



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Evaluación de
Nanofluido para
Recuperación
Mejorada de
Aceite**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Arguijo Muñiz David Antonio

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa



**Ciudad Universitaria,
Cd. Mx., 2021**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Este proyecto fue apoyado por el proyecto SENER-CONACYT 280816. Asimismo, se agradece por la ayuda brindada a los técnicos académicos: Adriana Tejeda Cruz y Elsa De La Calleja de IIM, UNAM; Samuel Tehuacanero Cuapa de IF, UNAM.

A Dios.

A mis padres, que sin su incansable apoyo no habría sido posible culminar mis estudios de licenciatura.

A mis hermanos, Juan y Karen por los buenos momentos compartidos que sin duda ayudaron a hacer más divertido este periodo de vida y por los consejos y apoyo que llegaron a brindarme en determinadas etapas de todo este proceso.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi alma máter y por las facilidades otorgadas para estudiar la licenciatura.

A la Facultad de Ingeniería, por empeñarse en mi formación como ingeniero, así como las becas y prácticas otorgadas que contribuyeron enormemente en el camino hacia el objetivo.

Con cariño a la Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa, por liderar y supervisar el presente trabajo, así como por el tiempo dedicado, la paciencia y la disposición de resolver cualquier duda generada en el transcurso del proyecto.

A mis sinodales y maestros, que con sus observaciones y correcciones contribuyeron a mejorar la calidad del trabajo. También por su incansable esfuerzo, paciencia y empeño por formar a los futuros ingenieros.

A mis amigos, Alí Esaú López, Luis Ángel Tapia, Román Isaí Lezama, Víctor López, Ernesto Vanoye, Adrián Romero, David Tonathiu Peña, Diego Velázquez, Óscar Guajardo y todos los compañeros de la generación 2014 — 2018, por la ayuda y los momentos brindados durante este ciclo.

Al equipo de trabajo del Laboratorio de Interacción Roca-Fluidos y Fluidos-Fluidos.

Finalmente, a al resto de mis amigos y familiares de Torreón, Coahuila, mi hogar, quienes nunca dejaron de creer en mí, y con sus ánimos y buenos deseos logré terminar un objetivo más en mi vida.

Índice

1. Hipótesis y Objetivos	1
1.1 Hipótesis	1
1.2 Objetivo General	1
1.2.1. Objetivos específicos	1
2. Introducción	2
3. Métodos de recuperación de hidrocarburos	4
3.1 Recuperación Primaria	4
3.2 Recuperación Secundaria	5
3.3 Recuperación Mejorada	6
3.3.1 Nanotecnología	9
3.3.2 Métodos de síntesis de NPs	10
3.4 Aplicaciones de NPs en la Industria Petrolera	13
3.4.1 NPs como método de Recuperación Mejorada	15
3.5 Pruebas de Laboratorio	18
3.5.1 Pruebas Desplazamiento (<i>Coreflooding</i>)	20
3.6 Pruebas en Campo con NPs	24
4. Implicaciones de la nanotecnología	25
4.1 Antecedentes	25
4.1.1 Caracterización y Análisis Físicoquímico	26
4.1.2 Desarrollo de metodologías para medir la exposición	27
4.1.3 Riesgos Potenciales de Nanopartículas	28
4.1.4 Problemas Ambientales	28
4.2 Regulación en proceso	29
5. Desarrollo Experimental	30
5.1 Síntesis de LIRF-1	30
5.1.1 Caracterización de Nanopartículas LIRF-1	32
5.2 Pruebas con fluidos, medios porosos y LIRF-1	33
5.3 Pruebas con Capilares	34
5.3.1 Resultados Pruebas Capilares	36
5.4 Pruebas de Imbibición Espontánea	38
5.4.1 Resultados Prueba Imbibición Espontánea	42

5.5	Pruebas de mojabilidad	44
5.5.1	Resultados Medición Ángulos de Contacto	45
5.6	Prueba de Desplazamiento	47
5.6.1	Resultados Prueba de Desplazamiento	49
5.7	Formación de emulsiones Pickering	53
5.7.1	Resultados Emulsiones Pickering	55
5.7.2	Emulsiones con Aceite Crudo	56
5.8	Medición de Tensiones Interfaciales	57
5.8.1	Resultados Tensiones Interfaciales	58
6.	Conclusiones	61
7.	Recomendaciones	62
A.1.	Aspectos fundamentales de Ingeniería de Yacimientos	64
A.1.1	Porosidad	64
A.1.2	Mojabilidad	65
A.1.3	Presión Capilar	67
A.1.4	Permeabilidad	68
	Permeabilidad Absoluta	68
	Permeabilidad Efectiva	68
	Permeabilidad Relativa	68
A.1.5	Saturación	69
A.1.5.1	Resistividad	70
A.1.6	Tensión Superficial e Interfacial	70
A.1.7	Viscosidad	71
	72
A.1.7.1	Movilidad	72
A.1.7.2	Número Capilar	73
A.1.8	Propiedades del Agua de Formación	73
A.1.8.1	Composición del Agua	73
A.1.8.2	Densidad del agua	74
A.1.8.3	Compresibilidad del agua	74
A.1.8.4	Viscosidad del agua	74
A.2	Aplicaciones de NPs en otras áreas	74
8.	Bibliografía	77

Índice de Figuras	79
Índice de Tablas	81

Resumen

La aplicación de nanopartículas en la industria petrolera ha crecido notablemente durante la última década, su aplicación no sólo reside en la recuperación mejorada de aceite, sino también en las áreas de producción, exploración, perforación y fabricación de materiales. En la literatura se han reportado diferentes pruebas de laboratorio, incluso existen estudios donde se ha llevado a cabo la inyección de nanofluidos en campos que han pasado por una etapa de mantenimiento de presión mediante inyección de agua. Sin embargo, para llevar a cabo una prueba a escala de yacimiento es necesario disponer de datos experimentales de laboratorio acerca de las diferentes propiedades de la roca, así como del comportamiento del flujo multifásico de las mezclas de aceite y nanofluido. También es importante contar con datos experimentales acerca de la dinámica y la eficiencia de la recuperación de aceite obtenidos, usando el nanofluido como el fluido desplazante en la prueba de producción.

En este trabajo, se analizó la formación y estabilidad de emulsiones Pickering empleando aceite mineral y crudo ligero con agua a distintas condiciones, entre las que destacan; la proporción agua/aceite, la salinidad, y la concentración de nanopartícula. Por otro lado, se plantea utilizar a LIRF-1 (nanopartícula llamada así en honor al Laboratorio de Interacción Roca-Fluido) suspendida en salmuera (nanofluido) como fluido desplazante para llevar a cabo una prueba de desplazamiento usando una roca Berea Sandstone. Asimismo, se estudió la interacción que tiene el nanofluido con la roca y crudo, bajo distintos parámetros como lo son la salinidad y tipos de iones (monovalentes y divalentes), la temperatura y la concentración de nanopartícula. Además, se estudió el efecto de LIRF-1 sobre la mojabilidad del medio en areniscas de media porosidad y permeabilidad.

El contenido de este trabajo se divide en cuatro secciones. En la primera se describen de manera resumida las etapas de recuperación de explotación de un yacimiento petrolero. Se hace énfasis en los métodos de recuperación mejorada añadiendo a las nanopartículas como un método químico no térmico. Asimismo, se introduce el concepto de nanotecnología, se describen los tipos y clasificación de nanopartículas existentes. Posteriormente, se mencionan algunas de las aplicaciones de las nanopartículas en la industria petrolera, y se hace referencia a algunas pruebas de laboratorio con nanopartículas y pruebas piloto que se han realizado en campo.

En la segunda sección se mencionan implicaciones en la salud y medio ambiente de la nanotecnología, debido a que es una rama de la tecnología que ha ido creciendo progresivamente es necesario comprender los posibles efectos que tienen este tipo de materiales en el medio ambiente y los seres vivos.

En la tercera sección se describen las pruebas de laboratorio realizadas con la nanopartícula LIRF-1. En total se realizaron cinco pruebas, se presentan y se analizan los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas y finalmente se mencionan las conclusiones y recomendaciones para este trabajo.

Al final de este trabajo se encuentra un anexo donde se describen aspectos fundamentales de ingeniería de yacimientos y conceptos que fueron utilizados para el desarrollo de este trabajo.

Anteriormente, nuestro grupo sintetizó la nanopartícula **LIRF-1** para estudiar su efecto en la tensión interfacial del aceite vegetal/agua analizando el desplazamiento en capilares de vidrio y formación de emulsiones "Pickering". Asimismo, se observó su capacidad de alterar la mojabilidad en areniscas mediante pruebas de imbibición simples.

1.Hipótesis y Objetivos

1.1 Hipótesis

Las nanopartículas de óxidos metálicos poseen características interesantes entre las cuales destacan la reducción de la tensión interfacial agua-aceite, la alteración en la mojabilidad y el desplazamiento del aceite residual, por lo que éstas pueden ser empleadas incrementar el factor de recuperación de aceite.

1.2 Objetivo General

Evaluar el potencial de nanopartículas de óxido de níquel como un método de *EOR* para campos maduros en formaciones de areniscas

1.2.1. Objetivos específicos

1. Estudiar la formación de emulsiones tipo Pickering
2. Evaluar la alteración en la mojabilidad de rocas
3. Realizar pruebas de desplazamiento de crudo utilizando tapones de areniscas.

2. Introducción

La mayor parte de las reservas de petróleo en el mundo se encuentran en yacimientos de crudo pesado y extrapesado, cuya extracción y manejo son procesos complicados por lo que es necesario recurrir a métodos de recuperación secundaria y mejorada. Asimismo, los yacimientos convencionales de crudo ligero y mediano poco a poco se han ido agotando. No obstante, el factor de recuperación de estos yacimientos ronda entre el 30-40 % por lo que, existe aún un gran volumen de aceite remanente en los yacimientos.¹

Cabe mencionar que la inyección de agua es el método de recuperación secundaria más utilizado, sin embargo, la eficiencia de barrido de esta técnica no siempre es tan eficaz, dejando un volumen considerable de aceite en el medio poroso, por lo que es necesario aplicar métodos adicionales para incrementar el factor de recuperación de hidrocarburos.

Con el desarrollo de la tecnología y mejor entendimiento del comportamiento de fluidos en el yacimiento, se han desarrollado distintas técnicas de recuperación mejorada de aceite como lo es en el caso de nanopartículas cuyas aplicaciones se encuentran en distintos ámbitos de la industria.

El prefijo “nano” proviene del término un billón, por lo tanto, el término nanotecnología se refiere a la escala a la cual opera la tecnología, es decir a nanómetros o $1/1 \times 10^9$ (una billonésima parte de un metro). Un ejemplo claro para demostrar que tan pequeña es la nano escala, es que un nanómetro es 100,000 veces más delgado que un cabello humano. En otro contexto, es la comparación de tamaño entre un nanómetro y un metro es lo mismo que comparar una canica al tamaño de la Tierra.

La aplicación de la nanotecnología en la industria petrolera ha crecido considerablemente, y sus funciones van desde la reducción de migración de finos hasta la alteración de mojabilidad en el medio poroso. Por su tamaño, las nanopartículas (NPs), o bien, los nanofluidos, pueden formar suspensiones coloidales, las cuales pueden entrar en contacto con los microporos del medio poroso y adherirse a éste alterando la mojabilidad, también modifican la tensión interfacial entre fluidos e incluso pueden llegar a inhibir la precipitación de orgánicos como los asfaltenos y con facilitar o incrementar la producción de hidrocarburos. Sin embargo, los suspensiones coloidales de nanofluidos pueden ocasionar efectos que perjudican al movimiento de fluidos provocando cambios no deseados en el sistema roca-fluido, por ejemplo; reducción de porosidad y permeabilidad, cambios de mojabilidad no deseados, entrapamiento por aglomeración de la nanopartícula, entre otros; es por esto, que el diseño y las características de las NPs a utilizar debe ser estudiado cuidadosamente.

México posee yacimientos maduros que se encuentran en formaciones arenosas, que han pasado por varias etapas de producción, y las condiciones de dichos yacimientos podrían ser adecuadas para la aplicación de nanofluidos y analizar el efecto de estos en el incremento del factor de recuperación. Para ello es necesario contar con pruebas de laboratorio para conocer el efecto del nanofluido con la roca y los fluidos.

Para este trabajo se consideró el caso de campos maduros. En el laboratorio se preparó la nanopartícula **LIRF-1** de óxido de níquel (NiO), y se formó un nanofluido para el cual se evaluó su desempeño con pruebas de ángulo de contacto, imbibición espontánea, desplazamiento en capilares de borosilicato y politetrafluoroetileno (teflón), formación de emulsiones y desplazamiento de aceite usando *Berea Sandstone* como medio poroso, aceite mineral y aceite crudo ligero (29 °API) con salmueras sintéticas.

3. Métodos de recuperación de hidrocarburos

Los yacimientos petroleros pasan por diferentes etapas de explotación; que van desde la primaria, secundaria y la recuperación mejorada o terciaria. Este último ámbito se ha ido ampliando considerablemente debido a la creciente innovación y desarrollo de tecnología. Sin embargo, considerar la explotación de un yacimiento como una secuencia cronológica no es lo recomendado en algunos casos, ya que es posible definir con anticipación el esquema de explotación de un yacimiento en específico si se cuenta con la suficiente información petrofísica, especialmente, para aplicar alguna técnica de recuperación desde el inicio de explotación y así sea más redituable el proyecto.² Por ejemplo, un yacimiento de crudo extrapesado, viscoso, con densidades API muy bajas, es muy difícil producirlo mediante el flujo natural o con inyección de agua. Por lo que la aplicación de algún método de recuperación mejorada que en este caso podría ser un área de oportunidad interesante para la explotación de este tipo de aceites.

3.1 Recuperación Primaria

Se sabe que la recuperación primaria es aquella que se obtiene por la propia energía del yacimiento, dependiendo directamente del o los mecanismo(s) de empuje que dominen en el yacimiento³ (**Figura 3.1**). Por lo general, en los yacimientos de hidrocarburos se presentan cinco mecanismos de empuje:

- Empuje de gas en disolución
- Empuje de capa de gas
- Empuje de acuífero
- Segregación gravitacional
- Expansión roca-fluidos

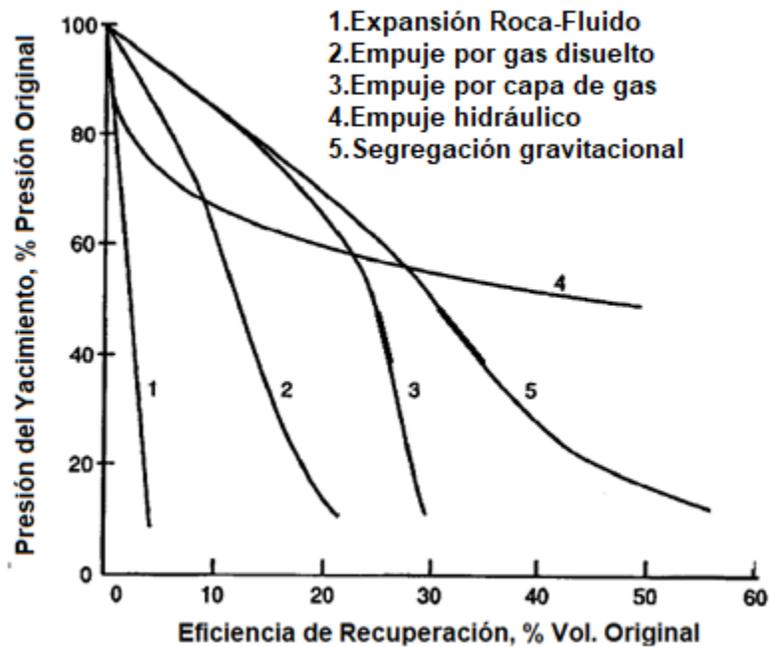


Figura 3.1 Mecanismos de Empuje de un Yacimiento Petrolero⁴

3.2 Recuperación Secundaria

La recuperación secundaria tiene como objetivo extender la vida productiva del yacimiento mediante la inyección de algún fluido inmisible para mantenimiento de presión y sin alterar las condiciones del sistema roca-fluido. Para lograr esto se han desarrollado distintas técnicas; las más aplicadas en campo son la inyección de agua y de gas; los cuales son fluidos propiamente producidos del yacimiento y su reutilización ahorra grandes costos de producción. En la **tabla 3.1** se describen los tipos de inyección de agua que se pueden llevar a cabo, con sus respectivas ventajas y desventajas.²

Tabla 3.1 Ventajas y desventajas de inyección de agua²

Tipo de Inyección	Características	Ventajas	Desventajas
Periférica (externa)	La inyección se realiza directamente en el acuífero cerca del contacto agua-aceite (CAA). No se requiere una amplia descripción del yacimiento.	No se requiere perforar pozos adicionales. La recuperación de aceite es alta. Reducción de costos por el manejo del agua.	No se utiliza toda el agua inyectada para desplazar al crudo. No es posible seguir detalladamente el frente de invasión. Hay riesgos de fracaso por mala comunicación entre la periferia con el centro del yacimiento. La recuperación es lenta.
Dispersa (interna)	La inyección se realiza en la zona de aceite. Se emplea en yacimientos de bajo buzamiento y grandes superficies.	respuesta Rápida del yacimiento. eficiencias de barrido Elevadas. Buen control del frente de invasión. Disminuye el efecto negativo de las heterogeneidades.	Requiere una mayor inversión que la inyección externa. Exige un mayor seguimiento y control, por lo que existe más riesgo.

3.3 Recuperación Mejorada

En cuanto a la recuperación mejorada o terciaria, se caracteriza por la inyección de fluidos u otras sustancias a condiciones específicas para alterar las propiedades de los fluidos en el yacimiento, o bien, para modificar las interacciones del sistema roca-fluido. Los fluidos inyectados complementan la energía remanente en el yacimiento para desplazar el hidrocarburo hacia los pozos productores, de esta manera las interacciones con el sistema roca-fluido se pueden presentar como: la disminución de la tensión interfacial, el hinchamiento del aceite, la reducción de viscosidad, la alteración de mojabilidad o control de movilidad, favoreciendo a la producción de hidrocarburos.⁵

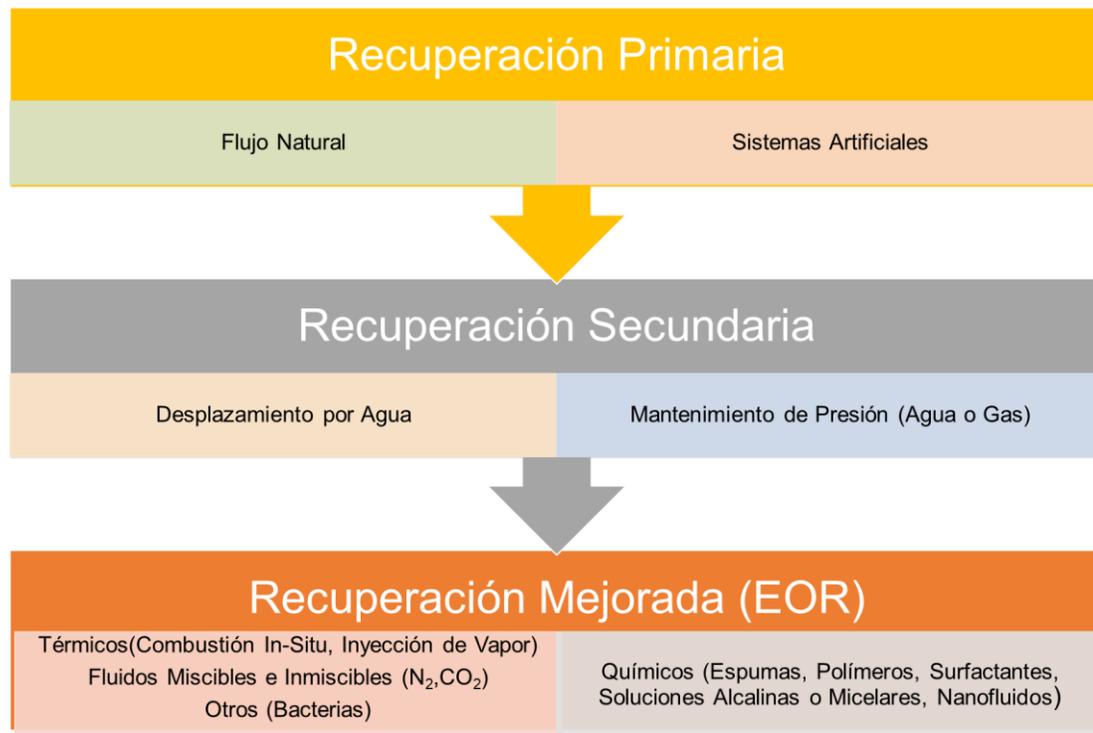


Figura 3.2 Clasificación de Sistemas de Recuperación

Para llevar a cabo la aplicación de algún método de EOR depende estrictamente de los precios del petróleo y de las ganancias, esto se debe a que las técnicas de recuperación mejorada son más complejas que otros métodos por lo que conlleva una mayor inversión. No obstante, durante la última década la industria ha puesto interés en los yacimientos no convencionales como lo son el *shale gas/oil*, arenas bituminosas y aceites pesados. Cuyas reservas representan volúmenes atractivos para extraer mediante tecnología EOR. Thomas & Ali clasificaron a los métodos EOR en dos tipos; térmicos y no térmicos (**Figura 3.3**). Los métodos térmicos se aplican preferentemente en campos de aceite pesado y arenas bituminosas. Mientras que los métodos no térmicos se aplican en campos de aceite ligero y con un volumen remanente considerable. También se han aplicado en campos de aceite viscoso, sin embargo, no se han obtenido gran resultado. Dentro de los métodos térmicos, la inyección de vapor ha sido la más utilizada en países como Estados Unidos, Canadá, Venezuela. Por otro lado, el método no térmico más utilizado y exitoso es la inyección de químicos miscibles. Aunque los métodos de EOR han mostrado tener un efecto favorable en la recuperación de hidrocarburos, los costos asociados a la aplicación de este método son muy elevados y el margen de ganancias puede reducirse considerablemente.⁶

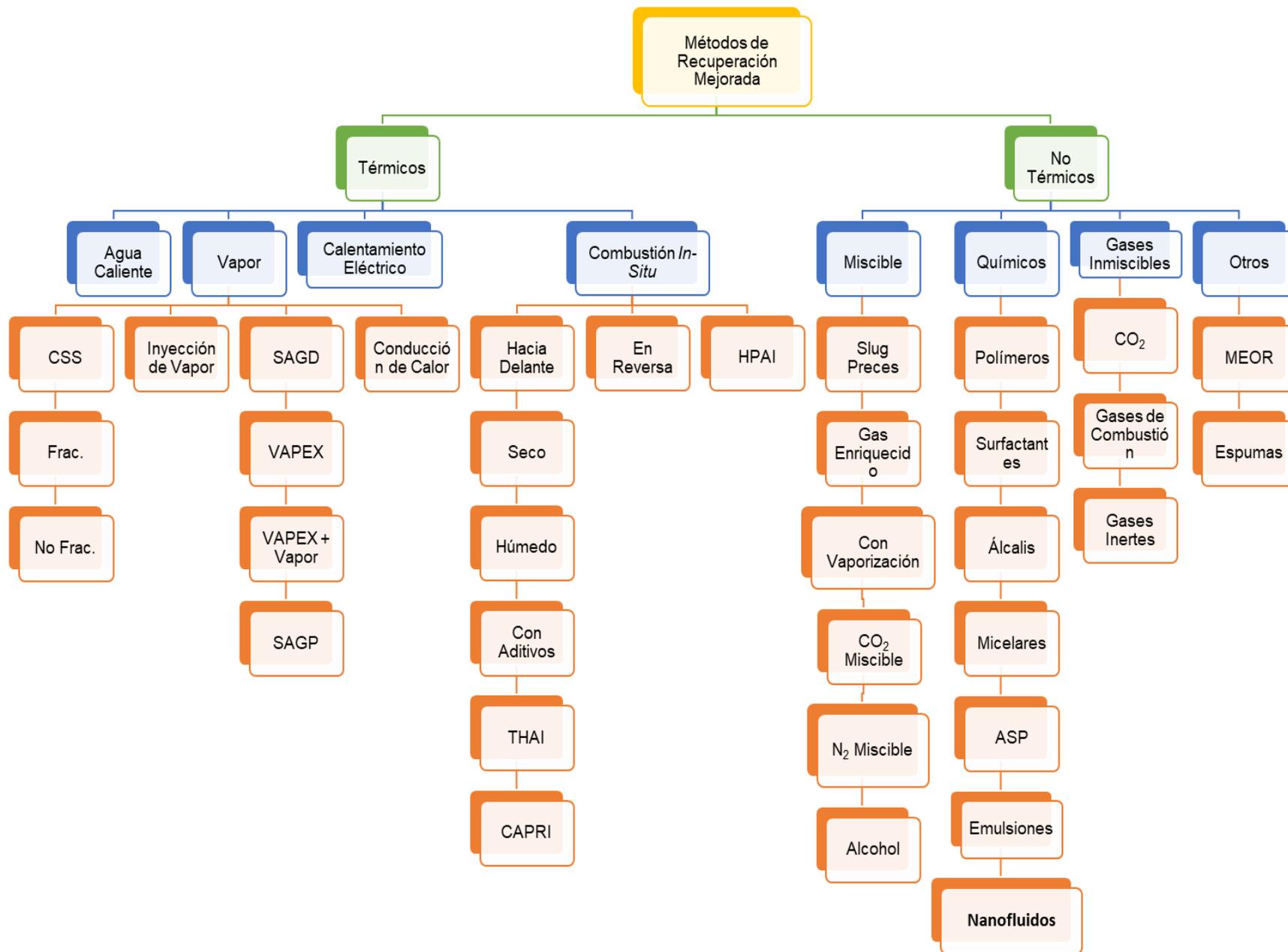


Figura 3.3 Clasificación de los métodos EOR según Thomas S. *Enhanced Oil Recovery-An Overview, Oil and Gas Science and Technology. IFP*

3.3.1 Nanotecnología

Es la tecnología en nanoescala y se conoce por la manipulación y control de la materia a un nivel nanoescalar (billonésima parte de un metro) para la construcción de materiales, dispositivos y sistemas funcionales. De acuerdo con la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI) también se conoce como la manipulación de la materia en una escala de 1 a 100 nm.

