



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTABILIZACIÓN DE NANOFUIDOS DE
ÓXIDO DE SILICIO Y ÓXIDO DE
ZINC/ÓXIDO DE SILICIO Y SU EFECTO
SOBRE LA MOJABILIDAD EN ROCAS
CARBONATADAS.**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A N

Del Valle Morales Marlon Uriel

Gómez García Idalia

DIRECTOR DE TESIS

Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos Especiales

A nuestro director de tesis el Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera, así como al jurado asignado al presente trabajo, el Dr. Gabriel Camacho Velázquez, el M. en I. Francisco Castellanos Páez el Dr. Simón López Ramírez, la Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa y al M. en C. Víctor Fabián Ruiz Ruiz, por su tiempo y dedicación, muchas gracias.

Al proyecto SENER-CONACYT No. 185183 y a todo el personal de la Unidad de Servicios para la industria Petrolera (USIP), especialmente al Dr. Simón López Ramírez, al Ing. Rodrigo Galicia Pérez y al I.Q Rogelio Quiñones Martínez por brindarnos los materiales e información necesaria para la realización de las mediciones de mojabilidad y también por habernos apoyado con su experiencia enriqueciendo nuestro proyecto de investigación.

Agradecemos al personal del Laboratorio 213 del posgrado de Química Inorgánica y Nuclear, especialmente al M. en C. Víctor Fabián Ruíz Ruíz y al Dr. David Díaz por habernos brindado el equipo y materiales necesarios para llevar a cabo la síntesis y caracterización de las nanopartículas evaluadas y por habernos dado la oportunidad de trabajar y aprender sobre lo relacionado a nanopartículas y compartirnos su experiencia en este ámbito.

Así mismo, agradecemos también el apoyo brindado por el Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM, con los estudios de caracterización mediante microscopía electrónica.

Agradecimientos

A Dios;

Por brindarme salud, fortaleza, madurez y entendimiento para seguir adelante día a día durante toda mi estancia universitaria.

A mi familia;

Por ser el pilar fundamental del cumplimiento de esta meta. A mis padres, Daved e Irma, por el apoyo, los consejos y la confianza que depositaron en mí desde el inicio de esta travesía universitaria; por creer en mí, ser mi inspiración y guiarme a hacer de mí una persona de bien, pero sobre todo por su amor incondicional desde el momento en que tuvieron en sus brazos por primera vez.

A mis hermanos, Daved y Liz, por siempre estar para mí durante momentos difíciles y por los grandes momentos que hemos pasado juntos como familia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México;

Particularmente a la Facultad de Ingeniería, por recibirme y permitirme formar parte de seno científico. A mis profesores por brindarme los conocimientos y herramientas necesarias para mi formación tanto personal como profesional.

A mis amigos;

Michelle, Rafael, Alejandra, Alejandro, Laura, Emiliano, Jeyson, Julio, Óscar, César, Alexis, Nayeli, Erick, mi primo Andrés, por las grandes experiencias compartidas dentro y fuera de los salones de clase. A mi compañera de tesis, Idalia, por estar hasta el último momento y nunca desistir a pesar de todos altibajos por los que pasamos, gracias por ser una gran amiga.

Del Valle Morales Marlon Uriel

“Que cada segundo, que cada milímetro y que cada línea trazada por una pluma, cuenten” - Anónimo.

A Dios;

Por ser la luz que guía mi vida. Por brindarme vida, salud y capacidad para llevar a cabo este proyecto. Por bendecirme y bendecir a mi familia, mi novio, mis amigos y a la gente que me rodea. Muchas gracias, porque me has enseñado a creer en ti y a tener fe.

A mi familia;

No hay palabras que describan lo agradecida que estoy por tenerlos en mi vida. A mi padre Francisco y a mi madre Flor, por ser los pilares de mi vida, por su paciencia y apoyo incondicional durante toda mi carrera y durante el trayecto de este sueño. Porque siempre han dado lo mejor de ustedes y un poquito más para ver logrados mis sueños.

A mi hermano Gregorio, por siempre brindarme el mejor consejo que puedas tener, por tu fortaleza y tus ganas de vivir, por enseñarme que las cosas se hacen con amor y dedicación.

A mis tíos y abuelita, tengo la fortuna de tener una familia maravillosa, ustedes son el mejor regalo que pude recibir, muchas gracias por su apoyo y amor incondicional, por siempre creer en mí, por alentarme a seguir mis sueños y porque siempre han estado para mí incondicionalmente. A la memoria de mi abuelito Goyo, siempre estarás en mi corazón y en mis pensamientos, te agradezco porque a pesar de tu enfermedad siempre tuviste una sonrisa y una risa para mí y tu familia.

A mi novio Erick;

Te agradezco con todo mi corazón por compartir tu vida conmigo desde hace ya tantos años, por ser mi mejor amigo y a la vez mi compañero de vida. Le agradezco a Dios y a la vida por permitirme seguir caminando junto a ti, compartir tantos momentos maravillosos contigo y por darnos la oportunidad de crecer día con día de la mano. Te agradezco porque siempre has estado junto a mí en los momentos buenos y malos de la vida y por tu amor que me hace más fuerte y feliz. Te amo mucho.

A Belly;

Por tu amor incondicional, por estar a mi lado durante toda mi carrera, por ser mi protectora y ángel guardián y por todos los hermosos momentos que me has brindado.

A Frida;

Le doy gracias a Dios por darme a la mejor amiga que pude tener, te agradezco por todas las risas y los buenos momentos que he vivido a tu lado, por todos los años de amistad incondicional y porque sé que siempre estarás conmigo. Porque eres para mí como una hermana.

A mis amigos de la Facultad;

A Laura, Leonarda, Oscar, César, Emiliano, Julio, Alejandro, por todas las risas dentro y fuera del salón de clases y todos los momentos de diversión.

A mi compañero de tesis;

Marlon te agradezco por ser mi compañero, por compartir todo este tiempo, esfuerzo y dedicación para lograr este sueño. No solo eres un gran compañero de tesis sino un excelente amigo. Muchas gracias por tu amistad.

A mi alma máter;

A la Facultad de Ingeniería y a la UNAM, por permitirme formar parte de su comunidad, por todo el apoyo académico que me ha brindado, por darme la oportunidad de alcanzar mis metas, y a los profesores por su apoyo y conocimiento.

Gómez García Idalia

“Cree en tu propio éxito y lo tendrás” - Dale Carnegie.

Contenido

Agradecimientos Especiales	I
Agradecimientos	II
Resumen	V
Abstract	VII
Hipótesis y Objetivos	1
1. Problemática	2
1.2. Justificación	3
2. Conceptos Generales	5
2.1. Métodos de Recuperación de Hidrocarburos	5
2.1.1. Métodos de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos	7
2.1.1.1. Métodos químicos	8
2.2. Mojabilidad	9
2.2.1. Clasificación de los tipos de mojabilidad	9
2.2.2. Factores que afectan la mojabilidad original del yacimiento	11
2.2.3. Mecanismo de la alteración de la mojabilidad con nanofluidos	13
2.2.4. Ángulo de Contacto	14
2.2.4.1. Tipos de mediciones de ángulo de contacto	16
2.3. Nanopartículas	18
2.3.1. Nanotecnología	18
2.3.2. Nanomateriales	19
2.3.3. Definición de nanopartícula	20
2.3.4. Nanopartículas compuestas	20
2.4. Nanofluidos	23
2.4.1. Estabilidad de los nanofluidos	23
2.4.2. Métodos para mejorar la estabilidad de los Nanofluidos	25
2.4.3. Métodos de Evaluación de la estabilidad de los Nanofluidos	26

3.	Nanopartículas enfocadas a los procesos EOR	29
3.1.	Nanopartículas de SiO ₂	31
3.2.	Nanopartículas de ZnO	32
3.3.	Nanopartículas ZnO/SiO ₂	33
3.4.	Revisión de la literatura	34
4.	Desarrollo Experimental	35
4.1.	Materiales y Reactivos	37
4.1.1.	Salmuera MIG-S	37
4.1.2.	Placas de roca carbonatada MIG-R	38
4.1.3.	Aceite MIG-A	38
4.2.	Equipos	39
4.3.	Métodos desarrollados	41
4.3.1.	Etapa 1: Síntesis y Caracterización de las NPs SiO ₂ , ZnO y ZnO/SiO ₂	41
4.3.1.1.	Síntesis de las NPs de ZnO	42
4.3.1.2.	Desagregación del SiO ₂	43
4.3.1.3.	Interacción de ZnO y SiO ₂ desagregado	44
4.3.1.4.	Caracterización de las NPs	45
4.3.2.	Etapa 2: Preparación y estabilización de los Nanofluidos	46
4.3.2.1.	Preparación y estabilización de los nanofluidos de SiO ₂	46
4.3.2.2.	Proceso de estabilización química de los nanofluidos de SiO ₂	51
4.3.2.3.	Preparación de los nanofluidos de ZnO/SiO ₂	54
4.3.3.	Etapa 3: Medición de ángulo de contacto	55
4.3.3.1.	Añejamiento de las muestras de roca MIG-R	55
4.3.3.2.	Mediciones de ángulo de contacto	57
5.	Análisis y discusión de resultados	60
5.1.	Caracterización de Nanopartículas	60
5.1.1.	Óxido de Silicio (SiO ₂)	60

5.1.1.1.	Difracción de Rayos X de polvos	60
5.1.1.2.	Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo	60
5.1.2.	Óxido de Zinc (ZnO)	61
5.1.2.1.	Difracción de Rayos X de polvos	61
5.1.2.2.	Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo	62
5.1.2.3.	Microscopia Electrónica de Transmisión	63
5.1.3.	Óxido de Zinc/Óxido de Silicio (ZnO/SiO ₂)	66
5.1.3.1.	Difracción de Rayos X de polvos	66
5.1.3.2.	Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo	68
5.1.3.3.	Microscopia Electrónica de Transmisión	69
5.2.	Estabilización de Nanofluidos	71
5.2.1.	Salmuera MIG-S	72
5.2.2.	Nanofluidos con partículas SiO ₂	73
5.2.3.	Nanofluidos con partículas ZnO/SiO ₂	80
5.3.	Ángulo de contacto	82
	Conclusiones y Recomendaciones	87
	Referencias	91
	Abreviaturas y Nomenclatura	97
	Anexo 1. Dispersiones coloidales	99
	Anexo 2. Técnicas de Medición	103
	Anexo 3. Resultados de laboratorio	105

Lista de Figuras

Figura 2.1. Clasificación tradicional de los métodos de recuperación de hidrocarburo.	5
Figura 2.2. Clasificación de los métodos EOR.	7
Figura 2.3. Tipos de mojabilidad.	10
Figura 2.4. Esquema representativo del funcionamiento del mecanismo de presión estructural de separación.	14
Figura 2.5. Esquema que muestra el ángulo de contacto y la energía interfacial entre las tres fases: agua/aceite/sólido.	15
Figura 2.6. Esquema representativo de la medición de ángulo de contacto.	16
Figura 2.7. Esquema de la obtención de ángulo de contacto mediante el método de gota cautiva.	17
Figura 2.8. Esquema de la obtención de ángulo de contacto mediante el método de gota sécil.	18
Figura 2.9. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con su dimensión.	19
Figura 2.10. Micrografía TEM de nanopartículas de Cu@SiO ₂	21
Figura 2.11. Representación esquemática de los diferentes patrones que pueden observarse en nanopartículas del tipo Núcleo@Coraza.	22
Figura 2.12. Ejemplo de suspensión coloidal estable e inestable.	24
Figura 2.13. Mecanismos de repulsión.	24
Figura 2.14. Métodos para mejorar la estabilidad de los nanofluidos.	25
Figura 2.15. Métodos para evaluar la estabilidad de los nanofluidos.	27
Figura 2.16. Esquema cualitativo de la variación del potencial zeta con el pH.	27
Figura 4.1. Esquema representativo de la metodología aplicada.	36
Figura 4.2. Equipo Fritsch modelo Pulverisette 2.	39
Figura 4.3. Equipo Buker modelo D2 PHASER.	39
Figura 4.4. Equipo Thermo Scientific modelo Nicolet iS5.	40
Figura 4.5. Equipo JEOL modelo JEM-2100.	40
Figura 4.6. Equipo Sonics modelo VCX 750 Vibracell.	40
Figura 4.7. Equipo Malvern modelo Nano-S.	40
Figura 4.8. Equipo Orion modelo 420 ^a	41
Figura 4.9. Metodología propuesta para la síntesis del nanocomposito de ZnO/SiO ₂	42
Figura 4.10. Síntesis NPs ZnO.	43
Figura 4.11. Desagregación de las NPs de SiO ₂ mediante un sistema a reflujo.	44

Figura 4.12. Síntesis del NC ZnO/ SiO ₂	45
Figura 4.13. Metodología para el desarrollo de nanofluidos base SiO ₂	47
Figura 4.14. Metodología para la medición de los nanofluidos.	47
Figura 4.15. Nanofluidos preparados con NPs de SiO ₂	49
Figura 4.16. Procesos de estabilización.	50
Figura 4.17. Evaluación de la estabilidad por medio de la técnica DLS.....	50
Figura 4.18. Metodología para la estabilización química de nanofluidos de SiO ₂	52
Figura 4.19. Precipitación de las sales de la salmuera MIG-S en el fluido MIG-S3.....	53
Figura 4.20. Añejamiento de láminas de roca MIG-R en salmuera estabilizada MIG-S... 56	
Figura 4.21. Añejamiento de las láminas de roca MIG-R en carboxilatos.....	56
Figura 4.22. Añejamiento de láminas de roca MIG-R en aceite MIG-A.....	57
Figura 4.23. Esquema representativo del procedimiento utilizado para la medición de ángulo de contacto.....	59
Figura 5.1. Difractogramas de las muestras comerciales de sílice pirogénica.....	60
Figura 5.2. Espectro de absorción en la región del Infrarrojo de la muestra SiO ₂	61
Figura 5.3. Comparación de Difractogramas.	61
Figura 5.4. Espectro de absorción en la región del infrarrojo de la muestra ZnO.	63
Figura 5.5. Micrografía obtenida por TEM para una muestra de NPs de ZnO.	63
Figura 5.6. Comparación de micrografías por TEM de la geometría hexagonal representativa de la Wurtzita.	64
Figura 5.7. Composición elemental de nanopartículas de ZnO.	65
Figura 5.8. Comparación de difractogramas.....	67
Figura 5.9. Comparación de espectros de absorción en el IR.	68
Figura 5.10. Micrografías por TEM para una muestra del NC de ZnO/SiO ₂	69
Figura 5.11. Composición elemental de la muestra NC de ZnO/SiO ₂	70
Figura 5.12. Comportamiento de la salmuera MIG-S.	72
Figura 5.13. Comportamiento del nanofluido Nf-4 (0.2% p/v).....	74
Figura 5.14. Comportamiento del nanofluido Nf-S4 (0.2% p/v).....	75
Figura 5.15. Comportamiento del nanofluido Nf-S3 (0.1% p/v).....	77
Figura 5.16. Comportamiento del nanofluido Nf-S3-IV (0.1% p/v).	79
Figura 5.17. Comportamiento del nanofluido NC-4 (0.1% p/v).....	80
Figura 5.18. Ángulo de contacto de la gota de aceite sobre la roca MIG-R saturada con salmuera MIG-S.....	82

Figura 5.19. Ángulo de contacto de la gota de aceite sobre la roca MIG-R inundada con salmuera MIG-S.....	84
Figura 5.20. Mecanismo de cambio de mojabilidad de la roca carbonatada mojada por aceite debido a la adsorción de las NPs en la superficie de la roca.	85
Figura A1.1. Ejemplo del efecto electrocinético en los coloides.....	102
Figura A3.1. Mapeo de la muestra de ZnO.....	105
Figura A3.2. Mapeo de la muestra de ZnO destacando los elementos Zn y O ₂	105
Figura A3.3. Mapeo de la muestra de ZnO por elemento.....	106
Figura A3.4. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO ₂ que muestra la distribución de los elementos presentes en la muestra.	107
Figura A3.5. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO ₂ destacando los elementos Zn y O ₂	107
Figura A3.6. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO ₂ destacando los elementos Zn, O ₂ y Si.	108
Figura A3.7. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO ₂ por elemento.....	108
Figura A3.8. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO.....	109
Figura A3.9. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO.....	110
Figura A3.10. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO/SiO ₂	112
Figura A3.11. Micografías obtenidas de la muestra de NPs ZnO.....	113
Figura A3.12. Micografías obtenidas de la muestra del NC ZnO/SiO ₂	113
Figura A3.13. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en salmuera MIG-S y roca MIG-R.	115
Figura A3.14. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en salmuera MIG-S y roca MIG-R añejada en nanofluido SiO ₂	115
Figura A3.15. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R.	117
Figura A3.16. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca M296 añejada en nanofluido ZnO/SiO ₂	117
Figura A3.17. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R (Repetición).	117
Figura A3.18. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R añejada en nanofluido ZnO/SiO ₂ (Repetición).	118

Lista de Tablas

Tabla 3.1. Nanopartículas utilizadas en los procesos de EOR.....	30
Tabla 3.2. Revisión de la Literatura.	34
Tabla 4.1. Comparación de las condiciones evaluadas en la medición de ángulo de contacto.....	35
Tabla 4.2. Materiales y reactivos por laboratorio de procedencia.	37
Tabla 4.3. Composición de la salmuera MIG-S.....	37
Tabla 4.4. Parámetros de la salmuera MIG-S.....	38
Tabla 4.5. Propiedades de las muestras de roca MIG-R.....	38
Tabla 4.6. Propiedades del aceite MIG-A.	38
Tabla 4.7. Equipos de medición utilizados en la metodología experimental.....	39
Tabla 4.8. Parámetros del DLS para la medición de estabilidad de los nanofluidos.....	48
Tabla 4.9. Distribución de concentraciones de los nanofluidos evaluados	48
Tabla 4.10. Distribución de concentraciones de los nanofluidos evaluados para el Escenario 2.....	51
Tabla 4.11. pH correspondiente a los fluidos base salmuera MIG-S.....	52
Tabla 4.12. pH correspondiente a los nanofluidos base salmuera MIG-S y NPs de SiO ₂ . 53	
Tabla 4.13. Condiciones a evaluar para nanofluidos de ZnO/SiO ₂	54
Tabla 4.14. pH correspondiente a los nanofluidos base salmuera MIG-S y NCs de ZnO/SiO ₂	55
Tabla 4.15. Consideraciones para las mediciones de ángulo de contacto.	57
Tabla 5.1. Valores obtenidos para los planos correspondientes a la Figura 5.3	62
Tabla 5.2. Porcentaje calculado mediante EDS de cada elemento distribuido en la muestra de nanopartículas de ZnO.....	66
Tabla 5.3. Valores obtenidos para los planos correspondientes a la Figura 5.8.....	67
Tabla 5.4. Porcentaje de cada elemento distribuido en la muestra del nanocomposito de ZnO/SiO ₂ en 3 diferentes zonas de estudio.	71
Tabla 5.5. Resultados obtenidos durante la estabilización de los nanofluidos.	71
Tabla A1.1. Tipos de dispersiones coloidales.....	100
Tabla A3.1. Composición %W de la muestra de ZnO para el espectro MZSI 180.....	109
Tabla A3.2. Composición %W de la muestra de ZnO para el espectro MZSI 177, MZSI 180 y MZSI 177.	110

Tabla A3.3. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO ₂ para el espectro MZS3 186.	111
Tabla A3.4. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO ₂ para el espectro MZS3 187.	111
Tabla A3.5. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO ₂ para el espectro MZS3 188.	112
Tabla A3.6. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO ₂ para el espectro MZS3 186, MZS3 187 y MZS3 188.	112
Tabla A3.7. Equipo utilizado.	114
Tabla A3.8. Muestras utilizadas.	114
Tabla A3.9. Equipo utilizado.	116
Tabla A3.10. Muestras utilizadas.	116

Resumen

Los métodos de Recuperación Mejorada de Aceite (EOR, por sus siglas en inglés) consisten en inyectar fluidos que modifican las interacciones entre los fluidos con la roca con el objetivo de elevar el factor de recuperación de aceite de un yacimiento. Los métodos convencionales se clasifican, de forma general, en térmicos y no térmicos.

Investigaciones y proyectos recientes han demostrado el potencial de la nanotecnología, en especial de las nanopartículas (NPs) en diversas áreas de la industria petrolera, entre ellas EOR.

Las nanopartículas contribuyen a recuperar el aceite atrapado en los poros de la roca por diversos mecanismos, entre ellos la alteración de la mojabilidad del medio poroso.

Es por ello que, este trabajo tiene como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) y óxido de zinc/ dióxido de silicio (ZnO/SiO_2) como potenciales modificadores de la mojabilidad de rocas carbonatadas mojadas por aceite.

El desarrollo de esta tesis se llevó a cabo a partir de un enfoque experimental, por lo cual se propuso la siguiente metodología:

1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas (NPs) de SiO_2 y del nanocomposito (NC) de ZnO/SiO_2 .
2. Preparación y estabilización de nanofluidos mediante la modificación del pH.
3. Medición de ángulo de contacto para evaluar el desempeño de las nanopartículas como agentes modificadores de la mojabilidad de las placas de roca carbonatada.

De los resultados obtenidos se determinó que el nanofluido base SiO_2 resultó ser un mal agente modificador de la mojabilidad, debido a que aumentó la mojabilidad por aceite, mientras que el nanofluido base ZnO/SiO_2 redujo el ángulo de contacto original.

Esta tesis presenta el siguiente contenido:

El Capítulo 1 “**Problemática**”, presenta una visión general respecto a la demanda energética en México y el mundo y la solución propuesta mediante el uso de las nanopartículas.

El Capítulo 2: “**Conceptos generales**”, presenta un resumen de los principales conceptos relacionados con el tema central de esta investigación.

El Capítulo 3: “**Nanopartículas enfocadas a los procesos EOR**”, presenta una descripción de las nanopartículas utilizadas y una revisión de la literatura de dichas nanopartículas con aplicación en los procesos EOR.

El Capítulo 4: “**Desarrollo Experimental**”, muestra los equipos, materiales y métodos utilizados a lo largo del desarrollo de este trabajo.

El Capítulo 5: “**Análisis y Discusión de Resultados**”, en este apartado se muestra el análisis detallado de los resultados obtenidos en cada una de las etapas del desarrollo de esta tesis.

Finalmente, se presentan las conclusiones con los resultados obtenidos, así como las recomendaciones proporcionadas para una posible continuidad de este trabajo.

Abstract

The Enhanced Oil Recovery (EOR) methods consist of injecting fluids that modify the interactions between the fluids with the rock in order to raise the oil recovery factor of a reservoir. Standard methods are generally classified as thermal and non-thermal.

Recent research and projects have proved the potential of nanotechnology, especially nanoparticles (NP) in various areas of the oil industry, including EOR. The nanoparticles contribute to recovering the oil trapped in the pores of the rock by various mechanism, among them the wettability alteration of the porous medium.

This thesis aims to synthesize, characterize and evaluate the performance of silicon dioxide (SiO_2) and zinc oxide/ silicon dioxide (ZnO/SiO_2) nanoparticles as potential wetting modifiers of oil-wet carbonated rocks.

The development of this thesis was carried out based on an experimental approach, so the following methodology was proposed:

- 1.- Synthesis and characterization of the SiO_2 nanoparticles and ZnO/SiO_2 nanocomposite (NC).
- 2.- Preparation and stabilization of nanofluids by modifying pH.
- 3.- Contact angle measurement to evaluate the performance of nanoparticles as wettability modifier agents of carbonate rock plates.

From the results obtained, it was determined that nanofluid based SiO_2 proved to be a bad wetting agent because the oil wettability increased, while the nanofluid based ZnO/SiO_2 reduced the original contact angle.

This thesis presents the following content:

Chapter 1: "**Problematic**", presents an overview regarding the energy demand in Mexico and the world and proposed a solution by using of nanoparticles.

Chapter 2: "**General concepts**", presents a summary of the main concepts related to the central theme of this research.

Chapter 3: "**Nanoparticles focused on EOR processes**", presents a description of nanoparticles used and a review of the literature of these nanoparticles with application in EOR processes.

Chapter 4: "**Experimental Development**", shows the equipment, materials and methods used throughout the development of this work.

Chapter 5: "**Analysis and Discussion of Results**", this section shows the detailed analysis of the results obtained in each stage of this thesis.

Finally, the conclusions with obtained results are presented besides the recommendations provided for a possible continuity of this work.

Hipótesis y Objetivos

La hipótesis de este trabajo es:

Basado en el estudio realizado por Khazaei & Hosseini (2017), el cual consiste en evaluar el desempeño de nanofluidos base agua destilada y nanopartículas tipo Core/Shell de ZnO/SiO₂ (0.01, 0.033, 0.07, 0.33% p/v) alterando la mojabilidad de un sistema roca carbonatada/ n-heptano/ NaCl a 30,000 ppm; se pretende evaluar el desempeño de los nanofluidos base salmuera y nanopartículas de ZnO/SiO₂ y SiO₂ (0.1% p/v) alterando la mojabilidad de rocas carbonatadas mojadas por aceite mediante la medición de pruebas de ángulo de contacto de un sistema carbonatada/ aceite crudo ligero/ salmuera compuesta por iones monovalentes y divalentes.

El objetivo general de este trabajo es:

- Sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño entre los nanofluidos de óxido de silicio (SiO₂) y de óxido de zinc/óxido de silicio (ZnO/SiO₂) como potenciales modificadores de la mojabilidad de un sistema preferentemente mojado por aceite.

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de ZnO y el nanocomposito de ZnO/SiO₂.
- Elaborar nanofluidos con nanopartículas de SiO₂, el nanocomposito de ZnO/SiO₂ y salmuera como medio dispersante.
- Evaluar la estabilidad de los nanofluidos y obtener la concentración óptima de nanopartícula que puede dispersarse.
- Evaluar el efecto de la modificación del pH para mejorar la estabilidad de los nanofluidos.
- Evaluar el desempeño de los nanofluidos como agentes modificadores de la mojabilidad mediante pruebas de ángulo de contacto.

1. Problemática

Las proyecciones desarrolladas por la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) estiman que la demanda energética mundial crecerá más del 25% entre 2017 a 2040. La Agencia también estima que la producción mundial de petróleo y gas natural seguirá expandiéndose más del 20% hasta el año 2040, así como la demanda mundial de petróleo seguirá aumentando alrededor de 1.1 millones de barriles por día (mb/d) en promedio cada año sin mostrar una desaceleración perceptible hasta el 2040 (IEA, 2018). De acuerdo con el Mexico Energy Outlook; para el año 2040, la energía proveniente de fuentes fósiles (en especial aceite y gas) continuará siendo la de mayor demanda (~83%) en el país (IEA, 2016).

Satisfacer adecuadamente esta creciente demanda de energía tanto mundialmente como en México requiere de un esfuerzo multidisciplinario e integral para incorporar la producción de los recursos no convencionales o de nuevos yacimientos descubiertos y sobre todo maximizar la producción proveniente de los campos de aceite existentes; esto último es posible aplicando técnicas de Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR, por sus siglas en inglés).

Un estudio realizado por la Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) estima que al 1° de enero de 2018 el volumen de aceite conocido en yacimientos descubiertos y cuantificados de México (reservas 1P) es de aproximadamente 6,464.2 mmb, que comparado con el volumen remanente (198,962.8 mmb) se considera bajo, esto debido principalmente a la carencia de la aplicación de métodos de recuperación mejorada que incrementen el factor de eficiencia de recuperación de estos yacimientos (CNH, 2019).

Aunque las expectativas de CNH por incrementar las reservas probadas de petróleo del país mediante la implementación de EOR suenen alentadoras, la experiencia en México en la implementación de EOR es limitada, esto exige la realización de

procesos de evaluación y desarrollo de los métodos de recuperación con la finalidad de confirmar y ajustar la tasa de éxito de EOR en los campos maduros de México y en conjunto, enfocar los esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías.

1.2. Justificación

La aplicación de la nanotecnología en la industria del aceite y gas se encuentra en crecimiento. Investigaciones y proyectos recientes han demostrado que la nanotecnología a través de la aplicación de las NPs posee un potencial significativo para la industria petrolera en diversas áreas como la exploración, diseño de fluidos de perforación, refinación, tratamiento del agua, y en especial, en procesos EOR (Bennetzen, et. al., 2014).

Las NPs han atraído especial atención como método químico en EOR debido a diversos factores como: su relación costo-beneficio, la mayoría son amigables con el medio ambiente, su buena estabilidad (su fuerza superficial es más dominante que la gravedad), su alta capacidad de adsorción y a que, su tamaño y forma pueden modificarse fácilmente durante el proceso de síntesis.

Las NPs también pueden modificar diversos mecanismos de EOR como: disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el agua, disminución de la viscosidad de la fase de desplazamiento y alteración de la mojabilidad, entre otras (Agista, et. al., 2018).

La alteración de la mojabilidad es un método importante para incrementar la recuperación de aceite de yacimientos carbonatados mojados por aceite. Los métodos químicos son utilizados como modificadores de la mojabilidad en sistemas carbonatados, sin embargo, el rol de las NPs en este campo se encuentra aún en desarrollo (Roustaei, 2015).

Las NPs de óxido de silicio (SiO_2) son unas de las más utilizadas en EOR debido a que se conforman en un 99% de dióxido de silicio que es uno de los componentes más abundantes en la tierra y el principal constituyente de las areniscas. Estas nanopartículas son consideradas amigables con el medio ambiente y costeables de implementar (U.S. Dept. of the Interior, U.S. Bureau of Mines, 1992).

Por su parte los nanocompositos, que son partículas que están conformadas de dos o más materiales se consideran de mayor eficiencia por su naturaleza química que las nanopartículas simples, debido a que la interacción química entre los materiales que las constituyen desarrolla nuevas propiedades y también reducen el consumo de materiales de alto costo utilizados (Chaudhuri, 2011).

Diversos estudios de laboratorio han comprobado que las NPs de SiO_2 y el NC de ZnO/SiO_2 dispersadas en salmuera (nanofluidos), alteran la mojabilidad de la roca de yacimiento hacia un estado de mojabilidad preferente al agua y reducen la tensión interfacial entre las fases aceite/agua. Los mecanismos anteriores son herramientas fundamentales en la recuperación adicional de hidrocarburos. (Negin, 2016).

Aunque el estudio de las NPs de ZnO/SiO_2 con aplicación en EOR es actualmente limitado y requiere de mayor análisis, Khazaei y Hosseini demostraron en su investigación que dichas nanopartículas son capaces de alterar la mojabilidad de una roca carbonatada, de fuertemente mojada por aceite a mojada por agua (Khazaei & Hosseini, 2017).

El desarrollo de la presente tesis está basado en el estudio realizado por Khazaei y Hosseini ya que también se evalúa el efecto de las nanopartículas de ZnO/SiO_2 en la alteración de la mojabilidad de rocas carbonatadas. Asimismo, se proponen un conjunto de modificaciones a la metodología presentada por los autores con la finalidad de representar las propiedades roca-fluido (aceite, roca y salmuera) de un yacimiento de México propuesto y determinar si es factible su aplicación en este.

2. Conceptos Generales

2.1. Métodos de Recuperación de Hidrocarburos

Tradicionalmente, los procesos de recuperación se han dividido en tres categorías: primaria, secundaria y terciaria o mejorada, como se muestra la **Figura 2.1**.

Históricamente, estas etapas se desarrollan en orden cronológico, sin embargo, las operaciones de producción en muchos yacimientos no siguen este orden debido a las características de la roca y los fluidos (Green, 1998).

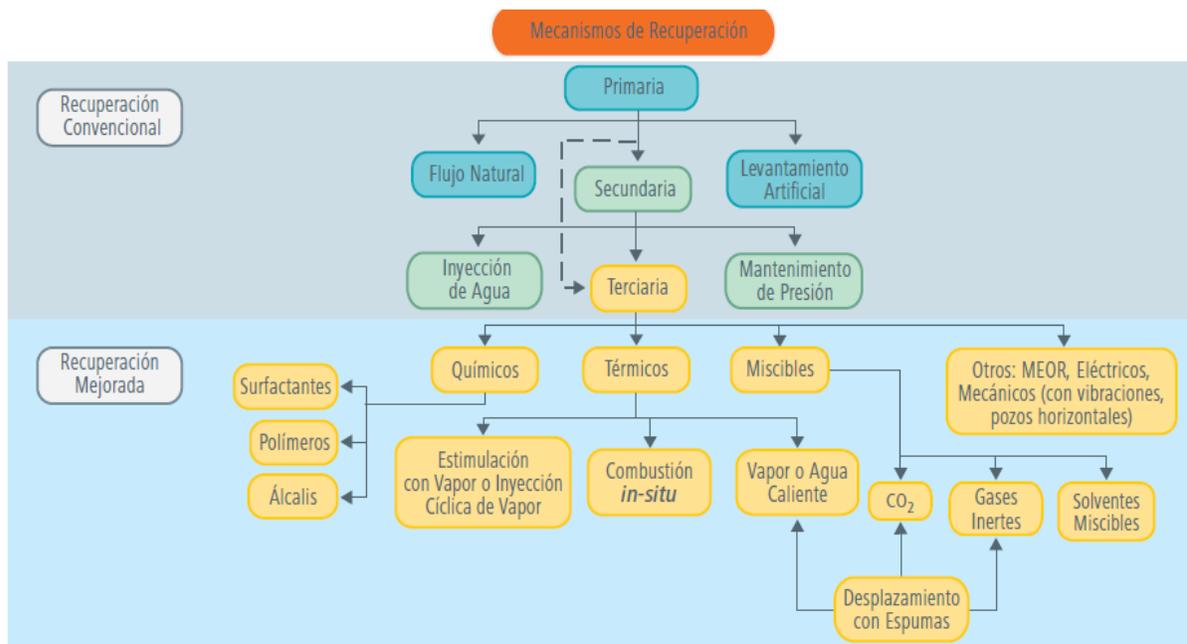


Figura 2. 1. Clasificación tradicional de los métodos de recuperación de hidrocarburo.

