

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Desarrollo y Evaluación de Nanofluidos con Aplicación Potencial en Recuperación Mejorada

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

PRESENTAN

Magaña Trejo Diego

Romero García Adrián

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento del Proyecto 280816 "Plataforma yacimiento en miniatura para estudios de EOR mediante nanofluidos inteligentes en campos maduros y no convencionales de México", Fondos sectoriales CONACyT-SENER.

A Dios.

A nuestros padres, que sin su cariño y apoyo no habría sido posible culminar nuestros estudios de licenciatura.

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

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la principal formadora de nuestra educación desde la etapa media superior y por las facilidades otorgadas para estudiar la licenciatura.

A la Facultad de Ingeniería, por empeñarse en nuestra formación como ingenieros, así como las becas y prácticas otorgadas que contribuyeron enormemente en el camino hacia nuestro 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 nuestros sinodales, que con sus observaciones y correcciones contribuyeron a mejorar la calidad del trabajo.

A nuestros maestros, por su incansable esfuerzo, paciencia y empeño por formar a los futuros ingenieros, nuestro conocimiento se lo debemos a ustedes.

A nuestros amigos, Alí Esaú López, Luis Ángel Tapia, Román Isaí Lezama, Víctor López, Ernesto Vanoye, David Antonio Arguijo, David Tonathiu Peña, Diego Velázquez, Óscar Guajardo, Darío Altamirano y todos los compañeros de la generación 2014 — 2018, por la ayuda y los momentos brindados durante éste ciclo.

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

Al Dr. Diego Solís, a su equipo de trabajo y al Dr. Roberto Zenit, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, así como a Adriana Tejeda, Omar Novelo y Erick Gordillo, por el apoyo brindado. Finalmente, a nuestros viejos amigos, por continuar siendo parte de nuestros sueños y aspiraciones, por los consejos en momentos difíciles y por ser una parte tan importante en nuestro crecimiento emocional.

Índice General

Agradecimientos	
Índice	
Índice de Figuras	
Índice de Tablas	
Resumen	
Abstract	
1. Hipótesis y objetivos.	1
2. Introducción	2
3. Métodos de recuperación de hidrocarburos	
3.1 Recuperación Primaria	
3.2 Recuperación Secundaria	
3.3 Recuperación Mejorada	5
4. Aspectos fundamentales de ingeniería de yacimientos	7
4.1 Porosidad	7
4.2 Tensión Interfacial	
4.3 Mojabilidad	
4.3.1 Mojabilidad Fraccional	
4.3.2 Mojabilidad Mixta	
4.3.3 Factores que Afectan la Mojabilidad	
4.4 Presión Capilar	
4.5 Viscosidad	
4.5.1 Viscosidad del Gas	
4.5.2 Viscosidad del Aceite	
4.6 Permeabilidad	
4.6.1 Permeabilidad Absoluta	
4.6.2 Permeabilidad Efectiva	
4.6.3 Permeabilidad Relativa	
4.7 Movilidad	
4.8 Saturación	

5. Emulsiones	23
5.1 Definición y Clasificación	23
5.2 Surfactantes o tensoactivos	26
5.2.1 Tipos de tensoactivos	26
5.2 Emulsiones Pickering	27
6. Aplicaciones de Nanopartículas a la Industria Petrolera	29
6.1 Aplicaciones con Emulsiones Pickering	29
6.2 Aplicaciones en Recuperación Mejorada	31
7. Experimentación	33
7.1 Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Níquel	33
7.1.1 Procedimiento	33
7.2 Emulsiones Pickering	36
7.2.1 Procedimiento	38
7.3 Pruebas con capilares	41
7.3.1 Procedimiento	41
7.4 Pruebas en rocas	43
7.4.1 Procedimiento	43
8. Análisis de resultados	47
8.1 Resultados Síntesis	47
8.2 Resultados Emulsiones Pickering	49
8.2.1 Emulsiones 30% agua 70% aceite	49
8.2.2 Emulsiones 50% agua 50% aceite	52
8.2.3 Emulsiones 70% agua 30% aceite	55
8.2.4 Posible punto de inversión de emulsiones	59
8.3 Pruebas en capilares	60
8.3.1 Resultados pruebas sin salinidad	60
8.3.2 Resultados pruebas con salinidad	62
8.4 Pruebas de imbibición con areniscas	64
8.4.1 Resultados	64
9. Análisis Económico	68
Conclusiones	75
Referencias	77