La nanotecnología forma parte de innovaciones más recientes a nivel mundial, ya que emplean para la fabricación de diversos productos como medicinas, cosméticos, alimentos, entre otros. Además, se utiliza en procesos de remediación de agua y suelos⁷. Cabe mencionar que la regulación de salud y ambiental sobre el uso de este tipo de materiales para fabricación de insumos es bastante rigurosa debido a que los nanomateriales se encuentran en productos de uso cotidiano, además, de que su manejo debe ser cuidadoso y con el equipo de seguridad apropiado debido a que son partículas que se suspenden fácilmente en el aire y pueden perjudicar a la salud humana.⁸

3.3.1.1 Tipos de nanopartículas

Las nanopartículas exhiben propiedades físicas y químicas únicas y diferentes a nanoescala respecto a sus respectivas partículas en mayor tamaño. Esto se debe a; a) la gran área superficial relativa que presentan en relación con el volumen que ocupan, b) al incremento en la reactividad o estabilidad en un proceso químico, c) al mejoramiento en la fuerza mecánica, por mencionar algunas.⁹

Las NPs varían en sus dimensión, forma, estructura, y composición. Pueden ser esféricas, cilíndricas, tubulares, cónicas, sin núcleo, espirales, planas, etcétera. Su superficie puede ser uniforme o irregular. Algunas nanopartículas son cristalinas o amorfas con uno o múltiples cristales sólidos los cuales pueden estar separados o aglomerados.

En la actualidad existen y se siguen desarrollando numerosos métodos de síntesis para mejorar las propiedades y reducir costos de manufactura de las nanopartículas. Los métodos han sido modificados o ajustados para mejorar las propiedades; ópticas, mecánicas, físicas y químicas de las nanopartículas, las cuales tienen aplicaciones específicas de acuerdo con sus propiedades.⁹

3.3.1.2 Clasificación de Nanopartículas

Generalmente, las nanopartículas se clasifican en: orgánicas, inorgánicas y base carbón.

Nanopartículas Orgánicas: Algunos ejemplos de estos sistemas son los dendrímeros, los liposomas, la ferritina, entre otros. Estas partículas son biodegradables, no tóxicas y algunas como las micelas y los liposomas cuentan con núcleo vacío. También conocidas como nanocápsulas se distinguen por ser sensibles al calor y a la luz, por ende, se utilizan para el desarrollo de medicamentos y vacunas. Las nanopartículas orgánicas se utilizan ampliamente en el campo de la biomedicina fungiendo como agentes transportadores de medicamento a órganos y tejidos específicos en el cuerpo humano.⁹

Nanopartículas Inorgánicas: Son partículas que no contienen carbón, y comúnmente se clasifican en metálicas y óxido metálicas. Estos materiales cuentan con tamaños de partícula de entre 1 a 100 nm, con características superficiales como: gran área superficial con relación al volumen, tamaño de poro, carga superficial, densidad de carga superficial. Asimismo, poseen estructuras cristalinas y amorfas, formas esféricas y cilíndricas, así como reactividad y sensibilidad a factores ambientales como aire, humedad, calor, luz solar, etcétera.⁹

Nanopartículas metálicas: Se sintetizan de elementos metálicos a escalas nanométricas mediante métodos destructivos o constructivos. La gran mayoría de los metales pueden ser utilizados para la preparación de nanopartículas, los más comunes son; aluminio (Al), cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), oro (Au), hierro (Fe), plomo (Pb), plata (Ag) y zinc (Zn).

Nanopartículas óxido metálicas: Entre las más comunes se encuentran, óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de cerio (CeO_2), magnetita (Fe_3O_4), dióxido de sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), óxido de níquel (NiO), y óxido de zinc (ZnO). Estas nanopartículas poseen propiedades mejoradas cuando son comparadas con sus contrapartes metálicas.

Nanopartículas de Carbono: Son partículas hechas completamente de carbono (C). Pueden ser clasificadas en fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbón (CNF) y carbón activado. En la siguiente tabla se muestran algunas de las funciones que cumplen todos estos nanomateriales.⁹

3.3.2 Métodos de síntesis de NPs

Existen numerosos métodos de síntesis de nanopartículas, no obstante, se pueden agrupar en dos grandes clasificaciones: “Top-Down” y “Bottom-Up”. Reciben este nombre, debido a que el proceso de síntesis se realiza a partir del material en bruto hasta llevarlo a la nanoescala (Top-Down) o formar las moléculas del material deseado y llevarlo hasta tamaños que entren en el rango de nanométrico. (Bottom-Up)

Métodos “Top-Down”

También conocidos como métodos destructivos ya que se toma el material en bruto y se reduce a partículas a escalas nanométricas. Entre los métodos más conocidos se encuentran, trituración mecánica, nanolitografía, ablación láser, “sputtering” y descomposición térmica.⁹

Métodos “Bottom-Up”

Este tipo de métodos son constructivos es decir que se toman materiales que produzcan los átomos del producto que se desee formar. Por consiguiente, estos átomos van formando moléculas más grandes hasta formar la nanopartícula. Entre los métodos más reconocidos se encuentran: sol-gel, rotativos, deposición química de vapor (CVD), pirólisis, y biosíntesis. A continuación, se describen de forma breve los métodos de preparación de nanopartículas más conocidos, **Figuras 3.4 y 3.5.**⁹



Figura 3.4 Métodos “Top Down” síntesis de nanopartículas



Figura 3.5 Métodos de síntesis de nanopartículas “Bottom Up”

3.4 Aplicaciones de NPs en la Industria Petrolera

La nanotecnología ha probado tener gran potencial en diversas actividades de la industria petrolera, incluyendo exploración, perforación, producción y recuperación mejorada (EOR). En el caso particular de la EOR las NPs presentan las ventajas, siguientes:¹⁰

1. Buena estabilidad, debido a que la fuerza superficial es más dominante que la gravitacional.
2. El tamaño y la forma de las nanopartículas (NPs) se pueden modificar fácilmente durante el proceso de fabricación con alta flexibilidad.

3. Las propiedades químicas de la superficie de las NPs se pueden adaptar fácilmente para que sean hidrófilas o hidrófobas.

Diferentes tipos de nanopartículas (tanto orgánicas como inorgánicas) han mostrado un incremento significativo en el factor de recuperación (RF) adicional. Por ejemplo, la más común de sílice puede ofrecer una recuperación adicional de aceite de más del 20%.¹

Asimismo se ha identificado que el tamaño de las NPs, la temperatura del medio, la mojabilidad y la salinidad, influyen en el desempeño de las nanopartículas inyectadas en el yacimiento.¹¹ Los estudios realizados sobre la aplicación de nanotecnología en la industria petrolera, especialmente para el área de EOR, muestran resultados alentadores para el incremento del factor de recuperación (FR) de los campos maduros.

El-Diasty AI, Aly AM.⁸ reportaron las aplicaciones de las nanopartículas en los diferentes ámbitos de la industria petrolera como la exploración, perforación, terminación, yacimientos, producción y manejo de hidrocarburos. A continuación, se describen brevemente dichas aplicaciones:

Exploración y Caracterización de Yacimientos

Los “nanosensores” son herramientas que se han desarrollado como posible técnicas de caracterización e interpretación sísmica, además pueden aplicarse para la evaluación de formaciones. Una vez que las nanopartículas son inyectadas al yacimiento unas serán adsorbidas en los granos de la roca, algunas podrían pasar por los poros más pequeños de la formación. De esta manera información sobre las propiedades físicas, así como la distribución 3D de la formación se pueden obtener de las NPs adheridas en el yacimiento.

Perforación y Terminación

Las NPs se han utilizado en aditivos para lodos de perforación, aditivos para cementación y herramientas de perforación. La mayoría de las nanopartículas han sido diseñadas para atacar los problemas que se presentan en perforación, como lo son: formaciones no consolidadas, inestabilidad del pozo, pérdidas de circulación, migración de finos, pegamiento de la tubería, zonas de hidratos de gas, fluidos de fracturamiento y yacimientos de alta presión y temperatura.

Producción y Estimulación

Wu et al. (2016) emplearon NPs de sílice para formar espumas estables y mitigar el acarreo de líquido en pozos profundos de gas provocado por las caídas de presión en el pozo. Emplearon nanopartículas de sílice resistentes a 150° C, salinidades de 250,000 ppm y contenido de azufre de hasta 0.04%. Además, las NPs has mostrado ser útiles para prevenir la formación de ceras en las tuberías durante la producción de gas y aceite, el tratamiento del agua, inhibidores de precipitación de asfaltenos, y separación de emulsiones de agua en aceite (w/o) durante el procesamiento de hidrocarburos.

Por otro lado, algunos nanomateriales han sido estudiados para el mejoramiento del fracturamiento hidráulico y tratamientos con ácido. Huang et al. (2008) diseñaron

apuntalantes recubiertos con nanopartículas los cuales tienen la capacidad de mantener su viscosidad a temperaturas elevadas, ayudando al control de pérdida de fluidos y reduciendo la migración de finos. Además, las NPs pueden adentrarse en las gargantas de poro y regresar a superficie con el fluido producido, lo cual ayuda a mantener la permeabilidad del yacimiento. Algunas patentes basadas en estos estudios han sido aceptadas por la relación que guarda la nanotecnología con el fracturamiento hidráulico, incluyendo los nano-apuntalantes para conductividad de fractura y fluidos fracturantes de alta temperatura.

3.4.1 NPs como método de Recuperación Mejorada

Durante la última década numerosos investigadores e ingenieros se han dedicado al desarrollo y aplicación de estrategias para aumentar el factor de recuperación de los campos de aceite y retardar el abandono de estos mediante la innovación de técnicas que poseen la capacidad de modificar las propiedades del sistema roca-fluido. De este modo se comenzó a indagar en las propiedades que poseen las nanopartículas. Las nanopartículas pueden aumentar significativamente la recuperación de aceite mejorando las características de los fluidos (disminución de densidad, reducción de tensión interfacial, disminución de la viscosidad,) así como las del sistema roca-fluido (alteración de la mojabilidad).¹¹

Elsayed et al. (2014) clasificaron a las nanopartículas en tres grupos principales; nanocatalizadores, nanoemulsiones y nanofluidos. A continuación, se describe cada uno.

3.4.1.1 Nanocatalizadores

Se han desarrollado ~~bastantes~~ métodos para mejorar la recuperación y reducción de viscosidad del aceite. Existen una variedad de métodos, donde la inyección de agua caliente y combustión in situ son los más populares y usados frecuentemente.

Hyne et al. 1982 propuso otra reacción llamada aquatermolisis. Esta reacción consiste en agregar aceite pesado con agua o vapor a 200-280 °C con un tiempo de reacción que puede variar de algunas horas a días.

La aquatermolisis utiliza la técnica *huff & puff*, la cual toma lugar en el pozo y consiste en tres etapas: inyección de vapor, cierre del pozo, y producción de aceite. Posteriormente, se descubrió que la reacción de aquatermolisis usando solamente la hidrólisis del agua no funcionó como se esperaba ya que los átomos de S, N y O₂ en la molécula del aceite pesado pueden interactuar entre ellas por medio de enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals, por ende, se polimerizan en moléculas más grandes y no se reduce la viscosidad.¹²

Los nanocatalizadores poseen los efectos necesarios para acatar esta serie de problemas. Esto se debe a que el catalizador actúa como una sustancia intermedia entre el reactivo y producto y reduce la energía de activación de la reacción, por lo tanto no altera la reacción general del proceso.

Clark et al., estudiaron la aplicación de un catalizador en el proceso de aquatermolisis. Sus resultados fueron un éxito, ya que el catalizador previene la regresión debido a la polimerización y al mismo tiempo promueve la pirólisis para romper moléculas, del aceite pesado, en moléculas más pequeñas. Además, ocurren otras reacciones sinérgicas como hidrogenación y apertura de anillo.¹²

El rompimiento de los enlaces C-S resulta en una reducción del peso molecular promedio, ocasionando reducción de la viscosidad, y mejoramiento de las propiedades de flujo del aceite pesado. Cabe mencionar que también los enlaces C-N y C-O se rompen en una reacción catalítica de aquatermolisis. Sin embargo, debido a la baja energía presente en los enlaces C-S, la reducción de contenido de azufre en el aceite pesado posterior a la reacción es más significativa.

3.4.1.2 Nanoemulsiones

Tradicionalmente, emulsión es un sistema de dos fases en donde una se encuentra dispersa dentro de la otra en forma de gotas, gracias a un agente emulsionante. Las emulsiones se forman por el contacto entre el agua y aceite debido a un esfuerzo de corte o agitación. Existen dos tipos de emulsiones: si las gotas de aceite se presentan dispersas dentro del agua se le conoce emulsión de aceite en agua (O/W). En cambio, si las gotas de agua se encuentran dispersas en el aceite se les denomina emulsión de agua en aceite (W/O), las cuales son las más comunes en la industria petrolera.¹³

Existe un tercer tipo de emulsiones conocidas como emulsiones múltiples, las cuales se caracterizan por estar formadas por más de un tipo de emulsión anteriormente descritas, en donde las gotas de la fase dispersa contienen gotas igualmente dispersas más pequeñas. Las más comunes son de agua en aceite en agua (W/O/W). Generalmente, las emulsiones múltiples son poco estables. **(Figura 3.6)**

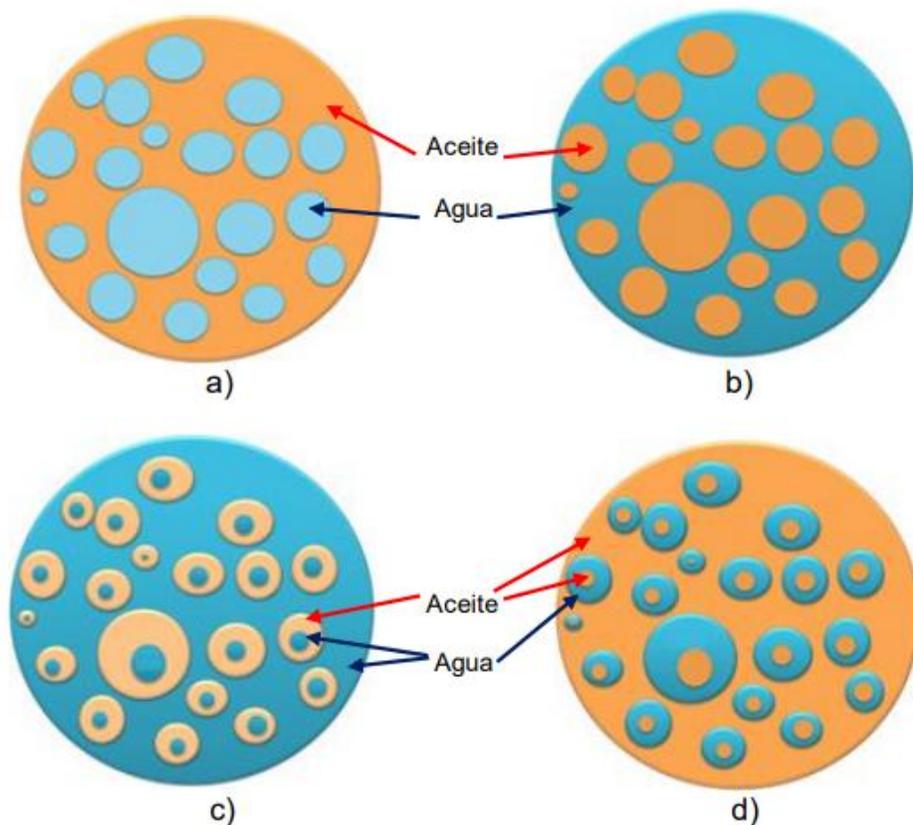


Figura 3.6 Emulsiones simples: a) agua en aceite b) aceite en agua y emulsiones múltiples: c) agua en aceite en agua, d) aceite en agua en aceite¹³

Las nanoemulsiones, se estabilizan mediante la suspensión de nanopartículas en lugar de utilizar un surfactante, dichas nanoemulsiones son bastante estables bajo condiciones extremas de temperatura y salinidad. La inyección de nanoemulsiones con alta viscosidad puede favorecer a la relación de movilidad ocasionando que el aceite pueda ser acarreado con mayor facilidad hacia los pozos, además que las gotas de nanoemulsión son suficientemente pequeñas para fluir a través del medio poroso sin mucha retención en la roca, caso contrario que ocurre en otros métodos de EOR químicos como los polímeros y surfactantes.

En las emulsiones estabilizadas por partículas finas, mejor conocidas como emulsiones Pickering, dichas partículas se extienden y mantienen en la interfase de dos líquidos, estableciendo un equilibrio mecánico. En 1907, Percival Pickering descubrió este fenómeno, encontró que las partículas finas pueden fungir como estabilizadores en la formación de emulsiones. Asimismo, Percival encontró que cuando dos líquidos inmiscibles, uno de ellos es más afín a una partícula que el otro, siendo este último la fase dispersa.¹⁴

En el caso de las emulsiones Pickering, las partículas se encuentran fuertemente adheridas en la superficie de las gotas de emulsión, por lo tanto, se requiere mayor energía libre de

Gibbs para desunir a las partículas de las interfases en comparación con las emulsiones a partir de surfactantes. Para ejemplificar lo anterior se aplica el caso de la mezcla aceite-agua, donde las gotas de aceite que se encuentran dispersas (emulsión O/W) y coalescen, minimizando la energía libre de Gibbs que posee la mezcla. De esta manera se clasifica a la emulsión como inestable lo que resulta en una separación final de fases. No obstante, al agregar partículas sólidas a la mezcla agua-aceite, las partículas previenen que las gotas coalescan, resultando en una emulsión más estable. Esto se debe a que la estructura molecular de la partícula es anfífila, es decir que una parte de la partícula es hidrofílica y la otra parte es lipofílica. Asignar este carácter químico es posible gracias al recubrimiento de las nanopartículas, generalmente se utilizan grupos de silanol como recubrimiento de la superficie en cierto porcentaje dependiendo del tipo de emulsión que se desee obtener. Existen varios factores que afectan la formación y estabilidad de las emulsiones Pickering, entre ellos, se encuentran: la salinidad, la agitación o turbulencia, la proporción de fases, el pH, la temperatura y la concentración de partículas.¹⁵

3.4.1.3 Nanofluidos

Un nanofluido se define como un fluido base que contiene nanopartículas en suspensión. Su tamaño y masa son tan pequeños que permanecen suspendidas en el medio. Asimismo, las nanopartículas siguen un comportamiento aleatorio el cual se rige por el movimiento browniano, es decir que se mueven libremente a través del fluido base. De esta manera un nanofluido es un sistema de dos fases; una fase sólida en la fase líquida. La estabilidad de la suspensión se determina por la suma de fuerzas de atracción y repulsión de van der Waals entre partículas. Si las fuerzas repulsivas exceden a las fuerzas de atracción, la suspensión será estable y evitará la aglomeración y precipitación de las partículas. La estabilidad de la dispersión puede mejorar alterando propiedades de las partículas como el potencial zeta y la densidad. Esto se logra ajustando el pH o modificando la superficie activa de la nanopartícula.⁸

El mecanismo de desplazamiento, interacción, y efecto en el medio poroso aún no quedan del todo entendidas. Por lo que el tema ha atraído la atención de la comunidad de la industria petrolera y los trabajos sobre pruebas experimentales con diferentes NPs, rocas y fluidos se han reportado en la última década.

3.5 Pruebas de Laboratorio

A partir de la década pasada se realizaron numerosos experimentos de laboratorio, especialmente pruebas de desplazamiento (*core flooding*) con diferentes tipos de NPs (óxidos metálicos, orgánicas, inorgánicas, ferromagnéticas) así como diferentes medios de suspensión. En la **tabla 4.7** se muestran algunas de las pruebas con diferentes tipos de nanopartículas que han mostrado mejores resultados en la recuperación adicional de aceite, alteración de la mojabilidad y reducción de la tensión interfacial.¹⁶

Tabla 3.2 Lista de NPs con distintas aplicaciones en EOR¹⁶

Tipo de NPs	Objetivo de Estudio	Resultado
Óxido Metálicas		
Al₂O₃	Viscosidad y Tensión Interfacial	Reducción significativa de la viscosidad
CuO	Viscosidad de Fluidos	Reducción de viscosidad del aceite y aumento de la viscosidad del fluido inyectado
Fe₂O₃	Relación de Movilidad	No efectivo
Ni₂O₃	Viscosidad de Fluidos	Redujo la viscosidad del aceite y aumentó la viscosidad del fluido inyectado
MgO	Migración de Finos	Redujo la migración de finos, pero sin aportar a la recuperación de aceite
SnO₂	Recuperación de Aceite	No se recuperó aceite, pero si alteró la mojabilidad
TiO₂	Mojabilidad y modificación de la tensión interfacial	Muy efectivo
ZnO	Recuperación de Aceite	Afectó negativamente la permeabilidad
ZrO₂	Recuperación de Aceite	Menor recuperación de aceite que desplazamiento por agua
Magnéticas		
Ferro Nanofluidos	Reducción de Tensión Interfacial	Redujo tensión interfacial para mojabilidad al aceite y agua
CoFe₂O₄	Recuperación de Aceite	Redujo aceite residual de 31.5% a 8.7%
Orgánica		
NPs Carbono	Recuperación de Aceite	Mejóro la recuperación de aceite a 96%
CNTs	Agente EOR en HPHT	Reducción significativa de la viscosidad
Inorgánicas		
SiO₂	Mojabilidad y modificación de la tensión interfacial	Muy efectivo para modificar tensión interfacial y mojabilidad
SiO₂ Hidrófobas	Recuperación de Aceite	Muy efectivo para recuperación de aceite
SiO₂ Fumed	Emulsión O/W	Sólo modificó la mojabilidad
Núcleo Sílice/Polímero	Alta temperatura/Alta salinidad	Redujo tensión interfacial y mejoró recuperación de aceite
SiO₂ Silano	Yacimientos areniscas	Efectivo para recuperación de aceite
HLP	Mojabilidad y modificación de la tensión interfacial	Muy efectivo para modificar tensión interfacial y mojabilidad
LHP	Alteración de mojabilidad	Incrementó la recuperación de aceite mediante alteración de mojabilidad
NWP	Mojabilidad y modificación de la tensión interfacial	Mejor efecto en la mojabilidad que en la tensión interfacial

De las pruebas de laboratorio más destacadas se encuentran las descritas enseguida, en los tres trabajos (*Safari y Jamialahmadi, 2013, Hendraningrat, Li, Torsaeter, 2013, El-Diasty y Salem, 2013*) se emplearon nanopartículas inorgánicas de sílice, pero con diferente carácter químico. En su desarrollo se realizan varias pruebas donde se evalúan algunos objetivos propuestos en este trabajo. Para los dos primeros experimentos se ejecutan

pruebas de desplazamiento donde inicialmente se saturan las muestras en salmuera, luego se les inyecta aceite enseguida se inyecta salmuera para desplazar al aceite simulando una recuperación secundaria. Finalmente, se inyecta el nanofluido a diferentes concentraciones. Al final de cada prueba se cuantifica el aceite desplazado por la salmuera y el nanofluido. Posterior a la prueba de desplazamiento se realizaron mediciones de ángulos de contacto y/o de tensión interfacial.