Fuente: Rangel, 2012.

Durante la recuperación primaria, el hidrocarburo es producido con la energía natural del yacimiento donde el aceite se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. La eficiencia de desplazamiento depende principalmente de los mecanismos de producción que son: expansión del sistema roca-fluidos, empuje por gas disuelto, por casquete de gas, por acuífero asociado, segregación

gravitacional y la combinación de éstos. Estos mecanismos actúan simultánea o secuencialmente en el yacimiento dependiendo de la composición de los fluidos contenido y las propiedades de los sistemas roca-fluidos (Rangel, 2012).

Este periodo termina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo cantidades altas de otros fluidos (gas, agua). El factor de recuperación en esta etapa ronda entre 10-15% en promedio, pero puede ser tan bajo como 5% en yacimientos sin gas disuelto, o alcanzar 20% o más en yacimientos con baja permeabilidad y un casquete de gas o un acuífero activo (Salager, 2005).

La recuperación secundaria (IOR, por sus siglas en inglés) consiste en agregar energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento mediante la inyección de fluidos en forma inmisible (gas, agua y combinación gas-agua) (Rangel, 2012).

De forma análoga a la recuperación primaria, esta etapa termina cuando se producen cantidades considerables del fluido inyectado (agua o gas) en los pozos productores. El factor de recuperación en combinación con la recuperación primaria oscila entre 15-40% aproximadamente (Salager, 2005).

En la recuperación terciaria o mejorada (EOR, por sus siglas en inglés) se inyectan fluidos que pueden o no estar presentes en el yacimiento, pero se inyectan a condiciones específicas con el fin de modificar las interacciones de los fluidos con la roca que los almacena, es decir, el sistema roca fluidos, y con ello elevar el factor de recuperación (Rivera, 2015).

Estos métodos de recuperación permiten extraer volúmenes de aceite que normalmente no se podrían obtener económicamente por los métodos de recuperación primaria y secundaria. Existen casos de éxito en el mundo en donde

el factor de recuperación ha superado el 70 por ciento del volumen original in-situ (Rangel, 2012).

2.1.1. Métodos de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos

Los métodos de recuperación mejorada se pueden clasificar en dos grupos principales: térmicos (inyección de vapor, agua caliente y combustión) y no-térmicos (inyección de químicos como surfactantes, polímeros y álcalis e inyección de gases miscibles), como lo muestra la **Figura 2.2**.

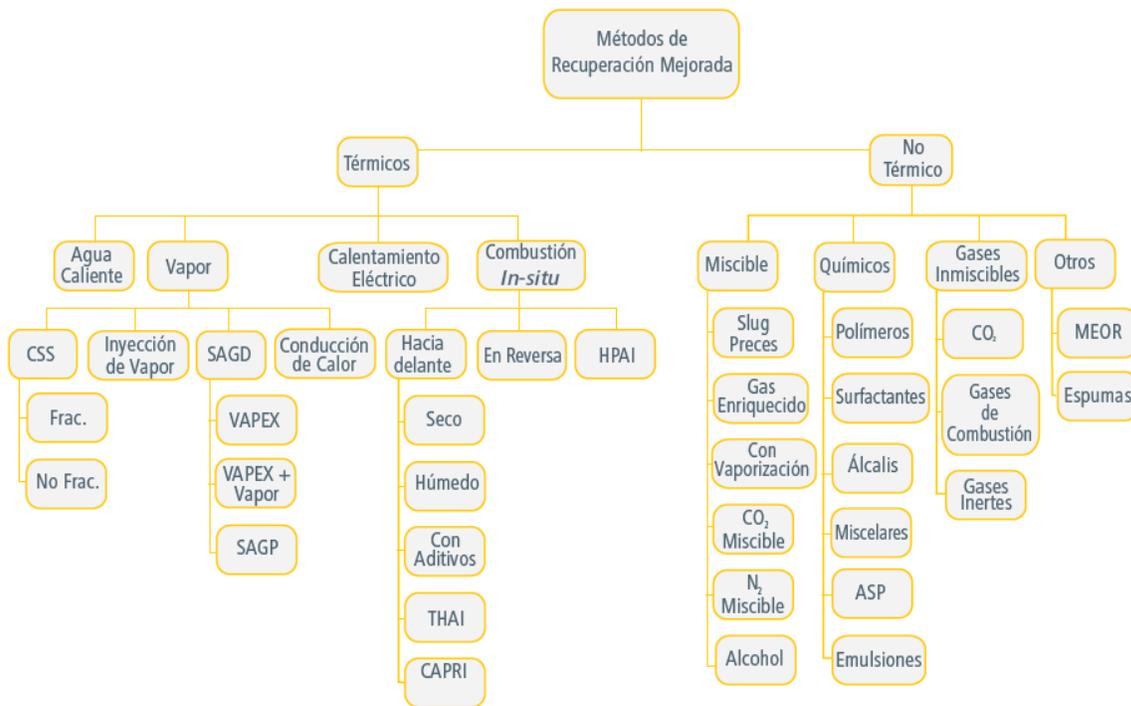


Figura 2. 2. Clasificación de los métodos EOR.

Fuente: Rangel, 2012.

Los métodos térmicos se han usado ampliamente para el desplazamiento de aceites pesados, y son éstos los que tienen la menor incertidumbre y proporcionan cerca del 70% de la producción mundial proveniente de métodos EOR.

De forma general, estos métodos consisten en la inyección de vapor de agua o agua caliente y la inyección de aire, ambos bajo diferentes esquemas. Su mecanismo de

producción consiste en la transferencia de energía térmica al yacimiento. La temperatura del aceite se eleva drásticamente, lo que conlleva a la expansión de los fluidos, la vaporización de parte de los líquidos y la reducción de las viscosidades (aumentando la movilidad).

Por otro lado, los procesos de desplazamiento con productos químicos y gases miscibles son usados en aceites que van de intermedios a ligeros (Rangel, 2012).

2.1.1.1. Métodos químicos

Los productos químicos son inyectados al yacimiento con el objetivo de reducir la tensión interfacial, disminuir la relación de movilidad, la canalización o alterar la mojabilidad del sistema roca/fluidos. Los productos químicos más utilizados en el proceso de EOR son los polímeros, surfactantes y soluciones cáusticas.

En general, los productos químicos tienen el inconveniente de depender fuertemente de los precios del hidrocarburo, además su inyección es más compleja y por ello tiene un mayor grado de incertidumbre; sin embargo, si la formulación del producto químico es apropiadamente diseñada y controlada para las condiciones del yacimiento, éstos pueden llegar a tener un alto potencial para alcanzar excelentes recuperaciones de aceite.

Los reactivos químicos a utilizar, sus concentraciones en los procesos de inyección y el tamaño de partícula de los mismos dependerán de las propiedades de los fluidos y del medio poroso de la formación. A pesar de que estos procesos tienen una tasa de recuperación estimada de 50% a 60% de hidrocarburos, sus altos costos no han permitido una amplia aplicación en campo.

Es importante tener en cuenta que los métodos químicos aún no contribuyen de manera importante en la producción de crudo a nivel mundial, pero existe un

crecimiento importante en el número de evaluaciones y pruebas piloto que sugieren que dichos métodos han mostrado una tendencia creciente en los últimos años.

Un área con reciente auge es la combinación de tecnologías de inyección de geles o espumas con la inyección de geles coloidales, agentes modificadores de mojabilidad (en yacimientos carbonatados) o sistemas Álcali-Surfactante-Polímero o Surfactante Polímero (Rangel, 2012).

2.2. Mojabilidad

La mojabilidad es una propiedad de la roca que indica la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse en una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles (Craig, 1980). Los yacimientos petroleros pueden ser mojados por aceite, por agua o pueden tener mojabilidad intermedia, fraccional o mixta (Dandekar, 2013).

2.2.1. Clasificación de los tipos de mojabilidad

- a) Mojabilidad por agua:** La superficie de la roca tiene preferencia por el agua, mientras que el centro de los poros contiene a los hidrocarburos. Como se ve en la **Figura 2.3 a)**, en las rocas mojadas por agua, el aceite tiene preferencia a ocupar los poros más grandes de la roca mientras el agua ocupa los poros más pequeños, lo que hace que se encuentre en contacto con la mayoría de la superficie de la roca facilitando el desplazamiento del aceite.

- b) Mojabilidad por aceite:** La superficie de la roca tiene preferencia por el aceite, por lo que el centro de los poros contiene agua. En las rocas mojadas por aceite, el agua ocupa los poros más grandes y el aceite los poros más pequeños, lo que ocasiona que esté en contacto con la mayor superficie de

la roca facilitando el desplazamiento del agua como se observa en la **Figura 2.3 c)**.

c) Mojabilidad intermedia: Este tipo de mojabilidad se caracteriza principalmente porque la superficie de la roca tiene preferencia por ambos fluidos (aceite y agua), cuando todo el yacimiento tiene esta particularidad se le llama mojabilidad neutral, sin embargo, puede presentarse (en algunos casos) acompañada de la mojabilidad fraccional o mixta.

d) Mojabilidad fraccional: A esta mojabilidad también se le conoce como “dálmata”, ya que se caracteriza por tener algunos poros mojados por agua y otros que son mojados por aceite. Esto se debe a que las superficies de la roca tienen una composición mineral distinta, y que a su vez tienen diferentes propiedades químicas.

e) Mojabilidad mixta: Es un tipo especial de mojabilidad fraccional en la cual las superficies mojadas por aceite forman caminos continuos en los poros grandes y los poros pequeños permanecen mojados por agua, sin contener aceite. La diferencia entre la mojabilidad mixta y la fraccional, es que la fraccional no contempla las ubicaciones específicas para las superficies mojadas por aceite ni caminos continuos mojados por aceite **Figura 2.3 b)** (Dandekar, 2013).

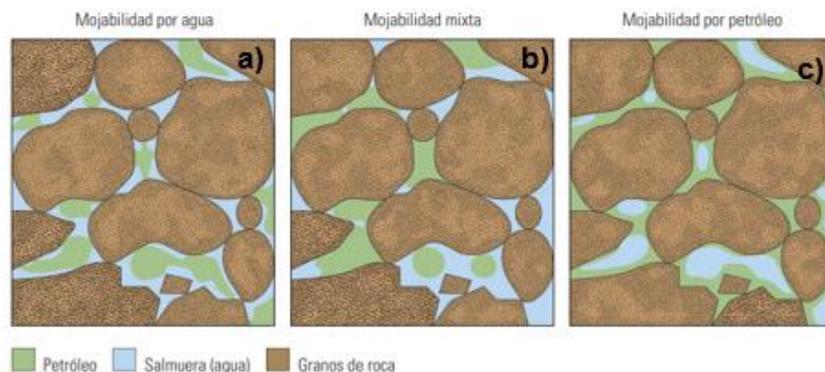


Figura 2. 3. Tipos de mojabilidad.

Fuente: Abdallah, et. al., 2007.

2.2.2. Factores que afectan la mojabilidad original del yacimiento

La mojabilidad de un yacimiento depende casi completamente de las características de los fluidos presentes y de la litología de la roca en cuestión. Adicionalmente, otros factores que afectan la mojabilidad son la presión y la temperatura, entre otros. (Dandekar, 2013).

- **Química del Aceite**

La mojabilidad original de muchos yacimientos fuertemente mojados por agua puede verse alterada por la adsorción de componentes polares o la deposición de materia originaria del aceite. Los agentes activos en el aceite son generalmente creados por componentes polares que contienen oxígeno, nitrógeno y sulfuros, estos se pueden encontrar en resinas o asfaltenos (Anderson, 1986).

La cantidad de componentes asfálticos en un yacimiento de petróleo es importante, debido a que las características de mojabilidad del yacimiento, entre otros factores, a menudo se atribuyen a la adsorción de asfaltenos (Dandekar, 2013).

Cuando los efectos de la química del agua de los yacimientos son removidos, las arenas tienden a adsorber bases orgánicas simples, mientras que los carbonatos tienden a adsorber ácidos orgánicos simples, esto ocurre porque normalmente las arenas están cargadas negativamente y los carbonatos están cargados positivamente, y las superficies adsorben preferentemente componentes de polaridad opuesta, debido a esto la mojabilidad en las arenas se ve afectada por las bases orgánicas y los carbonatos son afectados por los ácidos orgánicos (Anderson, 1986).

- **Química de la Salmuera**

La química y el pH de la salmuera de los yacimientos, también es factor importante en la mojabilidad, ya que el pH afecta en gran medida a la carga de la superficie de la roca y las interfaces de los fluidos, afectando la adsorción de los surfactantes. La

carga en la superficie de una arena o calcita en agua es positiva si el pH es bajo, y negativa si el pH es alto.

El pH también afecta la ionización de las bases y ácidos orgánicos del petróleo. La superficie de las arenas se carga negativamente cuando el pH oscila entre 2 y 3.7, mientras que la calcita se carga negativamente hasta que el pH sea mayor de 8.

En la salmuera proveniente de los yacimientos podemos encontrar distintos iones como: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} y Fe^{+3} . En una arenisca, los cationes multivalentes de los minerales dentro de la salmuera pueden reducir la solubilidad de los surfactantes, haciendo que los iones sean los que se adsorban a la superficie de la roca, lo que causa que el sistema se vuelva más mojado por aceite.

En mediciones del ángulo de contacto para determinar la mojabilidad en una arena, se le colocó aceite muerto y una salmuera que contenía 10 ppm de Cu^{+2} y de Ni^{+2} , se observó que se podía cambiar la mojabilidad de agua por aceite. En otra prueba sobre un aparato para medir el ángulo de contacto, se colocaron unas gotas de aceite y se llenó con agua desionizada, con el tiempo se le adicionó Ca^{+2} y Mg^{+2} en 1 ppm, alterando la mojabilidad, haciendo que se volviera aún más mojado por aceite, y con la adición de trazas de Fe^{+3} también ocasionó cambios en la mojabilidad a favor del aceite.

En general se descubrió que los minerales que se encuentran dentro de la salmuera son uno de los principales componentes para cambiar la mojabilidad en los yacimientos de arenas volviéndolas aún más mojables al aceite (Anderson, 1986).

- **Presión y Temperatura.**

La mayoría de los efectos de la presión y de la temperatura en la mojabilidad se pueden ver reflejados en los cambios de las propiedades de los fluidos (aceite y agua). La presión y temperatura del yacimiento pueden generar cambios en la composición del crudo que puede influir en la precipitación de asfaltenos.

Similarmente el aumento o disminución en la presión y temperatura ocasionan cambios en la tensión interfacial agua-aceite, que también interviene en la mojabilidad. En general, el efecto de la presión y de la temperatura en la mojabilidad es mínimo en relación a la influencia que tienen la composición de los fluidos y la litología de la roca (Dandekar, 2013).

2.2.3. Mecanismo de la alteración de la mojabilidad con nanofluidos

Los nanofluidos pueden alterar la mojabilidad de la roca mediante la adsorción de las NPs en la superficie de la misma. Este mecanismo se fundamenta con el concepto de presión estructural de separación (PES) (Kazemzadeh, 2019).

La presión estructural de separación está relacionada con la habilidad de los fluidos de extenderse a lo largo de la superficie del estrato debido al desbalance de las fuerzas interfaciales entre el sólido, el aceite y el agua. Esta se genera por la presencia de fuerzas electrostáticas y el movimiento Browniano entre las partículas en el área de contacto trifásico (agua-aceite-sólido) (Wasan, et. al., 2011; Nikolov, et. al., 2010).

La presencia de NPs en el área de contacto trifásico tiende a crear una película con forma de cuña promoviendo la separación gradual del aceite de la superficie de la roca, como se muestra en la **Figura 2.4 a)**.

Cuando la presión estructural de separación es mayor que la fuerza de adhesión de los componentes del aceite, se produce el desprendimiento de la gota de aceite de la superficie, como se muestra en la **Figura 2.4 b)**.

La fuerza iónica, la temperatura y el pH del medio dispersante son algunos de los factores que más afectan la PES debido a que afectan las propiedades superficiales de las NPs (Hou, et al., 2019).

Aunque la presión aplicada por una nanopartícula es débil, la presión ejercida por una película de cuña en el vértice de la interfaz roca-aceite puede ser de hasta 0.5 bar (McElfresh et al., 2012).

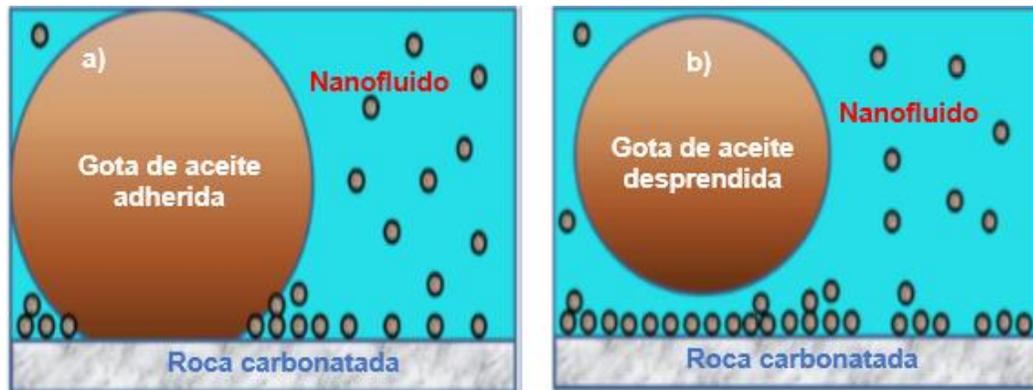


Figura 2. 4. Esquema representativo del funcionamiento del mecanismo de presión estructural de separación.

Nota: a) la formación de la película de partículas en el punto de contacto trifásico (nanofluido-aceite-roca) y b) el desprendimiento de la gota de aceite. Fuente: Adaptación de Hou, 2019.

2.2.4. Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la tangente a la interfase líquido-fluido con la superficie del sólido en el punto de contacto de las tres fases (punto trifásico). Treiber et al. (1972) indicó que es necesario considerar un plano de superficie sólida y horizontal sobre el que repose la gota líquida para llevar a cabo la medición directa del ángulo de contacto (Bracco & Holst, 2013).

En las rocas de yacimiento, el sólido se compone de granos minerales y los fluidos presentes en el espacio poroso constituyen una combinación inmiscible de agua, aceite y gas.

Por convención el ángulo de contacto θ_c se mide a través del agua. Cuando una gota de agua es colocada en una superficie inmersa en aceite, se forma un ángulo de contacto que oscila entre los 0° y 180° .

Como describió por primera vez Thomas Young (1805), el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida ideal es definido como un equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones interfaciales, y está definido por la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ow} \cos\theta_c = \sigma_{os} - \sigma_{ws} \quad (\text{Ec. 2. 1})$$

Donde:

σ_{ow} = Tensión interfacial (TIF) entre el aceite y el agua.

σ_{os} = Tensión interfacial entre el aceite y el sólido.

σ_{ws} = Tensión interfacial entre el agua y el sólido.

θ_c = Ángulo de contacto, el ángulo de la línea de contacto agua/aceite/sólido.

Una gota de agua puesta sobre una superficie sólida y plana describe un ángulo θ_c entre la horizontal y la región donde se intersecan las tres fases implicadas, donde una de ellas es el aceite. La **Figura 2.5** muestra las tensiones interfaciales que actúan en la formación del ángulo de contacto.

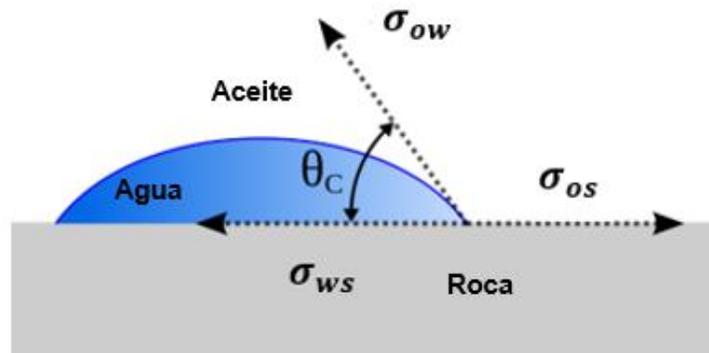


Figura 2.5. Esquema que muestra el ángulo de contacto y la energía interfacial entre las tres fases: agua/aceite/sólido.

Fuente: Adaptación de Ramehart, 2019.

Cuando el ángulo de contacto es menor a 75° , la superficie es preferentemente mojada por agua, si el ángulo de contacto es mayor a 105° , la superficie es preferentemente mojada por aceite y si el ángulo de contacto se encuentra entre los

75° y 105° la superficie de la roca tiene la misma preferencia tanto por el agua como por el aceite.

2.2.4.1. Tipos de mediciones de ángulo de contacto

La técnica más utilizada para medir el ángulo de contacto es realizando una medición directa del ángulo tangente del punto de contacto trifásico entre los fluidos y el sólido por medio de un instrumento llamado goniómetro.

Este equipo consiste en una placa horizontal donde se monta la muestra sólida o líquida, una micropipeta que forma la gota de líquido, una fuente de iluminación y un telescopio equipado con un transportador con ocular, también se integra una cámara que toma fotografías del ángulo formado y una computadora con software que recopila los resultados (**Figura 2.6**).

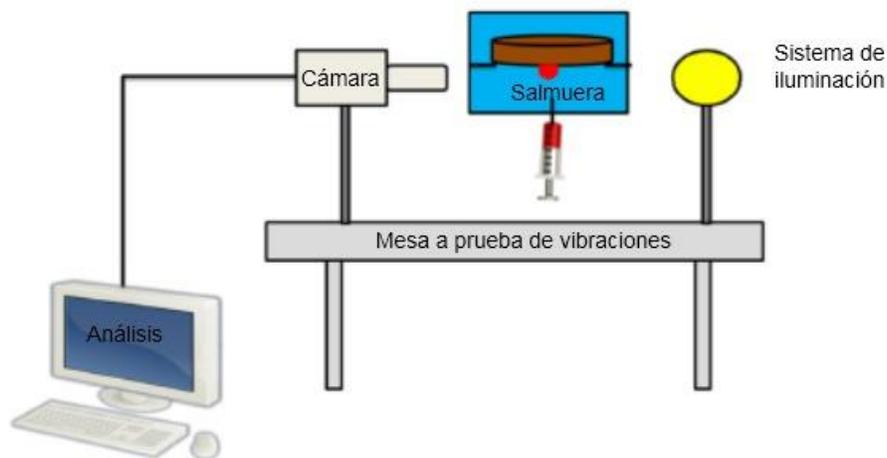


Figura 2.6. Esquema representativo de la medición de ángulo de contacto.
Fuente: Adaptación de Roustaei, 2014.

Este método óptico directo es ventajoso debido a su simplicidad, requiere pequeñas cantidades de líquido y sustrato, y puede producir una precisión de aproximadamente $\pm 2^\circ$ (Bracco y Holst, 2013).

El método de gota cautiva y gota sésil son dos métodos muy utilizados en la industria petrolera donde se utiliza el goniómetro para la medición del ángulo de contacto.

a) Gota cautiva

El método consiste en sumergir un sólido en una cámara con una cantidad suficiente de líquido (agua o salmuera) y colocar sobre la base del sólido una gota de aceite. La gota de aceite se mantiene rodeada por el líquido y debido a fuerzas gravitacionales se mantiene en la parte superior (por eso se llama “cautiva”). En este método, el agua o salmuera está situada hacia la parte externa del casquete y la gota de aceite hacia la parte interna, como se muestra en la **Figura 2.7**.

De acuerdo con la definición de ángulo de contacto (**Sección 2.2.4**), se debe tomar el ángulo de contacto hacia la parte externa del casquete.

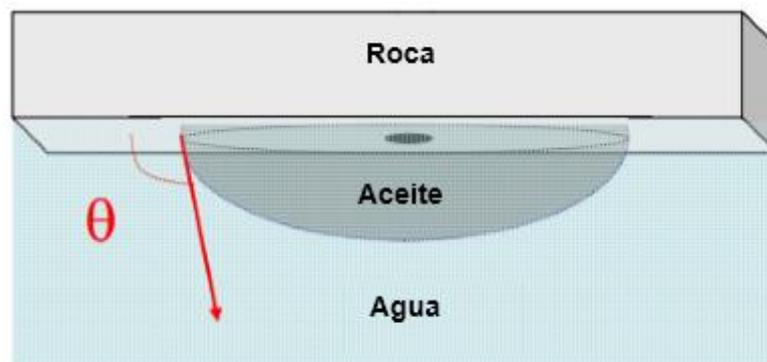


Figura 2.7. Esquema de la obtención de ángulo de contacto mediante el método de gota cautiva.

Fuente: Adaptación de Montes Ruiz Cabello, 2009.

b) Gota sésil

El método consiste en colocar una gota de líquido apoyada sobre una superficie sólida, en una cámara llena de un segundo fluido (gas o aceite) inmisible que envuelve todo el sistema. En este método, el agua o salmuera está situada hacia la parte interna del casquete y el aceite hacia la parte externa, como se muestra en la **Figura 2.8**.

De acuerdo con la definición de ángulo de contacto (**Sección 2.2.4**), se debe tomar el ángulo de contacto hacia la parte interna del casquete.

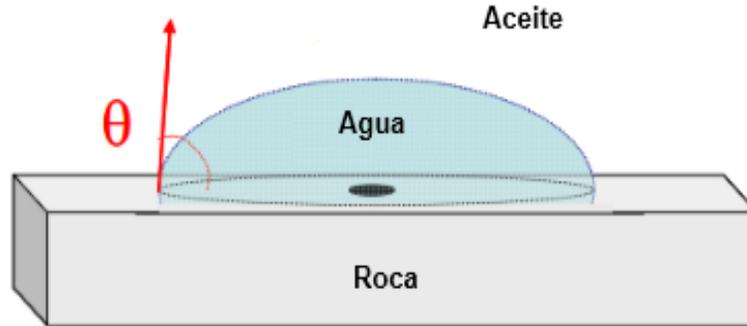


Figura 2.8. Esquema de la obtención de ángulo de contacto mediante el método de gota sésil.

Fuente: Adaptación de Montes Ruiz Cabello, 2009.

2.3. Nanopartículas

2.3.1. Nanotecnología

La nanotecnología es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y la comprensión fundamental de las relaciones entre las propiedades físicas o los fenómenos y las dimensiones materiales. La nanotecnología se ocupa de materiales o estructuras en escala nanométrica, especialmente en el rango de los subnanómetros a los 100 nanómetros.

El desarrollo de esta disciplina comienza a partir de las propuestas de Richard Feynman en 1965, considerado padre de la “nanociencia”; sin embargo, fue hasta 1980, que se realizaron los primeros estudios sobre su aplicación. Desde entonces la nanotecnología ha conseguido revolucionar distintas áreas de la ciencia y la industria, por ejemplo, la industria del aceite y gas, de la cuál hablaremos más adelante (Guozong, 2004).

2.3.2. Nanomateriales

Los nanomateriales son todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en escala nanométrica y con propiedades específicas diferentes a las desarrolladas en el mismo material de distinto tamaño (Guozong, 2004).

De acuerdo con el número de dimensiones que se encuentran en orden nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos, como se muestra en la **Figura 2.9**:

1. Materiales de dimensión cero: Las tres dimensiones se ubican en régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas.
2. Materiales de una dimensión: Teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de nanómetros. Como es el caso de nanoalambres y nanotubos.
3. Materiales de dos dimensiones: Con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1-100 nm, como es el caso de las películas.
4. Materiales de tres dimensiones: Los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas.

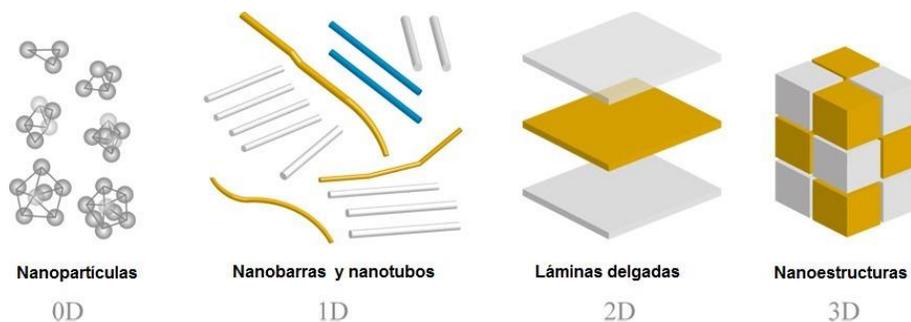


Figura 2.9. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con su dimensión.

Fuente: Cornejo, 2019.

2.3.3. Definición de nanopartícula

Las nanopartículas (NPs) son partículas ultrafinas, constituidas por átomos arreglados en cúmulos de diversos tamaños y formas, con diámetros del orden de 1-100 nanómetros (10^{-9} metros) (Guozong, 2004).

La importancia de las NPs surgió cuando los investigadores encontraron que éstas pueden ser diseñadas con propiedades bien definidas y deseadas.

Las propiedades físicas y químicas dependen entonces de los siguientes parámetros: composición química de las partículas, estructura de las partículas, tamaño y distribución de tamaños, forma e interacción con el medio que las rodea (Ruíz, 2011).

Las nanopartículas son clasificadas con base en sus propiedades, formas y tamaños. Los diferentes grupos incluyen a los fullerenos, NPS metálicas, cerámicas y poliméricas y de base carbono (Khan, et. al, 2017).

2.3.4. Nanopartículas compuestas

Los nanocompuestos o nanocompositos (NCs) son un tipo de nanopartícula compuesta por materiales multifásicos (como metales, polímeros, cerámicos inorgánicos) combinados, estos se conforman de al menos dos fases: una fase dispersa en otra (que se denomina matriz) donde la al menos una fase se encuentra en escala nanométrica. De acuerdo con el material de la matriz, los nanocompositos pueden ser de matriz cerámica, de matriz metálica o de matriz polimérica (Díaz del Castillo, 2012).

En los años 80, investigadores descubrieron que las “partículas recubiertas” presentan mejores propiedades que las partículas aisladas o simples y en muchos casos, desarrollan nuevas propiedades (Henglein, 1989).

Posteriormente, en los años 90, se adoptó la terminología núcleo/coraza (Core@Shell en inglés, CSNs), que son un tipo de nanocomposito.

Las CSNs comprenden un núcleo o material interior y una coraza o material exterior; estos pueden consistir en una amplia gama de diferentes combinaciones en interacción cercana, incluyendo inorgánico/inorgánico, inorgánico/orgánico/ y material orgánico/orgánico (Chaudhuri & Paria, 2011). La **Figura 2.10** muestra un ejemplo de estructura CSN de Cu@SiO₂.

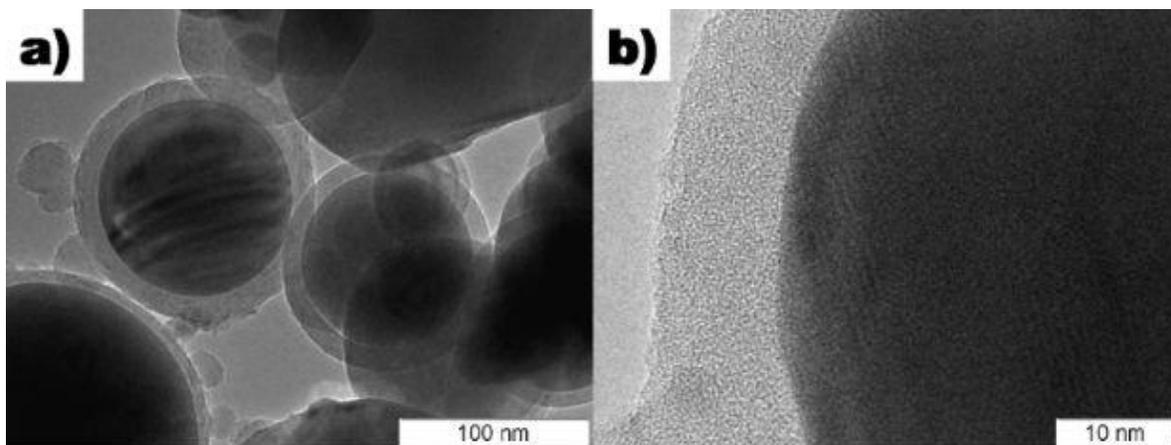


Figura 2.10. Micrografía TEM de nanopartículas de Cu@SiO₂.

Nota: a) Vista general y b) Vista detallada de la estructura CSN. Fuente: Nomoev, 2015.

El objetivo de la síntesis de CSNs es obtener un nuevo material compuesto que tenga comportamiento sinérgico o complementario entre el núcleo y el material de la coraza. Los avances en las nuevas técnicas de síntesis de nanopartículas han hecho posible la síntesis no solo de NPs simétricas (esféricas), sino también de una gran variedad de otras formas (**Figura 2.11**).

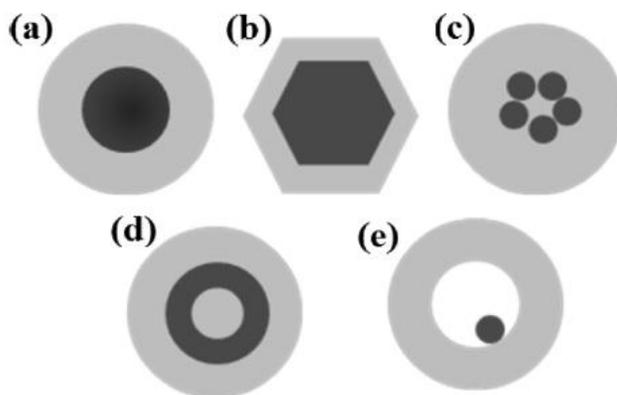


Figura 2.11. Representación esquemática de los diferentes patrones que pueden observarse en nanopartículas del tipo Núcleo@Coraza.