Índice de figuras

Figura 3.1 Métodos de recuperación mejorada	7
Figura 4.1. Porosidad Primaria (izquierda), Porosidad Secundaria (derecha)	8
Figura 4.2. A. Porosidad Absoluta, B. Porosidad Efectiva, C. Porosidad no Efectiva	9
Figura 4.3 Tensión Interfacial	10
Figura 4.5. Tensión Superficial	10
Figura 4.5. Roca Mojada por Agua	11
Figura 4.6. Roca Mojada por Aceite	12
Figura 4.7. Presión Capilar	14
Figura 4.8. Ángulo de Contacto Aceite-Agua-Sólido	15
Figura 4.9. Compresión isotérmica de un gas	17
Figura 4.10. Viscosidad del gas a diferentes temperatura	17
Figura 4.11. Comportamiento isotérmico de la viscosidad del aceite	18
Figura 4.12. Curvas de Permeabilidad Relativa	20
Figura 4.13. Saturación de fluidos en el medio poroso	22
Figura 5.1. Tipos de emulsiones	25
Figura 5.2. Emulsión múltiple	25
Figura 5.3. Fases para el rompimiento de una emulsión	26
Figura 5.4. Ángulo de contacto de la interfase agua-aceite	29
Figura 7.1. Ensamble del sistema de reacción	35
Figura 7.2. Foto al momento de retirar agitación (A) y 30 minutos después de agitación (B)	35
Figura 7.3. Muestra después de centrifugar	36
Figura 7.4. Muestra calcinada	36
Figura 7.5. Sólidos pulverizados	37
Figura 7.6. Ejemplo de emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y temperatura ambiente	37
Figura 7.7. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y 50 ºC de temperatura	38
Figura 7.8. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y salmuera de magnesio.	, 38
Figura 7.9. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y 50 °C de temperatura y salmuera de sodio	38

Figura 7.10. Nanopartículas en fase acuosa antes de suspensión (izquierda). Nanopartículas en fase acuosa después de suspensión (derecha)	40
Figura 7.11. Mezcla en agitación	40
Figura 7.12. Viscosímetro Brookfield v paletas	41
Figura 7.13. Sistema de medición	42
Figura 7.15. Alturas a medir para el uso de la Ecuación 7.3.1.	43
Figura 7.16. Muestras de arenisca a saturar con aceite	45
Figura 7.17. Muestra saturándose en vacío.	46
Figura 7.18. Muestras inmersas en fluidos	46
Figura 8.1. Imagen SEM a escala 100 nm.	47
Figura 8.2. Medición tamaño de nanopartícula	48
Figura 8.3. Elementos reconocidos en el estudio EDS/XPS	48
Figura 8.4. Emulsiones de 50 mL, 30% / 70%, con 5,000 ppm de ¡Error! Marcador no definido. NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0	50
Figura 8.5. Gráfica de resultados de emulsiones con agua destilada y con salmuera	51
Figura 8.6. Emulsión de 50 mL, 30% / 70%, con 5,000 ppm de NiO y salmuera de NaCl a 100,000 ppm, t = 13, separada en fase acuosa y oleosa (Rota)	51
Figura 8.7. Emulsiones de 50 mL, 50% / 50%, con 5,000 ppm de NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0	53
Figura 8.8. Gráfica de comparación de viscosidad en emulsiones con salmuera y sin salmuera	53
Figura 8.9. Emulsión de 50 mL, 50% / 50%, con 5,000 ppm de NiO, agua destilada (A) y salmuera de NaCl a 100,000 ppm (B)	54
Figura 8.10. Gráfica de comparación de viscosidad	55
Figura 8.11. Emulsiones de 50 mL, 70% / 30%, con 3,300 ppm de NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0	56
Figura 8.12. Gráfica de comparación de viscosidades en emulsiones 70% / 30% con salmuera y sin salmuera	57
Figura 8.13. Emulsión de 50 mL, 70% / 30%, con 3300 ppm de NiO y salmuera de NaCl a 100,000 ppm; t = 13	58
Figura 8.14. Gráfica de comparación de viscosidades en emulsión con salmuera y sin salmuera a 0 y 13 días	59
Figura 8.15. Punto de inversión	59
Figura 8.16. Capilares inmersos en nanofluido (izquierda) y agua destilada (derecha); t = 0 minutos	60
Figura 8.17. Capilar inmerso en nanofluido después de 2 días A) y 5 días (B)	60