3.5.1 Pruebas Desplazamiento (*Core flooding*)

La determinación de las permeabilidades efectivas y relativas, como la obtención de datos acerca de la dinámica y la eficiencia de la recuperación de aceite mediante inyección de salmuera, gases o productos químicos se basan en la capacidad de realizar en laboratorio lo que se conoce en el ámbito de la industria petrolera como pruebas de desplazamiento dinámico.¹⁷

En una prueba de desplazamiento dinámico, un cierto fluido, al que se le denomina fluido desplazante, se inyecta a presión en una muestra de un medio poroso que se encuentra totalmente saturada con otro fluido único que se desea desplazar, o bien, con una combinación de varios fluidos, uno de los cuales debe ser el fluido objetivo o fluido desplazado.

De este tipo de pruebas puede obtenerse información muy valiosa acerca de la dinámica y la eficiencia de la recuperación de aceite por inyección de un fluido inmisible, además, se obtienen los datos primarios que se requieren para determinar las permeabilidades relativas del sistema aceite fluido inyectado.

El caso que se presenta, en la práctica, con más frecuencia, una muestra de porosidad ϕ del medio poroso considerado, de longitud L y sección transversal A se encuentra inicialmente saturada al 100% con dos fluidos inmiscibles e incompresibles. Uno de ellos es el fluido a desplazarse de la muestra (**fluido d**), el cual se considera comúnmente que es el que se encuentra saturando a la muestra en mayor proporción, mientras que el otro fluido puede ser el mismo tipo de fluido desplazante que se va a inyectar a la muestra (**fluido D**), u otro fluido inmisible. El caso más común es la prueba de desplazamiento prevista para cuantificar la recuperación de aceite por inyección de salmuera y determinar las permeabilidades relativas del sistema salmuera-aceite, el fluido desplazante es la salmuera y generalmente la muestra se encuentra inicialmente saturada con el aceite a desplazarse y salmuera irreducible (S_{wi}).¹⁷

Partiendo de algunas de las condiciones iniciales antes descritas, la prueba de desplazamiento consiste, esencialmente, en inyectar el fluido desplazante a través de la cara de la entrada de la muestra, ya sea en régimen de gasto constante o en régimen de presión constante, registrando como función del tiempo transcurrido a partir del inicio del desplazamiento:

- El gasto del fluido inyectado (**qD**),
- La caída de presión a través de la muestra (ΔP)
- Volumen acumulativo del fluido desplazante inyectado (**QD**)
- Volumen del fluido desplazado producido (**Qd**).

La inyección del fluido desplazante trae como consecuencia que a través de la cara de la salida de la muestra se produzca de inmediato un flujo cuyo gasto total es, en todo momento, igual al gasto del fluido desplazante que se inyecta a través de la cara de entrada. Durante un cierto intervalo en la parte más temprana de la prueba, a través de la cara de salida de la muestra únicamente fluye el fluido desplazado, con un gasto igual al del fluido desplazante inyectado. La duración de este periodo depende de varios factores: ¹⁷

- Tipo de Mojabilidad del Sistema Roca-Fluidos
- Viscosidades de los Fluidos
- Permeabilidades Relativas de los Fluidos involucrados

Safari y Jamialahmadi, 2013¹⁸ realizaron una prueba de desplazamiento en rocas carbonatadas de un yacimiento iraní ($\phi = 15\%$, $k = 0.2$ mD, $PV = 10.5$ cm³). Inicialmente se saturaron las muestras con salmuera (200,000 ppm NaCl). Posteriormente, se inyectó aceite del yacimiento en cuestión ($\gamma = 897.101$ kg/cm³) a una tasa de inyección de 0.1 cm³/min. Para el desplazamiento de aceite se usó salmuera (42,000 ppm NaCl) a un ritmo de inyección de 0.1 cm³/min; se consiguió un FR de 44%. Enseguida se inyectaron las nanopartículas LHPN (*Lipophobic-Hidrophilic Polysilicon Nanoparticles*) seguido de esto se inyectó un *post-flush* de salmuera. Se utilizaron NPs al 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5 % p/p. Se obtuvieron FR de 5.8, 9.1, 20.3 y 6.5 %, respectivamente. Finalmente, se realizaron mediciones de ángulos de contacto con cada uno de los núcleos utilizados, en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.3 Ángulos de contacto obtenidos después de inyectar nanofluido (SiO₂) en varias muestras de carbonatos pertenecientes a un yacimiento iraní.

Concentración de NPs (%p/p)	0	0.01	0.05	0.1	0.5
Núcleo	C1	C2	C3	C4	C5
Ángulo de Contacto	123.7 °	96.6 °	46.6 °	30.2 °	0 °
Mojabilidad	Débilmente mojado por aceite	Mojabilidad neutra	Débilmente mojado por agua	Débilmente mojado por agua	Mojado por agua

Hendraningrat, Li, Torsaeter, 2013¹⁹ ejecutaron pruebas de desplazamiento en areniscas con permeabilidad baja a media provenientes del mar del Norte, Noruega ($\phi = 15-22\%$, $k = 9-400$ mD, $PV = 6.4-13$ cm³). Todas las muestras se saturaron al vacío con salmuera de 30,000 ppm de salinidad. Posteriormente, se realizó el drene con aceite muerto ($\gamma = 826$ kg/m³, $\mu = 5.10$ cP) a una tasa de inyección de 0.2 a 1.0 cm³/min. Enseguida se inyectó salmuera base NaCl (30,000 ppm) a una tasa de inyección de 0.2 cm³/min. Como etapa final, se inyectaron nanopartículas LHP de sílice (*Lipophobic-Hidrophilic Particles*) se utilizaron concentraciones de NPs de 0.01, 0.05 y 0.1 %wt (a 0.2 cm³/min). El Factor de Recuperación después de la inyección de salmuera varió entre 40 y 62 % para los núcleos de permeabilidad baja. En cambio, para las muestras de permeabilidad media el FR fue de

50 a 64%. La recuperación adicional con las nanopartículas de sílice fue de 0 a 15% para los núcleos de permeabilidad baja y de 8 a 14% para las muestras de permeabilidad media.

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto y de tensión interfacial, en la siguiente gráfica se muestran los resultados obtenidos por los autores.

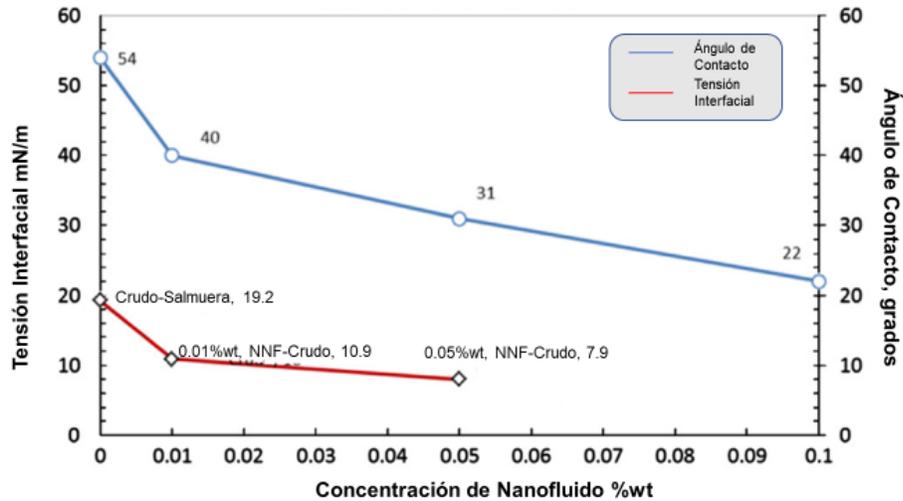


Figura 3.7 Resultados obtenidos por Hendraningrat L, Li Shidong, Torsaeter O, tanto el ángulo de contacto y la tensión interfacial decrecen con el aumento de concentración de nanopartícula

El-Diasty y Salem, 2013,⁸ desarrollaron pruebas de desplazamiento en areniscas ($\phi=26\%$, $k=379$ mD) proveniente de la formación Bahariya, en Egipto. El fin del experimento fue para comparar el uso de inyección de agua y la inyección de nanofluidos de sílice a diferentes concentraciones (0.01, 0.5, 3 %p/p) como métodos EOR. Como se muestra en la Figura 3.8 mediante la inyección de agua para desplazar el aceite, se recuperó el 36% del Aceite Original en Sitio (OOIP) en el punto de surgencia. Mientras que con la inyección de nanofluidos (3%p/p) se recuperó el 67% del OOIP en el punto de surgencia. Estos resultados muestran la capacidad de los nanofluidos para desplazar el aceite con mayor eficiencia que el agua e incrementar significativamente el factor de recuperación.

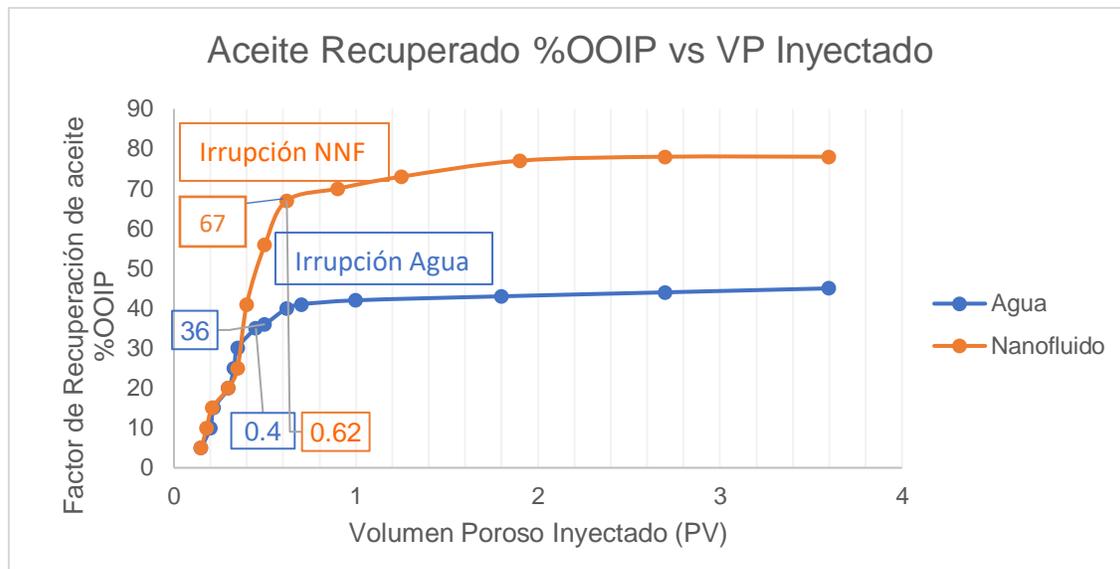


Figura 3.8 Gráfica de FR vs VP inyectado tanto de salmuera y nanofluido, se observa que el nanofluido con menor tamaño de nanopartícula obtiene mejores resultados.

Para todos los experimentos anteriormente descritos se concluyó que existen dos parámetros muy importantes para la recuperación de aceite, cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial empleando nanofluidos; estos son la concentración de nanofluidos y tamaño de nanopartículas. Como se observan en las gráficas de ángulo de contacto de los dos primeros experimentos; entre mayor concentración de NPs el ángulo de contacto disminuye considerablemente provocando un efecto de mojabilidad preferencial al agua. En cuanto a la reducción de la tensión interfacial se llegó a la misma conclusión, es decir, entre mayor concentración de NPs se disminuye el valor de la tensión, ocasionando que los fluidos en cuestión se vuelvan miscibles entre sí. No obstante, lo más interesante es lo que ocurre en la recuperación de aceite adicional ya que al aumentar la concentración de partícula se ve reflejado en una recuperación incremental hasta llegar al punto que existe una retención y obstrucción de poros por lo que disminuye la recuperación de aceite.

Por otra parte, el tamaño de partícula desarrolla un papel importante ya que entre más pequeñas sean las partículas se incrementa la repulsión electrostática entre ellas (*disjoining pressure*), lo que favorece el incremento de la recuperación de aceite. Sin embargo, partículas muy pequeñas en grandes concentraciones pueden ocasionar reducción de la porosidad y obstrucción (*jamming*).^{8,20}

3.6 Pruebas en Campo con NPs

Gracias a investigaciones previas y pruebas de laboratorio realizadas en las últimas décadas con productos a base nanopartículas, se han puesto en marcha varias pruebas piloto en campos alrededor del mundo. El fin de estas pruebas abarca la remediación de pozos, la alteración de mojabilidad y el incremento del FR de aceite. En la siguiente tabla se describen los casos de aplicación en campo.²¹

Tabla 3.4 Pruebas Piloto con aplicación de Nanopartículas en yacimientos petroleros²¹

Nanopartícula Utilizada	Aplicación	Lugar	Resultados
Óxido de Aluminio-Nanosilíce	Inhibición y remediación al daño de formación	Colombia	Después de inyectar nanofluido por ocho meses de Al ₂ O ₃ se incrementó la producción de aceite 300 bbl/d. Con la inyección de nanofluidos base SiO ₂ , la producción de aceite y gas incrementó 134 bbl/d y 1 MMSCF/d
Carbono "A Dots"	Evaluación de estabilidad de nanofluidos en yacimiento HPHT como trazadores de inyección de agua para recuperación incremental	Arabia Saudita	Se obtuvieron buenos resultados de estabilidad y una recuperación del 86%
SiO ₂	Mejoramiento de la relación de movilidad de aceites pesados	Colombia	Se incrementó la recuperación de aceite, y se redujo la migración de finos hasta un 11%
-	Estabilización de pozos mediante lodo base agua más nanofluidos	Brasil	Mostró gran estabilidad del pozo, se utilizó el mismo fluido en otro pozo 3 meses después y se ahorró un 15% de costos.
SiO ₂	Estimulación de pozos en formaciones que necesitan fracturamiento hidráulico o bien, cuentan con fracturas naturales o se encuentran en arenas deleznales.	Estados Unidos	Puede aumentar las tasas de producción inicial en más del 20%. La tecnología se aplica utilizando baches de 500-1500 galones de SDND antes de la etapa de tapón primario para el fracturamiento
SiO ₂	Mejoramiento de la inyección de agua y aumento de recuperación de aceite	China	El tratamiento de IOWCA aplicado a seis pozos inyectoros en campos petroleros, muestra que la capacidad promedio de inyección de agua aumenta hasta 2.75 veces su capacidad de inyección inicial

4. Implicaciones de la nanotecnología

El desarrollo e investigación de la nanotecnología continua a pesar de ser un tema explorado desde hace varias décadas. Cada vez existen más compañías y laboratorios que diseñan y producen nanomateriales con aplicación en distintos ámbitos como: materiales industriales, componentes electrónicos, y productos médicos y de cuidado de la salud. Desde el 2005, la nanotecnología se ha establecido como la última tendencia en aplicaciones industriales llegando a crear compañías multimillonarias (**figura 4.1**). No obstante, el crecimiento abrupto de laboratorios y plantas de manufactura aunado a la producción masiva de materiales nanométricos y su comercialización ha provocado un gran tema de discusión sobre el manejo, tratamiento y desecho de este tipo de materiales.²²

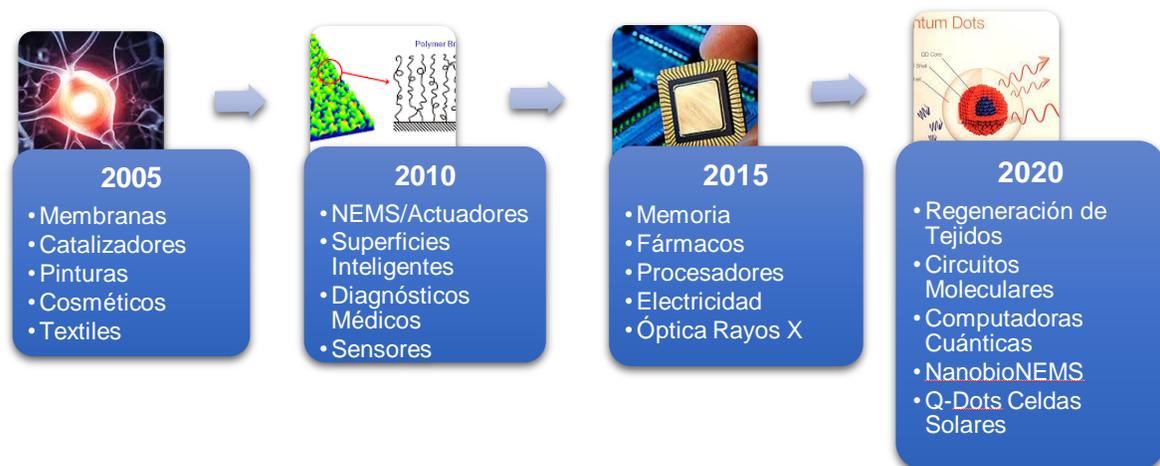


Figura 4.1 Evolución de la nanotecnología en distintos ámbitos.

4.1 Regulación y seguridad

Durante los últimos años también ha incrementado la conciencia de los riesgos potenciales asociados a los nanomateriales manufacturados. Legalmente este tipo de materiales son clasificados como sustancias las cuales deben de ser evaluadas bajo distintas regulaciones que implican riesgos potenciales a la salud, seguridad y medio ambiente. Cabe mencionar, los únicos países que han desarrollado materia de legislación sobre materiales nanoestructurados son los pertenecientes a la Unión Europea y Estados Unidos. Estos países han formado comités donde discuten las implicaciones que conlleva el uso de nanotecnología. Uno de estos comités es el SCENIHR (*Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*) el cual se encarga de identificar y proveer nueva información y actualizaciones de los riesgos potenciales de productos de la nanotecnología.

Información particularmente referente a la caracterización, ecotoxicología, así como evaluación del riesgo a exposición.²³

En una de las publicaciones del SCENIHR detallan que es importante desarrollar una caracterización fisicoquímica completa de nanomateriales manufacturados debido a que sus tamaños y evolución específica a lo largo de su vida útil pueden representar un peligro hacia la salud y ambiente. Potencialmente los nanomateriales “peligrosos” deben de ser caracterizados de dos maneras: como un material manufacturado y como un producto utilizado en sistemas biológicos ya sea en cualquier aplicación en un ser humano o en un ecosistema en particular.

La caracterización de un nanomaterial manufacturado debe proveer una hoja con información de seguridad sobre el uso del material, y una caracterización del nanomaterial aplicado a sistemas biológicos que requiere la descripción detallada de la evolución de las propiedades de los nanomateriales, considerando especialmente la distribución del tamaño causado por la aglomeración o agregación de las partículas.

De esta manera el SCENIHR publicó una opinión con una serie de puntos principales para acatar en las evaluaciones de riesgo de los nanomateriales, entre ellas están:

4.1.1 Caracterización y Análisis Fisicoquímico

Es importante dar una descripción detallada de los nanomateriales donde se evalúen sus propiedades fisicoquímicas considerando sus efectos potenciales adversos, además, se debe incluir una descripción de sus posibles contenidos de contaminantes e impurezas.²³

Las propiedades fisicoquímicas que se deben evaluar son:

Físicas

- Tamaño, forma, área superficial específica, relación de aspecto
- Estado de aglomeración/agregación
- Distribución de tamaño
- Morfología/Topografía Superficial
- Estructura, incluyendo cristalinidad y defectos de estructura
- Solubilidad

Químicas

- Fórmula Estructural/Estructura molecular
- Composición del nanomaterial (incluyendo grado de pureza, impurezas o aditivos conocidos)
- Identidad de fase
- Química de la superficie (composición, carga, tensión, sitios de reacción, estructura física, propiedades foto catalíticas, potencial zeta)
- Hidrofilicidad/lipofilicidad

Cuando los nanomateriales son utilizados en medios de prueba, es importante conocer que algunas de las propiedades que se quieren determinar son fuertemente dependientes del

medio que les rodea y a la constante evolución de los nanomateriales. Por lo tanto, es necesario realizar una evaluación del nanomaterial en su forma original de fabricación y en la forma en que es entregada al usuario final o en el ambiente. Los nanomateriales pueden existir como nanopolvos; suspendidos en el aire (partículas ultrafinas, nanopartículas, aerosoles), suspendidos en líquidos (coloides) e incorporados en sólidos. Para una evaluación de seguridad biológica los nanomateriales fabricados necesitan ser dispersados en un medio apropiado. La interacción entre este medio y el nanomaterial pueden tener una gran influencia en el comportamiento de la suspensión.²³

Con base en lo descrito anteriormente, las nanopartículas aplicadas en la industria petrolera requieren un fluido donde se suspendan adecuadamente y puedan realizar el efecto deseado. Por ello es importante conocer la evolución que llevan; desde que la nanopartícula es fabricada hasta que se ponga en contacto con el medio utilizado. Un ejemplo específico es la aplicación de una nanopartícula en forma de nanopolvo suspendido en salmuera, el cual se inyecta directamente al yacimiento ya sea para recuperación incremental de aceite, o modificación de propiedades. Una vez que la nanopartícula se encuentre estable en la salmuera es necesario conocer sus propiedades conforme al tiempo, asimismo cuando el nanofluido se inyecte en el yacimiento habrá que realizar estudios de caracterización de propiedades ya que según las pruebas de laboratorio descritas en la sección anterior muestran que las nanopartículas se aglomeran y obstruyen los poros de las muestras. De tal manera también es necesario conocer el efecto que poseen con el agua connata del yacimiento.

4.1.2 Desarrollo de metodologías para medir la exposición

Se conoce que el principal medio de exposición a nanopartículas es vía inhalación, para la cual existe un sinnúmero de información disponible incluyendo mediciones de exposición. Esta información se refiere específicamente a partículas conocidas como ultrafinas producto de procesos de combustión. No obstante, el conocimiento adquirido de partículas ultrafinas se puede extrapolar y realizar tentativas conclusiones a los posibles efectos de exposición que puedan tener las nanopartículas manufacturadas hacia la salud humana.

En la **figura 4.2** se resumen posibles técnicas y enfoques para la evaluación de exposición. En las estrategias se diferencian las mediciones tanto personal y espacial (puntos de control de medición) así como mediciones continuas y discontinuas.

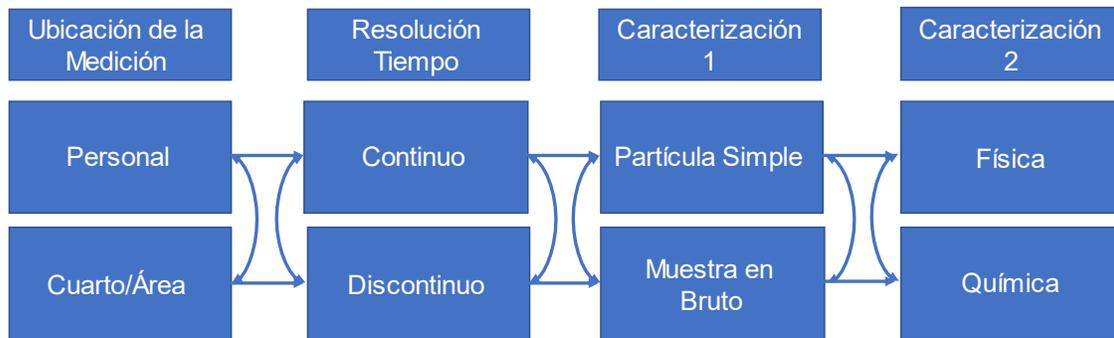


Figura 4.2 Técnicas y enfoques para evaluación de riesgo a exposición a nanomateriales²³

4.1.3 Riesgos Potenciales de Nanopartículas

- Debido a su tamaño las nanopartículas pueden atravesar las barreras celulares (membrana plasmática) y se puede enlazar con cualquier molécula o estructura dentro de la célula, y puede dañar su función.²⁴
- Las nanopartículas pueden adentrarse en los seres vivos a través de la inhalación y ser adsorbidas en la superficie de las vías respiratorias lo que puede desencadenar en problemas respiratorios.
- Han existido casos en los que las NPs pueden destruir células ajenas adyacentes a las células objetivo en algún tipo de tratamiento contra enfermedades.
- En cuanto a la aplicación de NPs en el maquillaje, ciertos productos pueden ocasionar reacciones alérgicas
- NPs presentes en nanopesticidas y nanofertilizantes pueden ocasionar un impacto negativo en el suelo y flora.
- Las NPs depositadas en el medio ambiente pueden provocar problemas adversos.
- NPs utilizadas como conservadores en comida pueden ocasionar problemas por consumo.