Nota: a) NPs Núcleo@Coraza totalmente esférica; b) NPs NPs Núcleo@Coraza facetada hexagonal; c) Múltiples materiales de núcleo pequeño recubiertos por un solo material; d) Nanoesfera recubierta de una coraza; e) núcleo móvil dentro de un material sin núcleo.

Fuente: Chaudhuri & Paria, 2011.

El núcleo de una NP tiene la ventaja de servir como soporte a la coraza, aumentar la estabilidad térmica de la nanopartícula y disminuir la reactividad.

El propósito de cubrir el núcleo de una partícula tiene muchas aplicaciones, por ejemplo, la modificación de la superficie de la partícula, aumentar factores como: la funcionalidad, estabilidad y dispersión del material del núcleo, además de la reducción del consumo de materiales preciosos, etc.

En la actualidad, se ha realizado muy poca investigación sobre el uso de CSNs, debido a que predomina el uso de las nanopartículas simples frente a las compuestas; pero el uso de estas últimas tiene una mayor ventaja económica, debido a que se pueden utilizar materiales altamente conductivos y de precios elevados en el núcleo sobre un material económico como coraza para reducir los gastos (Chaudhuri & Paria, 2011).

2.4. Nanofluidos

Un nanofluido (**nano**-tamaño de partícula, **fluido**-suspensión) es una dispersión coloidal (ver **Anexo 1**) de un sistema de dos fases donde las nanopartículas se encuentran en fase sólida y el fluido está en fase líquida.

Los nanofluidos pueden ser de distintos tipos y dependen de los tipos de nanomateriales y de los fluidos base del que estén compuestos.

Los nanomateriales utilizados pueden ser nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanocables y nanobarras. Los materiales generalmente utilizados como nanopartículas incluyen los óxidos metálicos (aluminio, sílice, titanio, zinc), metales químicamente estables (oro, cobre), compuestos base carbono (grafito, diamante), entre otros. Entre los tipos de fluidos base se incluyen el aceite, agua, salmuera, etilenglicol, acetona, entre otros (Mahbubul, 2019).

Los nanofluidos pueden ser clasificados en dos categorías principales:

- **Nanofluidos de un sólo material:** Se utiliza un solo tipo de nanopartículas para producir las suspensiones por medio de diferentes métodos de preparación.
- **Nanofluidos híbridos:** Son una categoría de nanofluidos que están hechos de la combinación de más de un tipo de nanopartículas suspendidas en el fluido base (Mahbubul, 2019).

2.4.1. Estabilidad de los nanofluidos

Entre los desafíos más importantes que enfrentan los nanofluidos se encuentran los problemas de estabilización debido a la interacción entre las partículas y la composición del fluido base (Ali, et. al., 2018).

Este tipo de comportamiento se puede vincular a dos fuerzas opuestas: 1) las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals en la superficie de las partículas, lo que hace que las partículas se atraigan entre sí para formar grupos o agregados para

luego separarse del fluido base y sedimentarse en el fondo debido a la fuerza gravitacional; y 2) la fuerza de repulsión eléctrica de doble capa que tiende a separar las partículas entre sí mediante mecanismos de repulsión estéricos y electrostáticos (Zeta-Meter, Inc., 2019).

La **Figura 2.12.** muestra un ejemplo de un nanofluido estable e inestable y la **Figura 2.13.** muestra los mecanismos de repulsión estérica y electrostática.

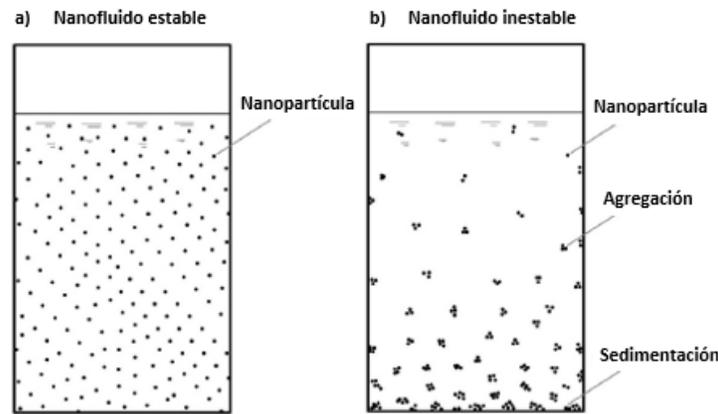


Figura 2.12. Ejemplo de suspensión coloidal estable e inestable.

Nota: a) nanofluido con buena dispersión y estabilidad y b) nanofluido agregado, sedimentado e inestable. Fuente: Mahbubul, 2019.

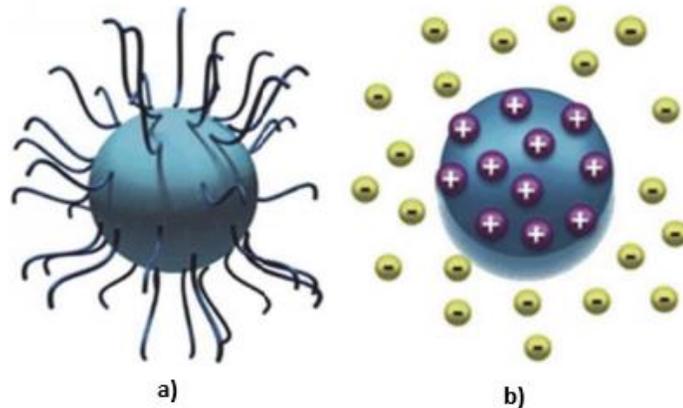


Figura 2.13. Mecanismos de repulsión.

Notas: a) repulsión estérica y b) electrostática de las partículas. Fuente: Ali, et. al., 2018. El desempeño de los nanofluidos depende de la estabilidad de estos, que está relacionada con la dispersión adecuada de las nanopartículas, por lo que se considera un fenómeno importante que debe caracterizarse (Mahbubul, 2019).

2.4.2. Métodos para mejorar la estabilidad de los Nanofluidos

La **Figura 2.14** enlista algunos de los métodos más utilizados para mejorar la estabilidad de los nanofluidos.

Duangthongsuk y Wongwises (2009) sugieren tres métodos para lograr la estabilidad de la suspensión, que son: 1) Control del valor de pH de las suspensiones, 2) Adición de activadores de superficie o tensioactivos y 3) Uso de vibración ultrasónica. Estas técnicas tienen como objetivo cambiar las propiedades superficiales de las nanopartículas en suspensión para evitar la formación de agregados de partículas con el fin de lograr una suspensión estable.



Figura 2.14. Métodos para mejorar la estabilidad de los nanofluidos.

Fuente: Duangthongsuk & Wongwises, 2009.

- a) Vibración ultrasónica:** La vibración ultrasónica se basa en la agitación mecánica de los efectos cavitacionales causados por la entrada de las ondas de ultrasonido en el medio dispersante. Ésta depende de una duración óptima de sonicación para romper la aglomeración y dispersar las nanopartículas en suspensión con la finalidad de superar la energía superficial de las partículas, ya que, debido a esta, las NPs tienden agregarse. También se señaló que aumentar el tiempo de sonicación no necesariamente reduce la aglomeración de las partículas, ya que puede aumentarla en lugar de reducirla (Kole & Dey, 2012).

b) Control de pH: Controlar la carga superficial de las nanopartículas mediante la manipulación del valor de pH del fluido es una técnica que puede mejorar fuertemente la estabilidad de los nanofluidos. El valor de pH de un nanofluido puede aumentarse o disminuirse añadiendo una solución alcalina o ácida no reactiva apropiada, respectivamente (Ali, et. al., 2018).

Una fuerza de repulsión entre las partículas suspendidas es causada por el aumento del potencial zeta, el cual aumenta con el incremento de la carga superficial de las partículas suspendidas en la disolución, este aumento en la carga superficial puede promoverse modificando el pH del medio hacia valores más ácidos o alcalinos según sea el caso (Nurdin, 2016).

c) Surfactantes: Los surfactantes utilizados en los nanofluidos también son conocidos como dispersantes. Los dispersantes consisten en una porción de cola hidrofóbica, generalmente un hidrocarburo de cadena larga, y un grupo de cabeza polar hidrofílica. En un sistema de dos fases, un surfactante tiende a ubicarse en la interfase de las dos fases, donde introduce un grado de continuidad entre las nanopartículas y fluidos mejorando la estabilidad del nanofluido.

La adición de surfactantes es una forma efectiva de mejorar la dispersión de las nanopartículas, pero también pueden causar varios problemas como contaminación, formación de espumas y pérdida de las propiedades térmicas que pueden reducir el rendimiento de los nanofluidos (Yu & Xie, 2012).

2.4.3. Métodos de Evaluación de la estabilidad de los Nanofluidos

La estabilidad de los nanofluidos tiene un papel vital en aumentar la vida útil de los nanofluidos y su desempeño. Después de fabricado un nanofluido es muy importante monitorear la estabilidad de este a largo plazo. En la **Figura 2.15** se enlistan algunos de los métodos de evaluación de la estabilidad de los nanofluidos más utilizados, de los cuáles el análisis del potencial Zeta y el DLS son dos métodos muy utilizados en nanofluidos base agua.



Figura 2.15. Métodos para evaluar la estabilidad de los nanofluidos.
Fuente: Chamsa, 2017.

a) Potencial Zeta: El potencial Zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre partículas cargadas dispersas en un fluido. Su valor está relacionado con la estabilidad de las dispersiones coloidales debido a que aporta información de las posibles causas de la interacción, dispersión, agregación o floculación entre las partículas en suspensión en el líquido.

En cualquier nanofluido, el potencial Zeta puede variar de positivo (a valores de pH bajos) a negativo (a valores de pH altos). En términos de estabilidad, un valor de potencial zeta $> \pm 60$ mV tiene excelente estabilidad, $\pm (40$ a $60)$ mV tiene buena estabilidad, $\pm (30$ a $40)$ mV se considera estable, y $< \pm 30$ mV es altamente aglomerativo (Setia, 2013), como se observa en la **Figura 2.16** (Chamsa, 2017).

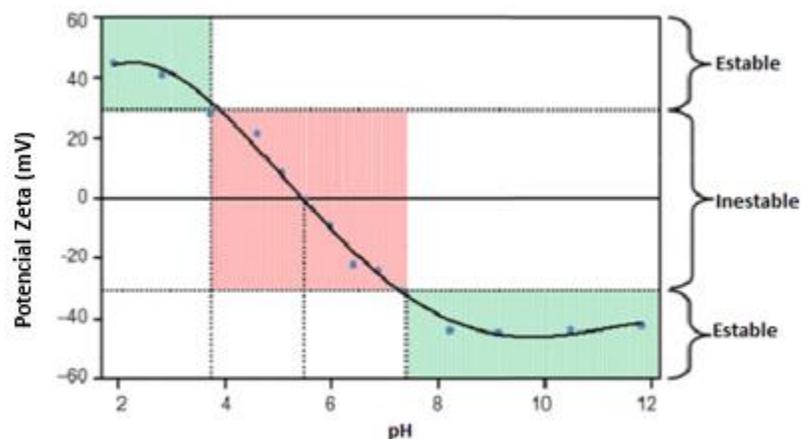


Figura 2.16. Esquema cualitativo de la variación del potencial zeta con el pH.
Fuente: Pate, 2016.

b) Dispersión Dinámica de la Luz (DLS): Es una técnica utilizada para medir tamaños de partículas de hasta 1 nm. La técnica utiliza un láser para iluminar nanopartículas dispersas en una muestra de fluido. Un detector de fotones registra las fluctuaciones de luz dispersas resultantes del movimiento de las partículas, convierte los datos a velocidad de partícula y luego calcula el tamaño y la distribución de tamaños de partícula a partir de los datos de velocidad.

Por lo tanto, la técnica DLS se utiliza para monitorear la estabilidad de los nanofluidos a lo largo del tiempo midiendo la variación en el tamaño de partícula.

Los nanofluidos estables tendrán un tamaño de partícula medio constante a lo largo del tiempo, mientras que los nanofluidos inestables tendrán tamaños de partícula crecientes con el tiempo. La amplitud de las curvas muestra el rango de partículas suspendidas, si es grande significa que muchas partículas se localizan en ese intervalo y viceversa, mientras que la altura indica la cantidad parcial de partículas suspendidas, que de forma indirecta se traduce en la estabilidad de estas (Chamsa, 2017).

3. Nanopartículas enfocadas a los procesos EOR

A pesar de que las nanopartículas son una tecnología que aún requiere de mayor investigación, sus propiedades han logrado captar gran interés en la industria del petróleo y gas, específicamente en el sector de exploración y producción, donde una de las áreas objetivo es la mejora de la aplicación de los métodos convencionales de EOR mediante la inyección de éstas dentro de la formación, proporcionando la ventaja de penetrar dentro de los espacios porosos y gargantas de poro, propagándose de manera rápida dentro del yacimiento, resultando en un incremento en la recuperación de hidrocarburo.

Además, son capaces de modificar algunos mecanismos del yacimiento, entre ellos: la mojabilidad del sistema roca-fluido, reducir la tensión interfacial, reducir la viscosidad del aceite, aumentar la relación de movilidad y alterar la permeabilidad (Engeset, 2012).

En la **Tabla 3.1** se muestran algunos ejemplos de las nanopartículas que han sido investigadas a nivel de laboratorio y sus mecanismos dominantes que conducen a una recuperación mejorada de petróleo (Negin, 2016).

Tabla 3. 1. Nanopartículas utilizadas en los procesos de EOR.

Mecanismo NPS	Reducción de viscosidad	Reducción de tensión interfacial (TIF)	Alteración de la mojabilidad	Eficientes en el barrido y el desplazamiento
Al ₂ O ₃	✓			
CuO	✓			
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	✓			
Ni ₂ O ₃	✓			
MgO + C ₂ H ₆ O	✓			
TiO ₂			✓	
SiO ₂		✓	✓	
HLP		✓		
PAM		✓		
Cubiertas por polímeros	✓	✓	✓	✓
Ferrofluidos		✓		
SnO ₂			✓	
SiO ₂ hidrofóbico			✓	
SiO ₂ @Al ₂ O ₃			✓	
SiO ₂ pirogénico			✓	
ZnO@SiO ₂			✓	
NWP			✓	
LHPN			✓	
CDG				✓
Poliméricas				✓

Fuente: Negin, 2016.

Las NPs enfocadas en EOR se dividen en tres categorías: óxido metálico, partículas orgánicas y partículas inorgánicas.

Las propiedades principales de las NPs de óxidos metálicos son su bajo potencial de ionización, baja electronegatividad, superficie brillante, alto punto de fusión y alta densidad.

3.1. Nanopartículas de SiO₂

El dióxido de silicio, también denominado sílice, es uno de los compuestos inorgánicos no tóxicos más abundantes de la tierra, es por ello, y por su costo accesible que la sílice es una de las nanopartículas más utilizadas en la industria petrolera. La sílice puede obtenerse de forma natural a partir del cuarzo o puede obtenerse sintéticamente (U.S. Dept. of the Interior, U.S. Bureau of Mines, 1992).

Algunas de las características y propiedades de las NPs de sílice son:

- Son no tóxicas, inodoras, y pueden ser fabricadas y modificadas fácilmente y a bajo costo.
- Presentan baja densidad, entre 0.04-0.1 g/cm³, y una alta área superficial específica, típicamente entre 200-300 m²/g.
- Pueden moverse libremente a través del medio poroso debido a su pequeño tamaño de partícula.
- Tienen una eficiencia de transferencia de calor alta (Mohammadi, 2018).

El término sílice se emplea para denominar a todo un grupo de compuestos de dióxido de silicio (SiO₂), así como sus respectivas formas, incluyendo sílices cristalinas como el cuarzo, las sílices microcristalinas como las tierras diatomeas, sílices vítreas y también sílices amorfas.

Las sílices amorfas pueden ser clasificadas de acuerdo con su método de manufactura como sílices de proceso húmedo y sílices pirogénicas, éstas últimas son conocidas comercialmente como fumed silicas (Ruíz, 2011).

Las sílices pirogénicas se forman a partir de la reacción del tetracloruro de silicio (TEOS) en una atmósfera de hidrógeno y oxígeno (Seymour & Carraher, 2002).

Las sílices pirogénicas pertenecen al subgrupo de sílices amorfas ricas en SiO₂ (con más de 99% de SiO₂) y se caracterizan por ser polvos blancos de baja densidad y gran pureza. (Ruíz, 2011).

3.2. Nanopartículas de ZnO

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico que puede encontrarse de forma natural en el mineral cincita, pero la mayor parte del producto comercial se produce por oxidación a alta temperatura del zinc metálico o minerales del zinc

El óxido de zinc es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidos. Es un compuesto termocrómico, es decir, cuando se expone a temperaturas por encima de los 300 °C cambia su coloración de blanco a amarillo, tiene un punto de fusión alto de 1975 °C, al cual logra su descomposición y posee propiedades semiconductoras.

El óxido de zinc se presenta en la naturaleza típicamente con una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, aunque también puede presentarse con estructura cúbica tipo blenda. La estructura wurtzita es la más estable a presión y temperatura ambiente (American Chemical Society, 2014).

Existen dos grupos de métodos de obtención de óxidos metálicos, los métodos químicos de síntesis como el proceso sol-gel, y los métodos físicos, que consisten en la fragmentación de partículas macroscópicas para generar materiales nanométricos, como el método de erosión o también denominado molienda (Ruíz, 2011).

3.3. Nanopartículas ZnO/SiO₂

Utilizar el óxido de silicio como coraza tiene algunas ventajas con respecto a otros materiales como son: reducción de la conductividad original, aumento de la estabilidad de nanopartículas suspendidas, además de ser uno de los materiales químicamente más inertes. Debido a lo anterior, investigadores han combinado distintos arreglos con metales, óxidos y sales metálicas cubiertas por sílice (Chaudhuri & Paria, 2011).

Por otra parte, las NPs de ZnO exhibieron propiedades interesantes como: alta estabilidad química, alta eficiencia catalítica, fuerte capacidad de adsorción y un incremento de temperatura bajo lo que las convierte en excelentes candidatas en la aplicación de los procesos EOR. Debido a su pequeño tamaño de partícula pueden penetrar los poros más pequeños y movilizar el aceite entrampado.

La adsorción de éstas en la superficie de la roca puede alterar la mojabilidad de mojado por aceite a mojado por agua. Además, tienen una alta carga superficial y actúan como agentes activadores de superficie, reduciendo la tensión interfacial y aumentando la recuperación de aceite (Soleimani, 2018).

3.4. Revisión de la literatura

A continuación, se presentan algunas de las aportaciones más destacadas de las NPs de SiO₂, ZnO y el NC de ZnO/SiO₂ en la modificación de la mojabilidad de rocas carbonatas, como se muestra en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3. 2. Revisión de la Literatura.

Referencia	Nanofluido		Sistema			Escala	Conclusión
	NP	Medio dispersante	Roca	Fluido	Aceite		
Jiang (2017)	SiO ₂	Agua desionizada	Caliza	Agua desionizada	N-decano	Laboratorio	Las NPs de SiO ₂ mostraron un impacto en la mojabilidad de la roca. Hacer la roca más mojada al agua es producto del incremento de la concentración y disminución del tamaño de partícula.
Tajmiri (2015)	ZnO	Agua desionizada	Caliza	Agua desionizada	Crudo pesado de campos de Irán	Laboratorio	Las NPs de ZnO tienen la habilidad de reducir la viscosidad del aceite y alterar la mojabilidad. Las pruebas resultaron en un aumento en la recuperación de aceite de 20.74, 4.3 y 3.5% a 35.2, 17.57 y 20.68 en las areniscas y de cero a 8.89% en el carbonato
Khazaei (2017)	ZnO/SiO ₂	Agua desionizada	Caliza	Salmuera sintética de 3,000 ppm de NaCl	N-heptano	Laboratorio	Las NPs de ZnO/SiO ₂ aumentaron el ángulo de contacto de 0 a 170° pasando de fuertemente mojado por aceite a fuertemente mojado por agua.
Kanj (2011)	Fluorescentes a base de carbono (A- Dots)	Agua desionizada y salmuera (50,000, 120,000, 230,00 ppm).	Caliza y dolomía	Agua de inyección	Crudo del campo Ghawar (Arab-D)	Campo	Los análisis de muestras de fluidos confirmaron una recuperación del 86% de las nanopartículas. La importancia del descubrimiento de las A-Dots a nivel de campo es su estabilidad coloidal en el yacimiento.

Fuente: Elaboración propia con información tomada de diversos autores.

4. Desarrollo Experimental

Se llevó a cabo el desarrollo de una metodología experimental para evaluar el desempeño de los nanofluidos base SiO_2 y ZnO/SiO_2 como potenciales agentes modificadores de la mojabilidad de rocas carbonatadas preferentemente mojadas por aceite para un campo de México propuesto.

La presente metodología está basada en los estudios realizados por Khazaei y Hosseini (2017) modificando dos factores clave que afectan las mediciones de ángulo de contacto, como son el uso de salmuera congénita y aceite crudo de yacimiento. La **Tabla 4.1** muestra la comparación de las condiciones utilizadas por Khazaei y Hosseini, y las utilizadas en el presente trabajo de investigación.

Tabla 4. 1. Comparación de las condiciones evaluadas en la medición de ángulo de contacto.

Condiciones	Khazaei y Hosseini	Metodología propuesta
Nanopartícula	ZnO/SiO_2	ZnO/SiO_2 y SiO_2
Concentración de nanopartícula	0.01, 0.033, 0.07, 0.33% p/v	0.10% p/v
Tamaño de cristal	36 nm	30 \pm 4 nm
Síntesis de las nanopartículas	acetato de zinc y TEOS como precursores de ZnO/SiO_2	carbonato de zinc y SiO_2 comercial como precursores de ZnO/SiO_2 y SiO_2 comercial
Medio dispersante del nanofluido	Agua desionizada	Salmuera MIG-S con pH modificado
Estabilización del nanofluido	Agitación magnética (30 min) y baño ultrasónico (1 h)	Agitación magnética (1 h), baño ultrasónico (1h) y modificación de pH (6.0)
Fluidos utilizados en la medición de la mojabilidad	Salmuera: salmuera de 30,000 ppm Aceite: N-heptano	Salmuera: MIG-S original (ver Tabla 4.3 y 4.4) Aceite: crudo ligero MIG-A (ver Tabla 4.6)
Roca	Placas de roca carbonatada	Placas de roca carbonatada MIG-R (ver Tabla 4.5)
Método de medición de la mojabilidad	Método de ángulo de contacto (gota cautiva)	Método de ángulo de contacto (gota cautiva)
Condiciones de medición de ángulo de contacto	Condiciones de laboratorio	Condiciones de laboratorio

Fuente: Elaboración propia con información de Khazaie & Hosseini (2017).

La metodología aplicada consiste en tres etapas fundamentales, las cuáles se describen a continuación:

En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis y caracterización de las NPs de SiO₂, ZnO y el NC de ZnO/SiO₂. La segunda consistió en la preparación y estabilización de los nanofluidos base salmuera y en la tercera etapa se llevaron a cabo las mediciones de ángulo de contacto en las placas de roca siguiendo el procedimiento ME52 de la USIP. En la **Figura 4.1** se muestra una representación esquemática de la metodología aplicada.

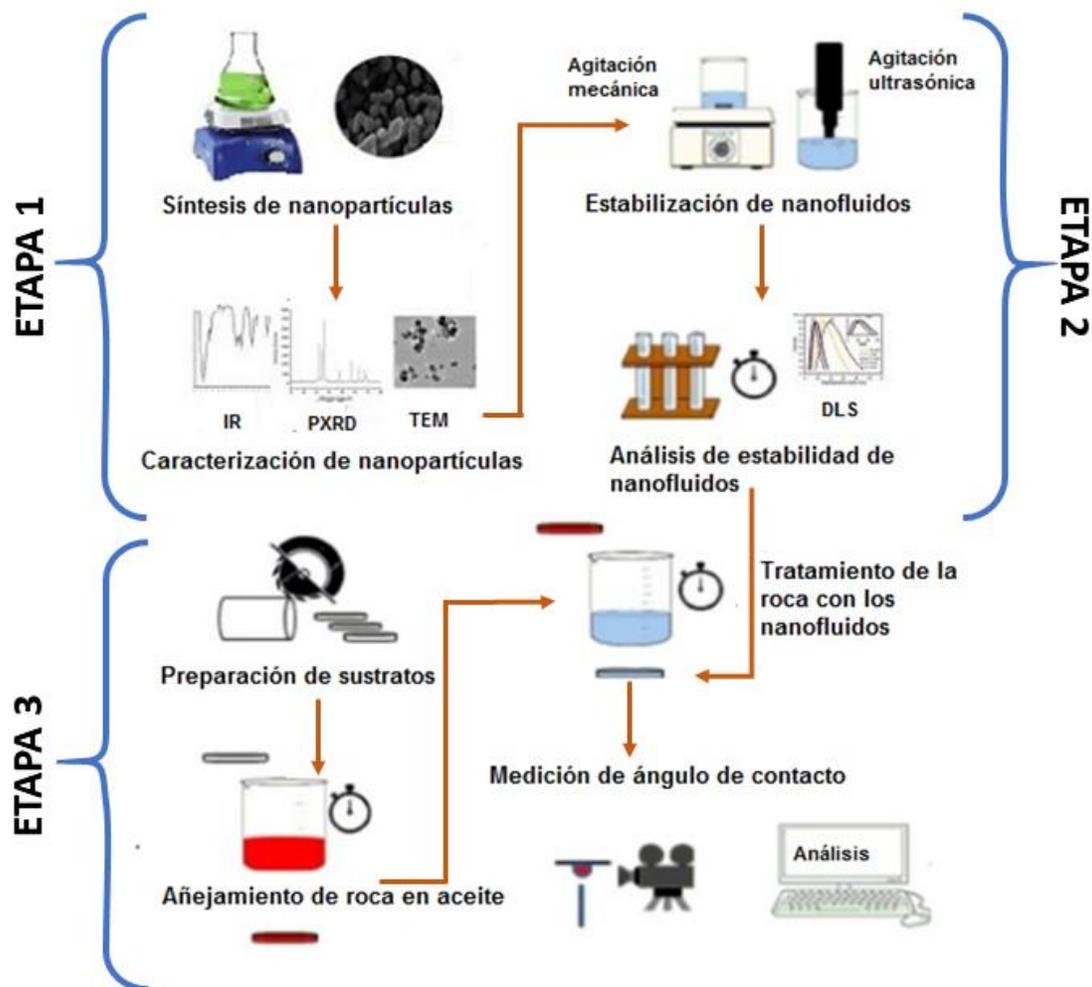


Figura 4. 1. Esquema representativo de la metodología aplicada.
Fuente: Adaptación de Dehghan, 2016.

4.1. Materiales y Reactivos

Los materiales usados en la evaluación de la estabilidad del nanofluido incluyeron NPs de óxido de silicio y óxido de zinc/óxido de silicio, salmuera y HCl. El Laurato de Sodio se utilizó para modificar la mojabilidad de las placas de roca de mojado por agua a mojado por aceite. Las muestras de roca carbonatada, los nanofluidos y el aceite se utilizaron para las mediciones de ángulo de contacto. Los materiales y reactivos utilizados muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4. 2. Materiales y reactivos por laboratorio de procedencia.

Química Inorgánica y Nuclear	<ul style="list-style-type: none"> • Fumed silica (99.8% SiO₂) - Stream. • KOH (85%) - Distribuidora Química ALVI. • HCl (36.5-38%) - J. T. Baker. • ZnCO₃ (99%) - Químicos Monterrey.
USIP	<ul style="list-style-type: none"> • Salmuera MIG-S. • Laurato de Sodio (95% C₁₂H₂₃NaO₂). • Placas de roca carbonatada sintética MIG-R. • Aceite MIG-A.

Fuente: Química Inorgánica y Nuclear y USIP.

4.1.1. Salmuera MIG-S

La concentración total de iones en la salmuera MIG-S fue de 3.6 % p/v que se presenta en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4. 3. Composición de la salmuera MIG-S.

Concentración de Iones (mg/L)		Concentración de Sólidos (mg/L)	
<i>Na</i> ⁺	8,937	Sólidos Disueltos Totales (SDT)	29,765
<i>K</i> ⁺	696	Sólidos Suspendidos Totales (SST)	19.50
<i>Ca</i> ²⁺	1,481	-	-
<i>Mg</i> ²⁺	316	-	-
<i>SO</i> ₄ ²⁻	96.54	-	-
<i>Cl</i> ⁻	24,484	-	-
Iones Totales	36,010.54	Sólidos Totales (ST)	29,784

Fuente: USIP.

Otras propiedades de la salmuera empleada se presentan en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4. 4. Parámetros de la salmuera MIG-S.

Parámetros de la salmuera MIG-S	
Densidad (ρ)	1.0203 g/cm ³
pH inicial	8.09
Viscosidad (μ)	1.06 cP
Constante dieléctrica (ϵ)	80 F/m
Índice de refracción	1.3381
Temperatura	22°C

Fuente: USIP.

4.1.2. Placas de roca carbonatada MIG-R

Las placas de roca MIG-R son 4 muestras heterogéneas sintéticas de la formación Edwards Plateau. Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de acondicionamiento para representar las condiciones originales del yacimiento. Las propiedades características de las muestras se presentan en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4. 5. Propiedades de las muestras de roca MIG-R.

Propiedades de las placas de roca MIG-R	
Porosidad (φ)	17%
Permeabilidad relativa a la salmuera (K_{rw})	10 mD
Permeabilidad relativa al gas (K_{rg})	15 mD
Composición (Calcio)	44.77%
Dimensiones (largo, ancho, alto)	1x3x1 cm

Fuente: USIP.

4.1.3. Aceite MIG-A

La **Tabla 4.6** muestra las propiedades características del aceite MIG-A:

Tabla 4. 6. Propiedades del aceite MIG-A.

Propiedades del aceite MIG-A	
Viscosidad (μ)	24.351 cP
Densidad relativa (medido a 22°C)	0.8784 g/cm ³
Densidad API (medido a 15°C)	29.1°

Fuente: USIP.

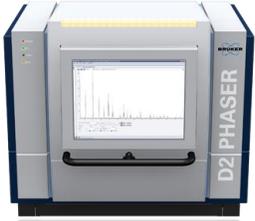
4.2. Equipos

Las mediciones de síntesis y caracterización de nanopartículas y la estabilización de nanofluidos se realizaron en el Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión se obtuvieron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM.

La **Tabla 4.7** muestra los equipos y la etapa en la que fueron utilizados.

Tabla 4. 7. Equipos de medición utilizados en la metodología experimental.

Equipos	Equipos	Etapa
La síntesis del nanocomposito se realizó en un pulverizador Fritsch modelo Pulverisette 2, con mortero de ágata.	 <p>Figura 4. 2. Equipo Fritsch modelo Pulverisette 2. <i>Fuente: fritsch.es.</i></p>	Síntesis de las nanopartículas
Las mediciones de difracción de rayos X en polvos fueron tomadas de un equipo Bruker modelo D2 PHASER, con radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$	 <p>Figura 4. 3. Equipo Bruker modelo D2 PHASER. <i>Fuente: Bruker.com.</i></p>	Cacterización de las nanopartículas

<p>Las mediciones de espectroscopia de infrarrojo se realizaron en estado sólido mediante ATR, en un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet iS5 (ATR, reflectancia total atenuada por sus siglas en inglés).</p>	 <p>Figura 4. 4. Equipo Thermo Scientific modelo Nicolet iS5. <i>Fuente: Termofisher.com</i></p>	<p>Caracterización de las nanopartículas</p>
<p>Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión se obtuvieron con un equipo JEOL modelo JEM-2100, con voltaje de 120 kV. Equipado con un detector para espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, (EDS) Bruker, XFlash 6T-60</p>	 <p>Figura 4. 5. Equipo JEOL modelo JEM-2100. <i>Fuente: jeol.co.jp.</i></p>	<p>Caracterización de las nanopartículas</p>
<p>La dispersión de las NPs se realizó con un sonicador Sonics modelo VCX 750 VibraCell a una amplitud de 30% y un pulso de 30-10 s</p>	 <p>Figura 4. 6. Equipo Sonics modelo VCX 750 Vibracell. <i>Fuente: fishersci.es.</i></p>	<p>Estabilización de los nanofluidos</p>
<p>La evaluación de la estabilidad de los nanofluidos se realizó en un equipo de dispersión dinámica de la luz, Malvern modelo Nano-S.</p>	 <p>Figura 4. 7. Equipo Malvern modelo Nano-S. <i>Fuente: malvernpanalytical.com.</i></p>	<p>Estabilización de los nanofluidos</p>

<p>Las mediciones de pH se realizaron con un potenciómetro Orion modelo 420A.</p>	 <p>Figura 4. 8. Equipo Orion modelo 420^a. <i>Fuente: geminibv.nl.</i></p>	<p>Estabilización de los nanofluidos</p>
---	--	--

Fuente: Elaboración propia.

Las mediciones de índice de refracción, viscosidad de la salmuera MIG-S y ángulo de contacto se realizaron en los laboratorios de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP), Facultad de Química, UNAM.