Figura 8.18. Fr vs Tiempo para capilar inmerso en agua destilada	. 62
Figura 8.19. Comparación de factores de recuperación con respecto al tiempo entre nanofluido con salmuera y salmuera de sodio	. 64
Figura 8.20. Día 1. Salmuera y nanofluido	. 65
Figura 8.21. Día 8. Salmuera, vista de planta y vista lateral	. 66
Figura 8.22. Día 8. Nanofluido, vista de planta y vista lateral	. 66
Figura 8.23. Día 15. Vista de planta. Salmuera y nanofluido	. 66
Figura 8.24. Día 15. Vista de lateral. Salmuera (izquierda) y nanofluido (derecha)	. 67
Figura 8.25. Total de aceite recuperado. Salmuera (izquierda) y nanofluido (derecha)	. 67
Figura 9.2. Histórico de producción del campo seleccionado	. 70
Figura 9.2. Histórico de producción modificado	. 70

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Mecanismos de producción por recuperación primaria
Tabla 4.1. Reglas de dedo de Craig 13
Tabla 6.1. Emulsiones al recubrir nanopartículas de sílica con silanol
Tabla 8.1. Viscosidad del aceite 49
Tabla 8.2. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera a t = 0
Tabla 8.3. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0 50
Tabla 8.4. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera t = 0
Tabla 8.5. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0 52
Tabla 8.6. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 13 54
Tabla 8.7. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera a t = 0
Tabla 8.8. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0 56
Tabla 8.9. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera a t = 13
Tabla 8.10. Comparación de viscosidades para determinar punto de inversión 59
Tabla 8.11. Factor de recuperación para capilar inmerso en agua destilada 62
Tabla 8.12. Factores de recuperación para capilares inmersos en nanofluido con salmuera(izquierda) y salmuera de sodio (derecha).63
Tabla 8.13. Propiedades muestras
Tabla 8.15. Resultados experimento en rocas. 67
Tabla 9.1. Propiedades del campo seleccionado y del experimento
Tabla 9.2. Gastos anuales para el análisis económico en millones de pesos71
Tabla 9.3. Costos por barril de nanofluido creado71
Tabla 9.4. Resultados del análisis económico para inyección de agua
Tabla 9.5. Resultados del análisis económico para inyección de nanofluido71
Tabla 9.4. Gastos anuales ajustados para el análisis económico en millones de pesos 72
Tabla 9.5. Resultados del análisis económico para inyección de nanofluido con costosajustados.72

Resumen

La recuperación mejorada se refiere a la recuperación de aceite obtenida al introducir fluidos o componentes que generalmente no se encuentran en el yacimiento, con el fin de modificar las propiedades de éste y así lograr un incremento en el factor de recuperación de hidrocarburos.

En los últimos años, ha crecido considerablemente el interés por el desarrollo de investigación e implementación de métodos novedosos en recuperación mejorada de hidrocarburos que sean más eficientes y económicos. En promedio, se estima, el factor de recuperación a nivel mundial para los yacimientos de aceite ronda entre el 27% y el 35%, aunque para crudos pesados el factor de recuperación es alrededor del 10%, es decir, que una gran cantidad de aceite aún se encuentra en el yacimiento y potencialmente puede extraerse con el empleo de los métodos y estrategias adecuados para cada tipo de yacimiento. Lo anterior se atribuye, principalmente, a que una gran cantidad de yacimientos alrededor del mundo han alcanzado su etapa de madurez y tomando en cuenta la gran cantidad de yacimientos no convencionales, es necesario buscar la manera de extraer una mayor cantidad de hidrocarburos de dichos yacimientos.