4.1.4 Problemas Ambientales

Inevitablemente, la producción, uso y deshecho de nanomateriales afectará directamente al medio ambiente. Aguas residuales, vertederos, y productos de combustión con nanomateriales terminarán en el ambiente.

Siendo específicos con el agua, los nanomateriales dispersos en el agua se esperan que se comporten de acuerdo con la ciencia de los coloides. Suspensiones coloidales de nanomateriales se espera que terminen siendo inestables, debido a la colisión las partículas terminarán adhiriéndose y precipitarán debido a la gravedad. Los factores dominantes en la estabilidad de un coloide bajo condiciones naturales son pH, fuerza iónica y presencia de

materia orgánica. En los mares que cuentan con gran fuerza iónica y alto pH, las partículas coloidales con doble capa eléctrica son más pequeñas que en las de agua dulce, permitiendo una unión más fuerte entre las partículas lo que provoca mayor agregación. Asimismo, las propiedades y características de los materiales, incluyendo su química específica influenciará su destino y comportamiento. Las propiedades superficiales de las NPs son muy importantes para su comportamiento de agregación, por ende, para su movilidad en sistemas acuáticos y terrestres, así como su interacción con organismos.²³

4.2 Regulación en proceso

Tanto el sector público como el privado han investigaciones sobre los riesgos potenciales provocados por la nanotecnología en el ambiente, la salud y la seguridad biológica, así como las estrategias para mitigar los riesgos por el uso de la nanotecnología.²²

Las recomendaciones resultantes de estos estudios concuerdan en:

- a. Implementar estándares internacionales para nanotecnología.
- b. Investigar rigurosamente la toxicología y ecotoxicología de los materiales nanoestructurados.
- c. Publicar los resultados de exámenes nanotoxicológicos.

En junio del 2005 la Organización de Estándares Internacionales (ISO) creó un Comité Técnico de Nanotecnología el cual se encarga de establecer los estándares del uso de nanotecnologías. Algunos de los estándares abarcan aspectos como; clasificación, terminología y nomenclatura, metrología, caracterización, calibración y problemas de ambiente, salud y seguridad.

Además de los estándares ISO, existen otros los lineamientos y estándares por diversas asociaciones como: La Agencia Internacional de Protección Ambiental (EPA), Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) y la Iniciativa Nacional de Nanotecnología. Aunque para establecer reglas y guías del manejo de nanomateriales aún queda un gran camino por recorrer puesto que no se cuenta con equipos fiables de caracterización y protocolos adecuados.²²

En las áreas de ... donde se utilizan materiales nanoestructurados se recomienda guiarse por la medidas de seguridad utilizados en la industria farmacéutica como lo es QSAR ("quantitative structure-activity relationship")²². Algunos ejemplos de estándares requeridos para el uso y manejo de nanomateriales propuestos por la Iniciativa Nacional de Nanotecnología se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Normas y estándares requeridos para uso y manejo de nanomateriales

Documento	Título
ASTM E2909-13	Formato estándar para presentación e intercambio de datos de nanomateriales y caracterizaciones
ISO/TS 80004-1:2010	Vocabulario-parte 1 Nanotecnologías
ASTM E249009 (2015)	Guía estándar para medición de distribución de tamaño de nanopartícula de nanomateriales en suspensión por correlación de espectroscopía de fotón (PCS)
ISO/TR 13014:2012	Guía de caracterización fisicoquímica de materiales manufacturados a nanoescala para evaluación toxicológica
ASTM E2524-08 (2013)	Método estándar para análisis de propiedades hemolíticas de nanopartículas
ISO/TS 12901-1:2012	Nanotecnologías- manejo del riesgo ocupacional aplicado a diseño de nanomateriales
ASTM E2996-15	Guía estándar para educación salud y seguridad para personal en nanotecnología

5. Desarrollo Experimental

5.1 Síntesis de LIRF-1

El método empleado para la preparación de estas nanopartículas se encuentra dentro de la clasificación de “métodos químicos suaves”, conocido como síntesis por depósito-precipitación. En este caso, se utiliza agua destilada como medio acuoso para llevar a cabo la reacción, utilizando una sal de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y una base fuerte. La separación del producto se realiza por centrifugado y posteriormente se calcina para eliminar todo compuesto orgánico. Este proceso permite tener nanopartículas con tamaños de entre 15 y 50 nm.²⁵ En la **Figura 5.1** se muestra el diagrama de síntesis de LIRF-1. Asimismo, se muestra un método alternativo de síntesis, por sonicación (**Figura 5.2**). En este caso el producto toma una forma diferente y de menor tamaño, pero su suspensión en agua no fue la adecuada para realizar experimentos.



Figura 5.1 Proceso de Síntesis por depósito-precipitación de nanopartícula LIRF-1. Esta síntesis se ha escalado hasta 3.5 g, manteniendo la siguiente relación: por cada gramo de nitrato de níquel se requieren 60 mL de agua destilada.



Figura 5.2 Proceso de Síntesis por sonicación de nanopartícula LIRF-1. Los materiales nanoestructurados no se suspendieron de manera adecuada por lo que no se continuó trabajando con este método.

5.1.1 Caracterización de Nanopartículas LIRF-1

El rendimiento de la síntesis de óxido de níquel por el método de precipitación es de 20% \pm 3%. Al obtener este rendimiento, se buscó por mejorar la síntesis de nanopartículas. Se realizaron numerosos experimentos para lograr obtener la síntesis óptima, es decir; con mayor rendimiento, menor tamaño de partícula, mejor forma (esfericidad) y mejor suspensión en salmuera. Dentro de estos numerosos experimentos, se variaron distintos parámetros como: concentraciones de hidróxido de amonio (NH₄OH), se utilizó mayor cantidad de agua durante la reacción, mayor tiempo y ritmo de agitación, también se intentó escalar la reacción (**Figura 5.4**). Se lograron realizar síntesis de NPs con mejor forma y menor tamaño, sin embargo, mejorar el rendimiento de la reacción no fue posible. Dentro de la **tabla 5.1**, se muestran los intentos por mejorar la síntesis de la nanopartícula LIRF-1.

Tabla 5.1 Intentos de síntesis de nanopartícula LIRF-1 bajo distintas condiciones

Nanopartículas LIRF-1	Característica	Suspensión Agua	Suspensión Salmuera	Rendimiento
LIRF-1 (A)	Síntesis normal @2 g, 20% NH ₄ OH, Ag. Magnética	SI	SI	20%
LIRF-1 Escalada (B)	Síntesis escalada @10 g, 20% NH ₄ OH, Ag. Magnética	SI	SI	20%
LIRF-1 Agua Desionizada (C)	Síntesis base agua desionizada, 20% NH ₄ OH, Ag. Magnética	SI	SI	20%
LIRF-1 Tolueno (D)	Síntesis (Agua/Tolueno) - (70/30), 20% NH ₄ OH, Ag. Magnética	NO	NO	20%
LIRF-1 Sonicador1 (E)	Síntesis en sonicador durante 2 h. 20% NH ₄ OH	SI	NO	20%
LIRF-1 Sonicador2 (F)	Síntesis en sonicador durante 2 h. 20% NH ₄ OH	SI	NO	20%
LIRF-1 Sonicador/ Isop. (G)	Síntesis (Agua/iPrOH.) (70/30) sonicador durante 2 hr. Ag. Magnética 2 días 20% NH ₄ OH	SI	NO	20%
LIRF-1 Sonicador/Isop. Ag. Magnética (H)	Síntesis (Agua/iPrOH.) (80/20) sonicador durante 2 hr. Ag. Magnética 2 días 20% NH ₄ OH	SI	NO	20%
LIRF-1 Isop/Agua Ag. Magnética (I)	Síntesis (Agua/iPrOH.) (80/20), NH ₄ OH 25%, Ag. Magnética	NO	NO	20%
LIRF-1 (J)	Síntesis base agua, 25% NH ₄ OH, Ag. Magnética	NO	NO	20%

Con ayuda de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se obtuvieron imágenes de las nanopartículas preparadas, y se determinó el tamaño de las partículas, el cual oscila entre los 15 y los 50 nm, además se obtuvo un EDS (Espectroscopía de Energía Dispersada) confirmando la composición del material obtenido (**Figura 5.3**). Asimismo, se muestran imágenes SEM de las NPs obtenidas en los intentos

de síntesis descritos en la tabla anterior. Se muestran las NPs resultantes de la síntesis escalada (B) y las NPs obtenidas en una síntesis normal con agua destilada (C).

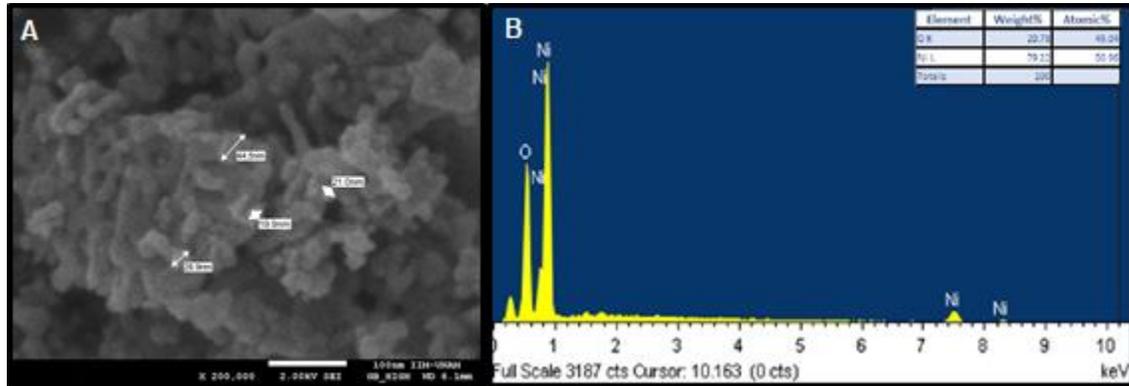


Figura 5.3 Imagen SEM (A) de LIRF-1 (A) con su respectivo estudio EDS (B)

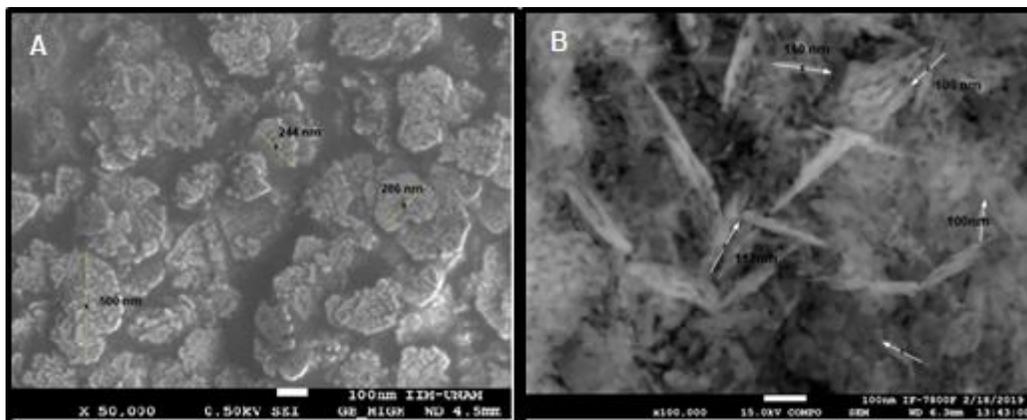


Figura 5.4 Imágenes SEM de nanopartículas LIRF-1, A. Síntesis escalada con 10 g de Ni (NO₃)₂ B. Síntesis normal base agua desionizada.

5.2 Pruebas con fluidos, medios porosos y LIRF-1

Una vez sintetizada la nanopartícula LIRF-1, se realizaron experimentos con rocas y fluidos como se muestra en la Figura 5.5. Para las pruebas se utilizó: aceite mineral ([1] Aceite de inmersión $\rho=0.920 \text{ g/cm}^3$ $\mu@c.e=115 \text{ cP}$. [2] Drakeol $\rho=0.84 \text{ g/cm}^3$ $\mu@c.e=300 \text{ cP}$), aceite crudo (26°API, $\rho=0.899 \text{ g/cm}^3$ $\mu@c.e=128 \text{ cP}$), salmueras sintéticas y nanofluidos base salmuera en diferentes concentraciones (**Tabla 5.2**).

Tabla 5.2 Descripción de las salmueras utilizadas en los experimentos realizados.

Prueba	Composición	Salinidad (%p/p)	Concentración NP (%p/p)
Capilares	NaCl	10	0.1
Imbibición	NaCl, Salmuera Sintética	10, 0.35	0.1
Mojabilidad	Salmuera Sintética	0.35	0.02, 0.05, 0.1
Desplazamiento	Salmuera Sintética	0.35	0.5
Emulsiones	NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂	0.25, 0.50, 0.75	0.15, 0.25, 0.35
Tensiones	NaCl	0.3, 0.6, 10	0.02, 0.05, 0.1

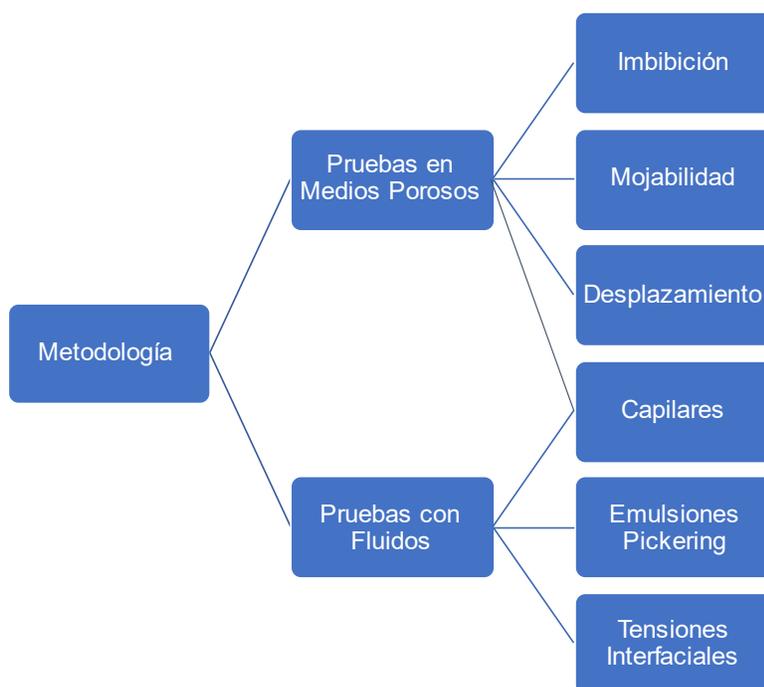


Figura 5.5 Pruebas con fluidos, medios porosos y LIRF-1

5.3 Pruebas con Capilares

Se utilizaron tubos capilares de teflón y aceite muerto. Esta es una prueba de concepto, la cual es importante para conocer cómo influyen los nanofluidos y la polaridad del material en la presión capilar, y como es bien sabido, las fuerzas capilares son mayores a las fuerzas gravitacionales, por lo tanto, estudiar y probar cómo reducir esta variable es de gran relevancia.

Los objetivos de esta prueba son: evaluar la capacidad de desplazamiento que posee el nanofluido base salmuera, identificar cualitativamente la reducción en la tensión interfacial entre salmuera-aceite y nanofluido-aceite, de esta manera también es posible comparar el

desplazamiento de la fase oleosa por medio de salmuera y nanofluido. El procedimiento utilizado para esta prueba se describe a continuación:

1. Saturar los capilares en aceite crudo al 100%. (Se dejaron varios días saturados)
2. Pesar la cantidad de nanopartículas correspondiente al 0.1% peso de la fase acuosa.
3. Colocar en el recipiente la cantidad de fase acuosa necesaria.
4. En el caso de probar nanofluido, colocar las nanopartículas en la fase acuosa y agitar para suspenderlas, para el caso de salmuera sólo es necesario prepararla anticipadamente.
5. Colocar el plástico espuma de modo que funja como sostén del capilar.
6. Colocar suficiente cantidad de aceite para cubrir el plástico espuma.
7. Introducir el capilar saturado, dentro del agujero en el plástico espuma e iniciar cronómetro.
8. Identificar el nivel al que llega el fondo del capilar y la distancia a la interfase agua-aceite, ya que ese volumen es el 100% a desplazar.
9. Llevar registro del avance del aceite con respecto al tiempo de acuerdo con la tabla correspondiente. Para nuestro caso, la escala será una escala lineal en centímetros, colocando paralelamente al capilar una regla y así tomar mediciones. **(ver Figura 5.6)**

Para calcular el factor de recuperación se utiliza la **Ecuación (5.3.1)**, misma que relaciona el desplazamiento en centímetros con el factor de recuperación.²⁵

$$FR = \frac{(Am - Ab)(100)}{Ac - Ai} \quad (5.3.1)$$

FR = Factor de Recuperación [%]

Am = Altura medida [cm]

Ab = Altura de la base del capilar [cm]

Ai = Altura de la interfaz agua – aceite [cm]

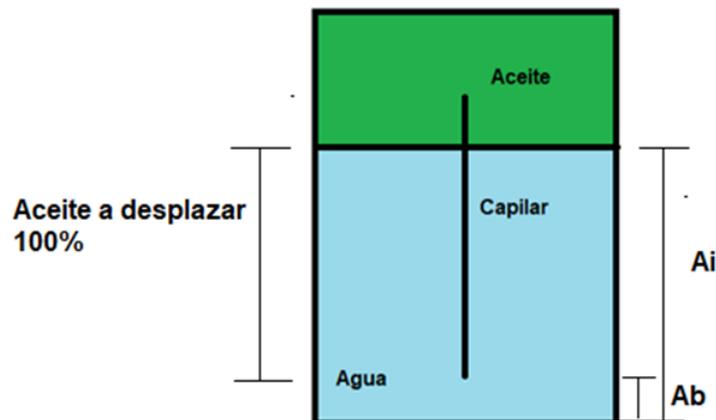


Figura 5.6 Arreglo utilizado para medir el aceite desplazado a través del capilar²⁵

5.3.1 Resultados Pruebas Capilares

Es importante mantener el capilar totalmente saturado e insertarlo correctamente en el plástico espuma, se utilizaron frascos de 120 mL, donde 50 mL eran tanto de salmuera y nanofluido, parte ocupada por el plástico espuma y el resto fue de aceite.



Figura 5.7 Medición de desplazamiento de aceite en capilar al tiempo cero: izquierda desplazamiento por salmuera, derecha desplazamiento por nanofluido.



Figura 5.8 Desplazamiento de aceite en capilar por nanofluido después de 48 h. Se observan nanopartículas aglomeradas alrededor del capilar de aceite

Se comparó el desplazamiento del aceite a través del tubo capilar utilizando dos medios; 1) salmuera de cloruro de sodio a 100,000 ppm y 2) nanofluido base salmuera (100,000 ppm NaCl). Al inicio del experimento se observó que la salmuera desplaza rápidamente al aceite y se detiene el desplazamiento de aceite a las 24 horas. Mientras que, a las 72 horas, el nanofluido supera a la salmuera y desplaza mayor cantidad de aceite contenido en el tubo capilar.

(García y Magaña, 2018) realizaron un experimento similar, donde utilizaron aceite vegetal (23 °API, $\mu = 60$ cP) y para la prueba se utilizaron capilares de vidrio. Sus resultados

también muestran un mayor desplazamiento de aceite por el nanofluido teniendo un FR total de 50%, mientras que el desplazamiento de aceite por la salmuera obtuvo un FR de 27%.

En este trabajo se observa un mayor desplazamiento en ambos casos (nanofluido 73% y salmuera 57%) esto puede deberse al tipo de material del capilar (politetrafluoroetileno) y el tipo de fluido (aceite muerto). De esta manera los resultados mostraron que el capilar de PTFE prefiere ser mojado por el nanofluido y por tanto tiene un mayor efecto en la capilaridad, ya que la cantidad desplazada dentro del tubo fue mayor a la desplazada por la salmuera en comparación con los capilares de vidrio.

Tabla 5.3 Registro de altura conforme al desplazamiento por parte de la salmuera y nanofluido, el experimentó se registró durante 192 horas

Salmuera (NaCl@100,000 ppm)			Nanofluido@1000ppm		
Tiempo (min)	Altura(cm)	FR %	Tiempo	Altura(cm)	FR %
1	1.5	25.00	1	0.9	8.33
2	2.1	35.00	2	1.5	18.33
3	2.4	40.00	3	1.8	23.33
4	2.5	41.67	4	1.9	25.00
5	2.7	45.00	5	2.1	28.33
10	3	50.00	10	2.3	31.67
15	3.2	53.33	15	2.4	33.33
30	3.2	53.33	30	2.7	38.33
60	3.2	53.33	60	2.9	41.67
120	3.2	53.33	120	3	43.33
180	3.2	53.33	180	3.4	50.00
1440	3.3	55.00	1440	3.6	53.33
4320	3.3	55.00	4320	4.4	66.67
5760	3.4	56.67	5760	4.5	68.33
11520	3.4	56.67	11520	4.8	73.33



Figura 5.9 Desplazamiento de aceite en capilar por nanofluido (izquierda 24 h derecha 72 h)

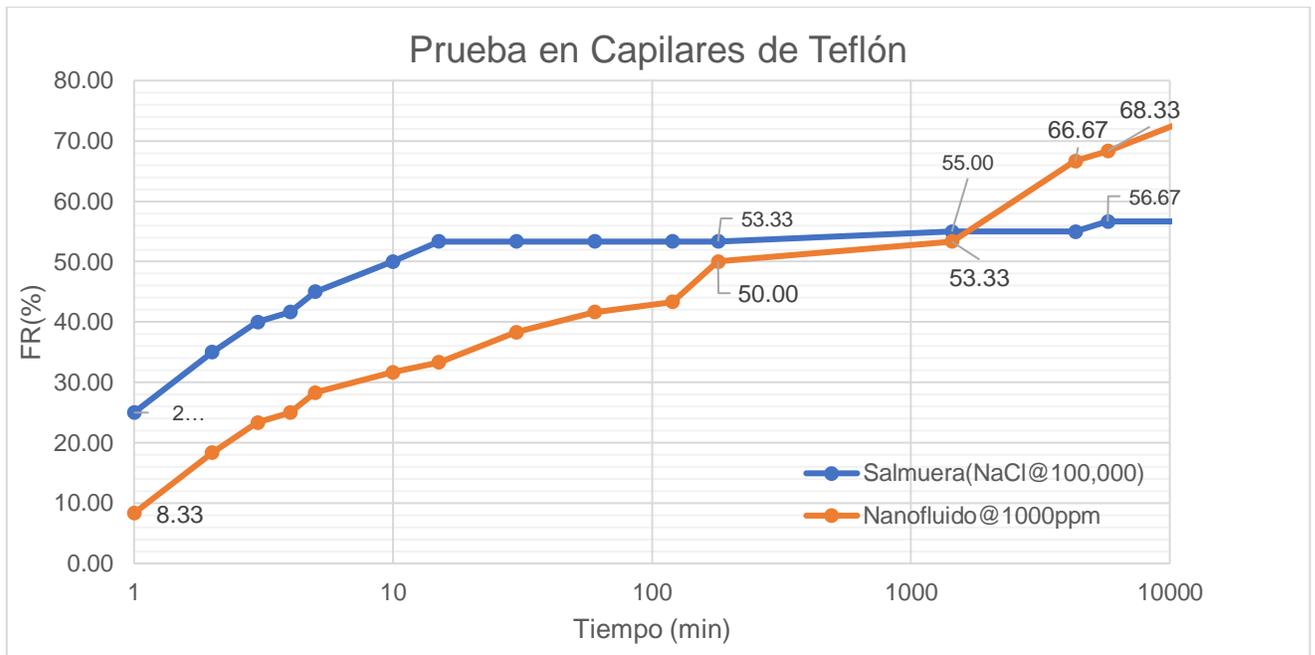


Figura 5.10 Comparación de FR El nanofluido desplaza mayor cantidad de aceite hasta el tercer día.

5.4 Pruebas de Imbibición Espontánea

El propósito de estas pruebas simples es cuantificar el efecto del nanofluido sobre el factor de recuperación en diferentes tipos de roca. Además, se puede comparar el desempeño de las salmueras y los nanofluidos con LIRF-1 base salmuera y base agua.

A partir de los experimentos con capilares en este trabajo (sección 5.3.1), así como los resultados obtenidos por Magaña y García (2018), se observó que LIRF-1 es capaz de desplazar al aceite en capilares tanto de teflón como de vidrio. Se diseñaron pruebas de imbibición espontánea a condiciones estándar, empleando afloramientos comerciales y se

cuantificó el crudo obtenido. Las rocas que se utilizaron para las pruebas son: Edward Brown (caliza) y Berea sandstone (arenisca). Se tomaron dos muestras de cada núcleo, es decir dos muestras de arenisca (B1 y B2) y dos muestras de caliza (C1 y C2).