4.3. Métodos desarrollados

4.3.1. Etapa 1: Síntesis y Caracterización de las NPs SiO₂, ZnO y ZnO/SiO₂

Las síntesis de las NPs de ZnO y el NC de ZnO/SiO₂ se realizaron haciendo modificaciones de la síntesis propuesta por Ruiz (2011). Esta síntesis tiene ciertas ventajas como son: el uso de reactivos químicos económicos y compatibles con el medio ambiente, procedimiento simple y sencillo, requiere tiempos cortos de síntesis y se pueden producir cantidades considerables de producto final.

Dado que las NPs de SiO₂ son un producto comercial, únicamente se llevó a cabo la síntesis de las NPs de ZnO y ZnO/SiO₂.

Las síntesis del NC de ZnO/SiO₂ fue llevada a cabo con la metodología mostrada en la **Figura 4.9.**

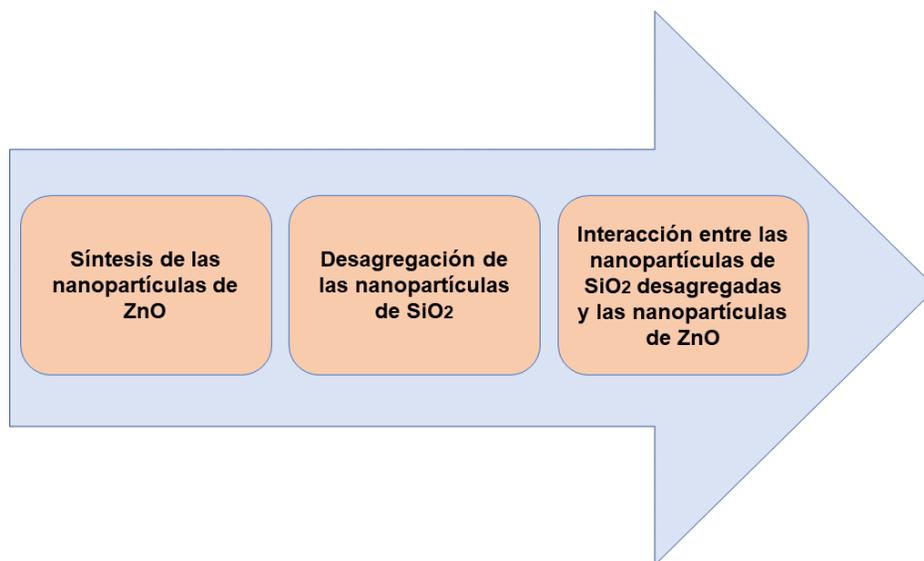


Figura 4. 9. Metodología propuesta para la síntesis del nanocomposito de ZnO/SiO₂.

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, serán detallados cada uno de los procesos mencionados.

4.3.1.1. Síntesis de las NPs de ZnO

Las síntesis de NPs de ZnO se llevó a cabo utilizando el método de molienda asistido por líquidos, generando una reacción entre ZnCO₃ y una disolución de KOH para llevar a cabo la descarbonatación y fomentar la formación de Zn (OH)₂ que es el precursor del ZnO.

A continuación, se muestran las reacciones involucradas durante el proceso y el procedimiento realizado:



1. Se colocaron 1.556 g de ZnCO₃ en el equipo Pulverisette.
2. Se preparó un volumen de 123 mL de una disolución acuosa de KOH 0.2 M.

3. Se mantuvo en agitación el sólido durante 30 minutos agregando la disolución de KOH gota a gota, como se muestra en la **Figura 4.10 a)**.
4. Posteriormente, se extrajo la mezcla del equipo Pulverisette y se centrifugó por 20 minutos.
5. Finalmente, el polvo obtenido se sometió a calcinación de 500°C en una mufla durante 1 hora.
6. Transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente. La **Figura 4.10 b)** muestra las NPs de ZnO obtenidas.

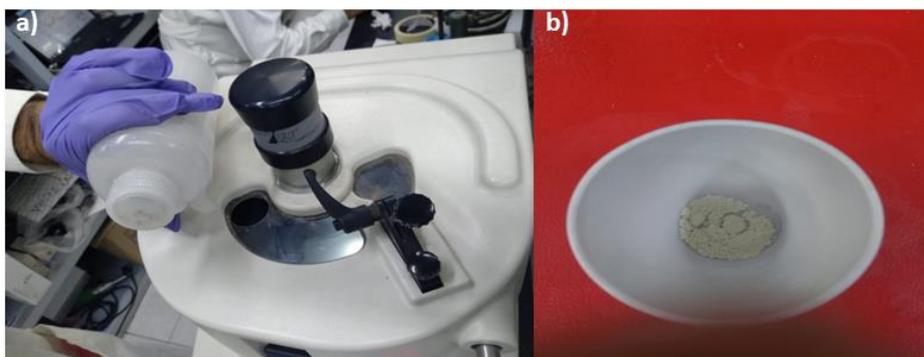


Figura 4. 10. Síntesis NPs ZnO.

Nota: a) Proceso de síntesis de las NPs de ZnO mediante goteo de la mezcla agua-KOH en ZnCO₃ y b) NPs de ZnO obtenidas. Fuente: Elaboración propia.

4.3.1.2. Desagregación del SiO₂

Las NPs de SiO₂ son sílice pirogénica comercial producida por Stream, con un tamaño de partícula promedio de 14 nm. La desagregación del SiO₂ se realizó mezclando dichas NPs en una disolución de 0.1M de KOH, agua y etanol en una reacción de reflujo llevando a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se montó el sistema de reflujo.
2. En una probeta se mezclaron 30 mL de etanol y 10 mL de agua desionizada.
3. Se tomó un volumen total de 25 mL de dicha mezcla y se agregó a un matraz bola.
4. Se preparó una disolución 0.1 M agregando 0.165 g de KOH al volumen total del matraz bola.

5. La disolución se sometió a agitación mecánica y se calentó a 110 °C durante 30 minutos.
6. Después de ese tiempo, se agregaron 0.228 g de SiO₂ (0.15 M) a la disolución.
7. Se conectó el matraz bola al sistema de reflujo y se aumentó la temperatura a 150 °C manteniendo la agitación mecánica, como se muestra en la **Figura 4.11**.
8. Se esperó aproximadamente 48 h a que se lleve a cabo la reacción.
9. La mezcla se retiró de la agitación y se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente.



Figura 4. 11. Desagregación de las NPs de SiO₂ mediante un sistema a reflujo.
Fuente: Elaboración propia.

4.3.1.3. Interacción de ZnO y SiO₂ desagregado

La interacción de las NPs de ZnO y SiO₂ se llevó a cabo en una proporción 3:1 de SiO₂ respecto a ZnO y se desarrolló de la siguiente manera:

1. Se sometió a agitación vigorosa y temperatura de 50°C la mezcla etanol + agua + KOH + SiO₂ por 30 minutos.

2. Se adicionaron 0.102 g del ZnO sintetizado (0.05 M) y se mantuvo la reacción en agitación y temperatura constante durante 48 horas, como se muestra en la **Figura 4.12 a)**.
3. La mezcla se retiró de la agitación y se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente.
4. Para separar el producto final se centrifugan las dispersiones obtenidas, se separa el sólido, se lava con agua desionizada y se centrifuga nuevamente. Se separa nuevamente el sólido y se agrega acetona.
5. Finalmente se evapora la acetona para recuperar el sólido limpio. El producto final se muestra en la **Figura 4.12 b)**.



Figura 4. 12. Síntesis del NC ZnO/ SiO₂.

Nota: a) Síntesis del NC ZnO/SiO₂ y b) NC de ZnO/SiO₂ obtenido. Fuente: Elaboración propia.

4.3.1.4. Caracterización de las NPs

La caracterización de las NPs de SiO₂, ZnO y el NC de ZnO/SiO₂ se realizó mediante diferentes técnicas, las cuales se complementan entre sí con el fin de corroborar la síntesis del NC de ZnO.

A continuación, se menciona la función que cumplieron dichas técnicas (ver **Anexo 2**) durante la experimentación:

- Difracción de Rayos X de polvos (PXRD): Identificación de especies y medición cualitativa de tamaños de cristal.
- Espectroscopia Infrarroja (FT-IR): Identificación y comparación de espectros con el fin de identificar las señales características de las NPs de ZnO y el NC de ZnO/SiO₂.
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM): Identificación de formas, tamaños de partículas y distribución de los átomos de la muestra (EDS).

4.3.2. Etapa 2: Preparación y estabilización de los Nanofluidos

4.3.2.1. Preparación y estabilización de los nanofluidos de SiO₂

Se llevó a cabo la preparación de un total de 10 nanofluidos mezclando las NPs de SiO₂ a diferentes concentraciones en dos medios dispersantes: Agua desionizada y salmuera MIG-S (**Tablas 4.3 y 4.4**) con la finalidad de evaluar la estabilidad de los nanofluidos por medio de la técnica DLS (Dispersión Dinámica de la Luz) y así obtener en el Escenario 1, la concentración máxima de nanopartículas suspendidas en el medio dispersante y reducir el número de nanofluidos a evaluar en el Escenario 2, donde se determinó la concentración óptima de nanopartículas suspendidas en el medio dispersante. La **Figura 4.13** muestra la metodología antes descrita.

Para la medición de la estabilización de los nanofluidos se utilizó la metodología que se muestra en la **Figura 4.14**.

Para cada nanofluido se midieron tres tiempos: t₀, t₁ y t₂, cada tiempo constó de 5 mediciones (R1-R5) y cada medición de 25 corridas, con la finalidad de evaluar la reproducibilidad de los resultados del equipo.

Dado que la técnica DLS es muy sensible a la perturbación de la suspensión de partículas, todas las mediciones se realizaron sin retirar el nanofluido del equipo, con el fin de evaluar la estabilidad del nanofluido bajo condiciones estáticas. Los

parámetros que se requieren para evaluar la estabilidad de los nanofluidos se presentan en la **Tabla 4.8**.

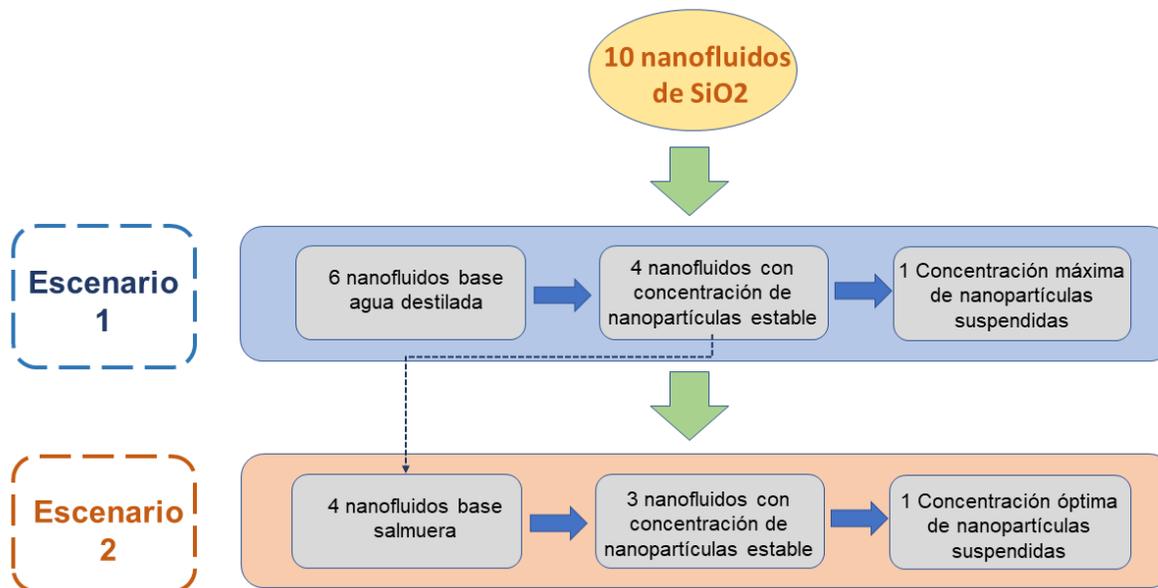


Figura 4. 13. Metodología para el desarrollo de nanofluidos base SiO₂.
Fuente: Elaboración propia.

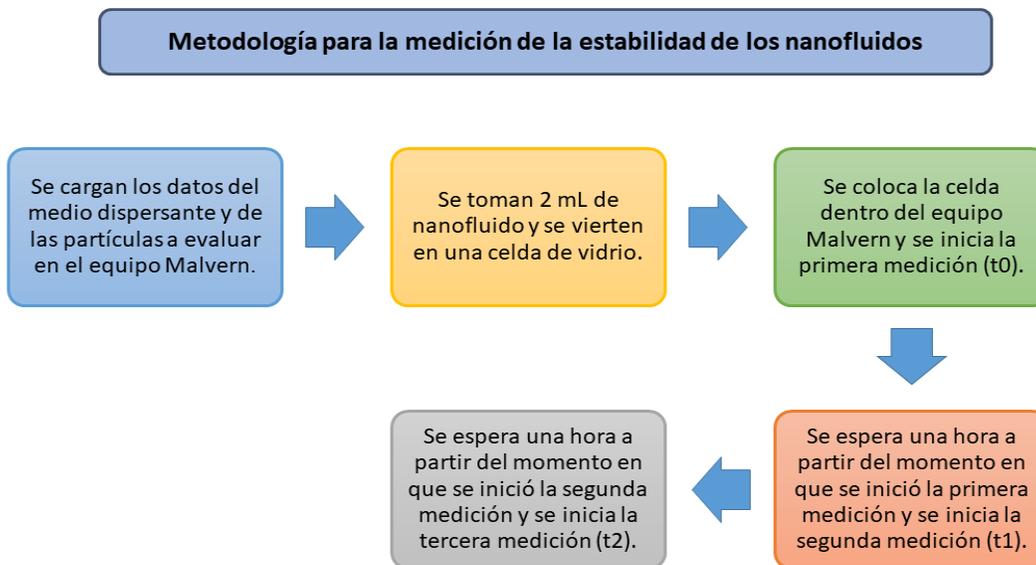


Figura 4. 14. Metodología para la medición de los nanofluidos.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 8. Parámetros del DLS para la medición de estabilidad de los nanofluidos.

Parámetros generales		Parámetros del medio dispersante		
		Parámetro	Agua desionizada	MIG-S
Tiempo (h)	0,1,2	Índice de refracción	1.450	1.338
Mediciones	5	Viscosidad del fluido (cP)	0.8872	1.06
Corridas	25	Constante dieléctrica	80	80
Volumen de nanofluido (mL)	2	Temperatura (°C)	25	22

Fuente: Elaboración propia

➤ **Escenario 1: 6 Nanofluidos con agua desionizada como medio dispersante**

A continuación, se describe la metodología utilizada para el Escenario 1:

- I. En la **Tabla 4.9** se presentan las concentraciones de NPs de SiO₂ utilizadas (0.01, 0.05,0.1,0.2,0.4,0.5% p/v).

Tabla 4. 9. Distribución de concentraciones de los nanofluidos evaluados para el Escenario 1.

Nombre de la muestra	Concentración de NPs de SiO ₂ (% p/v)
Nf-1	0.01
Nf-2	0.05
Nf-3	0.1
Nf-4	0.2
Nf-5	0.4
Nf-6	0.5

Límite de concentraciones para el Escenario 2

Fuente: Elaboración propia.

- II. El volumen para cada uno de los nanofluidos fue de 10 mL. El cálculo para determinar la cantidad de partículas que se utilizó para todas las concentraciones es el siguiente:

$$\begin{aligned} \% P/V &= \frac{g_{\text{soluto}}}{V_{\text{total}}} * \text{Pureza}; g_{\text{soluto}} = \frac{\% P/V * g_{\text{totales}}}{\text{Pureza}} \\ &= \frac{0.01\% P/V * 10 \text{ ml}}{99.8\%} \end{aligned} \quad (\text{Ec.4. 3})$$

$$g_{\text{soluto}} = 1.002 \times 10^{-3} \text{ g de Nps}$$

- III. Se preparó cada uno de los nanofluidos mezclando las NPs de SiO₂ en el medio dispersante. (**Figura 4.15**)



Figura 4. 15. Nanofluidos preparados con NPs de SiO₂.
Fuente: Elaboración propia.

- IV. Se realizó un proceso de estabilización del nanofluido que consistió en someter el nanofluido a los siguientes procesos: 1.- agitación ultrasónica y 2.- Agitación mecánica, ambos por 1 h, como se muestra en la **Figura 4.16 a) y b)** respectivamente.

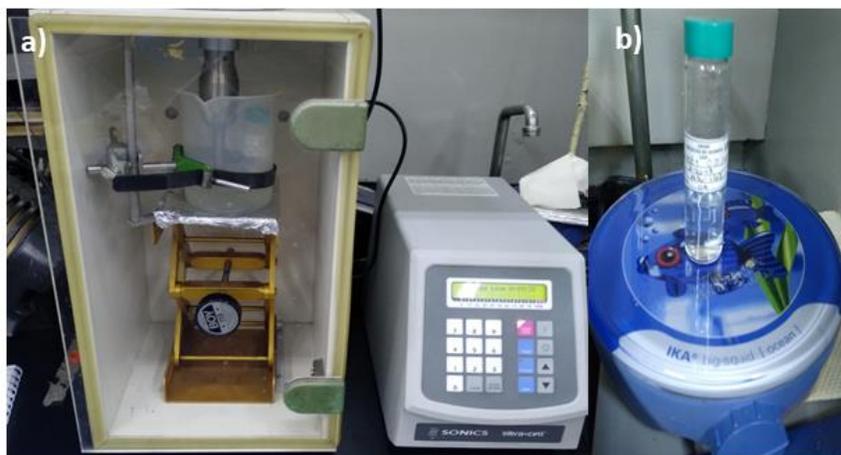


Figura 4. 16. Procesos de estabilización.

Nota: a) agitación ultrasónica y b) agitación mecánica. Fuente: Elaboración propia.

- V. Se evaluó la estabilidad de cada nanofluido mediante el uso del equipo Malvern (**Figura 4.17**), siguiendo el procedimiento mostrado en la **Figura 4.14**.



Figura 4. 17. Evaluación de la estabilidad por medio de la técnica DLS.

Fuente: Elaboración propia.

- VI. Se compararon los resultados obtenidos para cada nanofluido. Se determinó que la concentración máxima de nanopartículas dispersadas en agua desionizada resultó ser el *Nf-4* con una concentración de nanopartículas de 0.2% p/v.

La concentración máxima de nanopartículas obtenida en la metodología del Escenario 1 será la *máxima concentración por evaluar* para el Escenario 2.

➤ **Escenario 2: 4 Nanofluidos con salmuera MIG-S como medio dispersante**
Para el Escenario 2 se evaluarán las siguientes concentraciones de nanopartículas: 0.01,0.05,0.1 y 0.2% p/v (**Tabla 4.10**), para poder determinar la *concentración óptima de nanopartículas*, siguiendo la metodología utilizada en el Escenario 1.

Tabla 4. 10. Distribución de concentraciones de los nanofluidos evaluados para el Escenario 2.

Nombre de la muestra	Concentración de NPs de SiO ₂ (% p/v)
Nf-S1	0.01
Nf-S2	0.05
Nf-S3	0.1
Nf-S4	0.2

Concentración óptima



Fuente: Elaboración propia.

Se compararon los resultados obtenidos para cada nanofluido y nuevamente se determinó mediante la técnica DLS que la concentración óptima de nanopartículas dispersadas en salmuera MIG-S correspondió al Nf-S3 (0.1% p/v).

4.3.2.2. Proceso de estabilización química de los nanofluidos de SiO₂

La estabilización de los nanofluidos fue determinada mediante la aplicación combinada de distintas metodologías reportadas en la literatura, culminando en el uso de alícuotas de una disolución de HCl para reducir el pH de la salmuera y aumentar la estabilidad de las partículas en suspensión. La reducción controlada de pH del medio dispersante se realizó considerando eludir la erosión de las placas de roca con la adición de HCl.

Con el objetivo de mejorar la dispersión y disminuir la precipitación de las partículas de SiO₂ en el nanofluido Nf-S3, se utilizó el proceso de estabilización electrostática,

enfocado en la modificación del pH original del medio dispersante (pH=8.09). La **Figura 4.18** muestra la metodología antes descrita.

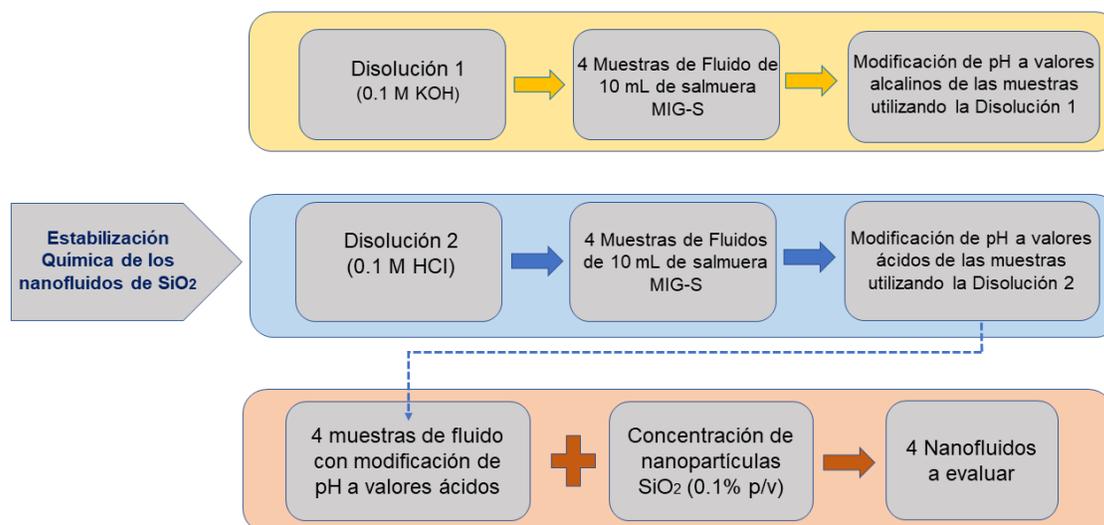


Figura 4. 18. Metodología para la estabilización química de nanofluidos de SiO₂.

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se describe el procedimiento realizado:

- I. Se prepararon dos tipos de disoluciones (**Disolución 1:** 0.1 M de KOH, **Disolución 2:** 0.1 M de HCl).
- II. Se llevaron a cabo 8 muestras de fluidos de 10 mL con salmuera MIG-S agregando alícuotas de las disoluciones anteriores.
- III. Se midió el pH con un potenciómetro, la **Tabla 4.11** presenta los valores de pH obtenidos en cada una de las muestras de fluido evaluadas.

Tabla 4. 11. pH correspondiente a los fluidos base salmuera MIG-S.

Disolución 0.1 M KOH		Disolución 0.1 M HCl	
Nombre de la muestra	pH	Nombre de la muestra	pH
MIG-S1	8.5	MIG-S5	7.5
MIG-S2	9.0	MIG-S6	7.0
MIG-S3	9.5	MIG-S7	6.5
MIG-S4	10	MIG-S8	6.0

Fuente: Elaboración propia.

Se observó que con el paso del tiempo, las muestras que tuvieron un cambio de pH a valores más alcalinos que el pH inicial de la salmuera (MIG-S1, MIG-S2, MIG-S3 y MIG-S4), mostraron una mayor precipitación de las sales disueltas en la misma (**Figura 4.19**), por lo que fueron descartadas dichas muestras y únicamente se consideraron las muestras restantes (MIG-S5, MIG-S6, MIG-S7 y MIG-S8).



Figura 4.19. Precipitación de las sales de la salmuera MIG-S en el fluido MIG-S3.
Fuente: Elaboración propia.

- IV. Se crearon los nanofluidos mezclando las nanopartículas (concentración óptima de 0.1% p/v) con las muestras anteriormente mencionadas. En la **Tabla 4.12** se muestran los valores de pH de los distintos nanofluidos creados.

Tabla 4. 12. pH correspondiente a los nanofluidos base salmuera MIG-S y NPs de SiO₂.

Nombre de la muestra	pH
Nf-S3-I	7.5
Nf-S3-II	7.0
Nf-S3-III	6.5
Nf-S3-IV	6.0

Fuente: Elaboración propia.

- V. Se sometieron los nanofluidos a los procesos de agitación ultrasónica y agitación mecánica, ambos procesos por 1 h.

- VI. Se evaluó la estabilidad de cada nanofluido mediante el uso de la técnica de DLS siguiendo el procedimiento mostrado en la **Figura 4.14**.
- VII. Se compararon los resultados obtenidos para cada nanofluido.

Con base en los resultados obtenidos para cada uno de los nanofluidos, se determinó que la muestra *Nf-S3-IV* (pH=6.0) presentó una mejora considerable en la estabilidad de las nanopartículas comparada al nanofluido *Nf-S3*, que se analizará con mayor detalle en el Capítulo 5: **“Análisis y discusión de resultados”**.

4.3.2.3. Preparación de los nanofluidos de ZnO/SiO₂

Tomando como base los resultados obtenidos para los nanofluidos de SiO₂, se decidió evaluar las mejores condiciones encontradas para llevar a cabo la preparación de los nanofluidos de ZnO/SiO₂, los datos se presentan en la **Tabla 4.13**.

Tabla 4. 13. Condiciones a evaluar para nanofluidos de ZnO/SiO₂.

Condiciones evaluadas para los NFs de ZnO/SiO₂	
Concentración óptima de NPs	0.1% p/v
pH (ácido)	7.0, 6.5, 6.0
Medio dispersante	MIG-S

Fuente: Elaboración propia.

Se siguió la metodología desarrollada en el proceso de estabilización química de los nanofluidos de SiO₂ (**Sección 4.3.2.2.**), utilizando la disolución de HCl al 0.1 M antes preparada, por lo cual se prepararon únicamente 4 nanofluidos, cuyos nombres se presentan en la **Tabla 4.14**.

Tabla 4. 14. pH correspondiente a los nanofluidos base salmuera MIG-S y NCs de ZnO/SiO₂.

Nombre de la muestra	pH
NC-1	7.5
NC-2	7.0
NC-3	6.5
NC-4	6.0

Fuente: Elaboración propia.

Con base en los resultados obtenidos por medio de la medición del DLS para cada uno de los nanofluidos, se determinó que la muestra NC-4 (pH=6.0) presentó los mejores resultados en la estabilidad de nanopartículas en el medio dispersante.

4.3.3. Etapa 3: Medición de ángulo de contacto

Para la realización de esta última etapa fue necesario realizar previamente el acondicionamiento de las placas de roca, para modificar la mojabilidad de la misma de preferentemente mojado por agua a mojado por aceite, siendo ésta la condición inicial de la roca MIG-R. La metodología utilizada será detallada a continuación.

4.3.3.1. Añejamiento de las muestras de roca MIG-R

El añejamiento de la roca se realizó siguiendo el procedimiento ME52 de la USIP, y consistió en la alteración de la mojabilidad original de la roca. A continuación, será descrito el proceso de añejamiento utilizado.

- I. Se acondicionó la salmuera MIG-S en dos etapas, siguiendo el procedimiento ME01 de la USIP: 1.- proceso de separación de los residuos de aceite utilizando tolueno y 2.- proceso de filtración de las impurezas sólidas (finos y arcillas).

- II. Se añejaron las muestras de roca MIG-R en la salmuera acondicionada por aproximadamente tres días a condiciones de laboratorio, como se muestra en la **Figura 4.20**. Posteriormente las muestras de roca se retiran y dejan secar.



Figura 4. 20. Añejamiento de láminas de roca MIG-R en salmuera estabilizada MIG-S.
Fuente: USIP.

- III. Posteriormente, se añejaron las muestras de roca en laurato de sodio por aproximadamente siete días a condiciones de laboratorio para alterar la mojabilidad de la roca, como se muestra en la **Figura 4.21**. Posteriormente las muestras de roca se retiran y dejan secar.



Figura 4. 21. Añejamiento de las láminas de roca MIG-R en carboxilatos.
Fuente: USIP.

IV. Finalmente, las láminas de roca se añejaron en el aceite MIG-A a una temperatura de 92°C por aproximadamente 120 días, como se muestra en la **Figura 4.22**.



Figura 4. 22. Añejamiento de láminas de roca MIG-R en aceite MIG-A.
Fuente: USIP.

4.3.3.2. Mediciones de ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto fueron realizadas por el personal de la USIP siguiendo el procedimiento estandarizado *ME52*. Para realizar las mediciones de ángulo de contactos se realizaron las siguientes consideraciones que se muestran en la **Tabla 4.15**.

Tabla 4. 15. Consideraciones para las mediciones de ángulo de contacto.

Consideraciones para las mediciones de ángulo de contacto
Salmuera MIG-S acondicionada
Placas de roca MIG-R preferentemente mojadas por aceite
Aceite MIG-A
Nanofluido Nf-S3-IV (0.1 %p/v de NPs de SiO ₂ en salmuera MIG-S y pH de 6.0)
Nanofluido NC-4 (0.1 %p/v de NCs de ZnO/SiO ₂ en salmuera MIG-S y pH de 6.0)
Condiciones de laboratorio (11.315 psia y 22°C)

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se describirá de forma generalizada el procedimiento realizado debido a que es propiedad intelectual de la USIP:

1. Se midió el ángulo de contacto inicial (Medición de condición inicial de MIG-R) mediante el método de gota cautiva que consiste en colocar una gota de aceite MIG-A de forma centrada sobre la superficie inferior de una placa de roca MIG-R que se encuentra inmersa dentro de una cámara llena de salmuera MIG-S acondicionada.
2. Para evaluar el cambio de mojabilidad, la placa de roca MIG-R se retiró del equipo de ángulo de contacto y se añejó durante 72 h en el nanofluido (Condición final de MIG-R).
3. Se retiró la placa de roca del nanofluido y nuevamente se midió el ángulo de contacto mediante el método de gota cautiva (Medición de condición final de MIG-R).

El procedimiento anterior se realizó para ambos nanofluidos (Nf-S3-IV y NC-4). Debido al tamaño de las placas de roca MIG-R (1 x 3 x 1 cm) se lleva a cabo una única medición de ángulo de contacto por placa de roca.

La **Figura 4.23** muestra el esquema representativo del procedimiento antes descrito.

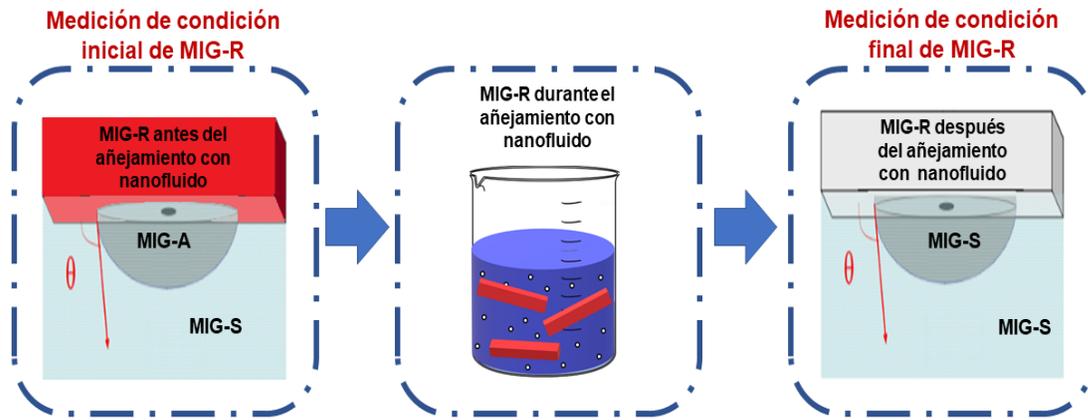


Figura 4. 23. Esquema representativo del procedimiento utilizado para la medición de ángulo de contacto.
Fuente: Elaboración propia.

5. Análisis y discusión de resultados

5.1. Caracterización de Nanopartículas

Los resultados obtenidos en la etapa de caracterización de las NPs de SiO₂, ZnO y el NC de ZnO/SiO₂ se presentan a continuación.

5.1.1. Óxido de Silicio (SiO₂)

5.1.1.1. Difracción de Rayos X de polvos

En la **Figura 5.1**, se muestra la comparación entre el difractograma obtenido para la muestra utilizada y el difractograma obtenido por Wacker HDK. Se observó que el material es amorfo, sin embargo, se distingue el pico alrededor de 21° - 22° en el difractograma, que es la señal característica del SiO₂ amorfo, y especialmente de las sílices pirogénicas (fumed silica).

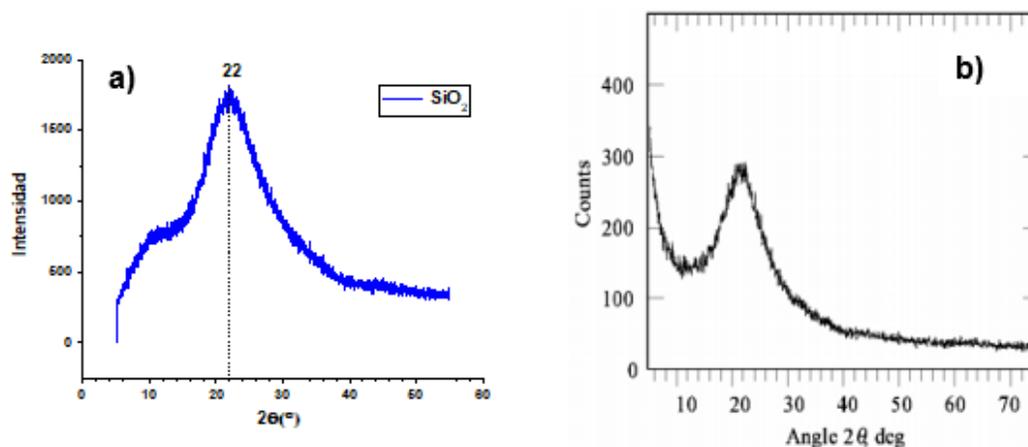


Figura 5. 1. Difractogramas de las muestras comerciales de sílice pirogénica. Nota: a) Stream y b) Wacker HDK. Fuente: a) Elaboración Propia, b) Waddel, 2006.