Tomando en cuenta la importancia de este tema en la Industria Petrolera, el presente trabajo tiene como objetivo: *La investigación, desarrollo y evaluación de nanofluidos con aplicación potencial en recuperación mejorada.*

Para empezar, se presenta una breve introducción de los conceptos y definiciones principales referentes al área de estudio (recuperación mejorada), así como la investigación acerca de las aplicaciones y experimentos con nanotecnología dentro de la Industria Petrolera, abarcando formación de emulsiones, pruebas de laboratorio, entre otros.

Consecuentemente, se llevó a cabo la investigación de métodos de síntesis de nanopartículas y se seleccionó el más adecuado en términos de su viabilidad técnica y económica. Se realizó la síntesis para obtener nanopartículas de óxido de níquel (NiO) por el método de precipitación en un medio acuoso. Posteriormente, el producto obtenido se caracterizó, evaluando propiedades de tamaño de nanopartícula, composición, forma, entre otras.

Una vez controlado el método y caracterizado el producto final, se llevaron a cabo diversas pruebas, tales como la suspensión de las nanopartículas en diversos medios acuosos para formación de nanofluidos, y su uso posterior en la formación de emulsiones tipo Pickering. Las propiedades reológicas de las emulsiones obtenidas fueron estudiadas. Adicionalmente, los nanofluidos fueron utilizados en pruebas de laboratorio con capilares y rocas calizas y areniscas. La mayoría de los experimentos se realizaron a presión y temperatura de laboratorio; sin embargo, se hicieron algunas pruebas variando la temperatura, también, se modificaron factores como la salinidad, el corte de agua y el corte de aceite. Los resultados obtenidos son de utilidad para conocer el comportamiento de las

nanopartículas a diferentes condiciones y probar otras condiciones en el laboratorio, las cuales sean más cercanas a las condiciones de yacimiento.

Finalmente, en este trabajo se presentan los detalles de las metodologías y experimentos llevados a cabo. Se agrega la discusión acerca de los resultados obtenidos en la experimentación, así como las conclusiones de, resaltando de qué manera puede contribuir esta investigación en el ámbito petrolero a futuro, así como los pasos a seguir y los aspectos a mejorar.

Abstract

Enhanced Oil Recovery (EOR) refers to the crude oil recovery obtained by introducing fluids or components, that in general are not present in the reservoir, to modify the reservoir properties and therefore, increase the recovery factor of hydrocarbons.

Recently, a rising interest in research and implementation of novel, efficient and economic methods in EOR has been developed, as it is known, the global recovery factor average for oil reservoirs is about 27% no larger than 35%, whereas for heavy crude oils is about 10%, meaning that a great amount of oil remain in the reservoirs, and potentially could be produced if the right methods and strategies are employed. The aforementioned is related, mainly, the mature reservoirs, leading to the search for different methods to produce the remaining oil in the reservoirs. Moreover, nonconventional reservoirs might be included for EOR, as a result of the great amount of oil that these sorts of reservoirs contain.

Considering the importance of this topic for the oil industry, the main goal of the present work is: *To investigate, develop and evaluate nanofluids with potential application in EOR.*

First, a brief introduction of fundamentals and definitions is presented, as well as the search of different tests and applications using nanotechnology within oil industry, including generation of emulsions, laboratory experiments, and so forth.

Secondly, a search of various nanoparticle synthesis methods was developed to select the best method in terms of its reproducibility and required costs. The synthesis was based on the precipitation method, using nickel nitrate $(Ni(NO_3)_2)$ in an aqueous media, leading to nickel oxide (NiO) nanoparticles. Furthermore, the obtained product was characterized to evaluate different properties, such as, size, composition and shape.

Once the method was controlled and the final product was fully characterized, diverse laboratory tests were conducted, such as nanofluid generation, and the formation of Pickering type emulsions. The rheological properties of these emulsions were studied. In addition, the nanofluids were employed to perform capillary and rock tests. Most of the experiments were conducted at laboratory pressure and temperature conditions, however, tests with temperature variation were conducted, also, factors such as salinity, water cut, and oil cut were modified. The generated results are useful for understanding the behavior of nanoparticles under different conditions, and assess harsh conditions, similar to those found at the reservoirs.