Para cuantificar el aceite liberado durante el proceso de imbibición es importante conocer las dimensiones de la roca y el volumen de aceite por la roca. Para lo cual fue necesario estimar la porosidad efectiva de las rocas utilizadas. El aceite con el cual fueron saturadas las rocas fue aceite crudo con densidad de 0.899 g/cm^3 .^{25,26}

$$V_o = \frac{m_o}{\rho_o} \quad (5.4.1)$$

Y se sabe que:

$$m_o = \Delta mr; \quad \Delta mr = m_{sat} - m_{seco} \quad (5.4.2)$$

Sustituyendo en la ecuación 5.4.1 en 5.4.2:

$$V_o = \frac{m_{sat} - m_{seco}}{\rho_o} \quad (5.4.3)$$

$V_o = \text{Volumen absorbido por la roca [cm}^3\text{]}$

$m_o = \text{Masa de aceite dentro de la roca [g]}$

$\rho_o = \text{Densidad de aceite dentro la roca [g]}$

$m_r = \text{Masa de la Roca [g]}$

$m_{sat} = \text{Masa de la Roca saturada de aceite [g]}$

$m_{seco} = \text{Masa de la Roca seca [g]}$

La estimación la porosidad efectiva (ϕ_{eff}) de los dos tipos de roca se realiza al suponer que el volumen de aceite contenido en la roca saturada al 100% (V_p) es igual al volumen de poros interconectados (V_p).

$$\phi_{eff} = \frac{V_p(100)}{V_r} \quad (5.4.4)$$

$V_p = \text{Volumen poroso [cm}^3\text{]}$

$V_r = \text{Volumen total de roca [cm}^3\text{]}$

Conociendo el volumen de aceite contenido dentro de la roca (V_o), se conoce el valor correspondiente a un factor de recuperación del 100% para cada muestra. La Ecuación 5.4.5, relaciona el volumen de aceite recuperado (V_{or}) con el volumen de aceite contenido (V_o), dando el valor del factor de recuperación para el punto de estudio, en nuestro caso, a 15 días.

$$FR = \frac{V_{or}(100)}{V_o} \quad (5.4.5)$$

$FR = \text{Factor de Recuperación } [\%]$

$V_o = \text{Volumen absorbido por la roca } [cm^3]$

$V_{or} = \text{Volumen de aceite recuperado } [cm^3]$

Una vez establecidas las ecuaciones para para estimar el factor de recuperación se llevó a cabo el procedimiento siguiente, ver **Figura 5.11**:

1. Se cortaron dos tapones de cada tipo de roca con dimensiones similares; diámetro = 3.8 cm y largo = 2.5 cm) y se registraron sus respectivas masas en seco.
2. Las rocas se sumergieron en vasos de precipitados con aceite ($\rho_o = 0.899 \text{ g/cm}^3$) El vaso se introdujo en un desecador la cual se le aplicó vacío por 8 días.
3. Pasado el tiempo establecido, se extrajeron las rocas y se registró la masa de los tapones de rocas saturados con aceite. **Ver tablas (5.4 y 5.5)**
4. Se calculó el volumen de aceite absorbido por la roca, y porosidad efectiva.
5. Los tapones se sumergieron, por 15 días, en salmuera de NaCl al 10% p/p y en nanofluido LIRF-1 %0.1 p/p base salmuera sintética agua de mar 0.35%wt.
6. Se extrajo el aceite liberado por las rocas y se separó el aceite del nanofluido o salmuera usando un embudo de separación. Se cuantificó el aceite liberado.

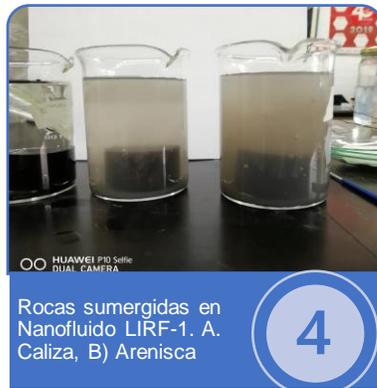
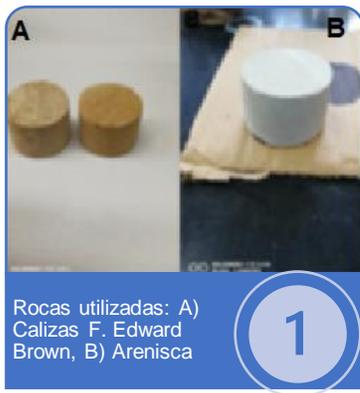


Figura 5.11 Procedimiento de pruebas de imbibición espontánea

5.4.1 Resultados Prueba Imbibición Espontánea

A partir de los datos obtenidos en el desarrollo se calculó lo siguiente:

Tabla 5.4 Datos de areniscas antes y después de saturarlas

Muestra	Peso en seco (g)	Peso saturado (g)	Peso aceite (g)	Volumen aceite (cm ³)
B1	59.65	65.00	5.35	5.95
B2	59.76	65.03	5.27	5.86

Tabla 5.5 Datos de roca caliza antes y después de saturarlas

Muestra	Peso en seco (g)	Peso saturado (g)	Peso aceite (g)	Volumen aceite (cm ³)
C1	47.63	58.35	10.72	11.93
C2	46.11	57.03	10.92	12.14

Una vez pasados los 15 días de duración de la prueba se midieron los volúmenes (**Tablas 5.6 y 5.7**) liberados por todas las muestras y se observó lo siguiente:

En el caso de las muestras de bereas se obtuvo un mayor factor de recuperación por medio de imbibición de nanofluido (B2), además, durante el proceso se notó la evolución de la liberación del aceite, las gotas de aceite se iban acumulando y formaban gotas de mayor tamaño hasta que se desprendía de la superficie de la roca y por efecto de densidad llegaban a la superficie del agua (**figura 5.13**)

Se puede asumir que el núcleo donde provienen los taponos de roca caliza es poco heterogéneo ya que la muestra **C1** posee menor volumen poroso permitiendo menor absorción de crudo. Se decidió dejar esta muestra para el caso de la salmuera base *NaCl*.

El nanofluido fue capaz de desplazar mayor cantidad de aceite que la salmuera, incluso desde el comienzo de la prueba el recipiente con la muestra **C2** liberó aceite de inmediato, en cambio a la muestra **C1** le llevó por lo menos un día este proceso.

La suspensión de la nanopartícula es de gran importancia puesto que la mayoría se precipitó, sería conveniente realizar la misma prueba con una menor concentración de nanopartícula. Además, sólo la nano de menor tamaño permaneció suspendida y se adhirió por completo a la roca. Asimismo, la estimación del aceite liberado fue algo complicado ya que tendía a pegarse a las paredes de las probetas.

Tabla 5.6 Datos obtenidos de muestras de berea después de la prueba

Muestra	VP (cm ³)	Porosidad Ef. (%)	V _{or} (cm ³)	FR (%)	Fluido
B1	5.947	20.645	2.8	47.086	Salmuera
B2	5.864	20.360	3.2	54.568	NNF

Tabla 5.7 Datos obtenidos de muestras de caliza después de la prueba

Muestra	VP (cm ³)	Porosidad Ef. (%)	V _{or} (cm ³)	FR (%)	Fluido
C2	12.142	42.156	3.2	26.354	Salmuera
C1	11.928	41.410	4.5	37.727	NNF

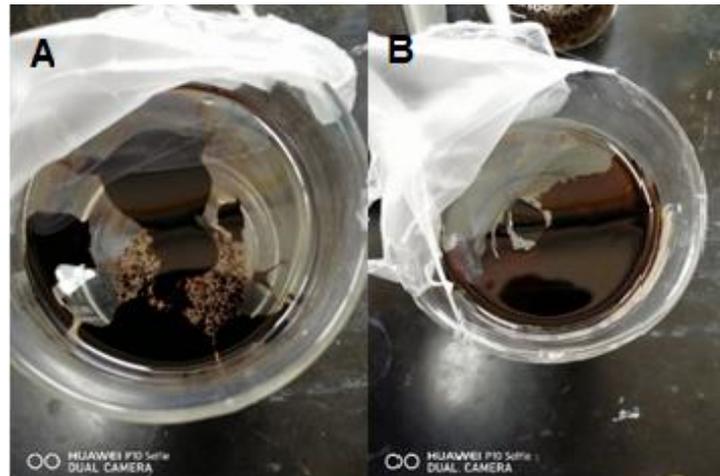


Figura 5.12 A la izquierda vista superior muestra C2 sumergida en salmuera @100,000ppm, a la derecha vista superior muestra C1 sumergida en nanofluido LIRF-1, ambas al día 15

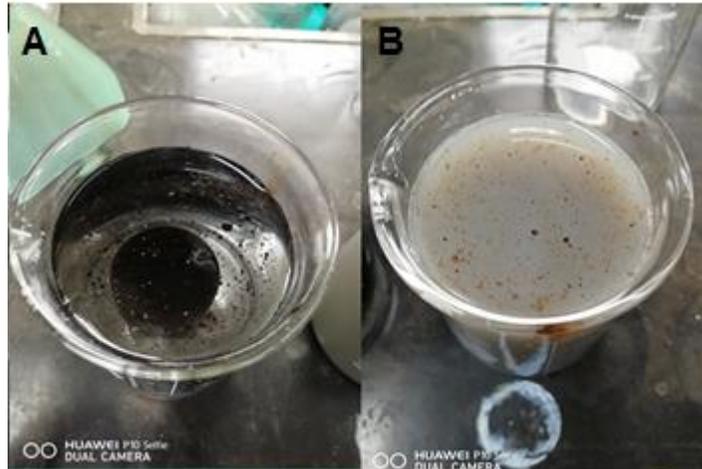


Figura 5.13 A la izquierda vista superior muestra B2 sumergida en salmuera @100,000ppm, a la derecha vista superior muestra B1 sumergida en nanofluido LIRF-1, ambas al día 1.

5.5 Pruebas de mojabilidad

El objetivo de esta prueba consiste en conocer si el nanofluido, a diferentes concentraciones, tiene la capacidad de modificar la mojabilidad de las rocas mediante la determinación del ángulo de contacto en láminas de rocas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la sección anterior, para esta prueba se utilizó un goniómetro, marca Ossila, el cual funciona por el método de gota sésil. El procedimiento para la determinación del ángulo de contacto se describe a continuación

1. Se cortaron láminas de 2.5 x 2.5 x 1 cm de la placa de roca berea
2. Se sumergen las láminas en salmuera de NaCl (100,000 ppm), la salmuera con las láminas se deja al vacío durante una semana. Se aplica vacío cada 24 horas.
3. Las muestras se retiran de la salmuera (punto 2), después se introducen las láminas en un vaso de precipitados con aceite muerto, se dejan en desecador al vacío durante una semana. Se les aplica vacío constantemente.
4. Las muestras (punto 3) se saturan de nanofluido previamente preparado, a diferentes concentraciones 0.02, 0.05, 0.1 % wt., se dejan saturando durante 1 semana.
5. Se comienza el proceso de medición de ángulo de contacto
6. Se nivela la plataforma antes de colocar la muestra, se coloca la muestra previamente preparada. Después se inserta la jeringa con aceite en un soporte universal. Se enciende el goniómetro, se enfoca la cámara, y se establecen los tiempos de medición junto con los cuadros por segundo a tomar por la cámara (fps). Se inicia la grabación y se dispensa la gota de aceite. Una vez finalizado el video, se continua con el análisis de la medición de ángulos estableciendo una línea base y un cuadro de medición alrededor de la gota de aceite. La medición de los ángulos se hace por ambos lados de la gota durante un tiempo determinado.



Figura 5.14 Procedimiento realizado para pruebas de ángulo de contacto: 1) Preparación de muestras, 2) Saturación en salmuera, 3) Saturación en aceite, 4) Añejamiento en nanofluido, 5) Medición de ángulo de contacto, 6) Análisis de la medición

5.5.1 Resultados Medición Ángulos de Contacto

Se empezó con un caso base, donde se dejaron láminas previamente saturadas de aceite en salmuera NaCl a 100,000ppm (**Tabla 5.8**), se dispensó la gota de aceite y arrojó un ángulo promedio de 46°. Se siguió el mismo procedimiento con las demás muestras saturadas en nanofluido a distintas concentraciones 0.02, 0.05, 0.1 %p/p. Tanto en las concentraciones de 0.02, 0.05 wt% los ángulos de contacto fueron muy parecidos (**Tablas 5.9 y 5.10**), no obstante, aumentó el ángulo de contacto poco. Para el caso del nanofluido a 0.1 wt% (**Tabla 5.11**) el ángulo de contacto aumenta considerablemente.

Como se mencionó anteriormente, estas mediciones se realizaron sólo con la fase oleosa, las láminas utilizadas pasaron previamente por un proceso de saturación de salmuera, saturación de aceite y finalmente se dejaron remojando en nanofluido a las concentraciones indicadas. Mencionado lo anterior, los resultados obtenidos fueron muy ambiguos ya que durante el proceso se dispensaba la gota de aceite sobre la superficie con nanofluido y se tenían pocos segundos de medición debido ya que la gota se esparcía sobre la muestra, no obstante, con los datos obtenidos en los pocos segundos de medición y repitiendo varias veces el proceso, se obtuvo lo siguiente (**Figura 5.15**)

Tabla 5.8 Ángulos de contacto promedio caso base

Muestra Berea Saturada en Salmuera NaCl 10%, Gota de Aceite Muerto						
Medición	Tiempo (s)	Ángulo izquierdo	D. Estándar	Ángulo derecho	D. Estándar	Promedio
1	2.6	49.59	0.00	48.73	0.00	49.16
2	2.7	44.67	1.57	43.42	1.20	44.05
3	2.9	45.58	0.00	44.11	0.00	44.85
						46.02

Tabla 5.9 Ángulos de contacto promedio caso NF a 200 ppm

Muestra Berea Saturada en Nanofluido 200 ppm base salmuera sintética 30,000 ppm, Gota de Aceite Muerto						
Medición	Tiempo (s)	Ángulo izquierdo	D. Estándar	Ángulo derecho	D. Estándar	Promedio
1	2.1	61.57	0.00	60.51	0.00	61.04
2	2.6	46.68	0.00	44.49	0.00	45.58
3	3.1	36.90	2.41	41.96	2.81	39.43
						48.68

Tabla 5.10 Ángulos de contacto promedio caso NF a 500 ppm

Muestra Berea Saturada en Nanofluido 500ppm base salmuera sintética 30,000 ppm, Gota de Aceite Muerto						
Medición	Tiempo (s)	Ángulo izquierdo	D. Estándar	Ángulo derecho	D. Estándar	Promedio
1	2.14	61.15	2.15	60.44	1.83	60.79
2	2.28	54.66	0.00	54.33	0.00	54.50
3	3	48.97	0.58	49.76	1.03	49.37
4	3.14	45.05	1.30	44.43	0.60	44.74
						52.35

Tabla 5.11 Ángulos de contacto promedio caso NF a 1000 ppm

Muestra Berea Saturada en Nanofluido 1000 ppm base salmuera sintética 30,000 ppm, Gota de Aceite Muerto						
Medición	Tiempo (s)	Ángulo izquierdo	D. Estándar	Ángulo derecho	D. Estándar	Promedio
1	2.2	60.34	1.95	60.55	1.63	60.44
2	2.6	55.05	1.97	55.32	1.98	55.19
3	3.1	49.92	1.50	49.75	1.84	49.83
						55.15

Se observa que al aumentar la concentración de nanopartícula el ángulo de contacto crece considerablemente. Por lo que se puede decir que las NPs tienen un efecto hidrofílico, que al entrar en contacto con la roca altera su preferencia por el agua, es decir aumenta.

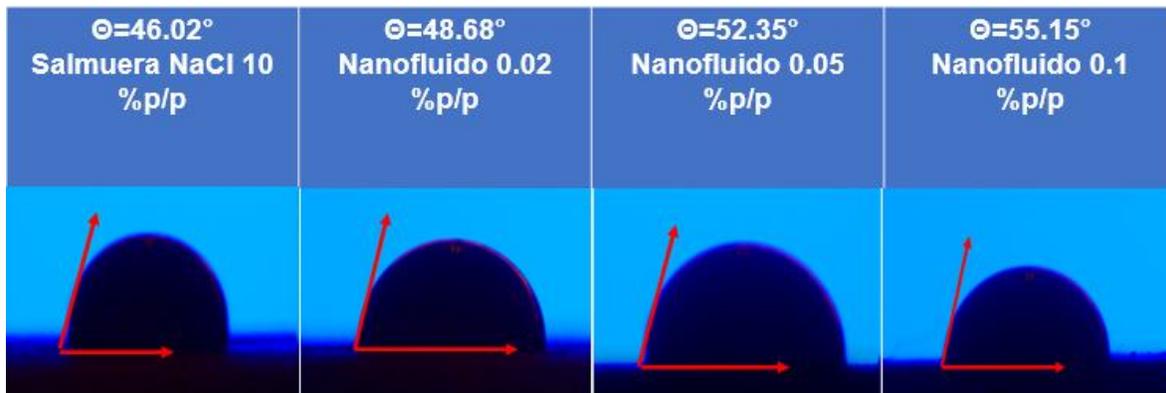


Figura 5.15 Imágenes de gotas dispensadas sobre láminas de roca añejadas en salmuera y nanofluido a distintas concentraciones

5.6 Prueba de Desplazamiento

La prueba de desplazamiento se realizó en un permeámetro, el cual se encuentra en el Instituto de Materiales de la UNAM, este equipo cuenta con dos bombas; una servo-bomba, y una bomba de engranes; sensores de presión en varios puntos del circuito, válvulas manuales y automáticas, una celda donde se coloca la muestra, tanques de almacenamiento donde se depositan los fluidos a inyectar y un gotero donde se colectan los fluidos desplazados. **Figura 6.14.**

La prueba consistió en cuatro etapas, mismas que se describen en la **tabla 5.14**. Los fluidos utilizados se muestran en la **tabla 5.16**. El objetivo de este experimento es el de evaluar el nanofluido LIRF-1 como un método de recuperación mejorada en una muestra de arenisca comercial de media permeabilidad (**tabla 5.17**). La inyección del nanofluido representa la recuperación terciaria de aceite, es decir que se realizó después de un barrido con salmuera a temperatura ambiente. Para el caso se utilizó una sola concentración de nanofluido (0.05 %p/p). El equipo utilizado se rige bajo un rango de presiones constantes de alta magnitud. Sin embargo, la literatura donde se describen este tipo de pruebas detalla que la prueba debe hacerse bajo presiones y gastos bajos debido a que los procesos de saturaciones deben realizarse lentamente. Asimismo, el acarreo de las nanopartículas suspendidas en la salmuera debe adentrarse en la roca a la misma velocidad que entra el fluido y así con ello evitar aglomeraciones o bloqueos en los poros de la roca.

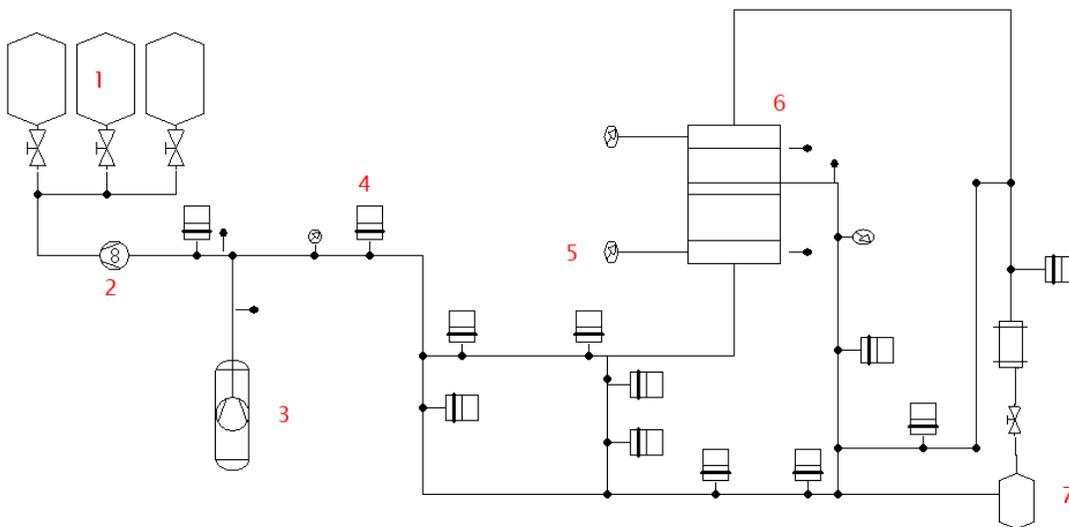


Figura 5.16 Esquema del equipo utilizado. (1) Tanques de almacenamiento; (2) Bomba de engranes; (3) Servo-bomba; (4) Válvula Electrónica; (5) Sensor de temperatura; (6) Celda; (7) Gotero

Tabla 5.12 Propiedades de los fluidos utilizados durante la prueba

Propiedades de Fluidos		
Fluido	Densidad (g/cm ³)	Temperatura °C
Salmuera, NaCl 13 %p/p	1.075	25
Salmuera 0.35 %p/p	1.027	25
Nanofluido 0.05 %p/p	1.024	25
Aceite Crudo	0.899	25

Tabla 5.13 Características de la muestra utilizada

Dimensiones y Propiedades Petrofísicas	
Muestra	B1
Largo (cm)	5.1
Diámetro (cm)	3.81
Volumen Poroso (cm ³)	10.207
Porosidad %	15
Permeabilidad (mD)	80

Tabla 5.14 Descripción de etapas de la prueba, Volúmenes Porosos inyectados y gasto de inyección

Etapa	VP inyectados	Gasto de Inyección (cc/min)
0. Desplazamiento de salmuera mediante drene de aceite. Se inyectó aceite hasta que la muestra deje de expulsar salmuera. Se registró volumen y calculó de saturaciones.	18	3.15
1. WF1- Imbibición mediante inyección de salmuera sintética de mar (35,000 ppm). Hasta que la muestra deje de expulsar aceite. Medición de volúmenes porosos y cálculo de saturaciones.	10	0.2
2. NF-Inyección de nanofluido (Nanopartícula LIRF-1 @ 500 ppm, base salmuera sintética 35,000 ppm). Posteriormente se propuso dejar la muestra bajo presión de confinamiento a 30 psi durante 5 días.	10	0.5
3. WF2-Desplazamiento de aceite residual mediante la inyección de salmuera sintética (agua de mar) 35,000 ppm. Medición de volúmenes y saturaciones.	10	0.5

5.6.1 Resultados Prueba de Desplazamiento

Al final de cada etapa se cuantificaron los volúmenes recuperados y se calcularon las saturaciones residuales de aceite y de agua. Para calcular los volúmenes recuperados fue necesario restar los volúmenes acumulados en las líneas de salida del equipo, albercas y depósitos. Una vez calculados se obtuvo la **tabla 5.15**.

Tabla 5.15 Datos obtenidos después de la prueba

Muestra #	Saturación de Agua Inicial, % PV	Recuperación de Aceite, %OOIP			Saturación de aceite residual, %PV			Recuperación Total, % OOIP	Caso Nanofluido
		WF1	NF	WF2	WF1	NF	WF2		
1	60	56	9	6	18	14	11	71	LIRF-1 0.05% p/p



Figura 5.17 Procedimiento de prueba de desplazamiento



En la **figura 5.17** se presentan de manera resumida las etapas de la prueba de desplazamiento. Cabe mencionar que se fueron presentando problemas durante el desarrollo de la prueba, sobre todo en la primera y tercer etapa. En la **tabla 5.16** se muestra de manera general los volúmenes de aceite remanentes en la roca y comentarios pertenecientes a cada etapa de la prueba.

Tabla 5.16 Volúmenes de aceite calculados en cada etapa de la prueba

Etapa	Volumen de crudo en roca (cm ³)	FR (%)	Comentarios
0	4.08	--	Núcleo saturado en salmuera @130,000 ppm
1	1.8	56	Salinidad de salmuera @ 35,000 ppm
2	1.42	9	Problemas para suspender las nanopartículas e inyectarlas con la bomba.

3	1.17	6	La recuperación de aceite fue de 71% si se considera como volumen total el aceite residual en las etapas 2 y 3.
---	------	---	---

Comentarios adicionales

Durante la tercera etapa se tuvieron varios problemas: El nanofluido preparado con LIRF-1 no presentó una buena suspensión, una gran parte de las nanopartículas se aglomeraron y precipitaron en el tanque, las partículas más pequeñas quedaron en suspensión. Debido a que el gasto de inyección fue de 0.20 cc/min, una gran parte de las nanopartículas de LIRF-1 quedaron en el fondo del tanque por lo que se desconoce la concentración final de LIRF-1 en el nanofluido que se hizo pasar por las líneas del sistema y el núcleo.