5.1.1.2. Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo

En la **Figura 5.2** se muestra el espectro de absorción en la región del infrarrojo de la muestra de SiO₂. Con base en el espectro de absorción reportado por Li, et. al. (2014), se observaron las bandas a 1055 cm⁻¹ y 803 cm⁻¹, correspondientes a los enlaces Si-O-Si.

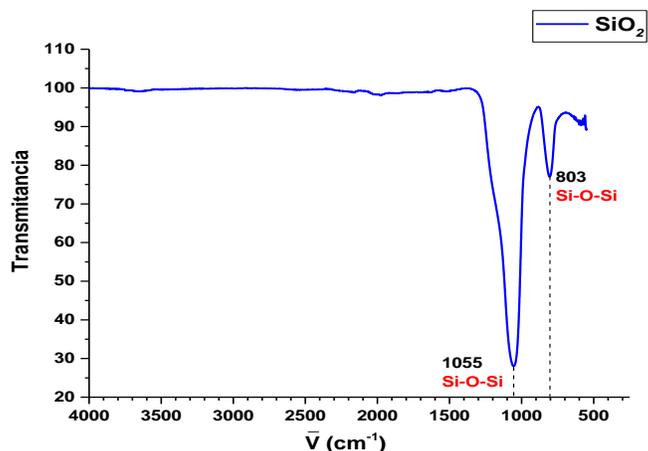


Figura 5. 2. Espectro de absorción en la región del Infrarrojo de la muestra SiO₂.
Fuente: Elaboración propia.

5.1.2. Óxido de Zinc (ZnO)

5.1.2.1. Difracción de Rayos X de polvos

La **Figura 5.3** muestra el patrón de difracción de rayos X de las partículas de ZnO a) y las señales esperadas para el ZnO hexagonal tipo Wurtzita (**PCPDF # 35-1451** b).

El patrón muestra picos bien definidos a valores de $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 48^\circ, 56^\circ$, respectivamente, que son atribuidas a las difracciones de los planos (100), (002), (101), (102) y (110), típicas de ZnO en la estructura cristalina tipo Wurtzita.

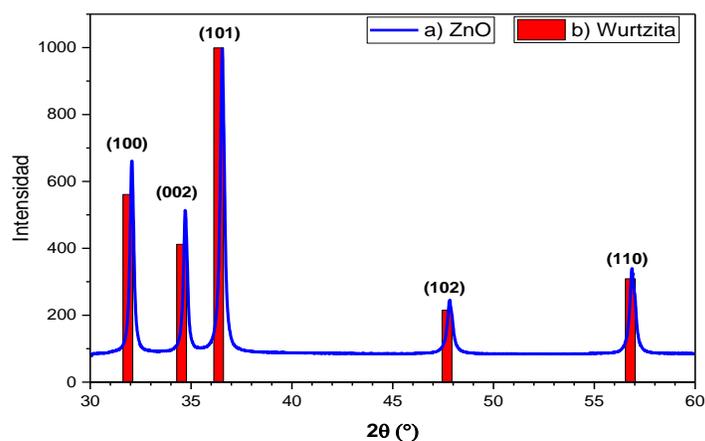


Figura 5. 3. Comparación de Difractogramas.
Notas: a) ZnO sintetizado y b) Wurtzita. Fuente: Elaboración propia.

El tamaño de cristal promedio de la muestra de ZnO se obtuvo de la **Figura 5.3** aplicando la ecuación de Scherrer en todos los planos:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 5. 1})$$

Donde:

τ = tamaño de cristal (nm)

k = factor de forma constante (≈ 0.9)

λ = longitud de onda de la radiación incidente (0.15405 nm).

β = ancho de la altura media del pico (rad)

θ = ángulo correspondiente al máximo de la intensidad del pico (rad).

En la **Tabla 5.1** se pueden observar los datos obtenidos para cada uno de los planos del difractograma.

Tabla 5. 1. Valores obtenidos para los planos correspondientes a la **Figura 5.3**.

Planos (hkl)	β (rad)	2θ (°)	τ (nm)
100	0.00416348	32.07	34.65
002	0.00441132	34.72	32.93
101	0.00494103	36.55	29.55
102	0.00548871	47.84	27.63
110	0.00596414	56.89	26.44

Fuente: Elaboración propia.

De esta forma, se obtiene que el tamaño de cristal promedio de la muestra de ZnO se encuentra entre los 30 ± 4 nm.

5.1.2.2. Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo

En la **Figura 5.4** se muestra el espectro de absorción en la región del infrarrojo para la muestra de las partículas de ZnO sintetizado. Con base en el espectro de absorción reportado por Kolodziejczak, et. al. (2012), la banda que aparece alrededor de $3,400 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a vibraciones del grupo O-H. Las fuertes bandas de absorción entre 1490 y $1,370 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones del grupo C-O, la banda de absorción alrededor de 860 cm^{-1} se debe al enlace Zn-OH mientras que

la banda de absorción característica del ZnO se encuentra alrededor de 550 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace Zn-O. Sin embargo, esta última señal está reportada en 500 cm^{-1} , por lo que no pudo observarse completamente debido a que el equipo utilizado realiza las mediciones sólo hasta 550 cm^{-1} .

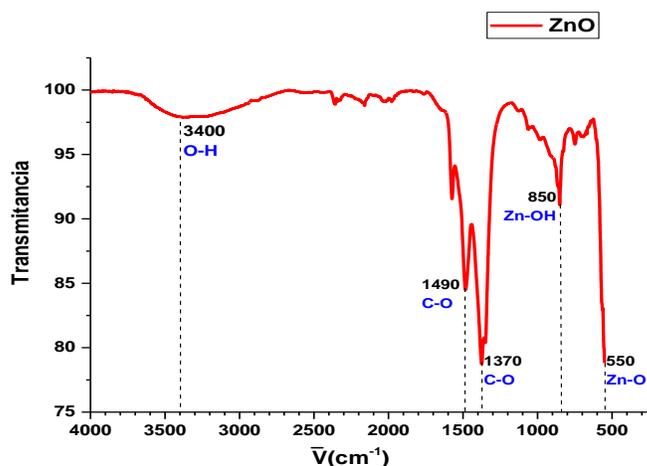


Figura 5. 4. Espectro de absorción en la región del infrarrojo de la muestra ZnO.
Fuente: Elaboración propia.

5.1.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión

En la **Figura 5.5** se presenta una micrografía obtenida a partir de TEM de un cúmulo de partículas ZnO y su ampliación donde se permite observar con detalle tanto las aristas de las partículas como el núcleo de esta.

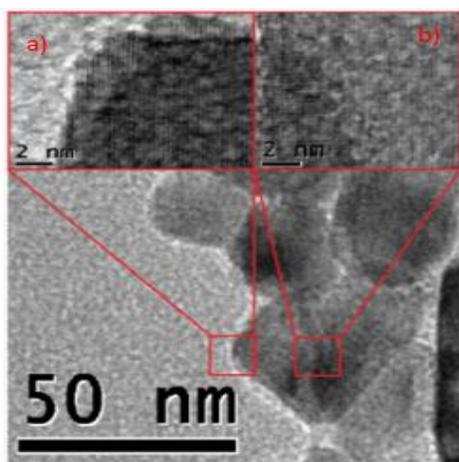


Figura 5. 5. Micrografía obtenida por TEM para una muestra de NPs de ZnO.
Nota: La micrografía muestra una ampliación en las aristas de la partícula (a) y en el núcleo (b). Fuente: CCIQS, UAEM-UNAM.

En la **Figura 5.6** se muestra la comparación entre: a) la geometría obtenida para la muestra de ZnO sintetizado y b) la geometría obtenida por Lee y colaboradores, donde se puede observar que presentan una geometría hexagonal, característica de las partículas de ZnO en fase wurtzita.

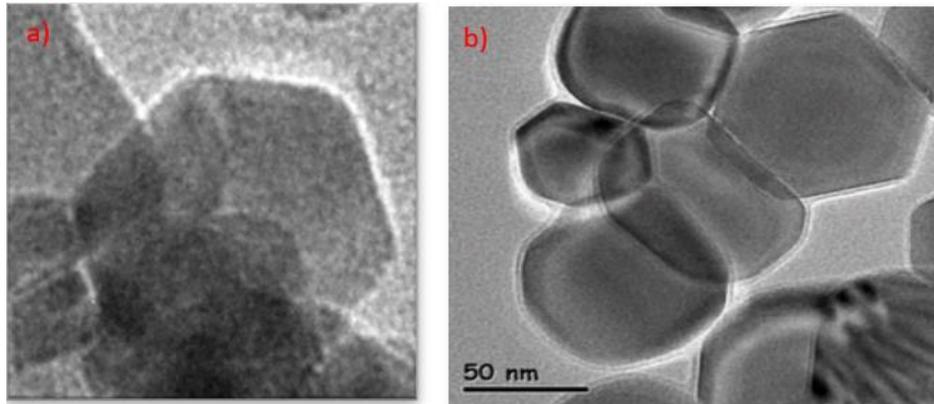


Figura 5. 6. Comparación de micrografías por TEM de la geometría hexagonal representativa de la Wurtzita.

Nota: a) Muestra de ZnO sintetizado y b) Obtenida por Lee et al., 2011. Fuente: a) Fuente: CCIQS, UAEM-UNAM.

En la **Figura 5.7 a)** se muestra la composición elemental de la muestra de ZnO obtenida por medio del estudio EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X).

Se observan los elementos zinc y oxígeno típicos de la síntesis; carbono y cobre atribuidos al soporte donde se mide la muestra, y cloro, potasio, magnesio y silicio como impurezas derivadas del proceso de síntesis.

Además, en la **Figura 5.7 b)** se presenta un mapeo de la muestra donde se observa distribución de los elementos Zn (en rojo) y O (en verde) en la muestra, mostrando en amarillo las zonas donde ambos elementos están agrupados, que se ubica principalmente en la zona inferior derecha.

La **Tabla 5.2** muestra el porcentaje-peso y la distribución porcentual de los elementos pertenecientes a la muestra de ZnO.

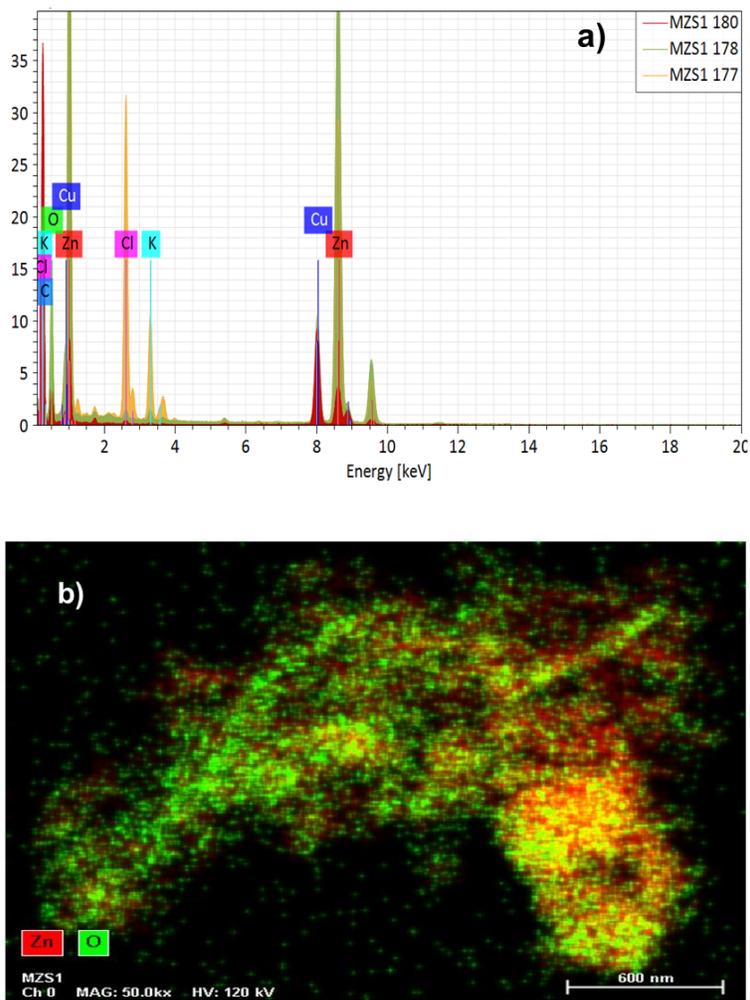


Figura 5. 7. Composición elemental de nanopartículas de ZnO.

Nota: a) Estudio EDS de la muestra (espectros MZS1 177, 178 y 180). y b) Mapeo de la muestra resaltando los elementos zinc y oxígeno. Fuente: CCIQS, UAEM-UNAM.

Tabla 5. 2. Porcentaje calculado mediante EDS de cada elemento distribuido en la muestra de nanopartículas de ZnO.

Elemento	% W	% mol	% W	% mol	%W	%mol	Promedio	Promedio
Espectro	MZS1 177		MZS1 178		MZS1 180		% W	% mol
Carbono	8.52	25.04	38.45	49.39	86.34	90.32	44.43	54.92
Oxígeno	8.69	19.17	46.15	44.51	11.87	9.32	22.24	24.33
Magnesio	0.53	0.77	3.60	2.29	0	0	2.07	1.02
Aluminio	0.01	0.01	1.70	0.97	0	0	0.86	0.33
Silicio	0.38	0.48	1.23	0.68	0	0	0.81	0.38
Cloro	17.19	17.12	0.20	0.09	0.03	0.01	5.81	5.74
Potasio	6.25	5.64	0.12	0.05	0.01	0	2.13	1.90
Cobre	13.20	7.33	1.25	0.30	1.15	0.23	5.20	2.62
Zinc	45.22	24.42	7.29	1.72	0.60	0.12	17.70	8.75
Total	99.99	99.99	99.99	99.99	100	100	99.99	99.99

Nota: Resaltado en rojo los elementos que componen el ZnO.

Fuente: Elaboración propia con información de CCIQS, UAEM-UNAM.

5.1.3. Óxido de Zinc/Óxido de Silicio (ZnO/SiO₂)

5.1.3.1. Difracción de Rayos X de polvos

La **Figura 5.8** muestra la comparación entre los difractogramas del nanocomposito de ZnO/SiO₂ (a) y las partículas de ZnO (b). En ambos casos se pueden observar las señales atribuidas a la fase wurtzita del ZnO. No se observa presencia de señales debidas a otras fases ni a los reactivos.

En la **Figura 5.8 a)** no se observa la presencia de partículas de SiO₂, esto se debe a que las partículas de SiO₂ son amorfas y únicamente las partículas de ZnO son cristalinas, con señales que muestran una intensidad relativa mucho mayor (alrededor de 35,000 cuentas para el ZnO (**Figura 5.3**), con respecto a muestras amorfas (alrededor de 2,000 cuentas para SiO₂ (**Figura 5.1**), es por ello que las señales de las partículas de SiO₂ no se alcanzan a observar en el difractograma.

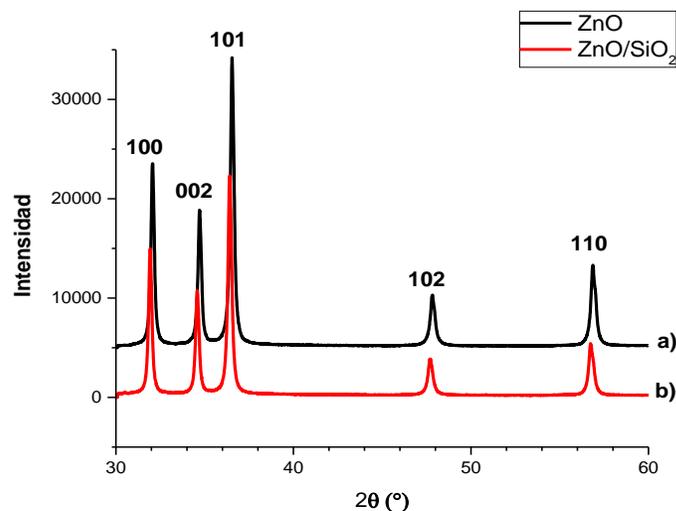


Figura 5. 8. Comparación de difractogramas.

Nota: a) las NPs ZnO y b) el NC ZnO/SiO₂. Fuente: Elaboración propia.

El tamaño de cristal promedio de la muestra de ZnO/SiO₂ se obtuvo de la **Figura 5.8** aplicando la ecuación de Scherrer para todos los planos. En la **Tabla 5.3** se pueden observar los datos obtenidos para cada uno de los planos del difractograma.

Tabla 5. 3. Valores obtenidos para los planos correspondientes a la Figura 5.8.

Planos (hkl)	β (rad)	2θ (°)	τ (nm)
100	0.00439177	31.93	32.84
002	0.00456334	34.59	31.82
101	0.00501311	36.42	29.11
102	0.00538556	47.72	28.15
110	0.00585052	56.77	26.94

Fuente: Elaboración propia.

De esta forma, se obtiene que el tamaño de cristal promedio de la muestra de ZnO se encuentra entre los 30 ± 4 nm.

5.1.3.2. Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo

En la **Figura 5.9** se muestra el espectro de absorción en la región del infrarrojo de las a) NPs de SiO_2 , las b) NPs de ZnO sintetizado y el c) NC de ZnO/ SiO_2 .

La fuerte banda que se encuentra a $1,055 \text{ cm}^{-1}$ y la señal a 803 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces Si-O-Si características de las NPs de SiO_2 , **Figura 5.9 a)**. Por otro lado, la señal que aparece a 550 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace de tensión del Zn-O característica de la NP de ZnO, **Figura 5.9 b)**.

Finalmente, la señal que se encuentra a $1,032 \text{ cm}^{-1}$ es producto de un desfase y aumento en la amplitud de la fuerte señal a $1,055 \text{ cm}^{-1}$ del Si-O-Si, esto puede interpretarse como el efecto combinado entre el enlace Si-O-Si con el enlace Zn-O. De forma análoga se observa dicho efecto con la señal a 777 cm^{-1} producto del desfase entre las señales de 803 cm^{-1} de Si-O-Si y de 850 cm^{-1} de Zn-OH, **Figura 5.9 c)**.

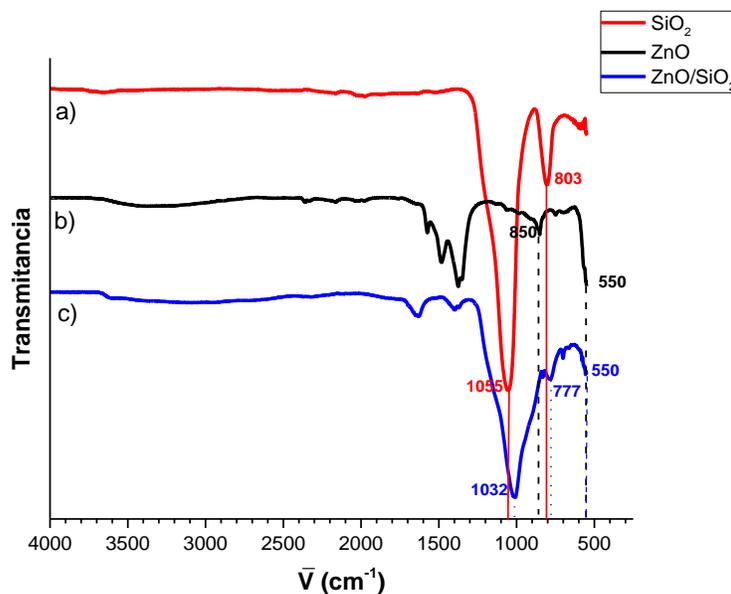


Figura 5. 9. Comparación de espectros de absorción en el IR.

Nota: a) las NPs de SiO_2 b) las NPs de ZnO y c) el NC de ZnO/ SiO_2 .

Fuente: Elaboración propia.

5.1.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión

En la **Figura 5.10** se muestran las micrografías obtenidas a partir de TEM de la muestra del NC ZnO/SiO₂. Las partículas de ZnO (zona gris oscuro) presentan una ligera nubosidad (zona gris claro) rodeándolas de forma parcial, dicha nubosidad fue atribuida a las partículas de SiO₂ que se encuentran en interacción con el ZnO.

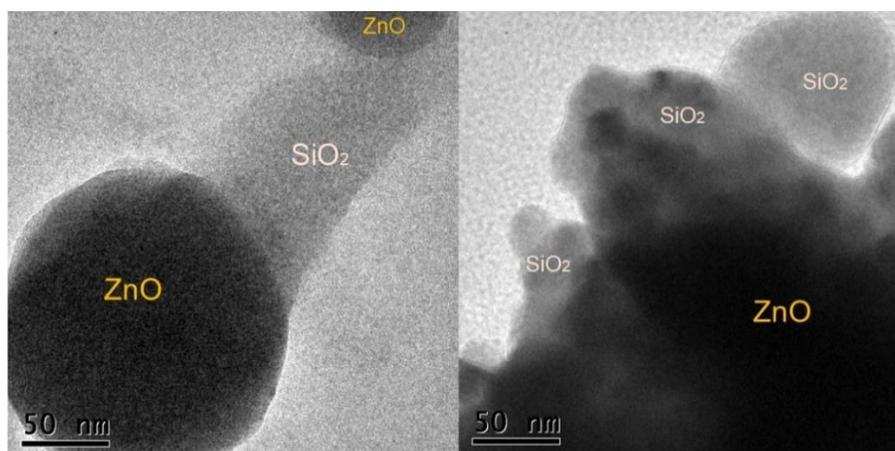


Figura 5. 10. Micrografías por TEM para una muestra del NC de ZnO/SiO₂.
Fuente: CCIQS, UAEM-UNAM.

En la **Figura 5.11 a)** se muestra la composición elemental de la muestra del NC de ZnO/SiO₂. Se observan los elementos Zinc, Oxígeno y Silicio típicos de la síntesis, Carbono y Cobre atribuidos al soporte y Cloro y Potasio como impurezas derivadas de la síntesis.

Por otra parte, en la **Figura 5.11 b)**, se presenta la distribución de los átomos de Zn en rojo y O₂ en verde en la muestra, mostrando en amarillo las zonas donde se ambos elementos están agrupados, además se observan los átomos de Si en conjunto con los de Zn y O₂ donde se intensifica el color amarillo debido a la presencia de los átomos de Silicio.

La **Tabla 5.4** muestra el porcentaje-peso y la distribución porcentual de los elementos pertenecientes a la muestra de NC ZnO/SiO₂.

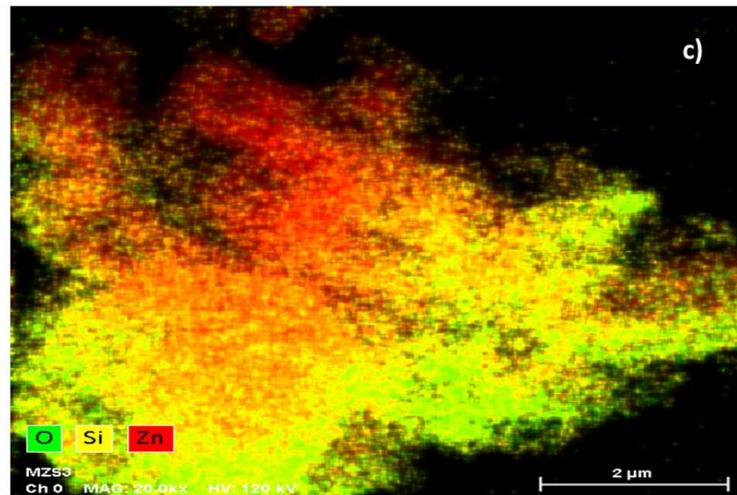
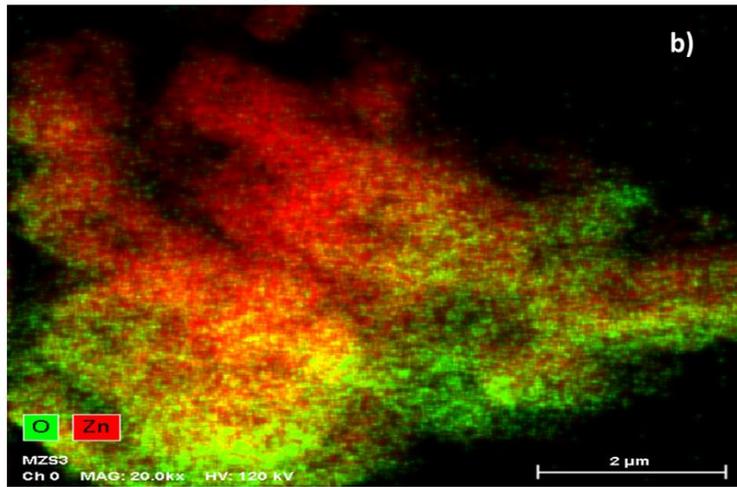
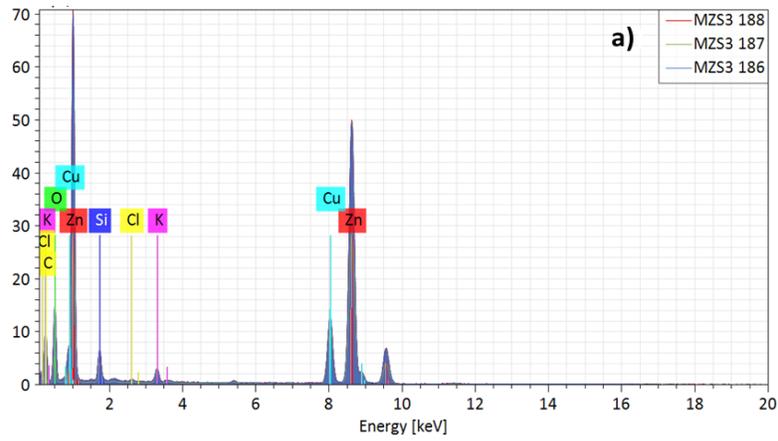


Figura 5. 11. Composición elemental de la muestra NC de ZnO/SiO₂.

Nota: a) Estudio EDS (espectros MZS3 186, 187 y 188), mapeo de la muestra resaltando los átomos de b) Zinc y Oxígeno y c) Zinc, Oxígeno y Silicio.

Fuente: CCIQS, UAEM-UNAM.

Tabla 5. 4. Porcentaje de cada elemento distribuido en la muestra del nanocomposito de ZnO/SiO₂ en 3 diferentes zonas de estudio.

Elemento	% W	% mol	% W	% mol	% W	% mol	Promedio	Promedio
Espectro	MZS3 186		MZS3 187		MZS3 188		% W	% mol
Carbono	20.19	29.70	0	0	0	0	6.73	9.90
Oxígeno	57.96	64.00	4.78	16.15	7.85	24.64	23.53	34.93
Silicio	0.80	0.50	3.00	5.77	2.48	4.43	2.09	3.57
Cloro	0	0	0.16	0.24	0	0	0.05	0.08
Potasio	0.48	0.22	2.16	2.99	1.35	1.73	1.33	1.65
Cobre	3.67	1.02	22.26	18.93	16.34	12.91	14.09	10.96
Zinc	16.90	4.57	67.65	55.93	71.98	55.30	52.18	38.60
Total	100	100	100.01	100.01	99.03	99.03	100	99.68

Nota: Resaltado en rojo los elementos que componen el ZnO//SiO₂.

Fuente: Química Inorgánica y Nuclear, UNAM.

5.2. Estabilización de Nanofluidos

La **Tabla 5.5** muestra los resultados obtenidos para cada una de las condiciones evaluadas durante la Etapa 2: Preparación y estabilización de los nanofluidos.

Tabla 5.5. Resultados obtenidos durante la estabilización de los nanofluidos.

Condición evaluada	Características	Resultados
Dispersión de NPs en agua destilada	Concentración de NPs (0.01-0.5% p/v)	Suspensión y concentración máxima de NPs (0.2% p/v)
Dispersión de NPs en salmuera MIG-S	Concentración de NPs (0.01-0.2% p/v)	Concentración óptima de NPs (0.1% p/v)
Modificación de pH del medio dispersante	pH ácido (6 a 7.5) y pH básico (8.5 a 10)	Mejorar la estabilidad de NPs hasta dos horas. (pH=6)

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se mostrarán y analizarán los resultados óptimos de las mediciones de DLS para cada condición evaluada.

5.2.1. Salmuera MIG-S

En la **Figura 5.12** se muestra el comportamiento de la salmuera MIG-S sin partículas de sílice, inmediatamente después del acondicionamiento físico, **Figura 5.12 a)** y después de una hora y dos horas, **Figura 5.12 b)** y **c)**, respectivamente

En la **Figura 5.12 a), b) y c)** se puede observar que las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas son relativamente anchas, entre 60-140 nm aproximadamente y con una altura máxima de 28% que disminuye hasta 25%.

Estas distribuciones de tamaños de partícula se atribuyen a la concentración de sólidos presentes en la salmuera (29,784 mg/L, ver **Figura 4.3**).

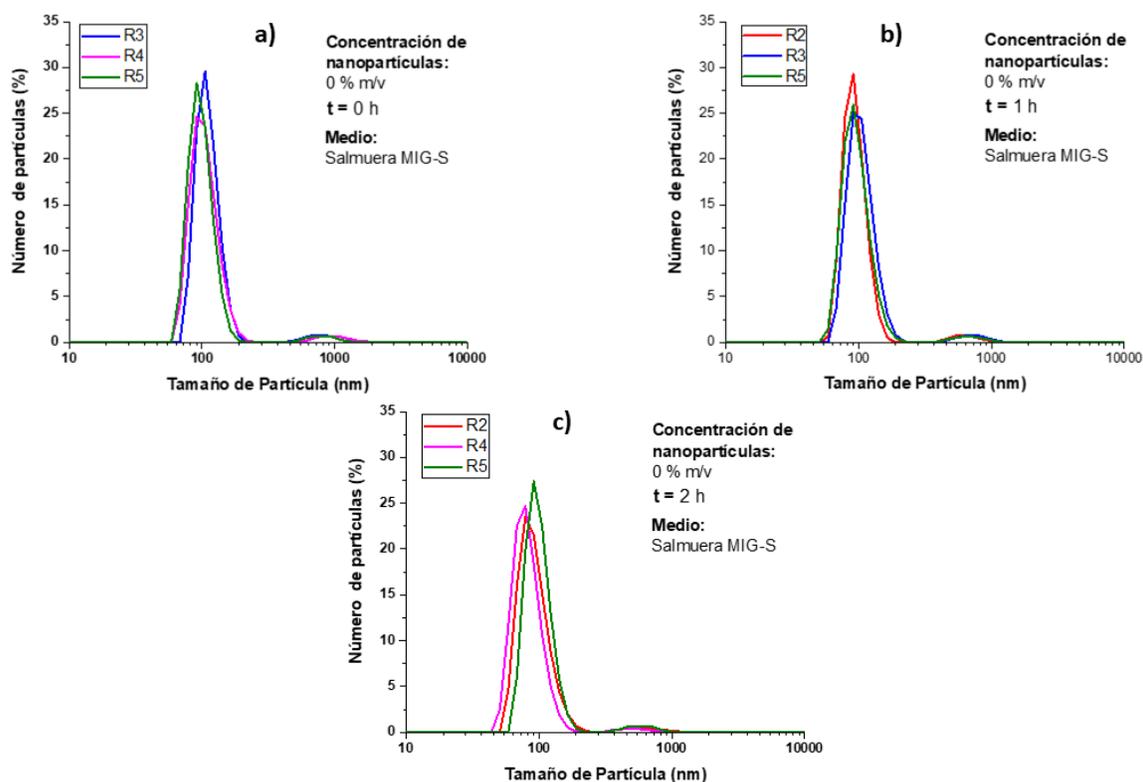


Figura 5. 12. Comportamiento de la salmuera MIG-S.
Nota: a) t0, b) t1 y c) t2 horas. Fuente: Elaboración propia.

5.2.2. Nanofluidos con partículas SiO₂

En la **Figura 5.13** se muestra la evolución en el tiempo del nanofluido Nf-4 (0.2% p/v de NPs de SiO₂ en agua destilada), inmediatamente después del acondicionamiento físico, **Figura 5.13 a)** y después de una hora y dos horas, **Figura 5.13 b)** y **c)**, respectivamente.

Se puede observar que las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas son relativamente anchas, entre 70-250 nm aproximadamente, con una altura máxima de partículas suspendidas de 20% que disminuye hasta 15%; esta tendencia se mantiene constante para todas las figuras lo que se traduce en una buena estabilidad de suspensión.

Aunque se presenta la sedimentación de un porcentaje de partículas, la mayor parte se encuentra suspendida, esto se debe a que el medio dispersante se encuentra libre de sólidos disueltos, por lo que existe interacción total entre el medio dispersante y las partículas de sílice.

Dado que la forma, posición y tamaño de las curvas en las figuras se mantiene constante durante las dos primeras horas después del acondicionamiento físico, se podría concluir que la suspensión de las NPs de SiO₂ es estable.

Debido a que se observó una pequeña precipitación de NPs, la máxima concentración de partículas a evaluar en salmuera será de 0.2% p/v.