Finally, the details and methodologies employed in this research are offered. The discussion of the obtained results, as well as the concluding remarks for each experiment are presented, highlighting as the next steps and recommendations for further research and the potential contribution in oil industry.

1. Hipótesis y objetivos

Hipótesis

Debido a que una gran cantidad de yacimientos en el mundo actualmente se encuentran en su etapa de madurez y, considerando la gran cantidad de aceite disponible para producir alrededor del mundo, el interés sobre métodos que incrementen el factor de recuperación ha crecido en los últimos años. Lo que ha generado un buen número de investigaciones en el área de Recuperación Secundaria y Mejorada,

El uso de nanotecnología en la industria petrolera ha sido poco explorada a nivel de campo, pero se cree que puede llegar a dar resultados satisfactorios si se enfoca de una manera correcta, ya que en muchas otras áreas su utilización ha resultado en grandes avances.

En consecuencia, se plantea el uso de nanopartículas inorgánicas como agente surfactante, las cuales, gracias a sus características pueda tener la capacidad de disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, así como ser útiles en la estabilización de emulsiones Pickering, soportando las condiciones extremas (temperatura, presión y salinidad, etc.), El empleo de estas emulsiones como medio de transporte para el aceite podría aumentar la eficiencia de barrido en un yacimiento, según las características que las emulsiones presenten.

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo general:

• El desarrollo y evaluación de nanofluidos con aplicación potencial en recuperación mejorada.

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar nanopartículas de óxido de níquel (NiO) con un tamaño menor a 100 nm.
- Estabilizar emulsiones entre agua y aceite, por medio del nanofluido creado a base de las nanopartículas sintetizadas, variando la salinidad del medio.
- Caracterizar las emulsiones generadas y determinar el efecto de la salinidad en la formación de emulsiones.
- Comparar la eficiencia de desplazamiento de aceite contenido en capilares y roca, mediante agua, salmuera y nanofluidos (base agua y base salmuera).

2. Introducción

La explotación de un vacimiento en la industria petrolera, desde su descubrimiento y hasta su abandono está regida por tres principales métodos, la recuperación primaria, la recuperación secundaria y la recuperación mejorada, estos tres métodos de recuperación no son secuenciales y en el caso de los métodos de recuperación secundaria y mejorada, pueden ser implementados desde el comienzo de la producción. La recuperación primaria se basa en el agotamiento natural del vacimiento, es decir, que las fuerzas involucradas durante esta primera etapa son debidas únicamente a las propiedades naturales de dicho yacimiento y son provocadas por la expansión de los fluidos o del sistema roca-fluido. La recuperación secundaria involucra la invección de algún elemento que contribuya con el desplazamiento del hidrocarburo, siempre y cuando dicho elemento no altere las propiedades del fluido ni del vacimiento. La recuperación mejorada, involucra cambios dentro de las propiedades del vacimiento, abarcando tanto química como físicamente: el objetivo principal de esta última etapa es obtener un mayor factor de recuperación del vacimiento, es decir, recuperar mayor cantidad de aceite del que no se ha obtenido por los dos métodos anteriores. Basado en esto, se puede observar la importancia que han tomado los métodos de recuperación secundaria y mejorada a través de los años.

Los métodos tradicionales de recuperación secundaria y mejorada han sido aplicados en numerosos campos del mundo teniendo grandes éxitos y fracasos, mismos que han permitido el desarrollo de simuladores y la creación de guías (criterios de escrutinio), útiles para la selección del método a implementar de acuerdo al campo de aplicación y se tenga una mayor probabilidad de éxito. Lamentablemente, existen condiciones dentro de los yacimientos en las cuales los métodos actuales no son funcionales (altas temperaturas, crudos pesados, salinidades altas, etc.) y existen casos en que la probabilidad de que un método funcione es alta, pero no es posible implementarlo dados los altos costos que esto implica. Debido a esto, se presenta la necesidad de desarrollar nuevos métodos, mismos que puedan funcionar bajo condiciones extremas y exista la probabildad de ser de menor costo, basado en esto, el presente trabajo evaluará la posible aplicación técnica de las nanopartículas como método de recuperación mejorada.