Para la cuarta etapa, pasados los seis días, se inyectaron 5 VP de salmuera a 5 rpm para desplazar el nanofluido que quedó confinado, y cuantificar la recuperación adicional de aceite por efecto del nanofluido. Finalmente, con la inyección del nanofluido y el lavado con salmuera (post-flush) se calculó una recuperación adicional del 15%.

Para conocer si realmente los fluidos inyectados estuvieron en contacto con el interior del núcleo, se realizó un corte transversal de ésta y se analizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y adicionalmente se determinó el espectro de energía dispersiva (EDS), corroborando la presencia de LIRF-1. La figura 5.18 muestra la presencia de óxido de níquel en la muestra de roca analizada, la cual se adhirió a los granos de la roca, asimismo se muestra el estudio EDS y se presenta alto contenido de algunos elementos desconocidos como sodio (Na), cloro (Cl) y hierro (Fe). Los dos primeros elementos se deben a la previa saturación con salmuera de alta salinidad, la presencia de hierro se puede deber a las trazas dejadas por la hoja de metal de la cortadora con la cual se realizó el corte transversal en la muestra. No obstante, a pesar de los problemas presentados durante la prueba, ambos estudios tanto EDS y SEM muestran la presencia de la nanopartícula LIRF-1 en el medio poroso de la muestra.

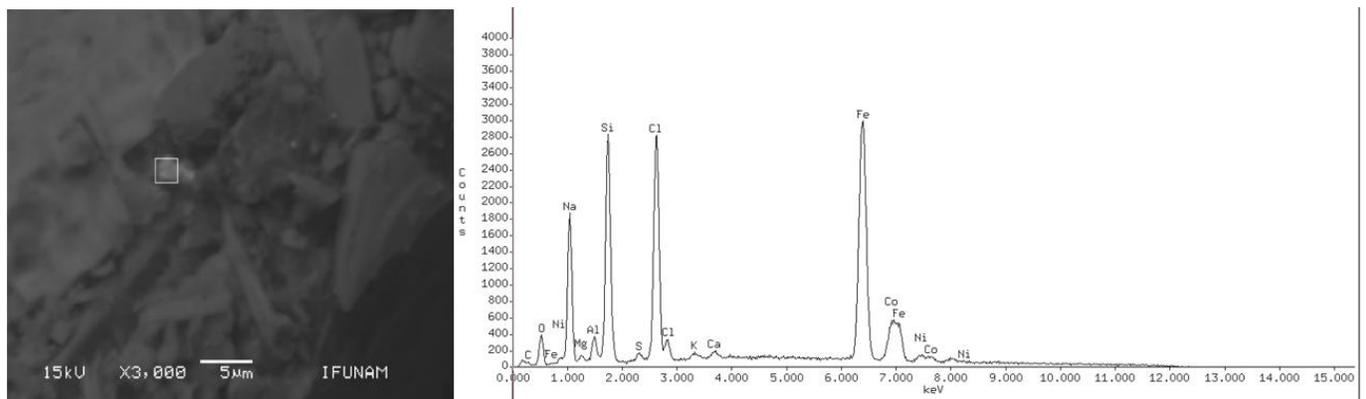


Figura 5.18 Imagen SEM de la cara interior de la muestra y Espectros de Energía Dispersiva de los elementos contenidos en la roca

5.7 Formación de emulsiones Pickering

García y Magaña (2018) reportaron que la nanopartícula es capaz de formar emulsiones estables de aceite vegetal (72 cP @ 20 °C, 0.915 g/cm³) en agua (O/W), por lo que se construyó la **Tabla 5.17** con varios barridos y concentraciones. Estas emulsiones se observaron durante un mes y se concluyó lo siguiente:

- El corte (W/O) óptimo para la formación de la emulsión es el de 70/30.
- La concentración de nanopartícula de 3500 ppm es demasiada, tanto así que el material se precipita y se desaprovecha.
- Los iones de sodio y magnesio son los adecuados para mantener las emulsiones estables durante un mayor tiempo.

Por lo tanto, se optó por emplear aceites minerales de distintas viscosidades, y salmueras de baja, media y alta salinidad. Una vez que se realizaron emulsiones con estos aceites se procedió a utilizar aceite crudo muerto. A continuación, se describen las premisas y el procedimiento utilizado para la preparación de emulsiones.

Tabla 5.17 Emulsiones formadas con distintos iones a distintas concentraciones aceite vegetal

Screening Conditions for Pickering Emulsions				
VEGETABLE OIL (10 ml); 72 cP				
Brine (Ion)	Ratio (%Water / %Oil)	Nanoparticles concentration (ppm)		
		1,500	2,500	3,500
Magnesium chloride (MgCl ₂ @ 25,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Magnesium chloride (MgCl ₂ @ 50,00 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Magnesium chloride (MgCl ₂ @ 75,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Calcium chloride (CaCl ₂ @ 25,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK

	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Calcium chloride (CaCl ₂ @ 50,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Calcium chloride (CaCl ₂ @ 75,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Sodium chloride (NaCl @ 25,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Sodium chloride (NaCl @ 50,000)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG
Sodium chloride (NaCl @ 75,000 ppm)	30/70	NO EMULSION	NO EMULSION	VERY WEAK
	50/50	VERY WEAK	VERY WEAK	VERY WEAK
	70/30	WEAK	STRONG	VERY STRONG

Se prepararon dos grupos de emulsiones, para el primer grupo se estableció un volumen total de 10 mL, también se eligió dicho volumen debido a que la cantidad de nanopartículas es muy limitada. Se emplearon salmueras a concentraciones de 25, 50, y 75 mil (ppm) a partir de agua destilada (**Tabla 5.18**). Y se manejó una relación agua-aceite de 70/30. La concentración de nanopartículas utilizada fue de 1,500 y 2,500 (ppm).

Tabla 5.18 Condiciones para la formación de emulsiones con aceites minerales

Variable	
Salinidad (ppm)	25,000; 50,000; 75,000
Tipo de salmuera	NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂
Nanopartícula (ppm)	1,500; 2,500
Agitación (rpm)	700
Relación agua-aceite	70/30
Temperatura (°C)	25
Tiempo de agitación (min)	6-7 minutos

Los aceites utilizados fueron: Aceite de Inmersión ($\mu = 300$ cP $\rho = 0.920$ g/cm³) Drakeol ($\mu = 30$ cP, $\rho = 0.84$ g/cm³) Aceite crudo ($\mu = 128$ cP, $\rho = 0.899$ g/cm³)

El procedimiento para formar las emulsiones fue el siguiente:

1. Pesar la cantidad nanopartículas requerido. Trasladar la masa a un vial pequeño.
2. Agregar agua al mismo vial en el que se colocaron las nanopartículas. Agitar levemente para que las nanopartículas se suspendan en el agua
3. Se agrega rápidamente la suspensión (nanofluido) al aceite y agitar mecánicamente con un dispersor y una paleta de seis aspas, la velocidad de agitación osciló entre 650-700 (rpm) durante 8 minutos.

5.7.1 Resultados Emulsiones Pickering

Los nanofluidos funcionaron para la formación de emulsiones con aceite de inmersión y aceite Drakeol. Las emulsiones se observaron al microscopio y el tamaño de gota es *polidisperso*. Las gotas más pequeñas se encuentran en la parte superior de la emulsión, mientras que las de mayor diámetro se establecen en la parte baja. En la **figura 5.19** se puede observar la emulsión con aceite de inmersión y 1,500 ppm de concentración de nanopartícula. Mientras que en la **figura 5.20** se observa la emulsión con Drakeol a 2,500 ppm de concentración, sin embargo, la concentración de 2,500 se descartó para la formación de emulsiones con aceite crudo, debido a que se precipita gran parte del material. Las emulsiones obtenidas son de agua en aceite (W/O).



Figura 5.19 Emulsión NaCl@25,000ppm, NiO@1500ppm, Aceite Inmersión- gotas de tamaño pequeño, buena estabilidad. A la derecha, emulsión NaCl@75,000ppm, NiO@1500ppm Aceite Inmersión-vista desde abajo, no se percibe material precipitado.



Figura 5.20 Emulsión $MgCl_2$ @50,000ppm, NiO @2500ppm, Drakeol- gotas de tamaño muy fino, buena estabilidad. A la derecha, misma emulsión vista desde abajo, se percibe demasiado material precipitado

5.7.2 Emulsiones con Aceite Crudo

Para este caso se siguió el mismo procedimiento que en las emulsiones con aceite mineral, sin embargo, al observar que se desperdiciaba demasiada nanopartícula en concentraciones de 2,500 y 3,500 ppm, se optó por utilizar una concentración de 1,500 ppm. Además, se utilizó como fase acuosa una salmuera sintética a 35,000 ppm. Durante el proceso, se notó que las emulsiones con aceite crudo permanecían resultaron más estables que las de aceite mineral, y la duración de la emulsión estable fue mucho mayor. La distribución de gotas de emulsión fue uniforme. **(Figura 5.21)**

Por otro lado, la determinación del tipo de emulsión se toma una gota de la emulsión y se deja caer en un frasco pequeño con tolueno, si la gota de emulsión se separa en dos fases, quiere decir que la fase continua de la emulsión es agua, por lo tanto, la emulsión es O/W, en caso de que no se separe la gota en fases, la emulsión es W/O. Para nuestro caso, se obtuvieron emulsiones de aceite en agua (O/W).

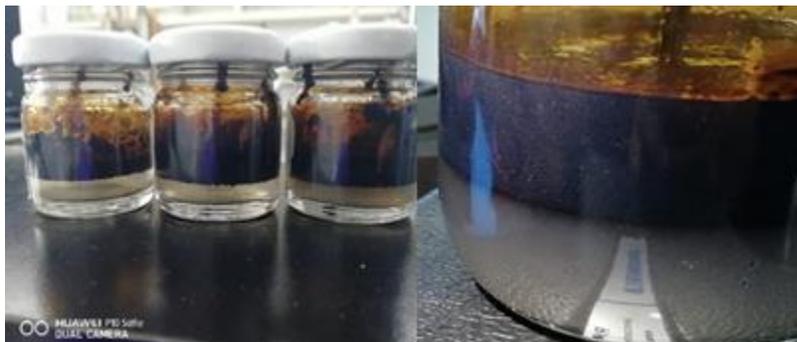


Figura 5.21 Emulsiones Salmuera Sintética @35,000ppm, aceite muerto, corte 70/30. Concentración de NP @1500 ppm.

Se midió la viscosidad de las emulsiones después de cuatro meses. Se llevó a cabo un barrido de la viscosidad para el aceite crudo y la emulsión. De 2 rpm hasta 30 rpm a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite se comportó como un fluido newtoniano, con una viscosidad 128 **cP**. La emulsión se comportó como un fluido no newtoniano, específicamente como un fluido pseudoplástico y la viscosidad cambió con la velocidad de corte de 120 cP hasta alcanzar 12 **cP** (**Figura 5.22**). Los resultados confirman que se tratan de emulsiones de aceite en agua (O/W)

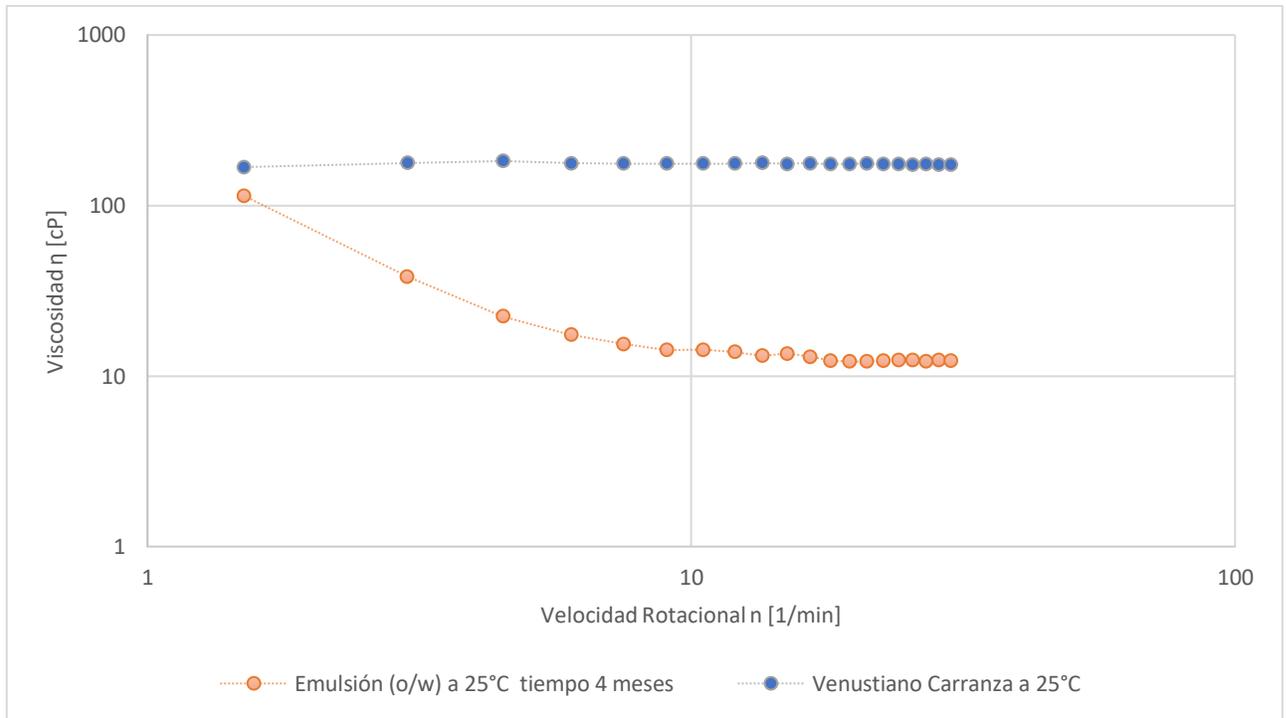


Figura 5.22 Medición de viscosidad de aceite muerto y emulsión (O/W) a temperatura ambiente

5.8 Medición de Tensiones Interfaciales

Como última prueba se calculó la tensión interfacial entre el nanofluido y aceite mediante la correlación de Antonoff. Esta correlación empírica relaciona los valores de las tensiones superficiales de dos líquidos. ²⁷

$$\sigma_{int} = |\sigma_{do} - \sigma_{nf}| \quad (5.4.6)$$

σ_{do} : Tensión superficial del aceite muerto

σ_{nf} : Tensión superficial de nanofluido

Para calcular la tensión superficial del aceite muerto (28 °API), se dispuso de la correlación empírica de Abdul-Majeed. Esta correlación consiste en una ecuación la cual relaciona la tensión superficial del aceite muerto con la gravedad API y temperatura. ²⁸

$$\sigma_{do} = A(38.085 - 0.259 \text{ } ^\circ\text{API}) \quad (5.4.7)$$

$$A = 1.11591 - 0.00305 T \quad (5.4.8)$$

A: Constante de Temperatura

T: Temperatura en °C

La tensión superficial del nanofluido se midió con un tensiómetro SITA DynoTester. El dispositivo se rige bajo el método de presión de burbuja donde el aire se bombea a través de un capilar que se encuentra sumergido en el líquido a analizar. De acuerdo con la ecuación Young-Laplace, la diferencia de presión $\Delta P = P_{max} - P_{min}$ medida dentro del tiempo de vida de la burbuja de aire es proporcional a la tensión superficial. Para las mediciones se establecieron dos tiempos de vida de la burbuja de aire: 30 y 50 ms.

Las salinidades y concentraciones de NPs utilizadas para la formación de nanofluidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.19 Variables de control para medición de tensiones superficiales

Variables	
Salinidades NaCl (ppm)	30,000; 60,000; 100,000
Concentración NPs (ppm)	200; 500; 1000
Tiempo de vida burbuja de aire(ms)	30; 50

5.8.1 Resultados Tensiones Interfaciales

Una vez realizadas las mediciones de tensiones superficiales de los nanofluidos tanto para 30 y 50 ms se obtuvieron los siguientes resultados los cuales fueron muy similares por lo que se optó por trabajar con los de 50 ms. (**Tabla 5.20**)

Tabla 5.20 Tensiones superficiales de nanofluidos utilizados [mN/m]

50 ms NPs (ppm)	Salinidad		
	30,000	60,000	100,000
200	72	73.5	74.6
500	71.6	73.8	74.7
1000	70.8	73.3	75.1

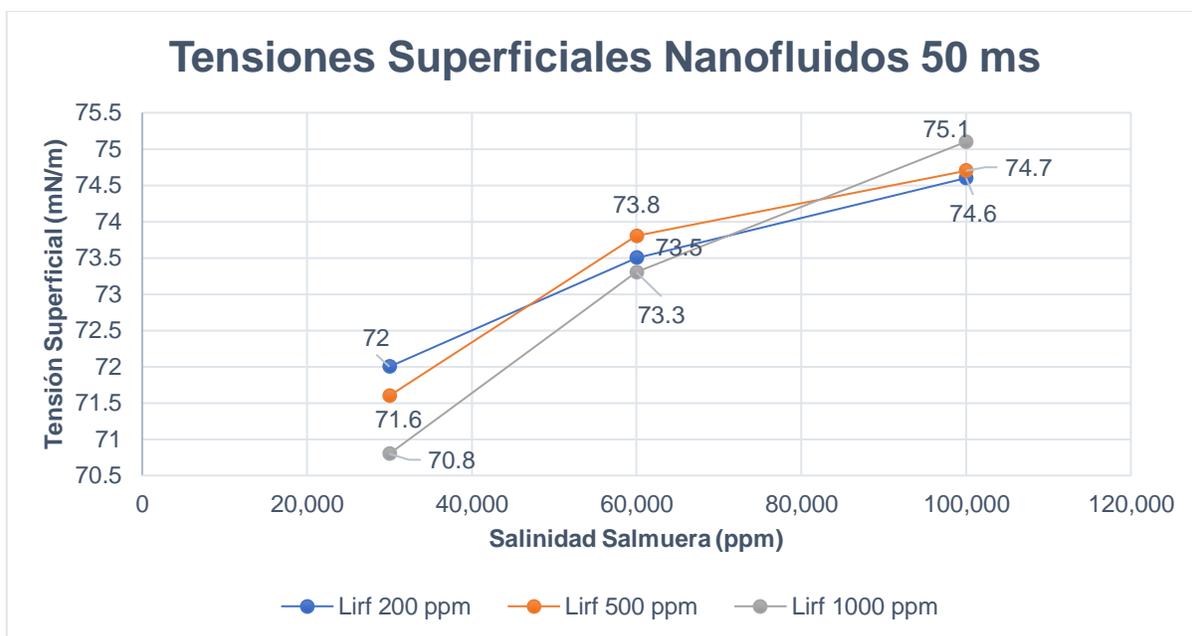


Figura 5.0.23 Tensiones superficiales de nanofluidos a diferentes salinidades y concentraciones de NPs

La correlación de Abdul-Majeed arrojó una tensión superficial del aceite muerto de 32.05 [mN/m] a 25°C. Con este valor se obtuvieron las tensiones interfaciales entre el aceite y los nanofluidos, los cuales se muestran en la **tabla 5.21** y **figura 5.24**.

Tabla 5.21 Tensiones interfaciales nanofluidos y aceite muerto [mN/m]

50 ms NPs (ppm)	Salinidad		
	30,000	60,000	100,000
200	39.94	41.44	42.54
500	39.54	41.74	42.64
1000	38.74	41.24	43.04

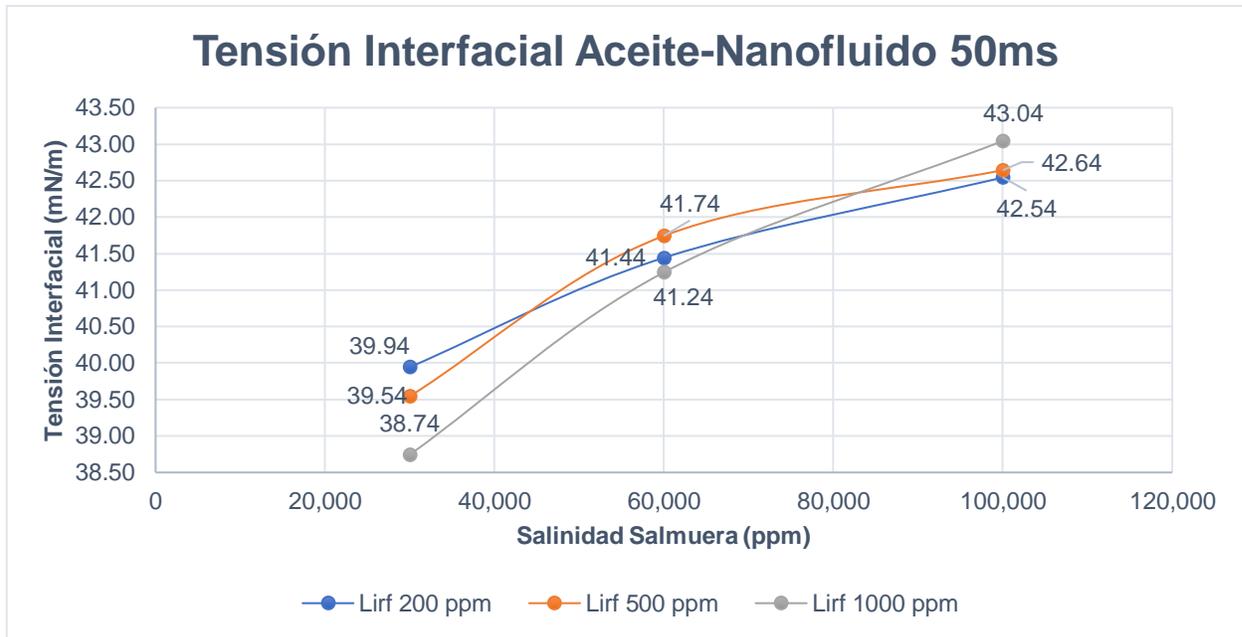


Figura 5.24 Tensiones interfaciales nanofluidos-aceite a diferentes salinidades y concentraciones de NPs

Al examinar la **Figura 5.24**, los valores de tensiones interfaciales aumentan conforme a la salinidad. Por otro lado, el comportamiento la tensión interfacial está relacionada a la concentración de nanofluido, como se observa en los valores correspondientes a la salinidad de 35,000 ppm, la tensión interfacial decrece conforme la concentración de nanopartículas aumenta. Caso contrario ocurre para las curvas correspondientes de 500 y 1000 ppm, ya que entre mayor salinidad y concentración de nanopartículas la tensión interfacial aumenta.

6. Conclusiones

La síntesis permitió obtener nanopartículas de (15-50 nm) lo que posibilitó la formación de nanofluidos estables capaces de; reducir la tensión interfacial entre aceite crudo y agua, desplazar aceite crudo en medios porosos y alterar la mojabilidad en areniscas. No obstante, queda por mejorar el proceso de síntesis ya que se intentó mejorar el rendimiento y la suspensión de la nanopartícula en medios de alta salinidad, sin embargo, es necesario añadir otro tipo de agentes para mejorar las características de la nanopartícula LIRF-1.

De acuerdo con las pruebas presentadas en este trabajo la nanopartícula LIRF-1 fue evaluada para cada objetivo propuesto. Y se concluye que la nanopartícula diseñada puede fungir como un agente de EOR para yacimientos maduros en arenas ya que la nanopartícula LIRF-1 puede alterar la mojabilidad del medio, es decir, hacerlo más afín al agua. Asimismo, la NP es capaz de reducir la tensión interfacial entre aceite/salmuera para la formación y estabilización de emulsiones Pickering de aceite en agua (O/W), sin embargo, se requieren de más pruebas a salinidad variable. Por último, la nanopartícula suspendida en salmuera presentó medianamente una recuperación terciaria de aceite en la prueba de desplazamiento, esto se debió a diferentes contratiempos que se presentaron durante la prueba mismos que se explican en la sección siguiente de recomendaciones.

La nanopartícula LIRF-1 suspendida en un medio salino fue capaz de desplazar mayor cantidad de aceite crudo que una salmuera de alta salinidad a través de un capilar de politetrafluoroetileno (PTFE), esto concuerda con lo obtenido por García & Magaña, 2018. Nuestro nanofluido fue capaz de desplazar a la fase oleosa tanto en capilares de PTFE como de vidrio.

Los resultados en las pruebas de imbibición espontánea demostraron que el nanofluido también es capaz de desplazar mayor volumen de aceite que una salmuera de alta salinidad en rocas porosas. No obstante, la suspensión de LIRF-1 se ve afectada por la salinidad del medio. Aun así, la poca nanopartícula que quedó suspendida en el medio fue capaz de liberar más aceite en rocas calizas y areniscas que la salmuera por sí sola.