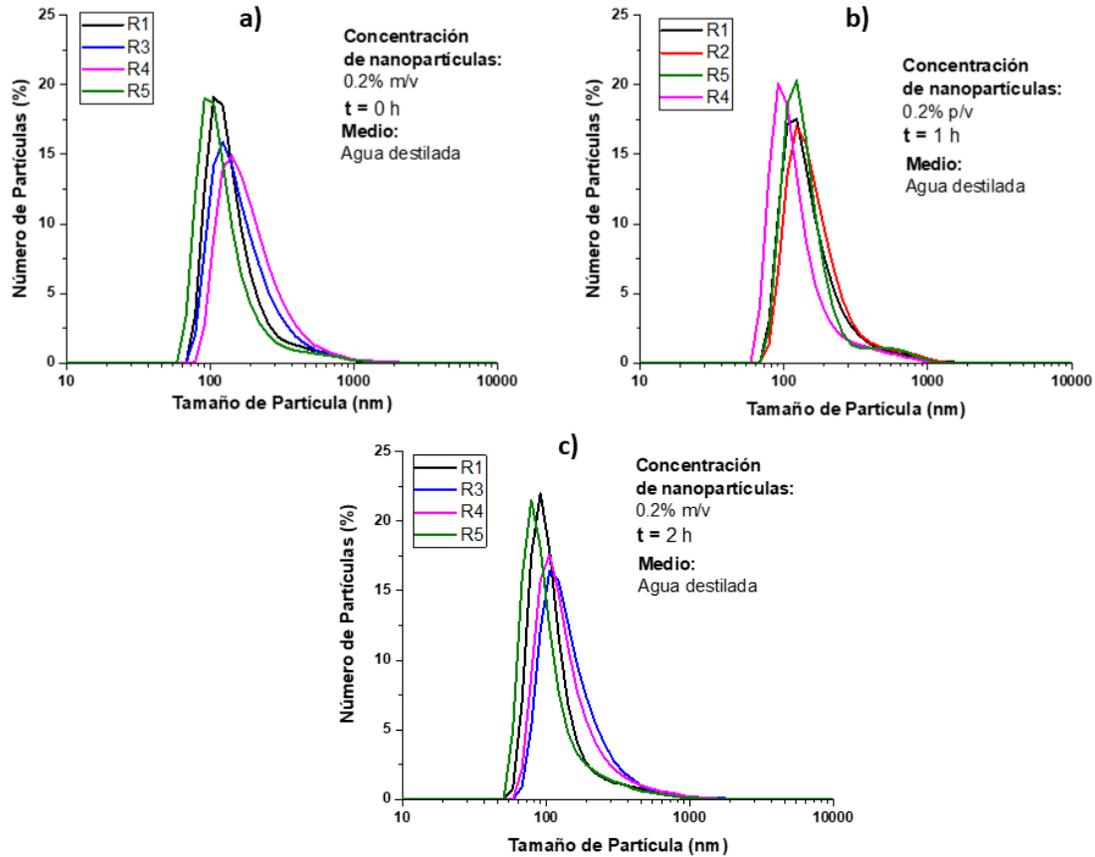


Figura 5. 13. Comportamiento del nanofluido Nf-4 (0.2% p/v).
Nota: a) t0, b) t1 y c) t2 horas. Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 5.14** se muestra la evolución en el tiempo del nanofluido Nf-S4 (0.2 %p/v de NPs de SiO₂ en salmuera), inmediatamente después del acondicionamiento físico, **Figura 5.14 a)** y después de una hora y dos horas, **Figuras 5.14 b)** y **5.14 c)**, respectivamente.

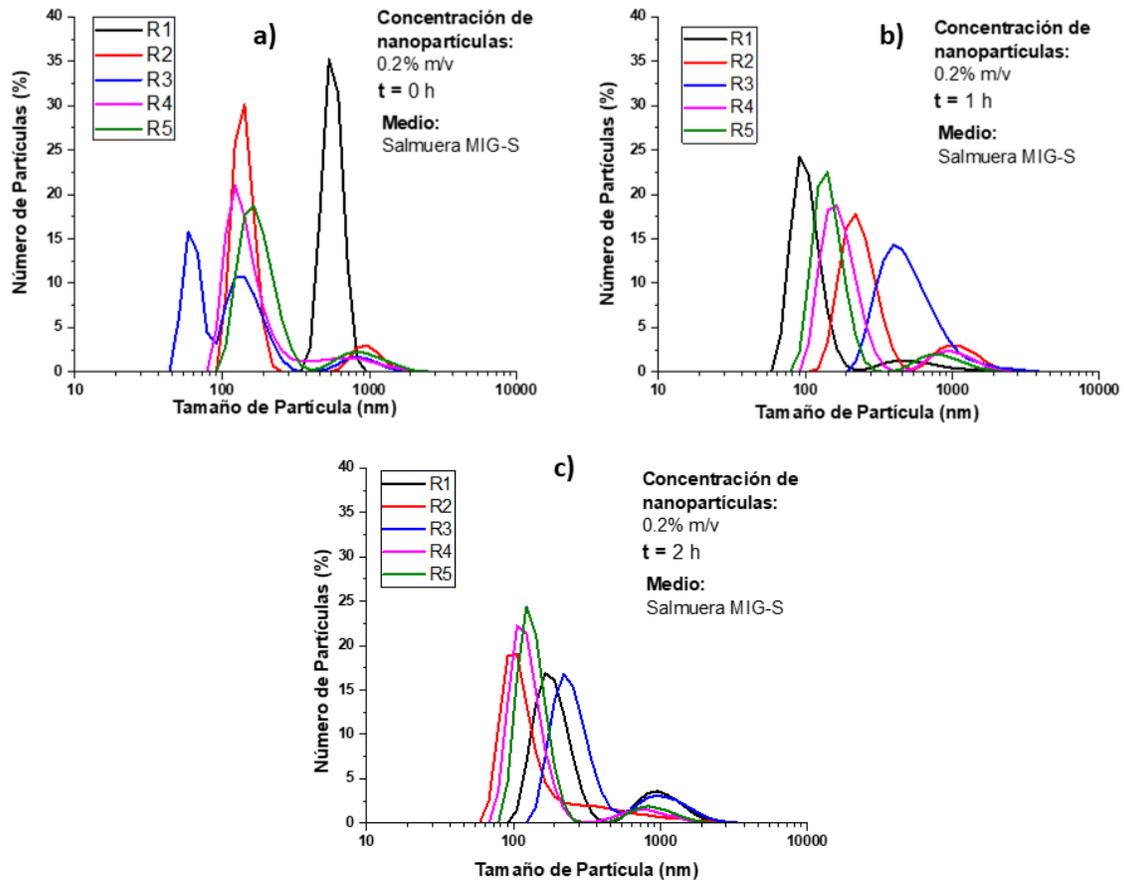


Figura 5. 14. Comportamiento del nanofluido Nf-S4 (0.2% p/v).

Nota: a) t0, b) t1 y c) t2 horas. Fuente: Elaboración propia

En la **Figura 5.14 a)** se observó que el comportamiento de las distribuciones de partícula no genera una tendencia específica, ya que se presentan tres distintos grupos de distribuciones.

El primer grupo, compuesto por dos secciones, la primera sección de distribuciones oscila entre 100-200 nm con una altura máxima de 30% y presenta una reducción de la altura de las curvas hasta 19% y la segunda sección de distribuciones se encuentra entre 600-1300 nm con una altura máxima de 3%, que se podría traducir en la precipitación de un porcentaje de NPs.

Mientras que los otros dos grupos de distribuciones están demasiado lejos de la primera tendencia (el segundo entre 400-800 nm con una altura máxima de 35%, y el tercero, compuesto por dos secciones, 50-80 nm y 100-230 nm, con alturas máximas de 16% y 11%, respectivamente).

Para la **Figura 5.14 b)** se observa dos grupos de distribuciones de tamaño de partícula, el primer grupo oscila entre 600-1,500 nm aproximadamente con alturas máximas de 3%, y el segundo grupo oscila entre 100-700 nm.

Para la **Figura 5.14 c)** se observan dos grupos de distribuciones de tamaño de partícula, el primer grupo oscila entre 600-1,500 nm aproximadamente con alturas máximas de 3%, y el segundo grupo oscila entre 100-300 nm.

Las tres figuras muestran tendencias que no corresponden con las mostradas en el nanofluido Nf-4.

Este fenómeno podría adjudicarse a la presencia de sólidos disueltos en la salmuera, los cuáles provocaron una fuerte aglomeración de las NPs de SiO₂. Por esta razón, se decidió utilizar la concentración de NPs de 0.1% p/v.

En la **Figura 5.15** se muestra la evolución en el tiempo del nanofluido Nf-S3 (0.1% p/v de NPs de SiO₂ en salmuera MIG-S) inmediatamente después del acondicionamiento físico **Figura 5.15 a)**, y después de una hora y dos horas, **Figuras 5.15 b)** y **5.15 c)**, respectivamente.

En la **Figura 5.15 a)** puede observarse distribuciones de tamaño de partícula relativamente anchas, entre 500-1,000 nm aproximadamente, y con alturas máximas de 45% que disminuye hasta 30%, lo que se podría traducir en precipitación de un porcentaje de NPs.

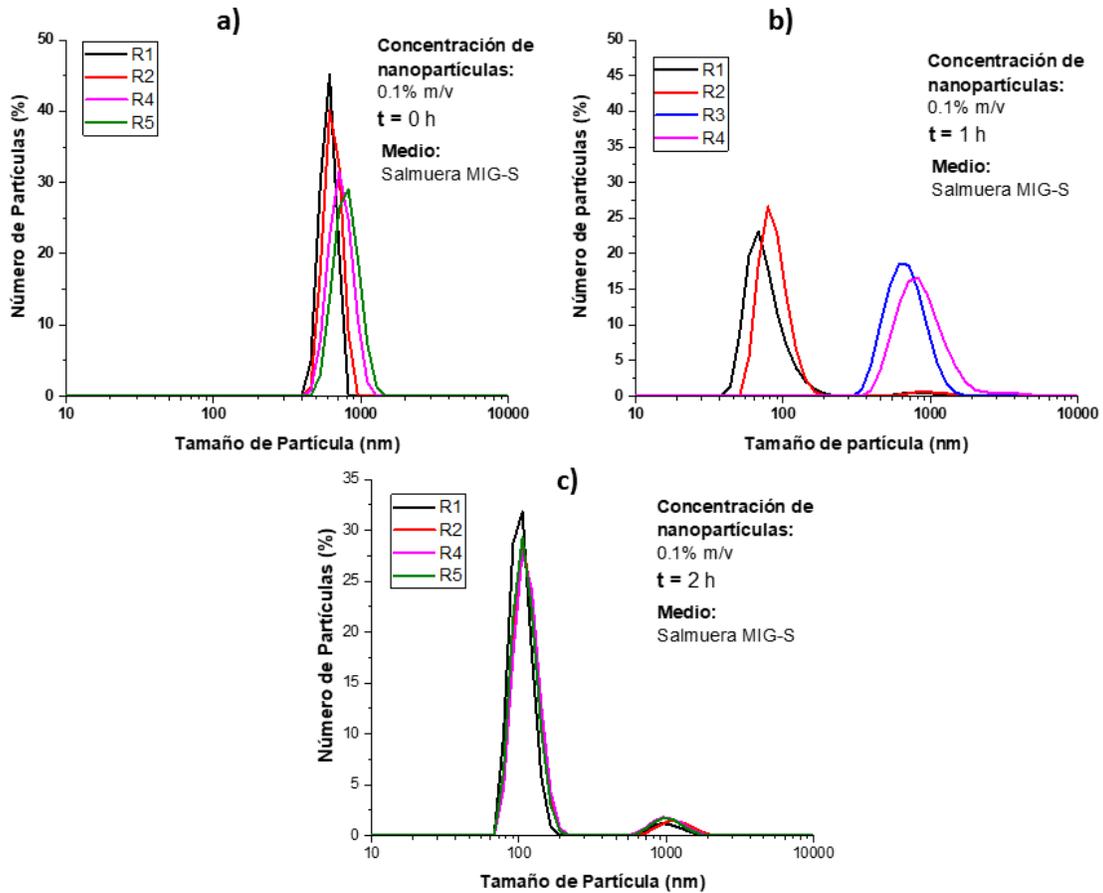


Figura 5. 15. Comportamiento del nanofluido Nf-S3 (0.1% p/v).

Nota: a) t0, b) t1 y c) t2 horas. Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 5.15 b)** se pueden observar dos grupos de distribuciones de tamaño de partícula, las primeras entre 600-1,100 nm aproximadamente, con alturas máximas de 20% que podrían atribuirse a las partículas de SiO₂; y las segundas entre 60-120 nm aproximadamente con alturas máximas de 22.5%, que podrían atribuirse a los sólidos disueltos en la salmuera.

El surgimiento de estas nuevas curvas (60-120 nm) podría deberse a que las NPs de SiO₂ comenzaron a precipitar hasta el punto en que la cantidad de partículas suspendidas de SiO₂ y de sólidos provenientes de la salmuera se equilibra.

En la **Figura 5.15 c)** puede observarse que las distribuciones de tamaño de partícula son relativamente anchas, entre 70-150 nm aproximadamente y con porcentajes máximos de 30%, y con un grupo muy pequeño, con un porcentaje del 2% aproximadamente del total de partículas ubicado entre 800-1300 nm. De acuerdo con lo anterior, se puede interpretar que los aglomerados de mayor tamaño atribuidos a las NPs precipitaron, mientras que, los cúmulos de menor tamaño referidos a los sólidos disueltos en la salmuera se mantuvieron en suspensión.

Debido a la gran aglomeración y posterior precipitación de partículas de sílice provocada por la presencia de los sólidos disueltos en la salmuera, se podría concluir que la suspensión de las NPs de SiO₂ es muy inestable.

En la **Figura 5.16** se muestra la evolución en el tiempo del nanofluido Nf-S3-IV (0.1% p/v de NPs de SiO₂ en salmuera MIG-S modificado con pH de 6.0) inmediatamente después del acondicionamiento físico **Figura 5.16 a)** y después de una hora y dos horas, **Figura 5.16 b)** y **5.16 c)**, respectivamente.

En las **Figura 5.16 a), b) y c)** se puede observar que los dos grupos de distribuciones de tamaño de partícula son relativamente anchos, el primer grupo oscilan entre 120-250 nm aproximadamente con una altura máxima de 20%, y el segundo grupo oscila entre 500-1,500 nm con una altura máxima menor a 5%.

Dado que la forma, posición y tamaño de las curvas en las figuras se mantiene constante durante las dos primeras horas después del acondicionamiento físico se puede concluir que la suspensión de las NPs de SiO₂ evaluadas a pH ácido de 6 es estable.

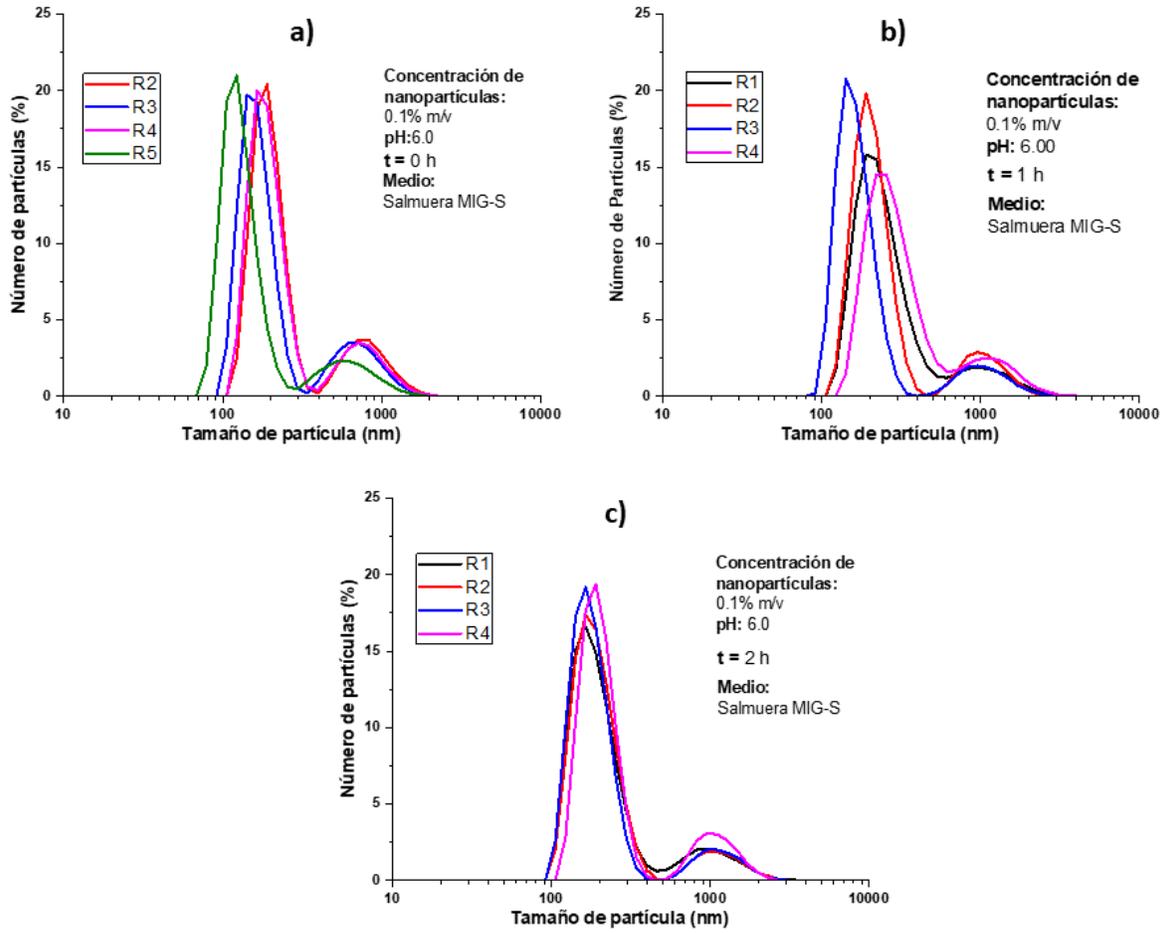


Figura 5. 16. Comportamiento del nanofluido Nf-S3-IV (0.1% p/v).
 Nota: a) t_0 , b) t_1 y c) t_2 horas. Fuente: Elaboración propia.

5.2.3 Nanofluidos con partículas ZnO/SiO₂

Con base en los resultados obtenidos para los nanofluidos base SiO₂, se decidió evaluar las mejores condiciones en los nanofluidos base ZnO/SiO₂, es decir, concentración de 0.1 %p/v del NC de ZnO/SiO₂, y pH ácidos de 7.5 a 6.0. A continuación, se presentan los resultados del nanofluido más estable.

En la **Figura 5.17** se muestra la evolución en el tiempo del nanofluido NC-4 (0.1% p/v del NC de ZnO/SiO₂ en salmuera MIG-S) inmediatamente después del acondicionamiento físico, **Figura 5.17 a)** y después de una hora y dos horas, **Figura 5.17 b)** y **5.17 c)**, después respectivamente.

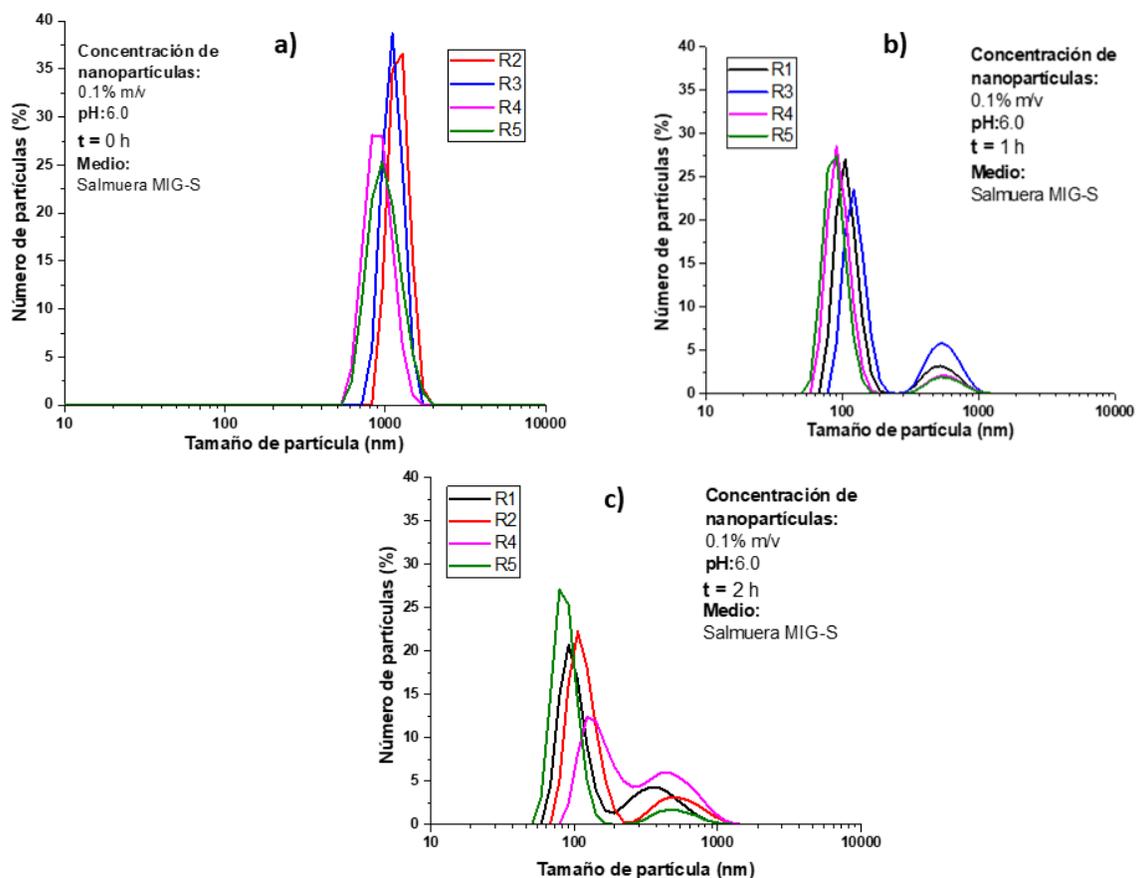


Figura 5. 17. Comportamiento del nanofluido NC-4 (0.1% p/v).
Nota: a) t0, b) t1 y c) t2 horas. Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 5.17 a)** puede observarse distribuciones de tamaño de partícula relativamente anchas, que se encuentran entre 700-1500 nm aproximadamente y con una altura máxima de 40%, además de disminuir la altura de las curvas hasta 25%, lo que se traduce en precipitación de un porcentaje de NPs.

El comportamiento de los nanofluidos en t1 es similar al de t2, ya que se observan dos grupos de distribuciones de tamaño de partícula, el primero oscila entre 80-200 nm aproximadamente con una altura máxima de 25%, que podría atribuirse a la salmuera, y el segundo grupo oscila entre 200-1,000 nm aproximadamente con la misma altura máxima (25%), que podrían atribuirse al NC de ZnO/SiO₂.

De forma análoga al caso presentado en el nanofluido Nf-S3-IV, debido a que la forma, posición y tamaño de las curvas en las **Figuras 5.17 b) y c)** se mantiene constante durante las dos primeras horas después del acondicionamiento físico, se puede concluir que la suspensión de las partículas del NC es medianamente estable.

Finalmente, ya que para ambos nanofluidos (Nf-S3-IV y NC-4) existen distribuciones de tamaño de partícula relativamente grande atribuidos a las NPs de SiO₂ y el NC de ZnO/SiO₂, se puede concluir que la estabilización de los nanofluidos no es totalmente eficiente.

5.3. Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron siguiendo el procedimiento ME52 (ver **Anexo 3**). Los resultados se presentan a continuación.

En las **Figuras 5.18 a)** y **5.18 b)** se presentan las mediciones de ángulo de contacto correspondientes al nanofluido Nf-S3-IV.

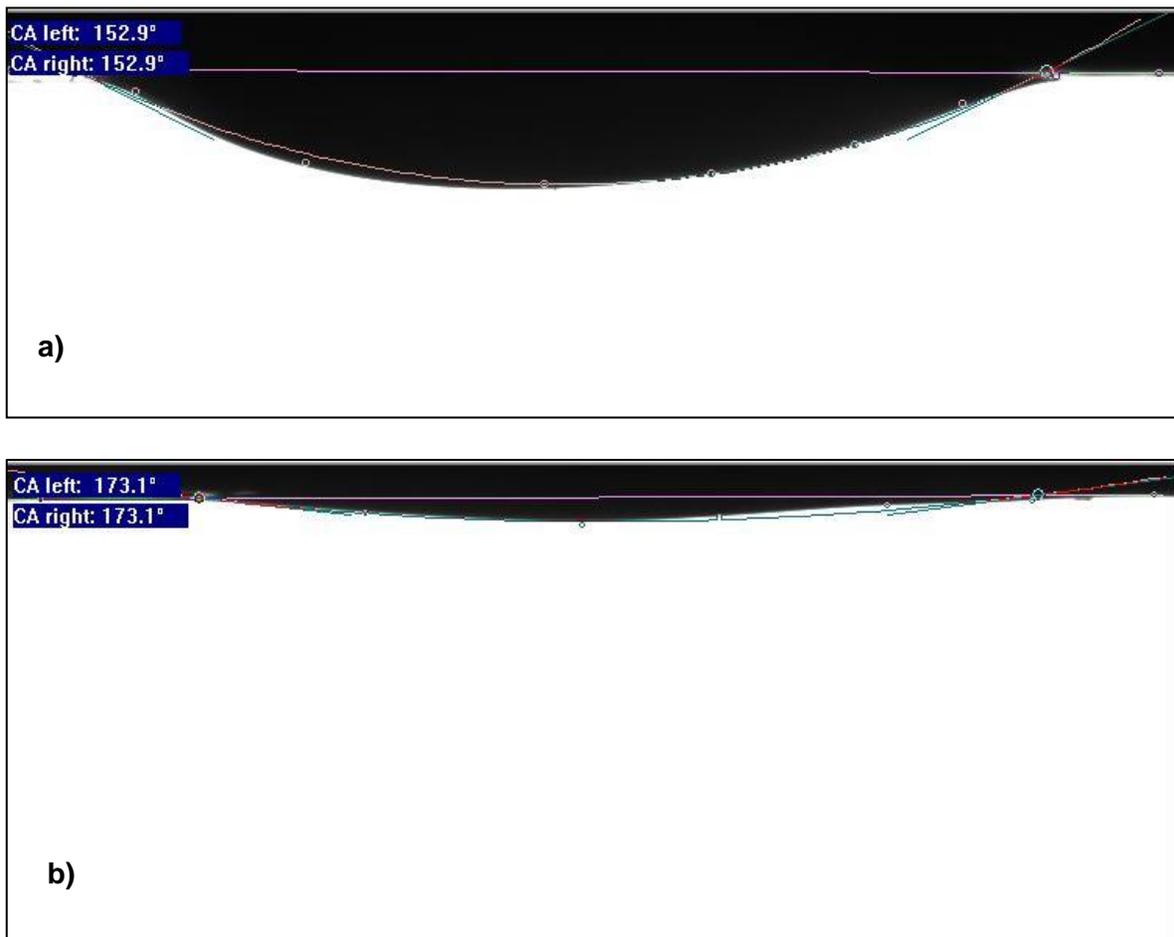


Figura 5. 18. Ángulo de contacto de la gota de aceite sobre la roca MIG-R saturada con salmuera MIG-S.

Nota: a) Condición inicial b) Condición final: Después del añejamiento en el nanofluido Nf-S3-IV (Experimento 1). Fuente: USIP.

La **Figura 5.18 a)** muestra un ángulo de contacto inicial de 152.9° , perteneciente a las condiciones iniciales del sistema roca-fluido, por lo tanto, se considera un sistema mojado por aceite.

Por otro lado, la **Figura 5.18 b)** muestra un ángulo de contacto de 173.1° , este aumento en la medición de ángulo de contacto es atribuido al añejamiento por 72 h en el nanofluido Nf-S3-IV. Dado que el ángulo de contacto después del proceso de añejamiento es mayor al ángulo de contacto inicial, por lo tanto, el sistema continuó siendo mojado por aceite.

El aumento del ángulo de contacto en el nanofluido Nf-S3-IV podría deberse a la presencia de H^+ en el nanofluido (provenientes de la adición de HCl en el proceso de estabilización), lo cual pudo provocar la erosión de ciertas zonas en la superficie de la roca, lo que a su vez dejó expuesta una mayor cantidad de componentes del aceite, aumentando con esto la presencia de zonas hidrocarbonadas en la superficie de la roca, lo que se reflejaría en una mojabilidad al aceite aún mayor que la inicial.

El nanofluido Nf-S3-IV presenta un resultado negativo en la alteración de la mojabilidad del sistema roca-fluido, de mojado por aceite a mojado por agua, puesto que pasó de un ángulo de 152.9° a 173.1° , provocando el efecto adverso al planteado en la hipótesis. En la **Figura 5.19** se presentan las mediciones de ángulo de contacto correspondientes al nanofluido NC-4.

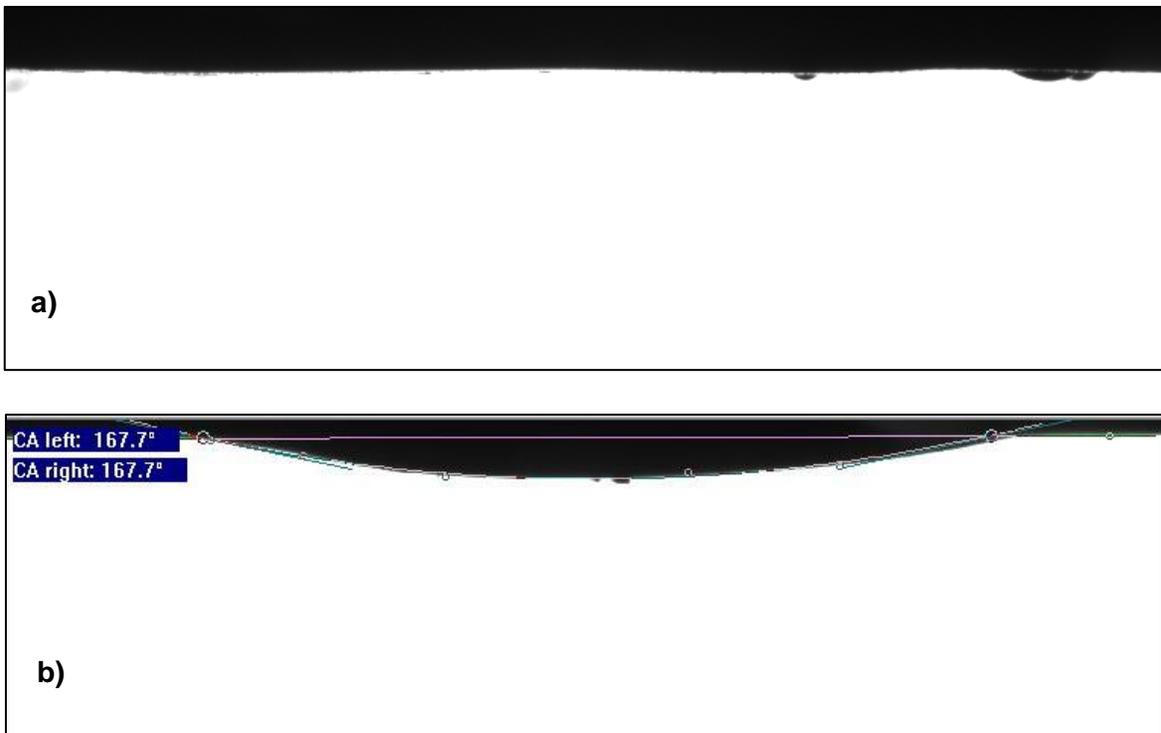


Figura 5. 19. Ángulo de contacto de la gota de aceite sobre la roca MIG-R inundada con salmuera MIG-S.

Nota: a) Condición inicial, y b) Condición final: Después del añejamiento en el nanofluido NC-4 (Experimento 2). Fuente: USIP.

La **Figura 5.19 a)** muestra un ángulo de contacto inicial de 180° , perteneciente a las condiciones iniciales del sistema roca-fluido, por lo tanto, se considera un sistema totalmente mojado por aceite.

Por otro lado, la **Figura 5.19 b)** muestra un ángulo de contacto de 167.7° , esta disminución en el ángulo de contacto es atribuida al añejamiento por 72 h en el nanofluido NC-4. Dado que el ángulo de contacto después del proceso de añejamiento es menor al ángulo de contacto inicial, el sistema continuó siendo mojado por aceite.

La disminución del ángulo de contacto en el nanofluido NC-4 podría deberse a la adsorción parcial de las partículas sobre la superficie de la roca MIG-R y el desprendimiento parcial del aceite. Esta adsorción podría ser promovida por la

presencia de cargas positivas de los iones de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} presentes en la salmuera que contrarrestaron la carga negativa del laurato de sodio presente en la roca, permitiendo el desprendimiento de aceite y el reemplazamiento por las partículas del NC, como se muestra en las **Figura 5.20 a)** y **5.20 b)**.