El objetivo principal de este trabajo se logrará con base en la nanotecnología (la manipulación de un material a escalas nanométricas). La experimentación abarca desde la creación de dicho material, es decir, la síntesis de nanopartículas, así como su caracterización. Además, se incluyen pruebas para saber si el material es capaz de formar una emulsión "Pickering" y en qué condiciones es capaz de hacerlo. Por último, se realizan pruebas de desplazamiento estáticas (imbibición espontánea).

El presente trabajo se realizó a escala de laboratorio, por lo mismo, el alcance de esta investigación es el perfeccionamiento del método, para así, en un futuro tener una base experimental amplia y poder seleccionar correctamente un área posible para una prueba piloto.

3. Métodos de recuperación de hidrocarburos

La recuperación de hidrocarburos es regida por tres principales métodos, en este capítulo cada método es descrito y se presentan los alcances que pueden tener en relación con el factor de recuperación de un yacimiento.

3.1 Recuperación Primaria

Los componentes que afectan el desempeño de la producción de un yacimiento son las características geológicas, las propiedades del sistema roca-fluidos, los mecanismos de empuje y las instalaciones de producción. Dependiendo de estos componentes, será el factor de recuperación que se tendrá, destacando que el promedio de éste a nivel mundial se encuentra entre 27% y 35% para aceites negros ordinarios. Mientras que para crudos pesados es de apenas 10%¹.

Específicamente, la recuperación primaria en yacimientos de aceite y gas es regida por las fuerzas viscosas, gravitacionales y capilares. Este tipo de recuperación se caracteriza por las variaciones en la presión del yacimiento, ritmos de producción, relaciones gas-aceite y aceite-agua, entrada de acuífero asociado y expansión de la capa de gas².

Los mecanismos naturales de producción que dan pie a la recuperación primaria son:

- Expansión de la roca
- Expansión del aceite y gas disuelto
- Empuje por capa de gas
- Entrada de agua
- Segregación gravitacional
- Combinación de estos

En la **Tabla 3.1**, se muestra información más relevante para cada mecanismo de producción:

			Características		
Mecanismos	Presión del Yacimiento	RGA	Producción de agua	Factor de recuperación	Otros
Expansión del sistema roca- fluidos	Declina rápida y continuamente P _i > P _b	Permanece baja y constante	Nula (excepto en yacimientos con alta S _w)	1-10% Promedio 3%	
Expansión del gas disuelto	Declina rápida y continuamente	Al principio es baja, después crece hasta el máximo y cae por último	Nula (excepto en yacimientos con alta S _w)	5-35% Promedio 20%	Requiere de bombeo en una etapa temprana
Empuje por capa de gas	Cae lenta y continuamente	Aumenta continuamente en pozos terminados en zonas estructurales altas	Nula o despreciable	20-40% Promedio 25%	El surgimiento del gas en pozos terminados en zonas estructurales bajas indica un empuje por capa de gas
Entrada de agua	Permanece alta. La presión es sensible a los ritmos de producción de aceite, gas y agua	Permanece baja si la presión es alta	Los pozos terminados en zonas estructurales bajas producen agua tempranamente y la producción de agua incrementa en cantidades considerables	35-80% Promedio 50%	N calculada por balance de materia incrementa cuando no se considera la entrada de agua
Segregación gravitacional	Declina rápida y continuamente	Permanece baja en pozos en zonas estructurales bajas y alta en pozos en zonas altas	Nula o despreciable	40-80% Promedio 60%	Cuando k>200 mD y el ángulo del yacimiento > 10° y la μ_{0} es baja (<5 cP), se considera que existe segregación gravitacional.

Tabla 3.1. Mecanismos de producción por recuperación primaria²

3.2 Recuperación Secundaria

En esta etapa de explotación se suministra energía adicional a la que naturalmente contiene el yacimiento mediante la inyección de fluidos en forma inmiscible (gas, agua o una combinación de éstos). Cuando se implementa un método de recuperación secundaria se busca el reemplazo total o parcial de uno de los mecanismos presentes primarios por

uno secundario. La efectividad y rentabilidad de este reemplazo, en cualquier etapa de la vida del yacimiento, determina el momento óptimo de iniciar con una inyección de fluidos.