Cabe mencionar que la prueba de desplazamiento en arenisca no se ejecutó correctamente, sin embargo, se logró obtener un análisis semicuantitativo de los volúmenes desplazados e inyectados. Se obtuvo un FR adicional de 15% mediante la inyección del nanofluido y el *post-flush* de salmuera. Este tipo de pruebas debe realizarse con el equipo adecuado y a un gasto de inyección bajo.

Adicionalmente, se concluyó que LIRF-1 reduce la tensión interfacial entre aceite (28°API) y salmuera. Eso posibilita la formación y estabilización de emulsiones Pickering de aceite en agua (O/W). La estabilidad de las emulsiones llegó a ser de hasta cuatro meses.

Por último, el cálculo de las tensiones interfaciales nanofluido-aceite coincidió con lo mostrado en algunos artículos científicos, ya que entre mayor es la concentración de

nanopartícula menor es la tensión interfacial. Esto se demostró a una concentración de NP menor a 500 ppm; por arriba de este valor el comportamiento de las tensiones interfaciales es desconocido.

7. Recomendaciones

Con base en la literatura, se conoce que las nanopartículas poseen características para tratar diferentes problemas que se presentan en la explotación de un campo maduro. Los estudios que se han realizado con NPs de óxidos metálicos tienen por objetivo mejorar el flujo de aceite; ya sea mejorando la relación de movilidad, reduciendo la viscosidad del aceite o la tensión interfacial entre aceite-agua y alteración de mojabilidad. No obstante, los resultados obtenidos en las pruebas de recuperación incremental de aceite no son los mejores con este tipo de partículas. Por otra parte, se tiene un mayor número de estudios con nanopartículas inorgánicas especialmente de óxido de sílice (SiO_2), este tipo de partículas han demostrado mejores resultados en cuanto al incremento del FR de aceite en pruebas de laboratorio.

La nanopartícula fue capaz de desplazar espontáneamente mayor cantidad de aceite muerto en comparación que la salmuera, también se observó que la nanopartícula de menor tamaño fue la que permaneció suspendida en la solución acuosa e interactuó con la roca y aceite. Cabe agregar que la nanopartícula LIRF-1 fue probada en areniscas anteriormente, al igual se obtuvieron resultados prometedores como en este caso con las calizas. Sin embargo, se desperdició mucho material, por lo que habrá que modificar algunas condiciones para evitar este tipo de problemas.

Asimismo, se observó que la estabilidad de suspensión de la nanopartícula en la salmuera es de gran importancia. Al dejarla en suspensión en un medio acuoso saturado de iones disueltos provoca que la nanopartícula comience a aglomerarse y a precipitar. Debido a que el medio ya se encuentra previamente saturado y le es difícil admitir mayor cantidad de sólidos. De esta manera esto representa una gran desventaja para el transporte del nanofluido hacia la roca, ya que se comienzan a “taponar” caminos de flujo entre los poros y la liberación de aceite resulta complicada. Conociendo esto se puede utilizar una menor concentración de nanopartícula, o utilizar un agente dispersante para que el nanofluido permanezca estable y logre tener efecto sobre la muestra.

Es muy importante llevar a cabo el experimento de desplazamiento bajo condiciones de temperatura y presión de yacimiento de manera controlada, para evitar alteración de las muestras y los fluidos como fue el caso de la evaporación de la salmuera lo que alteró las mediciones y resultados de la prueba.

Se observó que al aumentar la concentración de nanopartícula el ángulo de contacto aumento considerablemente. Por lo que se puede decir que las NPs tienen un efecto hidrofílico, haciendo que la roca sea de este mismo carácter aumentando su preferencia por el agua.

Se recomienda ejecutar este tipo de experimentos con los métodos anteriormente descritos ya que existe interacción entre las tres fases (aceite, salmuera o nanofluido y roca) de esta manera se observa mejor el comportamiento entre el producto a estudiar y el efecto que produce en la roca.

En un principio la prueba fue mal diseñada y ejecutada, puesto que para llevar a cabo un *core flooding* se requiere un equipo con capacidades de presión de inyección o gasto de inyección constante y que pueda manejar menores órdenes de magnitud. Fue complicado alcanzar los gastos deseados, ya que el equipo contaba con dispositivos diseñados para otro tipo de pruebas. Además, los registros de presión y gastos no fueron obtenidos, esto fue debido a que los transductores de presión del equipo no están diseñados para cuantificar presiones tan bajas de inyección. Esta parte faltante es de gran importancia, ya que de ahí se pueden construir las curvas de permeabilidad relativa, mismas que son de gran ayuda para la simulación numérica.

Desde antes de la primera etapa de la prueba se tuvieron problemas, puesto que la salmuera en la que fue saturada la muestra se evaporó, ocasionando que se formaran incrustaciones de sales en los poros de la roca. En cuanto a la determinación del gasto de inyección fue un gran problema, ya que el equipo utilizado actúa bajo el régimen de presión constante y estos rangos de presión sobrepasaban a los esperados. Por lo que se optó por determinar el gasto a partir de la velocidad de giro del motor de la bomba.

Por otra parte, el nanofluido se vio afectado por distintos factores como lo son la humedad relativa, añejamiento, y la salinidad del fluido de transporte, y esto causó que se precipitara inmediatamente al verterlo en el tanque de almacenamiento del permeámetro.

Para las próximas pruebas se recomienda lo siguiente:

- Resguardar y manejar de manera adecuada la nanopartícula LIRF-1
- Mejorar la suspensión de la nanopartícula LIRF-1
- Conocer los gastos o presiones de inyección que se quieren alcanzar para evitar bloqueo de los poros.
- Comparar la eficiencia de desplazamiento de la inyección de salmuera con la inyección de Nanofluido LIRF-1.
- Comparar los efectos de LIRF-1 con otros tipo de nanopartículas.

A.1.Aspectos fundamentales de Ingeniería de Yacimientos

A.1.1 Porosidad

Para que un yacimiento sea económicamente rentable se tienen en consideración dos propiedades de la roca muy importantes; la porosidad y la permeabilidad. La porosidad hace referencia al volumen de los espacios vacíos “poros” que se encuentran en la roca, es la relación entre el volumen de poros y el volumen aparente o total y se puede expresar en porcentaje o en fracción.

$$\varphi = \frac{\text{volumen poroso}}{\text{volumen total}} = \frac{\text{volumen total} - \text{volumen de granos}}{\text{volumen total}} \quad (\text{A.1.1})$$

La porosidad se divide en dos tipos; la absoluta o total que es aquella que guarda la relación del volumen total de poros entre el volumen completo de la roca. En cambio, la porosidad efectiva φ_e es aquella que considera la relación entre el volumen de poros interconectados y el volumen total de la roca, dicha porosidad es la que guarda los fluidos que se pueden producir (**Figura A.1**).²⁶ Esta porosidad es la de mayor interés puesto que pueden existir formaciones de roca con porosidad absoluta alta empero no es tan efectiva para almacenar hidrocarburos, como es el caso de los yacimientos de lutitas.

Ahora bien, la porosidad se puede clasificar de acuerdo con su origen en primaria y secundaria. La porosidad primaria se genera como resultado durante la deposición del sedimento. En cambio, la porosidad secundaria se origina por procesos subsecuentes al depósito de sedimentos, algunos de estos cambios en la porosidad original pueden ser inducidos por esfuerzos del subsuelo, migración de agua o varios tipos de fenómenos geológicos como lo son la disolución, fracturamiento, recristalización y/o cementación. Las calizas y dolomías son ejemplos de formaciones donde se presentan cambios en la porosidad original.²⁶

México cuenta con una cantidad importante de yacimientos carbonatados y naturalmente fracturados, los cuales son considerados como sistemas de triple porosidad- doble o triple permeabilidad, es decir, yacimientos donde se conjuntan la porosidad intergranular (matriz) con las fracturas y vóculos que se llegan a formar por los procesos que se mencionaron anteriormente. Este fenómeno ha provocado que los ingenieros de yacimientos realicen estimaciones imprecisas sobre el volumen original *in-situ* y pronósticos de producción. Además, en este tipo de sistemas el ritmo de producción inicial es muy grande y su declinación es rápida, debido a la capacidad de almacenamiento de fluidos en las fracturas o fisuras de estos yacimientos.

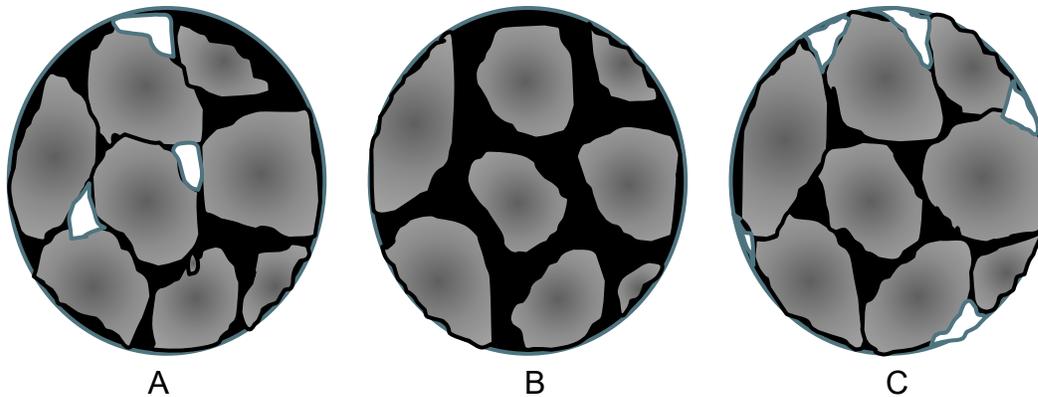


Figura A.1 (A) Porosidad Absoluta, (B) Porosidad Efectiva, (C) Porosidad no efectiva

A.1.2 Mojabilidad

Es la preferencia que tiene un sólido de absorber un líquido. Cuando el líquido se pone en contacto con la superficie del sólido pueden suceder dos casos; que el líquido se esparza sobre el sólido, o bien, que se formen gotas sobre la superficie. Si ocurre el primer caso se puede decir que el sistema es “mojado” por dicho líquido, en cambio sí se presenta el segundo caso se formará un ángulo de contacto ($\theta > 0$) entre el líquido y la superficie ²⁷. Véase (**Figura A.2**).

En caso de que existan dos fluidos inmiscibles en contacto con un sólido, uno va a tener mayor tendencia de expandirse y adherirse sobre la superficie del sólido que el otro. Por ejemplo, un sistema mojado por agua en equilibrio se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{s0} - \sigma_{sw} = \sigma_{so} \cos\theta \quad (\text{A.1.2})$$

Donde:

σ_{s0} : *representa la tensión superficial entre el aceite y el sólido*

σ_{sw} : *tensión superficial entre agua y sólido*

$\cos\theta$: *ángulo de contacto medido en la fase acuosa*

Generalmente, en un yacimiento petrolero se presentan tres fluidos: gas, aceite y agua. El gas se considera como un fluido que no “moja” y por ello es el fluido que cuenta con mayor movilidad y es producido fácilmente. Sin embargo, el aceite y agua cuentan con componentes que son afines a los minerales y granos que conforman la roca y pueden adherirse a las paredes de los poros y “mojar” la roca por lo que su movilidad será menor a la del fluido “no mojante”.

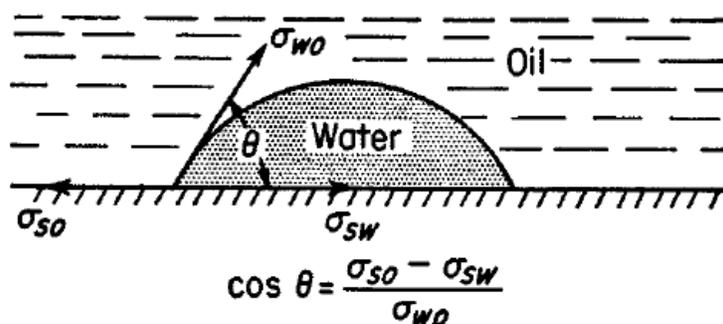


Figura A.2 Ángulo de contacto entre agua y aceite²⁶

En la literatura el concepto de mojabilidad tiene un sentido cualitativo, ya que citan términos como “fuertemente mojados por agua o por aceite”, “mojabilidad intermedia”. Los ángulos cercanos a 0°, se consideran fuertemente mojados por agua, los ángulos cercanos a 90°, son los de mojabilidad intermedia, mientras que los ángulos cercanos a 180°, se consideran fuertemente mojados por aceite. ^{18,19,26}

Anteriormente se consideraba a todos los yacimientos de petróleo preferentemente mojados por agua, debido a que se conocía que el agua connata se encontraba primero por propia naturaleza y después ocurría la migración del aceite hacia el yacimiento. Además, la mayoría de los minerales de las rocas sedimentarias presentan mojabilidad al agua en su estado natural.

Tipos de mediciones de Ángulo de Contacto

El método de gota cativa y gota séstil son los dos métodos más utilizados en la industria petrolera donde se utiliza el goniómetro para la medición del ángulo de contacto.

- Gota cativa

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. En esta técnica, el agua o salmuera está situada hacia la parte externa del casquete y la gota de aceite hacia la parte interna.

- Gota séstil

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.

A.1.3 Presión Capilar

La presión capilar en un medio poroso saturado con fluidos se define como la capacidad que tiene el medio de mover el fluido al que es preferentemente mojado y de repeler al no mojado; asimismo la presión capilar se conoce como el diferencial de presión entre la interfase de los fluidos.⁴

Cuando existe un fluido en el medio poroso, sólo interactúan un conjunto de fuerzas de atracción entre la roca y el fluido. Sin embargo, cuando en el yacimiento se presenta más de un fluido hay al menos tres conjuntos de fuerzas que afectan la presión capilar y la mojabilidad. Estas fuerzas son el producto de los efectos combinados de las tensiones interfaciales y superficiales, del tamaño y forma de los poros, las fuerzas de adhesión entre los fluidos y la roca, así como las fuerzas de cohesión entre los fluidos.²⁷

Para ilustrar esto, en la **Figura A.3** se ejemplifica el concepto de presión capilar por fluidos mojanteres y no mojanteres.

Refiriéndose al caso del líquido mojanter:

Fuerza capilar = peso del líquido

$$2\pi r \sigma \cos\theta = \rho g h \pi r^2 \quad (\text{A.1.3})$$

Donde:

$\sigma \cos\theta$: *fuerza del líquido en el capilar hacia la dirección vertical*

$2\pi r$: *longitud de la circunferencia con la que está contacto el líquido con el sólido*

ρg : *peso específico del líquido*

$h \pi r^2$: *volumen del líquido desplazado dentro del capilar*

Como ($\rho g h =$ presión hidrostática, Δp), queda la siguiente expresión:

La ecuación A.1.4 representa la presión capilar que actúa en la interfase.

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (\text{A.1.4})$$

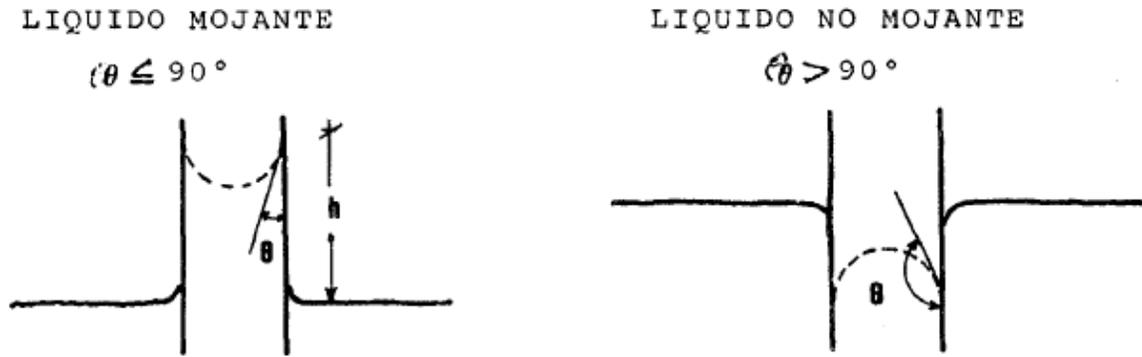


Figura A.3 Presión Capilar²⁷

A.1.4 Permeabilidad

Es la capacidad que presenta el medio poroso (roca) para que un fluido lo atraviese sin modificar su estructura interna. Es una de las propiedades de suma importancia, puesto que permite saber el aporte de fluidos del yacimiento hacia los pozos. Darcy realizó una serie de experimentos con distintos empaques de arena con dimensiones conocidas (área transversal y longitud) con los cuales hacía pasar a través de ellos agua con un caudal conocido, además de conocer las presiones a la entrada y salida. Como resultado determinó la expresión actual que conocemos de la conductividad hidráulica o permeabilidad.⁴

$$k = \frac{q\mu L}{A\Delta p} \quad (\text{A.1.5})$$

De la misma manera, si se realiza el experimento de Darcy con otro tipo de arenas o roca; de grano más grande o pequeño, la constante (k) será distinta para cada caso. Asimismo, la permeabilidad puede ser estudiada desde otros enfoques, es decir, a partir de los fluidos contenidos en la roca y también por la forma de flujo que se tiene. La permeabilidad se clasifica de la forma siguiente:

Permeabilidad Absoluta

Es la capacidad de flujo o transmisión de fluidos a través de una roca, obtenida cuando existe solo un fluido, o fase, presente en la roca. La saturación del fluido es del 100%.

Permeabilidad Efectiva

En este caso se considera más de un fluido presente en el medio poroso, por lo que la permeabilidad efectiva del medio se refiere a un fluido particular cuando su saturación es menor del 100%.

Permeabilidad Relativa

Es la razón entre la permeabilidad efectiva y absoluta. En la **figura A.4** se muestran las curvas de permeabilidad relativa de diferentes fluidos. Se puede observar que, a mayor saturación de gas o agua, el aceite tiene una mayor restricción a fluir por ende el valor de su permeabilidad relativa disminuye y el de la fase contraria comienza a aumentar.

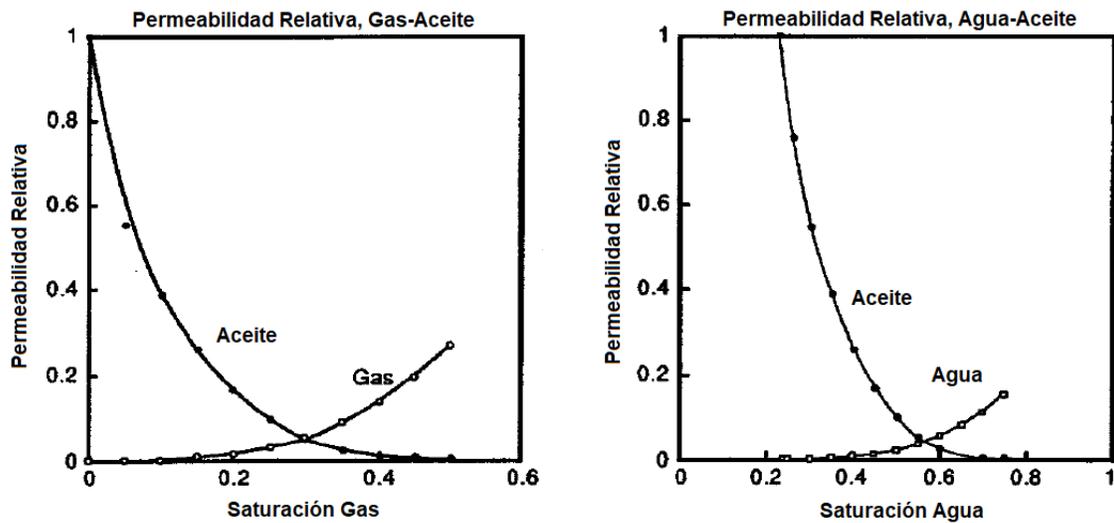


Figura A.4 Curvas de Permeabilidad de distintos sistemas⁴

A.1.5 Saturación

La saturación se refiere a la fracción del espacio poroso de un yacimiento que se encuentra ocupado por un fluido en específico. Es una relación adimensional que existe entre los volúmenes del fluido y del espacio poroso. Dicha propiedad se ve afectada por la presión y la temperatura, además de las fuerzas de adhesión que existen entre la roca y los fluidos.

$$S_f = V_f/V_p \quad (\text{A.1.6})$$

En casi todos los yacimientos petroleros el agua está siempre presente y sus valores de saturación inicial van de 10-30 %, para etapas avanzadas de explotación de un yacimiento, especialmente por inyección de agua, estos valores de saturación crecen hasta 70-80 %, dejando poco aceite remanente en el espacio poroso.²⁸ Existen diferentes tipos de saturación:

Saturación crítica: es el valor de saturación a partir del cual el fluido comienza a moverse a través del espacio poroso.

Saturación inicial: es la saturación a la cual se descubre el yacimiento, casi siempre se refiere a la saturación del agua congénita la cual puede variar de 10-30 % si el yacimiento no cuenta con una entrada de agua permanente, en cambio, si se encuentra asociado a un acuífero estos valores de saturación incrementan considerablemente hasta alcanzar el 50%.

Saturación residual: es el porcentaje del volumen residual de aceite que permanece en el yacimiento después de haber pasado por sus distintas etapas de explotación.