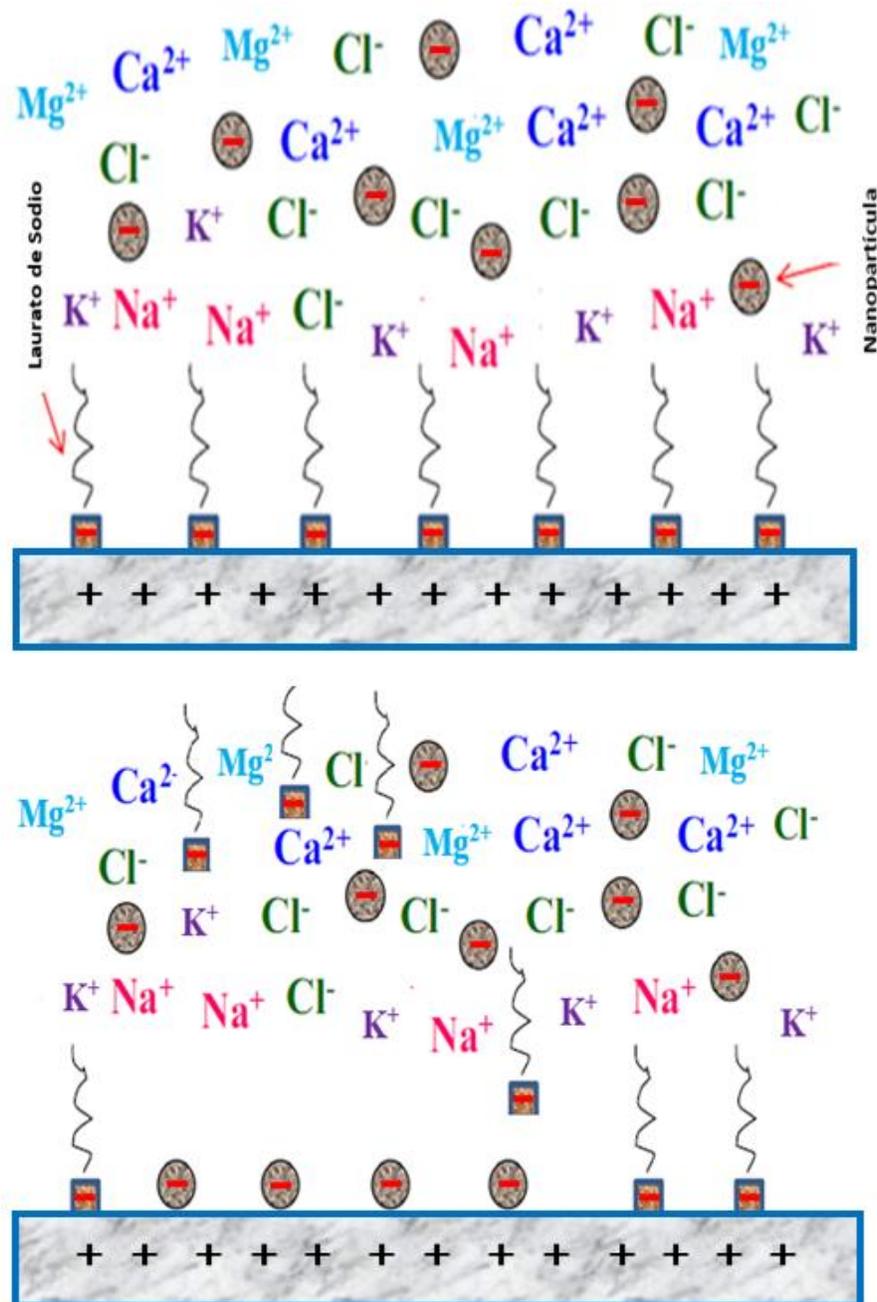


Figura 5. 20. Mecanismo de cambio de mojabilidad de la roca carbonatada mojada por aceite debido a la adsorción de las NPs en la superficie de la roca.

Fuente: Adaptación de Hou, 2019.

El nanofluido NC-4 presentó resultados positivos en la alteración de la mojabilidad del sistema roca-fluido, de mojado por aceite a mojado por agua, debido a que pasó de un ángulo de 180° a 167.7° , aunque no pasó a ser mojado por agua ($\theta < 90^\circ$), el ángulo de contacto disminuyó en 12.3° , por lo que se podría continuar con la investigación de este producto en la búsqueda de mejorar el efecto del NC en la mojabilidad de rocas carbonatadas preferentemente mojadas por aceite.

Conclusiones y Recomendaciones

1. Mediante el método de molienda asistida por líquidos, se obtuvieron partículas de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita, por otra parte, por medio de la reacción entre las NPs de ZnO y las NPs de sílice desagregado se obtuvo el NC de ZnO/SiO₂ con cúmulos de partículas de ZnO recubiertas parcialmente por partículas de SiO₂.
2. Se caracterizó e identificó las NPs de SiO₂, ZnO y el NC de ZnO/SiO₂ mediante diferentes técnicas obteniendo partículas de tamaño de cristal de 30 nm para NPs de ZnO para NC de ZnO/SiO₂.
3. Se llevó a cabo un proceso de elaboración de los nanofluidos (SiO₂+MIGS y ZnO/SiO₂+MIG-S) que incluyó la estabilización de éstos por medio de la ultrasonificación (1h), la agitación mecánica (1h) y modificación del pH original d(pH=6) del fluido dispersante.
4. Se obtuvo la concentración óptima de partículas de 0.1% p/v mediante el análisis de las pruebas de estabilización (técnica DLS) realizadas a los nanofluidos.
5. El proceso de estabilización de los nanofluidos fue parcialmente exitoso, ya que las partículas de ZnO y ZnO/SiO₂ suspendidas en la salmuera MIG-S se mantuvieron estables hasta por 2 h sin embargo, posterior a este tiempo la mayor parte de éstas precipitaron debido a la alta concentración de iones en la salmuera MIG-S. Los nanofluidos más estables resultaron ser Nf-S3-IV y NC-4 para las NPs de SiO₂ y el NC de ZnO/SiO₂ respectivamente, ambos con un pH de 6.0.

-
6. El nanofluido Nf-S3-IV modificó el ángulo de contacto de 152.9° a 173.1° , por lo que se descarta como un posible agente modificador de la mojabilidad en rocas carbonatadas debido a que hace más mojada la roca al aceite.
 7. El nanofluido NC-4 modificó el ángulo de contacto de 180° a 167.7° , disminuyendo la mojabilidad al aceite, pero no logró cambiar la mojabilidad de la roca de mojada por aceite a mojada por agua.
 8. Los efectos de las NPs en la modificación de la mojabilidad fueron muy pequeños y podría deberse a varios factores como: la diferencia considerable de tiempos de añejamiento de la roca en el aceite respecto al añejamiento en el nanofluido (4 meses respecto a 3 días), tiempo de estabilidad de la medición de ángulo de contacto, alta concentración de sales monovalentes y divalentes disueltas en el nanofluido, pH del nanofluido, entre otras.
 9. Finalmente, el nanofluido NC-4 puede considerarse como candidato a futuras modificaciones tanto en la síntesis (mejorando el recubrimiento de la partícula) como en la estabilización del nanofluido (Optimizar el método de estabilización utilizado), para posteriormente llevar a cabo pruebas de caracterización reológica, desplazamiento de fluidos y pruebas a condiciones de alta presión y temperatura.

Algunas de las recomendaciones sugeridas para mejorar esta investigación son:

1. Optimizar el proceso de síntesis de ZnO, ya que la etapa de calcinación del mismo puede producir la aglomeración de partículas y afectar en la síntesis del NC de ZnO/SiO₂.
2. Mejorar el proceso de desagregación del SiO₂ aumentando los tiempos de reacción de manera que se pueda disminuir la agregación de partículas que afecten la síntesis de Nc de ZnO/SiO₂.
3. Optimizar la síntesis de NC de ZnO/SiO₂ encontrando la proporción ideal entre las partículas, ya que la proporción 3:1 (SiO₂ respecto del ZnO), no fue suficiente para recubrir en su totalidad las partículas de ZnO con la sílice y mejorar los tiempos de reacción de la síntesis para aumentar la interacción entre las partículas de ZnO y SiO₂.
4. Mejorar el proceso de estabilización de los nanofluidos, realizando modificaciones en el tiempo de sonicación y de agitación mecánica previas a la modificación con pH, con la finalidad de evitar aglomeraciones y como consecuencia la precipitación de partículas.
5. En caso de no ser suficiente, se recomienda el uso de tensoactivos que mejoren la dispersión de las partículas y mantengan las NPs en suspensión durante las mediciones de ángulo de contacto y posteriores pruebas.
6. Llevar a cabo pruebas de potencial Zeta para obtener un valor cuantitativo de la estabilidad de las NPs en el medio dispersante.
7. Realizar repeticiones de las pruebas de ángulo de contacto para efectos de reproducibilidad.

-
8. Establecer una metodología de añejamiento de la roca en nanofluido que permita comparar las interacciones del sistema roca-fluido.
 9. Realizar mediciones de ángulo de contacto a condiciones de laboratorio con nanofluido base ZnO para observar su comportamiento de interacción con roca carbonatada preferentemente mojada por aceite.
 10. Llevar a cabo mediciones de ángulo de contacto a condiciones de alta presión y temperatura.
 11. Realizar posteriores pruebas de desplazamiento, caracterización reológica, imbibición, etc., que proporcionen un panorama más amplio del comportamiento del NC de ZnO/SiO como modificadores de la mojabilidad.

Referencias

1. Abdallah, W., Buckley, J., & Carnegie, A. (2007). Fundamentals of Wettability. Technology, 38.
2. Agista, M., Guo, K., & Yu, Z. (2018). A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery. Applied Sciences, 8(6), 871.
3. Ali, N., Teixeira, J., & Addali, A. (2018). A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties. Journal Of Nanomaterials, 2018, 1-33.
4. Allen T. (1975) Particle size measurement, Chapman and Hall.
5. American Chemical Society. (2014). Zinc oxide. [online] Available at: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/z/zinc-oxide.html> [Accessed 27 Nov. 2019].
6. Anderson, W. (1986). Wettability Literature Survey- Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of core Handling on Wettability. Journal of Petroleum Technology, 38(11), pp.1246-1262.
7. Babick, F. (2016). Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates. Particle Technology Series, 1.
8. Bennetzen, M., & Mogensen, K. (2014). Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery. International Petroleum Technology Conference.
9. Beristain Bonilla, B. and Landa Barrera, M. (2007). Química I. 4th ed. Ciudad de México: Compañía Editorial Nueva Imagen S.A de C.V, pp.22-24.
10. Bracco, G., & Holst, B. (2013). Surface science techniques (51st ed., pp. 35-55). Berlin: Springer.
11. Chamsa-ard, W., Brundavanam, S., Fung, C., Fawcett, D., & Poinern, G. (2017). Nanofluid Types, Their Synthesis, Properties and Incorporation in Direct Solar Thermal Collectors: A Review. Nanomaterials, 7(6).
12. CNH. (2019). Clasificación de las reservas y recursos conforme al PRMS, 2018.

-
13. Cornejo, L. (2019). Clasificación nano materiales. Retrieved 19 November 2019, from <http://nuevatecnologiasymateriales.com/clasificacion-de-los-nano-materiales/>
 14. Craig, F. (1980). The reservoir engineering aspects of waterflooding (2nd ed.). New York: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME.
 15. Dandekar, A. (2013). Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (2nd ed.). CRC Press.
 16. Dehghan Monfared, A., Ghazanfari, M., Jamialahmadi, M., & Helalizadeh, A. (2016). Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil–Wet Calcite: A Mechanistic Study. *Energy & Fuels*, 30(5), 3947-3961.
 17. Díaz del Castillo Rodríguez, F. (2012). Introducción a los nanomateriales. Presentation, Cuautitlán Izcalli.
 18. Duangthongsuk, W., & Wongwises, S. (2009). Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, 706-714.
 19. Engeset, B. (2012). The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes (Master). Norwegian University of Science and Technology.
 20. Chaudhuri, R., & Paria, S. (2011). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 112(4), 2373-2433
 21. Green, D.W. y Willhite, G.P. 1998. Enhanced Oil Recovery, Vol. 6. Richardson, Texas: Textbook Series, SPE.
 22. H. Setia, R. Gupta, and R. K. Wanchoo, "Stability of nanofluids," *Materials Science Forum*, vol. 757, pp. 139–149, 2013.
 23. Henglein, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89(8), 1861-187.
 24. Hou, B., Jia, R., Fu, M., Wang, Y., Jiang, C., Yang, B., & Huang, Y. (2019). Wettability alteration of oil-wet carbonate surface induced by self-dispersing silica nanoparticles: Mechanism and monovalent metal ion's effect. *Journal Of Molecular Liquids*, 294, 111601.

-
25. IEA. (2016). Energy Outlook in Mexico to 2040. Mexico Energy Outlook, 129.
 26. IEA. (2018). Outlook for Oil: Introduction. World Energy Outlook 2018, 661.
 27. Jiang, R., Li, K., & Horne, R. (2017). A Mechanism Study of Wettability and Interfacial Tension for EOR Using Silica Nanoparticles. SPE Annual Technical Conference And Exhibition.
 28. Kanj, M., Rashid, M., & Giannelis, E. (2011). Industry First Field Trial of Reservoir Nanoagents. SPE Middle East Oil And Gas Show And Conference.
 29. Kazemzadeh, Y., Shojaei, S., Riazi, M. and Sharifi, M. (2019). Review on application of nanoparticles for EOR purposes: A critical review of the opportunities and challenges. Chinese Journal of Chemical Engineering, 27(2), pp.237-246.
 30. Khan, I., Saeed, K. and Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry, 12(7), pp.908-931.
 31. Khazaei, M., & Hosseini, M. (2017). Synthesis hydrophilic hybrid nanoparticles and its application in wettability alteration of oil-wet carbonate rock reservoir. Petroleum Science And Technology, 35(24), 2269-2276.
 32. Lee, W., Rhee, C., Koo, J., Lee, J., Jang, S., Choi, S., Lee, K., Bae, H., Lee, G., Kim, C., Hong, S., Kwon, Y., Kim, D., Kim, S., Hwang, K., Kim, H., Ha, H., Lee, S., Choi, C. and Lee, J. (2011). Round-robin test on thermal conductivity measurement of ZnO nanofluids and comparison of experimental results with theoretical bounds. Nanoscale Research Letters, 6(1), p.258.
 33. Li, K., Jiang, J., Tian, S., Chen, X. and Yan, F. (2014). Influence of Silica Types on Synthesis and Performance of Amine–Silica Hybrid Materials Used for CO₂ Capture. The Journal of Physical Chemistry C, 118(5), pp.2454-2462.
 34. M. Kole and T. K. Dey, “Effect of prolonged ultrasonication on the thermal conductivity of ZnO-ethylene glycol nanofluids,” *Termochimica Acta*, vol. 535, pp. 58–65, 2012.
 35. McElfresh, P., Holcomb, D. and Ector, D. (2012). Application of Nanofluid Technology to Improve Recovery in Oil and Gas Wells. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition.

-
36. Mahbul, I. (2019) Preparation, characterization, properties, and application of nanofluid (1st ed., p. 374). Elsevier.
 37. Mena Hernández, S. (2010). Pruebas de doble desplazamiento en núcleos de la brecha del paleoceno (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
 38. Mohammadi, S. (2018). Research Institute of Petroleum Industry - ppt video online download. [online] Slideplayer.com. Available at: <https://slideplayer.com/slide/9889724/>.
 39. Montes Ruiz-Cabello, F. (2009). Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado (Doctorado). Universidad de Granada.
 40. Negin, C., Ali, S. and Xie, Q. (2016). Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. *Petroleum*, 2(4), pp.324-333.
 41. Nomoev, A., Bardakhanov, S., Schreiber, M., Bazarova, D., Romanov, N., Baldanov, B., Radnaev, B. and Syzrantsev, V. (2015). Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, pp.874-880.
 42. Nurdin, I., Ridwan, & Satriananda. (2016). The Effect of pH and Time on The Stability of Superparamagnetic Maghemite Nanoparticle Suspensions. *MATEC Web Of Conferences*, 39, 01001.
 43. Pate, K., & Safier, P. (2016). Chemical metrology methods for CMP quality. *Advances In Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, 299-325. doi:
 44. Poole, C., & Owens, F. (2010). Introduction to nanotechnology. New Jersey, United States of America: Wiley-Interscience.
 45. Rangel Germán, E. (2012). "El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR".
 46. Rivera Chavéz, L. (2015). Apuntes de Recuperación Secundaria y Mejorada (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.

-
47. Roustaei, A., & Bagherzadeh, H. (2014). Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs. *Journal Of Petroleum Exploration And Production Technology*, 5(1), 27-33.
 48. Ruiz Ruiz, V. (2011). Preparación de nanopartículas tipo core-shell hechas a base de ZnO y SiO₂ desagregado (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
 49. Salager, J. (2005). Recuperación mejorada de petróleo. Presentation, Mérida, Venezuela.
 50. Seymour, R. and Carraher, C. (2002). Introducción a la química de los polímeros. 1st ed. Barcelona: Reverté.
 51. Shaw, D. (1992). Introduction to Colloid and Surface Chemistry (4th ed.). London: Butterworth-Heinemann.
 52. Skoog, D., Holler, F. and Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. 6e. Mexico, México: Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
 53. Soleimani, H., Baig, M., Yahya, N., Khodapanah, L., Sabet, M., Demiral, B., & Burda, M. (2018). Synthesis of ZnO nanoparticles for oil–water interfacial tension reduction in enhanced oil recovery. *Applied Physics A*, 124(2).
 54. Tajmiri, M., Mousavi, S.M., Ehsani, M.R., Roayaei, E., Emadi, A. (2015). Wettability Alteration of Sandstone and Carbonate Rocks by Using ZnO Nanoparticles in Heavy Oil Reservoirs”, *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 4(4), 2015, 50-66.
 55. U.S. Dept. of the Interior, U.S. Bureau of Mines. (1992). Crystalline silica primer. [Washington, D.C.].
 56. Waddell, W. (2006). Silica, Amorphous. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
 57. Wasan, D., Nikolov, A. and Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), pp.344-349.
 58. Yu, W., & Xie, H. (2012). A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal Of Nanomaterials*, 2012, 1-17.

59. Zeta potencial: A complete Course in 5 minutes. (2019). Retrieved 3 July 2019, from <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>

Abreviaturas y Nomenclatura

Å	Angstrom (10^{-10} m)
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
ATR	Reflectancia Total Atenuada
Ca ⁺²	Ion calcio
CaCl ₂	Cloruro de calcio
C ₁₂ H ₂₃ NaO ₂	Laurato de sodio
CDG	Geles de dispersión coloidal nanométricos (por sus siglas en inglés)
Cl ⁻	Ion cloruro
CNH	Comisión Nacional de Hidrocarburos
CO ₂	Dióxido de carbono
CSN	Núcleo @ Coraza
Cu ⁺²	Ion cobre
CuO	Óxido de cobre II
Cu@SiO ₂	Core@Shell de cobre @ Oxido de silicio
DBSS	Dodecylbencenosulfonato de sodio
DLS	Dispersión dinámica de la luz
EOR	Recuperación Mejorada de Hidrocarburos
EDS	Espectroscopia de dispersión de rayos X
Fe ⁺³	Ion hierro
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro III
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Óxido de hierro III/ Óxido de hierro IV
Fumed SiO ₂	Óxido de silicio pirogénico (por sus siglas en inglés)
FT-IR	Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo
HCl	Ácido clorhídrico
HLP	Poli sílice hidrofóbico y lipofílico (por sus siglas en inglés)
H ₂ O	Agua
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
LHP	Poli sílice lipofóbico e hidrofílico (por sus siglas en inglés)
IEA	Agencia Internacional de Energía
IR	Infrarrojo
M	Molaridad
Mb/d	Millones de barriles de petróleo por día.
Mg ⁺²	Ion magnesio
MgCl ₂	Cloruro de magnesio
MgO	Óxido de magnesio
MgO + C ₂ H ₆ O	Óxido de magnesio + etanol
Mmb	Miles de millones de barriles de petróleo
NaCl	Cloruro de sodio
NC	Nanocomposito
NF	Nanofluido
Ni ⁺²	Ion níquel
NiO	Óxido de níquel II
Ni ₂ O ₃	Óxido de níquel III
Nm	Nanómetro (10^{-9} m)
NPs	Nanopartículas
NPSM	Nanopartículas con superficie modificada

NWP	Poli sílice con mojabilidad neutral (por sus siglas en inglés)
PAM	Nanoesferas de poliacrilamida
pH	Potencial hidrógeno
ppm	Partes por millón
p/v	Relación peso/volumen
PXRD	Difracción de Rayos X de Polvos
Reservas 1P	Reservas probadas
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SiO ₂	Óxido de silicio
SiO ₂ @Al ₂ O ₃	Core/Shell de Óxido de silicio/Óxido de aluminio
SnO ₂	Óxido de estaño IV
SO ₄	Ion sulfato
SST	Sólidos Suspendidos Totales
ST	Sólidos Totales
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TIF	Tensión interfacial
TiO ₂	Óxido de titanio
u.a.	Unidades Arbitrarias
USIP	Unidad de Servicios para la Industria Petrolera
ZnCO ₃	Carbonato de zinc
ZnO	Óxido de zinc
Zn (OH) ₂	Hidróxido de zinc
ZnO/SiO ₂	Nanocomposito de Óxido de zinc/Óxido de silicio
ZnO@SiO ₂	Core@Shell de Óxido de zinc/Óxido de silicio
ZrO ₂	Óxido de zirconio
°API	Grados API
°C	Grados Celsius
K_{rg}	Permeabilidad relativa al gas
K_{rw}	Permeabilidad relativa al agua
ϵ	Constante dieléctrica
Θ_c	Ángulo de contacto
μ	Viscosidad
λ	Longitud de onda
ρ	Densidad
σ	Tensión interfacial
φ	Porosidad

Anexo 1. Dispersiones coloidales

1.1. Sistemas dispersos

Los sistemas dispersos son aquellos que se forman al mezclarse dos o más sustancias simples o compuestas: una de ellas se encuentra en mayor cantidad y se conoce como fase dispersante y la otra en menor cantidad o fase dispersa. En función del tamaño de la partícula de la fase dispersa los sistemas dispersos se clasifican en: disoluciones, coloides y suspensiones.

Las disoluciones son mezclas homogéneas en las cuales el tamaño de partícula de la fase dispersa es menor a 1 nm (10^{-9} m). A la fase dispersante se le conoce como disolvente y a la fase dispersa como soluto.

Los coloides son dispersiones intermedias entre las disoluciones y las suspensiones, ya que el tamaño de partícula se encuentra en el rango de 1 a 100 nm y por lo general, se mantienen dispersas a través del medio.

Las suspensiones son mezclas heterogéneas en las cuales el tamaño de las partículas es mayor de 100 nm. En las suspensiones la fuerza de gravedad es la que domina sobre las interacciones entre las partículas provocando su sedimentación y separando la fase sólida de la fase líquida. (Beristain, 2007)

1.1.2. Coloides

Una dispersión coloidal comprende un conjunto de partículas, gotas o burbujas de una fase, con al menos una dimensión entre el rango de nanómetros (10^{-9} m) a micrómetros (10^{-6} m) que se encuentra disperso en una segunda fase.

La **Tabla A1.1** muestra los diferentes tipos de dispersiones coloidales que existen clasificados de acuerdo con la naturaleza de la fase dispersa y el medio de dispersión.

Tabla A1. 1.Tipos de dispersiones coloidales.

Fase dispersa	Medio de dispersión	Tipo de sistemas
Líquido	Gas	Aerosol líquido
Sólido	Gas	Aerosol sólido
Gas	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Sólido	Líquido	Suspensión coloidal
Gas	Sólido	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Suspensión sólida

Fuente: Elaboración propia con información de Shramm, 2005.

Los coloides también pueden clasificarse según la afinidad de la fase dispersa por la fase dispersante en:

- **Coloides liofílicos**, en éstos la fase dispersa es afín a la fase continua (si ésta es agua se emplea el término hidrofílico)
- **Coloides liófbos**, o aquellos en los que la fase dispersa repele a la fase continua (si ésta es agua se emplea el término hidrofóbico) (Ruíz, 2011).

1.1.2.1. Suspensiones coloidales

Las suspensiones coloidales son un tipo de dispersión coloidal formada por materiales heterogéneos que consisten en partículas sólidas submicrométricas dispersadas en una fase líquida continua. El pequeño tamaño de las partículas coloidales no solo afecta su visibilidad sino también coincide con velocidades de sedimentación bajas y aumento en la interacción entre las partículas. La ciencia coloidal ha adquirido gran importancia por el éxito comercial de la nanotecnología (generación, procesamiento y uso de nanomateriales). Dichos nanomateriales

contienen partículas con al menos una dimensión por debajo de los 100 nm, un rango de tamaño donde entra el uso de los coloides (Babick, 2016).

Las suspensiones de partículas nanométricas muy frecuentemente se denominan como nanofluidos o nanosuspensiones (Shramm, 2005).

A continuación, se mencionarán algunas de las propiedades más importantes que influyen o determinan la estabilización y caracterización de las suspensiones coloidales:

- a) Estructura de la partícula (Tamaño y forma):** El movimiento de las partículas depende de su tamaño y forma. La estructura de partículas más sencilla son las partículas uniformes con geometría esférica, sin embargo, las partículas coloidales vienen en diversos tamaños y formas. En algunas suspensiones una distribución del tamaño de partícula que se incline fuertemente hacia los tamaños más pequeños representará la suspensión más estable (Shaw, 1992).

- b) Agregado de partículas:** Las partículas más pequeñas de una suspensión tienden a unirse y hacer mayores estructuras conocidas como agregados. La fuerza de atracción entre las partículas se considera la razón detrás de este fenómeno. La distribución del tamaño de partícula se analiza para verificar el tamaño agregado (Shaw, 1992).

- c) Polidispersidad:** cuando existen diferentes rangos de tamaño de partícula presentes en cualquier sistema disperso, esto es conocido como polidispersidad. Los sistemas coloidales son generalmente de naturaleza polidispersada, lo que significa que en una muestra se encuentra una distribución de objetos similares, los cuales varían en tamaño, masa, y posiblemente en forma (Allen, 1975).

d) Electrocinética: Por su tamaño microscópico, las fuerzas intermoleculares que definen la unión o repulsión entre los coloides dependen de la superficie del coloide y el medio dispersante. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide tiene una carga eléctrica generalmente negativa que produce fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es lo suficientemente elevada los coloides permanecen dispersos y en suspensión como se puede observar en la **Figura A1.1 a)**. Reduciendo y eliminando estas cargas, se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión, como se ilustra en la **Figura A1.1 b)** (Zeta-meter. Inc., 2019).

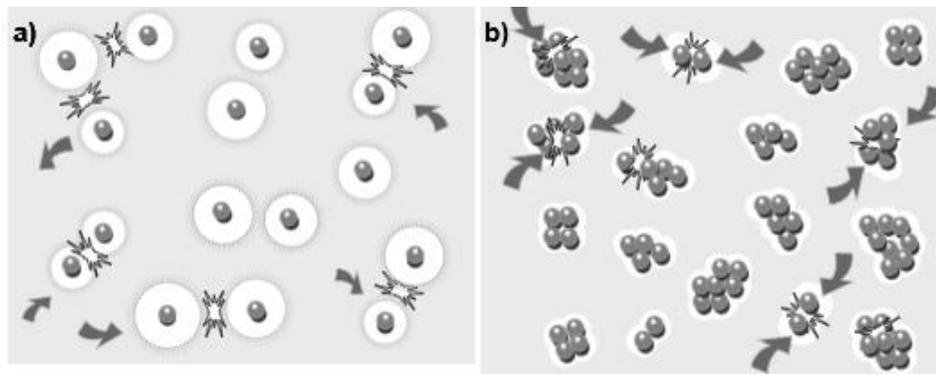


Figura A1. 1. Ejemplo del efecto electrocinético en los coloides.

Nota: a) Partículas con carga eléctrica se repelen unas a otras, b) partículas sin carga eléctrica son libres para chocar entre ellas y aglomerarse. Fuente: Zeta-meter. Inc.

e) Movimiento Browniano: Es el movimiento desordenado (en distintas direcciones) de las partículas coloidales resultado de las colisiones aleatorias con las moléculas del medio dispersante. El movimiento browniano impide que las partículas coloidales se asienten y formen sedimentos (Shaw,1992).

f) Adsorción: Debido a su tamaño, las partículas coloidales tienen un área superficial muy grande, es por ello por lo que son excelentes materiales adsorbentes. La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido. Las sustancias adsorbidas se mantienen unidas en capas debido a las fuerzas de Van der Waals en la superficie de las partículas (Chang, 2007).

Anexo 2. Técnicas de Medición

a) Difracción de Rayos X de Polvos (PXRD)

Es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

Su fundamento teórico se rige por la Ley de Bragg, la cual dice que cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal, una porción del haz es difundida por la capa de átomos, mientras que la porción no dispersada penetra la siguiente capa de átomos y así sucesivamente hasta dispersarse completamente. El efecto acumulado de esta difusión es la difracción del haz (Skoog, 2008).

b) Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (FT-IR)

Es una técnica utilizada para identificar a la mayoría de los grupos funcionales presentes en un compuesto. La identificación de estos grupos depende de la cantidad de radiación infrarroja absorbida y de la frecuencia característica a la que cada grupo absorbe.

Su fundamento teórico se basa en los cambios energéticos producidos por las transiciones entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estos casos el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos (Skoog, 2008).

c) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Es una técnica en la cual los electrones provenientes de una fuente entran en la muestra, son dispersados a medida en que pasan a través de ella, se enfocan, se

amplifican y finalmente se produce la imagen deseada de la superficie de la muestra. La diferencia entre las técnicas SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) y TEM radica en qué la primera proporciona imágenes de la morfología externa, mientras que la segunda investiga la estructura interna de los sólidos (Poole y Owens, 2003).

d) Dispersión de la luz dinámica (DLS)

Es una técnica no invasiva de medición de tamaño y distribución de tamaños de moléculas y partículas que va desde algunos nanómetros hasta 5 micrómetros.

Su fundamento teórico se explica con el movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión, el cual provoca que la luz láser se disperse en diferentes intensidades en función del tamaño y cantidad de partículas suspendidas (Skoog, 2008).

e) Ángulo de contacto

Es una técnica utilizada para caracterizar las propiedades de hidrofiliicidad, humectación (Mojabilidad) y biocompatibilidad en los materiales.

Su fundamento teórico se rige por la ecuación de Young, la cual relaciona las tensiones superficiales (sólido y líquido) y la interfase (sólido-líquido) del sistema mojado con el ángulo formado entre ellos (Montes, 2009).

Anexo 3. Resultados de laboratorio

- Resultados de TEM obtenidos en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM.

➤ Para la muestra de ZnO :

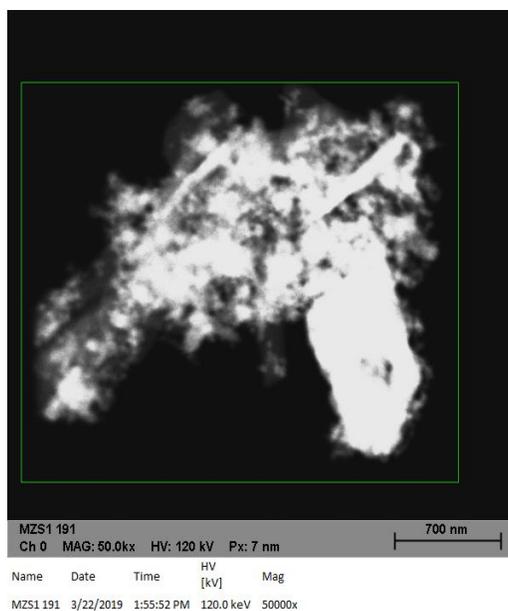


Figura A3. 1. Mapeo de la muestra de ZnO.
Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

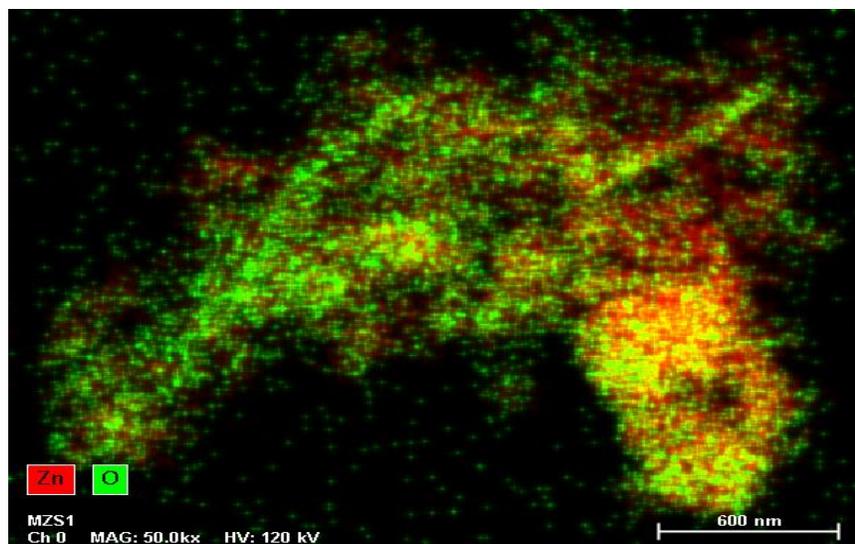
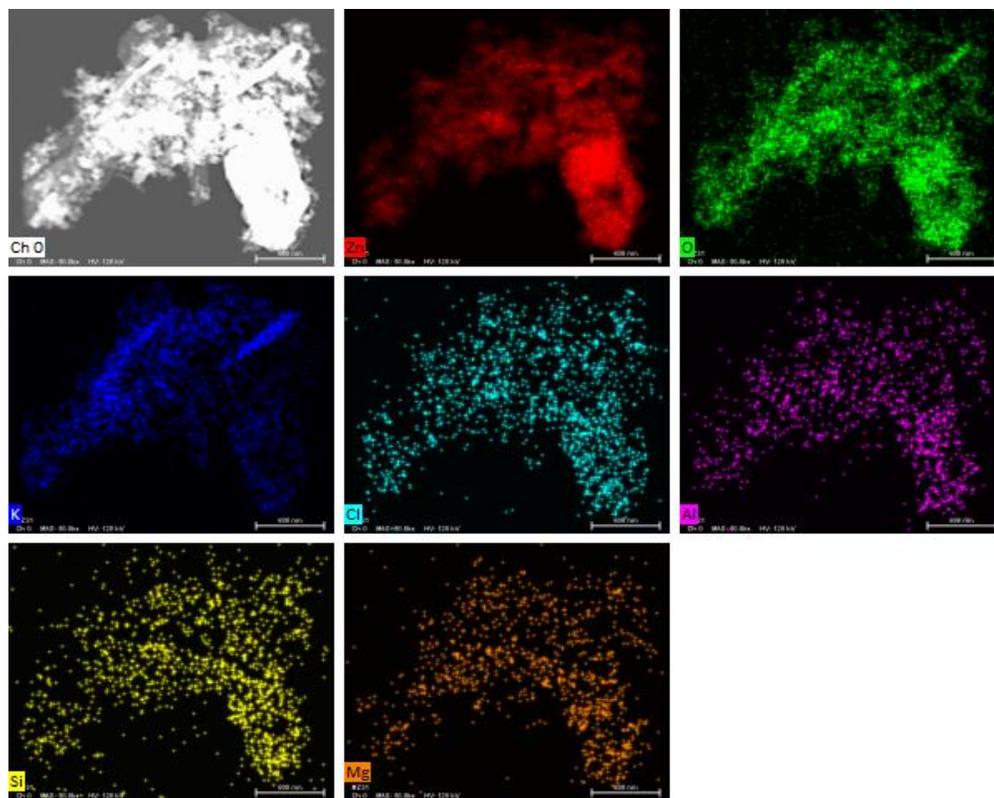


Figura A3. 2. Mapeo de la muestra de ZnO destacando los elementos Zn y O₂.
Nota: zinc (rojo), oxígeno (verde) y la interacción de ambos (amarillo). Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.



