-2048, 2011.
- [119] I. Machín, J. C. de Jesús, G. Rivas, I. Higuerey, J. Córdova, P. Pereira, *et al.*, "Theoretical study of catalytic steam cracking on an asphaltene model molecule," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 227, pp. 223-229, 2005.
- [120] G. Cheraghian, "Effects of nanoparticles on wettability: A review on applications of nanotechnology in the enhanced Oil recovery," *International Journal of Nano Dimension*, vol. 6, p. 443, 2015.
- [121] C. Xie, W. Lv, and M. Wang, "Shear-thinning or shear-thickening fluid for better EOR?—A direct pore-scale study," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017.
- [122] C. Wang, A. D. Bobba, R. Attinti, C. Shen, V. Lazouskaya, L.-P. Wang, *et al.*, "Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size," *Environmental science & technology*, vol. 46, pp. 7151-7158, 2012.
- [123] A. E. Bayat, R. Junin, S. Shamshirband, and W. T. Chong, "Transport and retention of engineered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> nanoparticles through various sedimentary rocks," *Scientific reports*, vol. 5, p. 14264, 2015.
- [124] R. Suresh, O. Kuznetsov, D. Agrawal, Q. Darugar, and V. Khabashesku, "Reduction of Surfactant Adsorption in Porous Media Using Silica Nanoparticles," in *Offshore Technology Conference*, 2018.
- [125] D. Xu, B. Bai, Z. Meng, Q. Zhou, Z. Li, Y. Lu, *et al.*, "A Novel Ultra-Low Interfacial Tension Nanofluid for Enhanced Oil Recovery in Super-Low

- Permeability Reservoirs," in *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2018.
- [126] C. Verdier, H. T. Vinagre, M. Piau, and D. D. Joseph, "High temperature interfacial tension measurements of PA6/PP interfaces compatibilized with copolymers using a spinning drop tensiometer," *Polymer*, vol. 41, pp. 6683-6689, 2000.
- [127] K. M. Ko, B. H. Chon, S. B. Jang, and H. Y. Jang, "Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 228-233, 2014.
- [128] J. Elmendorp and G. De Vos, "Measurement of interfacial tensions of molten polymer systems by means of the spinning drop method," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, pp. 415-417, 1986.
- [129] L. Cardona, D. Arias-Madrid, F. B. Cortés, S. H. Lopera, and C. A. Franco, "Heavy Oil Upgrading and Enhanced Recovery in a Steam Injection Process Assisted by NiO-and PdO-Functionalized SiO<sub>2</sub> Nanoparticulated Catalysts," *Catalysts*, vol. 8, p. 132, 2018.
- [130] J. Eastoe and J. Dalton, "Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface," *Advances in colloid and interface science*, vol. 85, pp. 103-144, 2000.
- [131] M. Franco-Aguirre, R. D. Zabala, S. H. Lopera, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas-Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 51, pp. 53-64, 2018.
- [132] A. S. f. Testing and Materials, "ASTM D2358, Standard Test Method for Separation of Active Ingredient from Surfactant and Syndet Compositions," ed: ASTM International West Conshohocken, PA, 2016.
- [133] W. Y. Xue, Hengquan; Du, Zhiping, "Synthesis of pH-Responsive Inorganic Janus Nanoparticles and Experimental Investigation of the Stability of Their Pickering Emulsions," *Langmuir*, vol. 33, pp. 10283-10290, 2017.