Considerando al yacimiento como un medio poroso saturado totalmente de fluidos, se considera que la saturación total es la suma de todas las saturaciones de los fluidos presentes en el yacimiento. Para determinar los valores de saturación en el yacimiento se

utilizan métodos directos o indirectos. Los métodos directos son aquellos en donde se toman muestras directamente del pozo y se cuantifican las saturaciones de los fluidos, en cambio, en los métodos indirectos se calculan las saturaciones a partir de otras propiedades de la roca, como lo son los registros eléctricos o las presiones capilares del medio.²⁷

A.1.5.1 Resistividad

Las propiedades eléctricas de una roca dependen de la geometría de sus poros y el fluido que esté contenido dentro de ellos. Los fluidos presentes en los yacimientos de petróleo son aceite, gas y agua, sin embargo, tanto el gas como el aceite son no conductores. En cambio, el agua lo es cuando contiene sales disueltas como lo son el sodio, magnesio, calcio, potasio, son los más comunes en el agua congénita del yacimiento. Con ello la corriente es conducida por medio de los iones presentes en el agua y por ende la resistividad de un material poroso se define como:²⁶

$$R = \frac{rA}{L} \quad (\text{A.1.7})$$

Donde:

$r = \text{resistencia, [Ohm]}$

$A = \text{área seccional [m}^2\text{]}$

$L = \text{longitud [m]}$

La resistividad de una corriente eléctrica en rocas porosas se debe principalmente al movimiento de los iones disueltos en la salmuera que ocupan el poro vacío de la roca. La teoría del registro de resistividad eléctrica fue desarrollada por Archie en 1942, quien desarrolló una ecuación empírica que se formuló a partir de areniscas mojadas por agua con un amplio rango de saturaciones de agua y porosidades. En la práctica la ecuación de Archie debe ser modificada de acuerdo con las propiedades de la roca: contenido de arcillas, mojabilidad, distribución de poros, entre otras.²⁶

A.1.6 Tensión Superficial e Interfacial

La tensión superficial actúa como una película en la interfase de la superficie de la fase líquida en contacto con el aire (fase gaseosa), esto se debe a que las moléculas del líquido son atraídas entre sí hacia el seno del líquido. Por otro lado, en la tensión interfacial ocurre algo similar pero cuando se ven inmiscuidos dos líquidos se forma una interfase que provoca que los líquidos sean inmiscibles, debido a que las moléculas de los diferentes líquidos se atraen hacia el seno de los distintos líquidos, respectivamente.²⁹

En otras palabras, la tensión interfacial se puede considerar como el trabajo por unidad de área que hay que ejercer para desplazar las moléculas de la interfase. En la **figura A.5** se

ejemplifica el caso de la tensión interfacial alrededor de una media gota de líquido, representa un balance de dos fuerzas normales p_1 y p_2 en cada punto de la superficie. El efecto de la tensión interfacial (σ) es la de reducir el tamaño de la esfera a menos que sea anulificada por una gran diferencia entre las presiones p_1 y p_2 .²⁶

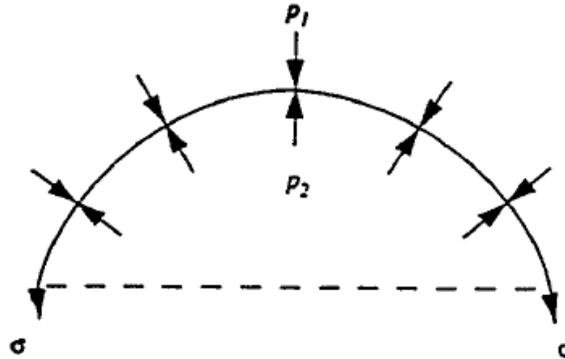


Figura A.0.5 Tensión Interfacial²⁶

A.1.7 Viscosidad

La viscosidad es la resistencia que presentan los fluidos para cambiar su estado de movimiento, esto se debe a la fricción de sus moléculas al desplazarse con respecto a otras. La viscosidad es representada mediante la ecuación básica de deformación:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{A.1.8})$$

Donde: τ : esfuerzo de corte

$\dot{\gamma}$: velocidad de corte

En los yacimientos petroleros pueden encontrarse fluidos que poseen diferentes propiedades debido a la composición de estos. En el caso de la viscosidad de dichos fluidos el desplazamiento que estos presenten dependerá del tamaño y de las fuerzas intermoleculares de las moléculas que conforman a los fluidos. Por ejemplo; un aceite extrapesado posee moléculas grandes, pesadas e incluso polares, por lo que presentarán mayor viscosidad; en cambio un aceite ligero o volátil, además de contar mayor cantidad de gas disuelto y moléculas pequeñas puede moverse con facilidad hacia los pozos.³⁰

La viscosidad de los fluidos también varía con la presión y temperatura. Aunque para todos los fluidos la viscosidad es más sensible a los cambios de temperatura. Para el caso de los líquidos, a mayor temperatura la viscosidad disminuye y viceversa. En el caso de la presión, a mayor presión, la viscosidad aumenta.⁴

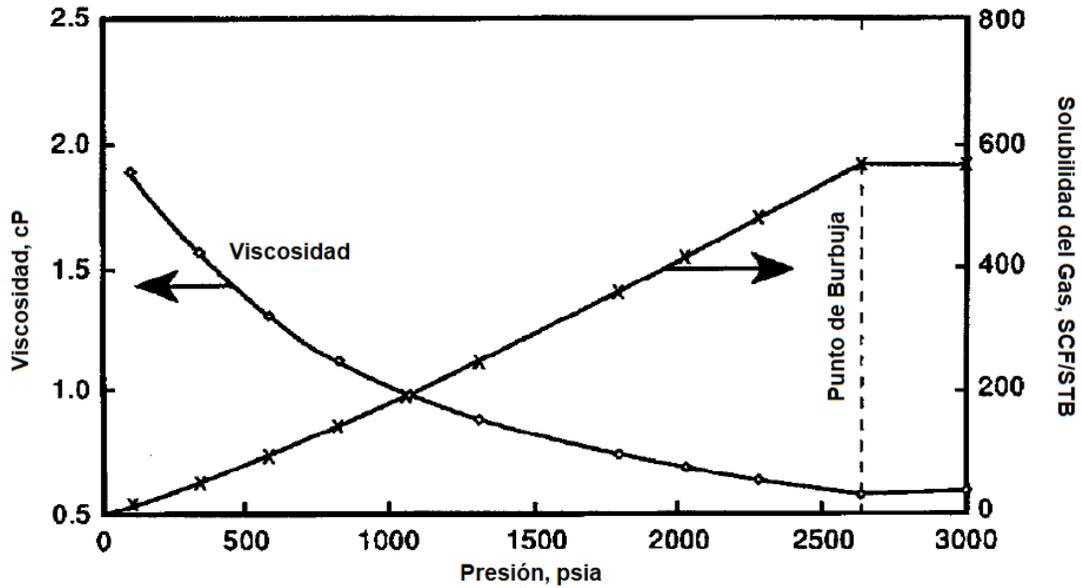


Figura A.6 Comportamiento de la viscosidad de un yacimiento de aceite respecto a su gas en solución y presión⁴

A.1.7.1 Movilidad

Se define como la relación que existe entre la permeabilidad efectiva y la viscosidad de un fluido.

$$\lambda = \frac{K_f}{\mu_f} \quad (\text{A.1.9})$$

Donde:

λ : Movilidad del fluido

K_f : Permeabilidad efectiva

μ_f : Viscosidad del fluido

En un proceso de flujo multifásico, existe una relación entre las movilidades de los fluidos, a esto se le denomina relación de movilidad, M, se expresa como la relación entre el fluido desplazante sobre el desplazado, si el fluido desplazante es agua:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} \quad (\text{A.2.1})$$

Si $M < 1$, significa que el crudo se mueve con mayor facilidad, si $M = 1$, ambos fluidos se mueven con la misma facilidad y si $M > 1$, significa que el agua es el fluido con mayor facilidad para desplazarse.²⁵

A.1.7.2 Número Capilar

Es la razón que existe entre la viscosidad del fluido desplazado (aceite) por la velocidad de flujo en los poros entre la tensión interfacial (σ) existente entre el fluido desplazado y el desplazante. La recuperación de aceite está fuertemente dominada por la razón de movilidad y el número capilar, de este modo, una reducción de la tensión interfacial podría afectar la presión capilar y por ende las permeabilidades efectivas. En el caso de que el valor de σ sea muy pequeño el valor del número capilar (N_c) aumentará considerablemente tendiendo a infinito, lo que quiere que ambas fases son miscibles y la eficiencia de desplazamiento será mayor. Sin embargo, la situación es más compleja debido a las emulsiones que se llegan a formar, las interacciones de roca-fluido, incluyendo otros factores difíciles de diagnosticar como la migración de finos, efectos de temperatura y la compactación.¹⁶

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma} \quad (\text{A.2.2})$$

Donde:

μ : viscosidad del fluido desplazado [Pa * s]

v : velocidad Darcy $\left[\frac{m}{s}\right]$

σ : tensión interfacial $\left[\frac{N}{m}\right]$

A.1.8 Propiedades del Agua de Formación

A.1.8.1 Composición del Agua

Como se mencionó anteriormente, la nanopartícula requiere un medio de transporte para poder inyectarla hacia el yacimiento. El fluido con mayor disponibilidad en las instalaciones de un campo petrolero es el agua, la cual contiene cierta concentración de sólidos disueltos o distribución de iones, la cual se mide en partes por millón (ppm), miligramos por litro (mg/L) o por ciento en peso (% p/p). Generalmente, el agua de formación contiene una mayor concentración de sólidos disueltos que van desde los 10,000 ppm a los 300,000 ppm. En cambio, la concentración de agua de mar va de los 30,000 a 35,000 ppm.²⁸

La composición del agua depende de un conjunto de parámetros que incluyen el ambiente deposicional, mineralogía de la roca, histórico de producción e inyección de fluidos, comportamiento de la presión y temperatura. El agua que queda atrapada en los poros a medida que los sedimentos se compactan y se unen entre sí se denomina agua de formación.

Adicionalmente, el agua de formación puede contener gases disueltos, tales como el dióxido de carbono (CO₂) y el ácido sulfhídrico (H₂S), el nitrógeno (N₂) o bien, compuestos orgánicos, así como bacterias sulfato-reductoras, sólidos disueltos y suspendidos, y algunas trazas de hidrocarburos. Los principales iones que se encuentran en el agua de formación son los siguientes:

Tabla A.0.1 Iones presentes en el agua de formación de un yacimiento de petróleo

Cationes (+)	Aniones (-)
Sodio (Na ⁺¹)	Cloro (Cl ⁻¹)
Calcio (Ca ⁺²)	Sulfatos (SO ₄ ⁻²)
Magnesio (Mg ⁺²)	Carbonatos (CO ₃ ⁻²)
Potasio (K ⁺¹)	Nitratos (NO ₃ ⁻¹)
Bario (Ba ⁺²)	Bromuros (Br ⁻¹)
Litio (Li ⁺¹)	Yodo (I ⁻¹)
Hierro (Fe ⁺²⁺³)	Boratos (BO ₃ ⁻³)
Estroncio (Sr ⁺²)	Sulfuros (S ⁻²)

A.1.8.2 Densidad del agua

Su valor a condiciones estándar depende directamente de la cantidad de sólidos disueltos; por lo que se espera que el valor de densidad sea mayor conforme incrementa la concentración de sólidos disueltos. La densidad a condiciones de yacimiento es determinada dividiendo la densidad a condiciones estándar entre el factor de volumen de formación a condiciones de yacimiento.

A.1.8.3 Compresibilidad del agua

La compresibilidad del agua de formación se define como el cambio fraccional del volumen con respecto a la variación de la presión a temperatura constante, sus unidades son kg/cm².

A.1.8.4 Viscosidad del agua

La viscosidad del agua de formación mide la resistencia al flujo ejercida por el agua, y su valor se expresa en unidades de (cP). De manera general, la viscosidad del agua es mucho menor que la de los aceites.

A.2 Aplicaciones de NPs en otras áreas

A continuación, se describen las aplicaciones significativas de nanopartículas⁹:

❖ **Electrónicos**

Con la creciente demanda de dispositivos electrónicos como lo son celulares, computadoras, sobre todo pantallas que alcancen una mejor resolución y brillo. Se ha optado por utilizar la nanotecnología para alcanzar este propósito. Por ejemplo, los nanocristales de telurio de plomo, sulfato de cadmio, seleniuro y sulfato de zinc son utilizados en los LEDS (light emitting diodes) de dispositivos modernos. Aunado a las pantallas de alta resolución se le suma la creación de baterías de alta duración, compactas y ligeras donde las baterías hechas de nanocristales de níquel e hidruros metálicos han resultado ser las más duraderas debido a su gran área de superficie.

❖ **Medicina**

La nanotecnología ha ayudado en el desarrollo de medicamentos, con la característica particular de llevar la medicina a células específicas del organismo humano. Además, que contribuye a reducir la dosis y efectos secundarios del medicamento. También, los nanomateriales han auxiliado a la regeneración de tejidos y órganos, un ejemplo claro es la regeneración de huesos mediante estructuras de nanotubos de carbono. Las nanopartículas de oro también han sido utilizadas como tratamiento para mitigar enfermedades de la memoria.

❖ **Comida**

Dentro de este ámbito la nanotecnología ha contribuido en la producción, procesos, protección y empaquetamiento de comida. Un ejemplo claro es la aplicación de un recubrimiento nanocompuesto para el proceso de empaquetamiento, esto ayuda a que la comida se preserve de mejor manera. Además, en la producción de aceite de canola se utilizan “nanogotas” como un aditivo para transferir las vitaminas y minerales hacia la comida.

❖ **Construcción**

La nanotecnología ha fungido en la construcción como refuerzo para los materiales. Por ejemplo; el nanosílice (SiO_2) se mezcla con el concreto para que las nanopartículas puedan mejorar las propiedades mecánicas del cemento asimismo aumenta la durabilidad. Por otra parte, las propiedades del acero se pueden mejorar añadiéndole nanopartículas, haciéndolo más resistente, específicamente en los cables de acero utilizados en los puentes colgantes.

Otro material muy utilizado en la construcción es el vidrio, el cual puede ser mejorado mediante nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2). Este compuesto posee propiedades esterilizantes y antiincrustantes, de este modo provee un mejor bloqueo de la luz solar y menor penetración del calor a través del vidrio.

❖ **Catálisis**

Como se dijo anteriormente las nanopartículas debido a su finísimo tamaño, poseen gran área superficial lo que ofrece alta actividad catalítica. Un ejemplo de esto reside en

los convertidores catalíticos de los automóviles, donde al utilizar nanopartículas de platino se reducen significativamente costos y mejora el desempeño.

❖ **Cosméticos y Bloqueadores**

La propiedad característica de bloqueadores es la protección contra los rayos ultravioleta (UV) donde las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) absorben y reflejan los rayos UV de mejor manera que los componentes presentes en los bloqueadores convencionales.

8. Bibliografía

1. Agista MN, Guo K, Yu Z. A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Appl Sci*. 2018;8(6). doi:10.3390/app8060871
2. Paris de Ferrer M. Inyección de Agua Y Gas en yacimientos petrolíferos.Pdf. 2001:210.
3. Garaicochea F, Bashbush JL. *Apuntes de Comportamiento de Los Yacimientos*. Facultad de Ingeniería, UNAM; 1984.
4. Satter A (Texaco ET, Thakur G (Chevron). *Epdf.Pub_integrated-Petroleum-Reservoir-Management-a-Team-a.Pdf.*; 1994.
5. Stosur GJ, Hite JR, Carnahan NF, Miller K. The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms. *Proc - SPE Int Improv Oil Recover Conf Asia Pacific*. 2003:445-451. doi:10.2118/84908-ms
6. Eriksson L. Modeling and Control of TC SI and DI enignes. *Oil Gas Sci Technol*. 2008;63(1):9-19. doi:10.2516/ogst
7. Qian Y, Qin C, Chen M, Lin S. Nanotechnology in soil remediation – applications vs. implications. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2020;201(May):110815. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110815
8. El-Diasty AI, Aly AM. Understanding the mechanism of nanoparticles applications in enhanced oil recovery. *Soc Pet Eng - SPE North Africa Tech Conf Exhib 2015, NATC 2015*. 2015;000:944-962. doi:10.2118/175806-ms
9. Ealias AM, Saravanakumar MP. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2017;263(3). doi:10.1088/1757-899X/263/3/032019
10. Agista MN, Guo K. applied sciences A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery. *Appl Sci*. 2018:29. doi:10.3390/app8060871
11. Abdelfatah E, Pournik M, Shiau BJ Ben, Harwell J. Mathematical modeling and simulation of nanoparticles transport in heterogeneous porous media. *J Nat Gas Sci Eng*. 2017;40:1-16. doi:10.1016/j.jngse.2017.01.028
12. Iskandar F, Dwinanto E, Abdullah M, Khairurrijal, Muraza O. Viscosity reduction of heavy oil using nanocatalyst in aquathermolysis reaction. *KONA Powder Part J*. 2016;2016(33):3-16. doi:10.14356/kona.2016005
13. Schramm L. *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. (Institute PR, ed.); 1992.
14. Hwang K, Singh P, Aubry N. Destabilization of pickering emulsions using external electric fields. *Electrophoresis*. 2010;31(5):850-859. doi:10.1002/elps.200900574
15. Chevalier Y, Bolzinger MA. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2013;439:23-34. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.02.054
16. Ali JA, Kolo K, Manshad AK, Mohammadi AH. Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. *Egypt J Pet*. 2018;27(4):1371-1383. doi:10.1016/j.ejpe.2018.09.006
17. Contreras E, García P. Desarrollo y aplicación de la capacidad para realizar pruebas de desplazamiento dinámico en muestras de núcleos de perforación de pozos petroleros. *Boletín IIE*. 1994:152-165.
18. Safari M, Jamialahmadi M. International Journal of Nano Dimension Effect of polysilicon nanoparticles on enhanced oil recovery in Iranian oil reservoir. *Dimens Nano*. 2013;3(3):199-205.

19. Hendraningrat L, Li S, Torsæter O. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *J Pet Sci Eng.* 2013;111:128-138. doi:10.1016/j.petrol.2013.07.003
20. Hendraningrat L, Torsæter O. Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems. *Appl Nanosci.* 2015;5(2):181-199. doi:10.1007/s13204-014-0305-6
21. Alsaba MT, Al Dushaishi MF, Abbas AK. A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry. *J Pet Explor Prod Technol.* 2020;10(4):1389-1399. doi:10.1007/s13202-019-00825-z
22. Friedrichs S, Schulte J. Environmental, health and safety aspects of nanotechnology-implications for the R&D in (small) companies. *Sci Technol Adv Mater.* 2007;8(1-2):12-18. doi:10.1016/j.stam.2006.11.020
23. SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks). Risk Assessment of Products of Nanotechnologies. *Sci Com.* 2009;(19 January):71.
24. Rohela GK, Srinivasulu Y, Rathore MS. A Review Paper on Recent Trends in Bio-nanotechnology: Implications and Potentials. *Nanosci & Nanotechnology-Asia.* 2018;9(1):12-20. doi:10.2174/2210681208666171204163015
25. Magaña Trejo D, Romero García A. Desarrollo y Evaluación de Nanofluidos con Aplicación Potencial en Recuperación Mejorada. 2018.
26. Abtahi M, Torsaeter O. *Experimental Reservoir Engineering.* Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics; 2000.
27. Nieto RR. *Apuntes de Principios de Mecánica de Yacimientos.* División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra; 1987.
28. Paris de Ferrer M. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. *Fac Ing UNAM.* 2009:153.
29. Cimbala JM, Cengel Y a. Mecánica de Fluidos: Fundamentos y Aplicaciones. *McGrawHill.* 2001;Primera Ed:10-11. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
30. McCain - The Properties of Petroleum Fluids.pdf.

Índice de Figuras

Figura 3.1 Mecanismos de Empuje de un Yacimiento Petrolero ⁴	5
Figura 3.2 Clasificación de Sistemas de Recuperación	7
Figura 3.3 Clasificación de los métodos EOR según Thomas S. Enhanced Oil Recovery- An Overview, Oil and Gas Science and Technology. IFP	8
Figura 3.4 Métodos “Top Down” síntesis de nanopartículas.....	12
Figura 3.5 Métodos de síntesis de nanopartículas “Bottom Up”	13
Figura 3.6 Emulsiones simples: a) agua en aceite b) aceite en agua y emulsiones múltiples: c) agua en aceite en agua, d) aceite en agua en aceite ¹³	17
Figura 3.7 Resultados obtenidos por Hendraningrat L, Li Shidong, Torsaeter O, tanto el ángulo de contacto y la tensión interfacial decrecen con el aumento de concentración de nanopartícula.....	22
Figura 3.8 Gráfica de FR vs VP inyectado tanto de salmuera y nanofluido, se observa que el nanofluido con menor tamaño de nanopartícula obtiene mejores resultados.	23
Figura 4.1 Evolución de la nanotecnología en distintos ámbitos.	25
Figura 4.2 Técnicas y enfoques para evaluación de riesgo a exposición a nanomateriales ²³	28
Figura 5.1 Proceso de Síntesis por depósito-precipitación de nanopartícula LIRF-1. Esta síntesis se ha escalado hasta 3.5 g, manteniendo la siguiente relación: por cada gramo de nitrito de níquel se requieren 60 mL de agua destilada.	31
Figura 5.2 Proceso de Síntesis por sonicación de nanopartícula LIRF-1. Los materiales nanoestructurados no se suspendieron de manera adecuada por lo que no se continuó trabajando con este método.....	31
Figura 5.3 Imagen SEM (A) de LIRF-1 (A) con su respectivo estudio EDS (B)	33
Figura 5.4 Imágenes SEM de nanopartículas LIRF-1, A. Síntesis escalada con 10 g de Ni (NO ₃) ₂ B. Síntesis normal base agua desionizada.....	33
Figura 5.5 Pruebas con fluidos, medios porosos y LIRF-1.....	34
Figura 5.6 Arreglo utilizado para medir el aceite desplazado a través del capilar ²⁵	35
Figura 5.7 Medición de desplazamiento de aceite en capilar al tiempo cero: izquierda desplazamiento por salmuera, derecha desplazamiento por nanofluido.	36
Figura 5.8 Desplazamiento de aceite en capilar por nanofluido después de 48 h. Se observan nanopartículas aglomeradas alrededor del capilar de aceite	36
Figura 5.9 Desplazamiento de aceite en capilar por nanofluido (izquierda 24 h derecha 72 h).....	38
Figura 5.10 Comparación de FR El nanofluido desplaza mayor cantidad de aceite hasta el tercer día.....	38
Figura 5.11 Procedimiento de pruebas de imbibición espontánea.....	41
Figura 5.12 A la izquierda vista superior muestra C2 sumergida en salmuera@100,000ppm, a la derecha vista superior muestra C1 sumergida en nanofluido LIRF-1, ambas al día 15.....	43
Figura 5.13 A la izquierda vista superior muestra B2 sumergida en salmuera@100,000ppm, a la derecha vista superior muestra B1 sumergida en nanofluido LIRF-1, ambas al día 1.	44

Figura 5.14 Procedimiento realizado para pruebas de ángulo de contacto: 1) Preparación de muestras, 2) Saturación en salmuera, 3) Saturación en aceite, 4) Añejamiento en nanofluido, 5) Medición de ángulo de contacto, 6) Análisis de la medición.....	45
Figura 5.15 Imágenes de gotas dispensadas sobre láminas de roca añejadas en salmuera y nanofluido a distintas concentraciones.....	47
Figura 5.16 Esquema del equipo utilizado. (1) Tanques de almacenamiento; (2) Bomba de engranes; (3) Servo-bomba; (4) Válvula Electrónica; (5) Sensor de temperatura; (6) Celda; (7) Gotero.....	48
Figura 5.17 Procedimiento de prueba de desplazamiento	50
Figura 5.18 Imagen SEM de la cara interior de la muestra y Espectros de Energía Dispersiva de los elementos contenidos en la roca	52
Figura 5.19 Emulsión NaCl@25,000ppm, NiO@1500ppm, Aceite Inmersión- gotas de tamaño pequeño, buena estabilidad. A la derecha, emulsión NaCl@75,000ppm, NiO@1500ppm Aceite Inmersión-vista desde abajo, no se percibe material precipitado..	55
Figura 5.20 Emulsión MgCl ₂ @50,000ppm, NiO@2500ppm, Drakeol- gotas de tamaño muy fino, buena estabilidad. A la derecha, misma emulsión vista desde abajo, se percibe demasiado material precipitado	56
Figura 5.21 Emulsiones Salmuera Sintética @35,000ppm, aceite muerto, corte 70/30. Concentración de NP @1500 ppm.....	56
Figura 5.22 Medición de viscosidad de aceite muerto y emulsión (o/w) a temperatura ambiente	57
Figura 5.23 Tensiones superficiales de nanofluidos a diferentes salinidades y concentraciones de NPs.....	59
Figura 5.24 Tensiones interfaciales nanofluidos-aceite a diferentes salinidades y concentraciones de NPs.....	60
Figura A.1 (A) Porosidad Absoluta, (B) Porosidad Efectiva, (C) Porosidad no efectiva....	65
Figura A.2 Ángulo de contacto entre agua y aceite ²⁶	66
Figura A.3 Presión Capilar ²⁷	68
Figura A.4 Curvas de Permeabilidad de distintos sistemas ⁴	69
Figura A.5 Tensión Interfacial ²⁶	71
Figura A.6 Comportamiento de la viscosidad de un yacimiento de aceite respecto a su gas en solución y presión ⁴	72

Índice de Tablas

Tabla 3.1	Ventajas y desventajas de inyección de agua ²	6
Tabla 3.2	Lista de NPs con distintas aplicaciones en EOR ¹⁶	19
Tabla 3.3	Ángulos de contacto obtenidos después de inyectar nanofluido (SiO ₂) en varias muestras de carbonatos pertenecientes a un yacimiento iraní.....	21
Tabla 3.4	Pruebas Piloto con aplicación de Nanopartículas en yacimientos petroleros	24
Tabla 4.1	Normas y estándares requeridos para uso y manejo de nanomateriales	30
Tabla 5.1	Intentos de síntesis de nanopartícula LIRF-1 bajo distintas condiciones.....	32
Tabla 5.2	Descripción de las salmueras utilizadas en los experimentos realizados.	34
Tabla 5.3	Registro de altura conforme al desplazamiento por parte de la salmuera y nanofluido, el experimentó se registró durante 192 horas	37
Tabla 5.4	Datos de areniscas antes y después de saturarlas	42
Tabla 5.5	Datos de roca caliza antes y después de saturarlas	42
Tabla 5.6	Datos obtenidos de muestras de berea después de la prueba	43
Tabla 5.7	Datos obtenidos de muestras de caliza después de la prueba	43
Tabla 5.8	Ángulos de contacto promedio caso base.....	46
Tabla 5.9	Ángulos de contacto promedio caso NF a 200 ppm.....	46
Tabla 5.10	Ángulos de contacto promedio caso NF a 500 ppm.....	46
Tabla 5.11	Ángulos de contacto promedio caso NF a 1000 ppm	46
Tabla 5.12	Propiedades de los fluidos utilizados durante la prueba.....	48
Tabla 5.13	Características de la muestra utilizada.....	48
Tabla 5.14	Descripción de etapas de la prueba, Volúmenes Porosos inyectados y gasto de inyección.....	49
Tabla 5.15	Datos obtenidos después de la prueba	50
Tabla 5.16	Volúmenes de aceite calculados en cada etapa de la prueba	51
Tabla 5.17	Emulsiones formadas con distintos iones a distintas concentraciones aceite vegetal.....	53
Tabla 5.18	Condiciones para la formación de emulsiones con aceites minerales	54
Tabla 5.19	Variables de control para medición de tensiones superficiales.....	58
Tabla 5.20	Tensiones superficiales de nanofluidos utilizados [mN/m]	59
Tabla 5.21	Tensiones interfaciales nanofluidos y aceite muerto [mN/m]	59
Tabla A.1	Iones presentes en el agua de formación de un yacimiento de petróleo.....	74