Para algunos autores una buena administración del yacimiento en combinación con un método de recuperación secundaria, puede dar lugar a un factor de recuperación entre 50% y 65%^{2,3}, sin embargo, para crudos pesados, el factor de recuperación se encontrará entre 20% y 25%¹.

El método más empleado en la recuperación secundaria ha sido la inyección de agua, debido a su bajo costo, disponibilidad y buenos resultados en algunos campos. Para hacer posible este método, los ingenieros de yacimientos y los de producción deben trabajar conjuntamente para la implementación, operación y evaluación del proyecto de inyección.

3.3 Recuperación Mejorada

La recuperación mejorada se refiere a la recuperación de aceite obtenida al inyectar materiales que normalmente no están presentes en el yacimiento, o materiales que comúnmente están en el yacimiento pero que son inyectados a condiciones específicas con el fin de alterar considerablemente el comportamiento físico-químico de los fluidos del yacimiento.

Los métodos aplicables a este tipo de recuperación permiten extraer volúmenes de aceite que normalmente no se podrían obtener, de manera económica, por los métodos convencionales de recuperación (recuperación primaria y secundaria). Existen casos de éxito en el mundo donde el factor de recuperación ha superado el 80 % del volumen original *in-situ*³. Por otro lado, para crudos pesados el factor de recuperación puede llegar hasta 30%¹.

Los tipos de recuperación mejorada existentes y que se han probado se muestran en la **Figura 3.1**.



Figura 3.1 Métodos de recuperación mejorada³

4. Aspectos fundamentales de ingeniería de yacimientos

El capítulo presenta las propiedades más importantes a comprender para el flujo de fluidos dentro de un yacimiento, que también, son fundamentales para la aplicación de recuperación mejorada.

4.1 Porosidad

La porosidad se define como la fracción de espacios vacíos existentes en una unidad de volumen de roca determinada^{4,5}. La porosidad puede ser medida en forma directa en el laboratorio, utilizando muestras de roca llamadas "núcleos". También puede ser determinada indirectamente con pruebas de producción o perfilaje de pozos.

La porosidad de la roca suele clasificarse en primaria y secundaria (**Figura 4.1**). La porosidad primaria se debe a los procesos sedimentarios que se originaron en el yacimiento. La porosidad secundaria se debe a movimientos posteriores de la corteza o a la acción de aguas subterráneas. Ejemplos de esto podrían ser la porosidad en las arenas (la cual en general es primaria), y la porosidad en las rocas carbonatadas (que generalmente presentan porosidad secundaria). En estas últimas, la porosidad puede ser debida a procesos de fracturación, disolución, recristalización, cementación o combinación de los mismos. Además, existen casos donde se puede hablar de porosidad terciaria o un yacimiento con triple porosidad, comúnmente encontrados en Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF), éstos pueden estar compuestos por fracturas grandes, fracturas pequeñas y matriz; o bien por fracturas, matriz y vúgulos, etc.



Figura 4.1. Porosidad Primaria (izquierda), Porosidad Secundaria (derecha) 5.

Las discontinuidades (hablando de porosidad secundaria), no aumentan significativamente el valor de porosidad, sin embargo, influyen fuertemente a la permeabilidad, de la cual se hablará un poco más adelante. El incremento de flujo debido a la porosidad secundaria es de gran interés para la ingeniería petrolera, y estos sistemas suelen estudiarse como sistemas de doble porosidad.

La porosidad también puede clasificarse en "porosidad absoluta", "porosidad efectiva" y "porosidad no efectiva"⁵, como se muestra en la **Figura 4.2**. La primera hace referencia a la porosidad que considera el volumen poroso de la roca esté o no interconectado. Esta propiedad es la que normalmente miden los porosímetros comerciales. Una roca puede tener una porosidad absoluta considerable y no tener conductividad de fluidos debido a la carencia de interconexión entre poros. La segunda es la relación del volumen poroso interconectado con el volumen bruto de roca. Esta porosidad es una indicación de la habilidad de la roca para conducir fluidos, sin embargo, esta porosidad no mide la capacidad de flujo de una roca. La porosidad efectiva es afectada por un número de factores litológicos como tipo, contenido e hidratación de arcillas presentes en la roca, entre otros. La tercera y última únicamente es la diferencia que existe entre la porosidad absoluta y la efectiva.