Date	Time	HV [kV]	Mag
3/22/2019	1:56:22 PM	120.0 keV	50000x

Figura A3. 3. Mapeo de la muestra de ZnO por elemento.

Nota: Muestra la distribución individual de los elementos presentes en la muestra. Muestra total (Blanco), zinc (rojo), oxígeno (verde), potasio (azul), cloro (turquesa), aluminio (morado), silicio (amarillo) y magnesio (naranja). *Fuente:* Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

➤ Para la muestra de ZnO/SiO₂:

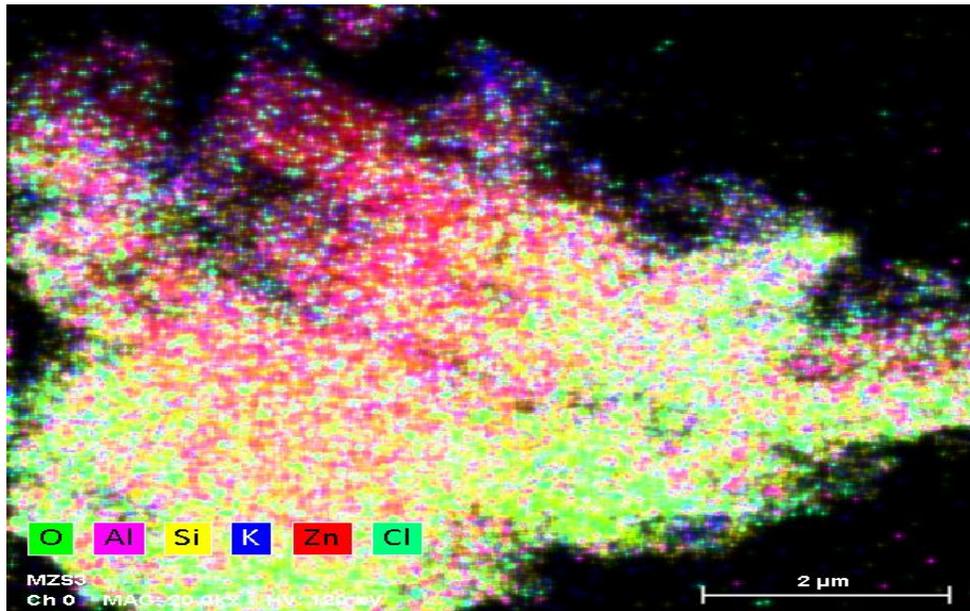


Figura A3. 4. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO₂ que muestra la distribución de los elementos presentes en la muestra.

Nota: Oxígeno (verde), Aluminio (magenta), Silicio (amarillo), Potasio (azul), zinc (rojo) y cloro (turquesa). Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

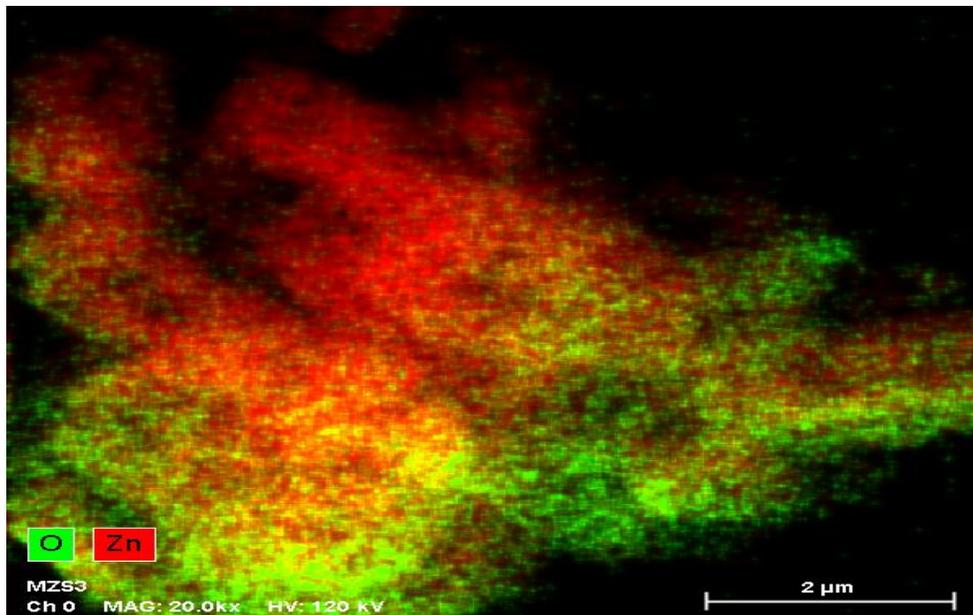


Figura A3. 5. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO₂ destacando los elementos Zn y O₂.

Nota: zinc (rojo), oxígeno (verde) y la interacción entre Zn y O₂ (amarillo). Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

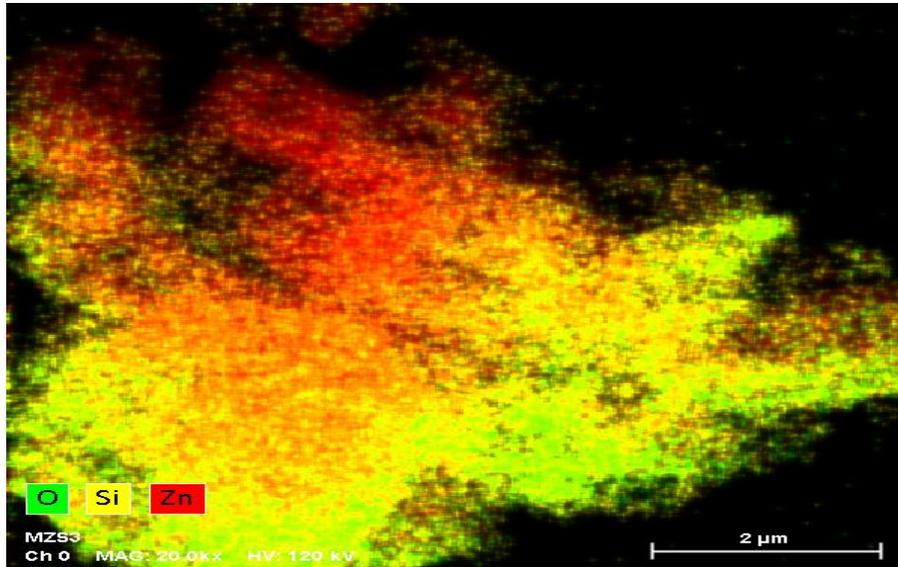


Figura A3. 6. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO₂ destacando los elementos Zn, O₂ y Si.
 Nota: oxígeno (verde), silicio (amarillo), zinc (rojo). Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

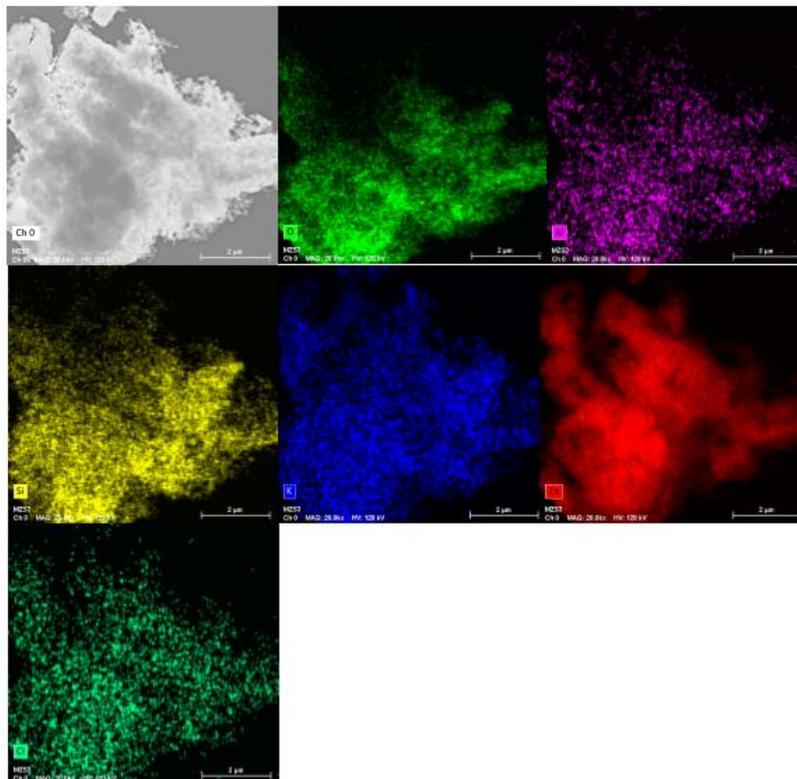


Figura A3. 7. Mapeo de la muestra de ZnO/SiO₂ por elemento.
 Nota: Muestra la distribución individual de los elementos presentes en la muestra. Muestra total (Blanco), oxígeno (verde), aluminio (morado), silicio (amarillo), potasio (azul), zinc(rojo), cloro (turquesa). Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

Application Note



Company / Department

➤ **Para la muestra de ZnO :**

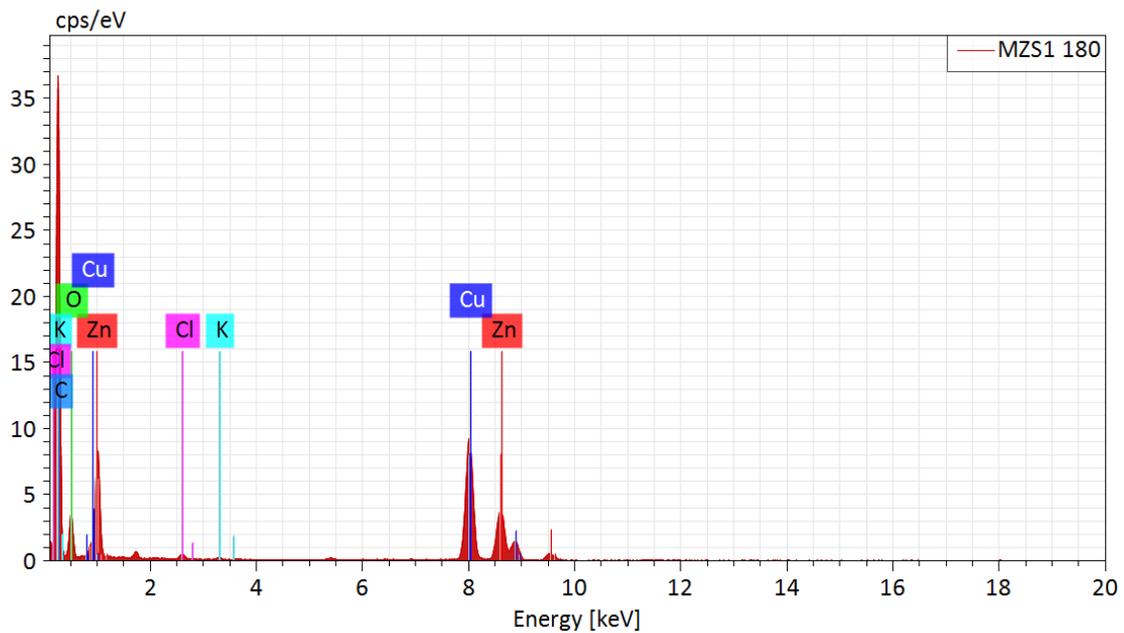


Figura A3. 8. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO.
Nota: Espectro MZS1 180. Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

Tabla A3. 1. Composición %W de la muestra de ZnO para el espectro MZSI 180.

Spectrum	Carbon	Oxygen	Chlorine	Potassium	Copper	Zinc
MZS1 180	86.34	11.87	0.03	0.01	1.15	0.60

Fuente: Laboratorio de CCIS, UAEM-UNAM.

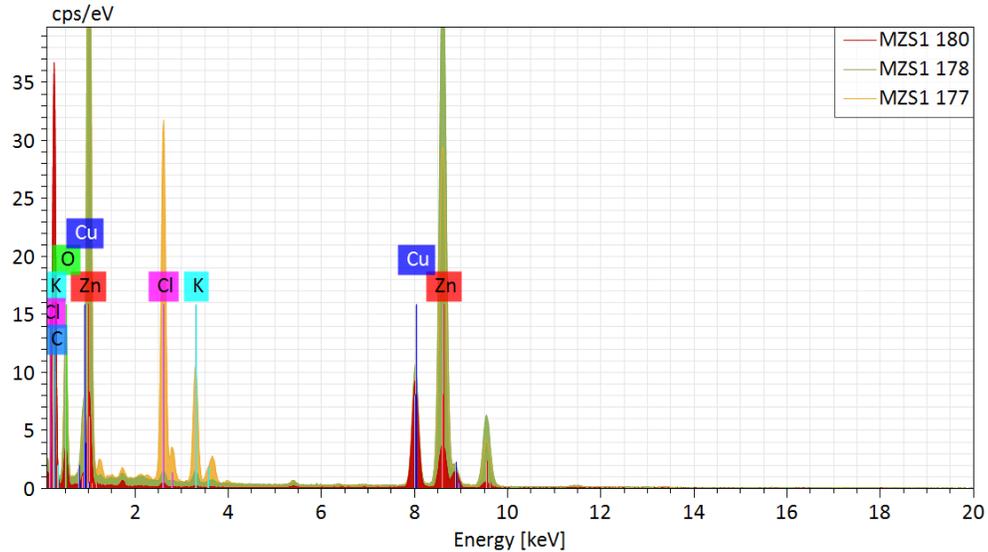


Figura A3. 9. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO.
 Nota: Espectro MZS1 177, MZS1 178 y MZS1 180. Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

Tabla A3. 2. Composición %W de la muestra de ZnO para el espectro MZSI 177, MZSI 180 y MZSI 177.

Spectrum	Carbon	Oxygen	Magnesium	Aluminium	Silicon	Chlorine	Potassium	Copper	Zinc
MZS1 180	86.34	11.87				0.03	0.01	1.15	0.60
MZS1 178	38.45	46.15	3.60	1.70	1.23	0.20	0.12	1.25	7.29
MZS1 177	8.52	8.69	0.53	0.01	0.38	17.19	6.25	13.20	45.22
Mean	44.43	22.24	2.07	0.86	0.81	5.81	2.13	5.20	17.70
Sigma	39.25	20.77	2.17	1.19	0.60	9.86	3.57	6.93	24.06
SigmaMean	22.66	11.99	1.25	0.69	0.35	5.69	2.06	4.00	13.89

Fuente: Laboratorio de CCIS, UAEM-UNAM.

➤ Para la muestra de ZnO/SiO₂ :

Tabla A3. 3. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO₂ para el espectro MZS3 186.

MZS3 186

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	27060	173.63	57.96	64.00	21.61	12.45
Carbon	6	7889	60.47	20.19	29.69	8.80	14.54
Zinc	30	212375	50.64	16.90	4.57	1.25	2.47
Copper	29	51919	10.99	3.67	1.02	0.30	2.72
Silicon	14	13400	2.40	0.80	0.50	0.16	6.46
Potassium	19	7138	1.43	0.48	0.22	0.08	5.47
		Sum	299.55	100.00	100.00		

Fuente: Laboratorio de CCIS, UAEM-UNAM.

Tabla A3. 4. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO₂ para el espectro MZS3 187.

MZS3 187

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Zinc	30	86491	67.65	67.65	55.93	2.07	3.06
Copper	29	30485	22.26	22.26	18.93	0.71	3.17
Oxygen	8	6042	4.78	4.78	16.15	0.18	3.79
Silicon	14	6835	3.00	3.00	5.77	0.06	2.07
Potassium	19	4831	2.16	2.16	2.98	0.10	4.53
Chlorine	17	324	0.16	0.16	0.24	0.03	22.25
		Sum	100.00	100.00	100.00		

Fuente: Laboratorio de CCIS, UAEM-UNAM.

Tabla A3. 5. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO₂ para el espectro MZS3 188.

MZS3 188

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Zinc	30	133195	71.98	71.98	55.84	2.19	3.05
Copper	29	32398	16.34	16.34	13.05	0.52	3.21
Oxygen	8	14353	7.85	7.85	24.88	0.27	3.43
Silicon	14	8200	2.48	2.48	4.49	0.05	2.14
Potassium	19	4369	1.35	1.35	1.75	0.07	5.26
		Sum	100.00	100.00	100.00		

Fuente: Laboratorio de CCIS. UAEM-UNAM.

Tabla A3. 6. Composición %W de la muestra de ZnO/SiO₂ para el espectro MZS3 186, MZS3 187 y MZS3 188.

Normalized mass concentration [%]

Spectrum	Carbon	Oxygen	Silicon	Chlorine	Potassium	Copper	Zinc
MZS3 188		7.85	2.48		1.35	16.34	71.98
MZS3 187		4.78	3.00	0.16	2.16	22.26	67.65
MZS3 186	20.19	57.96	0.80		0.48	3.67	16.90
Mean	20.19	23.53	2.09	0.16	1.33	14.09	52.18
Sigma	0.00	29.86	1.15	0.00	0.84	9.50	30.62
SigmaMean	0.00	17.24	0.66	0.00	0.49	5.48	17.68

Fuente: Laboratorio de CCIS. UAEM-UNAM.

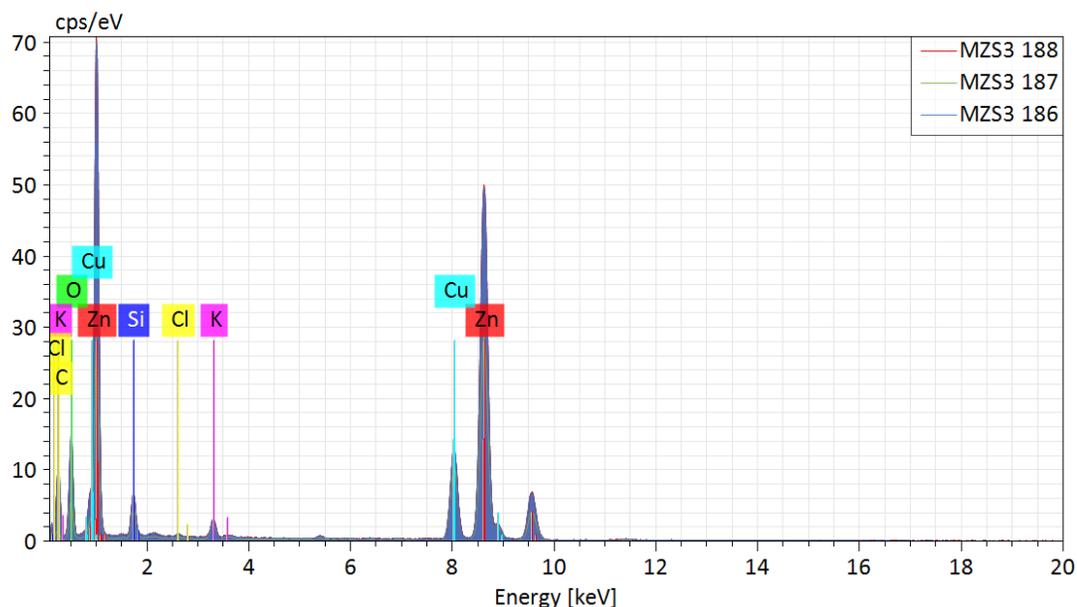


Figura A3. 10. Estudio EDS que muestra la composición elemental de NPs de ZnO/SiO₂.

Nota: Espectro MZS3 186, MZS3 187 y MZS3 188. Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

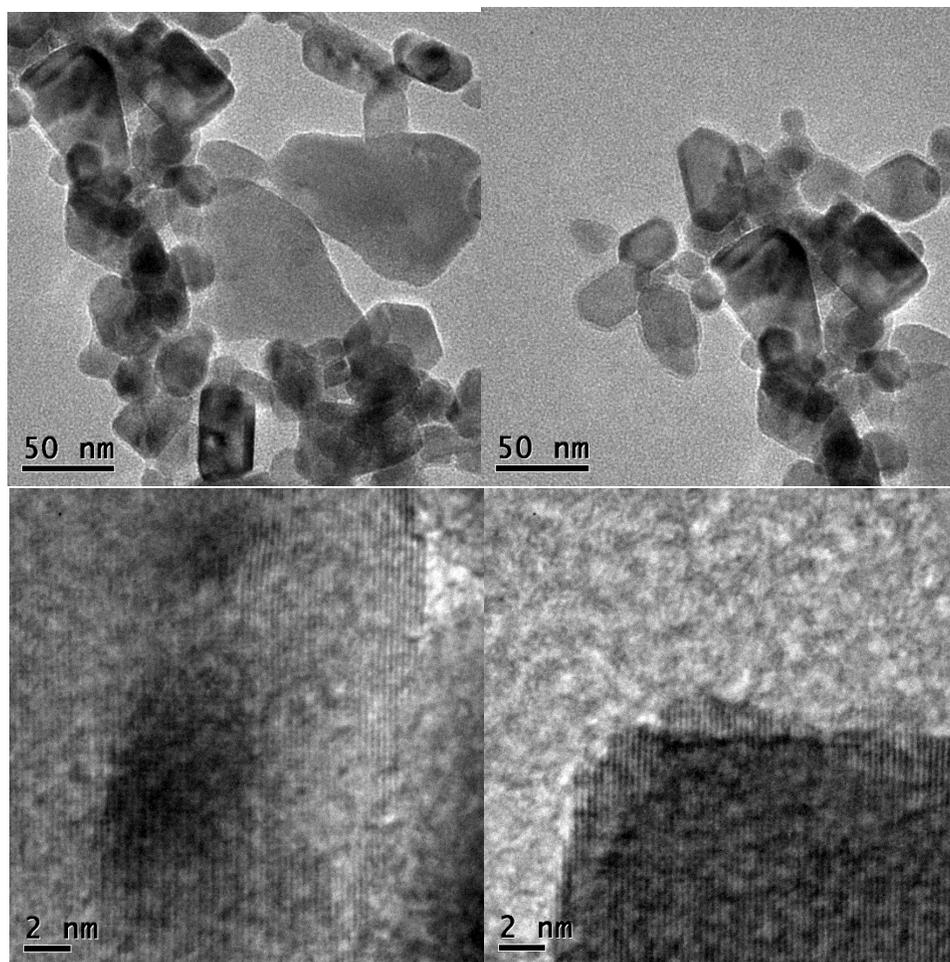


Figura A3. 11. Micografías obtenidas de la muestra de NPs ZnO.
Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.

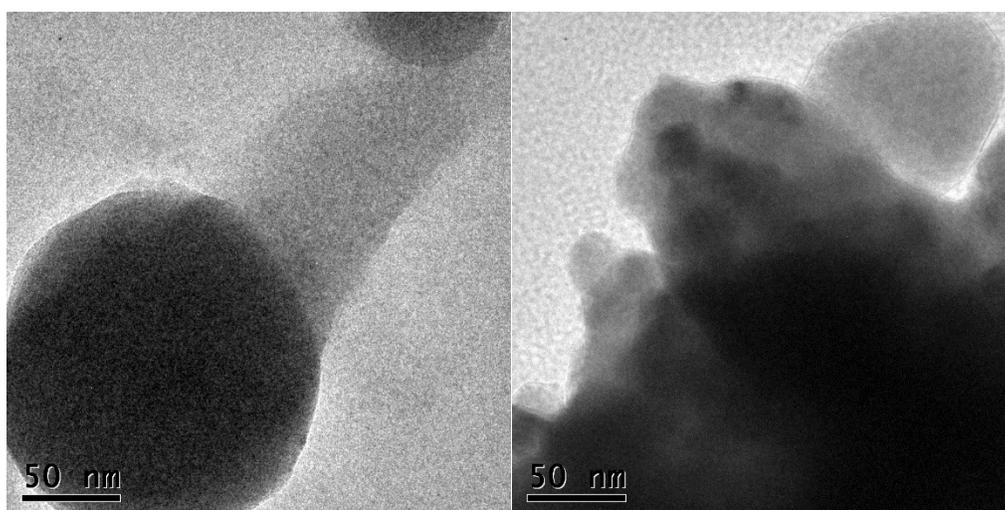


Figura A3. 12. Micografías obtenidas de la muestra del NC ZnO/SiO₂.
Fuente: Laboratorio de CCIQS, UAEM-UNAM.



- **Resultados pruebas de ángulo de contacto.**

Título	Determinación de ángulo de contacto
Participante(s)	ROGELIO QUIÑONES MARTINEZ
Solicitud interna	S431

OBJETIVO:

Determinar ángulo de contacto en una placa de roca mojable al aceite, la cual será añejada en nanofluido SiO₂.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:

Material

- Capilar
- Jeringas 1 ml
- Celda

Tabla A3. 7. Equipo utilizado.

Equipo	Código USIP
Horno	Código: I185
OCA	Código: EI026

Fuente: Laboratorio USIP, UNAM.

Tabla A3. 8. Muestras utilizadas.

Muestra	ID USIP
Agua de la CAB	MIG-S
SiO₂	M853

Fuente: Laboratorio USIP, UNAM.

RESULTADOS:

Determinación de ángulo de contacto

Para realizar la determinación de ángulo de contacto se utilizó una roca carbonatada la cual fue tratada y se modificó su mojabilidad hacia el aceite, después se añejó durante 120 días en aceite MIG-A simulando las condiciones de yacimiento.



Se realizó medición de ángulo de contacto inicial con agua de la CAB MIG-S, en la **Figura A3.13** se muestra el ángulo de contacto obtenido.

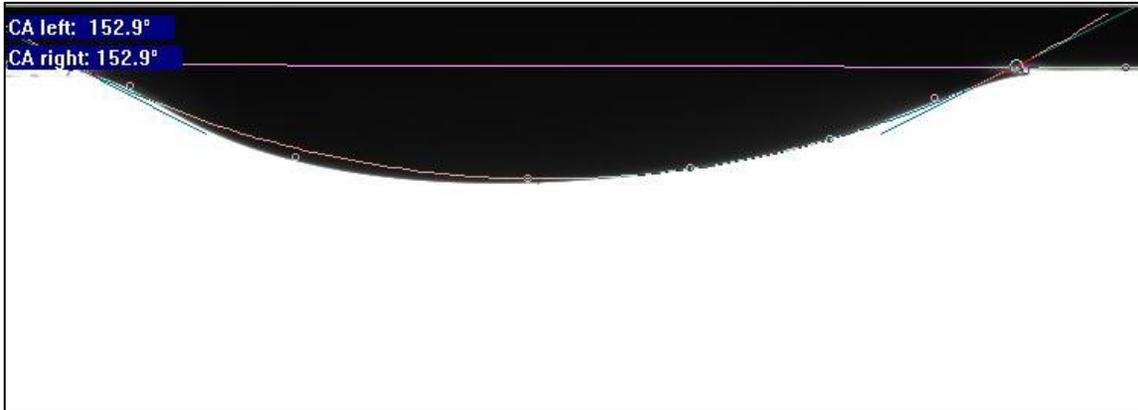


Figura A3. 13. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en salmuera MIG-S y roca MIG-R.

La roca fue añejada durante 72 h en el nanofluido SiO_2 y se realizó la medición del ángulo de contacto en agua de formación (**Figura A3.14**).



Figura A3. 14. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en salmuera MIG-S y roca MIG-R añejada en nanofluido SiO_2 .

CONCLUSIONES:

Se observó que la roca se hizo más mojable al aceite después de estar añejada en el nanofluido SiO_2 , pasando de un ángulo de 152.9° a un ángulo final de 173.1° .



Título	Determinación de ángulo de contacto
Participante(s)	ROGELIO QUIÑONES MARTINEZ
Solicitud interna	S431a

OBJETIVO:

Determinar ángulo de contacto en una placa de roca mojable al aceite, la cual será añejada en nanofluido ZnO/SiO₂.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:

Material

- Capilar
- Jeringas 1 ml
- Celda

Tabla A3. 9. Equipo utilizado.

Equipo	Código USIP
Horno	Código: I185
OCA	Código: E1026

Fuente: Laboratorio USIP, UNAM.

Tabla A3. 10. Muestras utilizadas.

Muestra	ID USIP
Agua de la CAB	MIGS
Zn/SiO ₂	M865

Fuente: Laboratorio USIP, UNAM.

RESULTADOS:

Determinación de ángulo de contacto

Para realizar la determinación de ángulo de contacto se utilizó una roca mojable al aceite, la cual fue añejada en aceite MIG-A durante 120 días.

Se realizó medición de ángulo de contacto inicial con agua de la CAB MIG-S, en la **Figura A3.15** se muestra el ángulo de contacto obtenido.

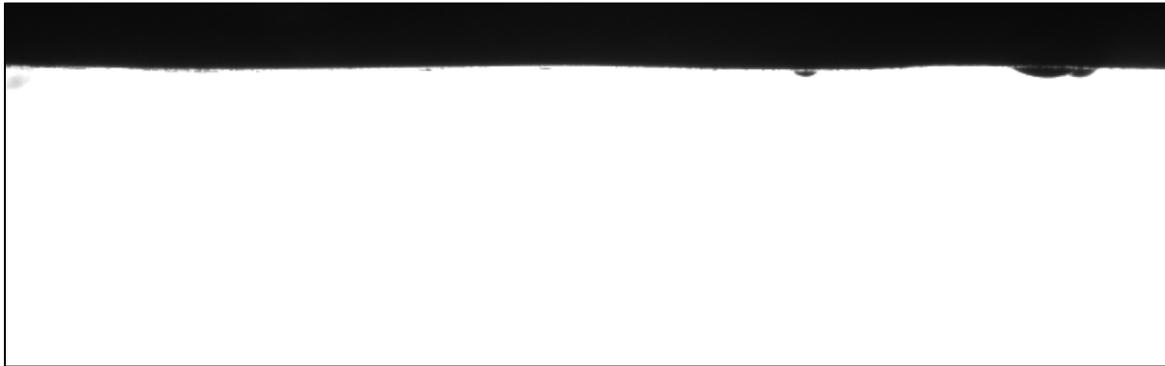


Figura A3. 15. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R.

La roca fue añejada durante 72 h en el nanofluido ZnO/SiO₂ y se realizó la medición del ángulo de contacto en agua de formación (**Figura A3.16**).



Figura A3. 16. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca M296 añejada en nanofluido ZnO/SiO₂.

Se realizó la repetición del experimento anterior a las mismas condiciones.



Figura A3. 17. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R (Repetición).

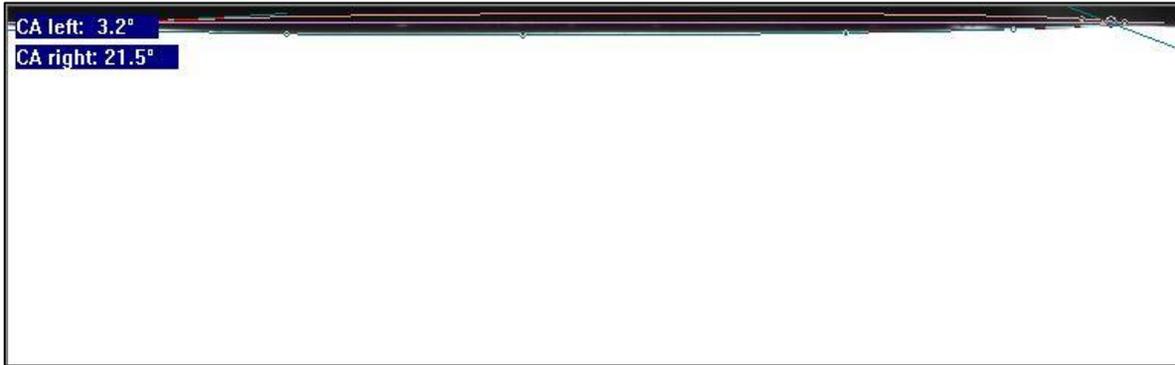


Figura A3. 18. Ángulo de contacto de aceite MIG-A en agua de la CAB MIG-S y roca MIG-R añejada en nanofluido ZnO/SiO₂ (Repetición).

CONCLUSIONES:

Se observó que en la roca añejada con el producto ZnO/SiO₂ (M865) modifico su ángulo de contacto hacia el agua de un ángulo 0 a 167.7 ° mientras que en la repetición se presenta un cambio de 0 a 21.5 °, esto puede deberse a la mineralogía de la primera roca en diferente a la segunda por lo cual no se presenta el efecto observado en la primera roca.