Figura 4.2. A. Porosidad Absoluta, B. Porosidad Efectiva, C. Porosidad no Efectiva

4.2 Tensión Interfacial

Es una propiedad de la interfaz entre dos fases inmiscibles. Cuando ambas fases son líquidas (condensadas) se denomina tensión interfacial; cuando una de las fases es gaseosa (no condensada) se denomina tensión superficial. La tensión interfacial se puede definir como la fuerza perpendicular a la superficie del líquido dirigida hacia el seno de éste. Es la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular, sobre toda línea de 1 cm de longitud sobre la superficie^{4–6}.

La tensión interfacial se puede entender por la existencia de un desequilibrio en las fuerzas moleculares en la interfase. Esto es causado por la atracción física entre las moléculas. Una molécula en un líquido es uniformemente atraída por las moléculas que la rodean, como se muestra en la **Figura 4.3**.



Figura 4.3 Tensión Interfacial⁴.

En un sistema líquido-gas, una molécula de líquido en la interfase es mayormente atraída hacia el seno del líquido (**Figura 4.4**); mientras que las moléculas de gas se encuentran mucho más separadas, por lo que la atracción entre moléculas será inversamente proporcional a la distancia entre las mismas. Este desequilibrio de fuerzas es responsable de la tendencia de la superficie a contraerse y hacer que el líquido asuma el estado de energía mínima (superficie mínima). Por ejemplo, las gotas de líquido cayendo en aire o una burbuja pasando a través de la fase líquida, ambas tienden a ser esféricas ya que tienen la menor superficie de contacto con la otra fase.



Figura 4.5. Tensión Superficial⁷.

La tensión interfacial también nos ayuda a conocer el grado de inmiscibilidad entre las fases, a medida que ésta disminuye las fases se vuelven más miscibles entre sí.

4.3 Mojabilidad

La mojabilidad es una propiedad del sistema roca-fluido que nos permite conocer la ubicación y distribución de los fluidos en el yacimiento, así como las características de flujo que éstos pueden presentar⁵.

Se define a la mojabilidad como la capacidad de un líquido de esparcirse o adherirse sobre una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles. Cuando existe una preferencia por un fluido, éste moja y tiende a ocupar los poros pequeños al estar en contacto con la mayor parte de la superficie de la roca (asumiendo que la saturación del fluido mojante es considerable). Los fluidos no mojantes estarán alojados en el centro de los poros más grandes, todo esto cuando el sistema se encuentre en equilibrio^{7–10}.

En un yacimiento petrolero típicamente podemos encontrar agua, aceite y gas; cuando se habla de mojabilidad el gas se desprecia, ya que este fluido nunca moja debido a sus características de baja densidad y baja viscosidad, las cuales le permiten poseer una buena movilidad. Por lo tanto, en un sistema petrolero es típico encontrar rocas mojadas por agua (la mayor parte de las arenas) y mojadas por aceite (carbonatos), lo cual se ejemplifica en las **Figuras 4.5 y 4.6**; sin embargo, cuando una roca no tiene una mayor preferencia a ser mojada por alguno de estos fluidos, se le conoce como mojabilidad intermedia.



Figura 4.5. Roca Mojada por Agua¹¹.



Figura 4.6. Roca Mojada por Aceite¹¹.

El descubrimiento de que la mojabilidad de la roca puede ser alterada por componentes del aceite que pueden ser adsorbidos por la roca, dio lugar a la idea de que pueden existir formas heterogéneas de mojabilidad en un yacimiento, de aquí surgen las propuestas sobre mojabilidad fraccional y mixta.

4.3.1 Mojabilidad Fraccional

Otro tipo de mojabilidad en un yacimiento es la mojabilidad fraccional, en la cual se encuentra que algunas partes de la roca son fuertemente mojadas por aceite y en las restantes mojadas fuertemente por agua⁸.

4.3.2 Mojabilidad Mixta

Es un tipo especial de mojabilidad fraccional, donde las superficies mojadas por aceite crean caminos continuos en los poros grandes y los poros pequeños permanecen mojados por agua, sin contener aceite⁸.

La diferencia principal entre la mojabilidad mixta y la fraccional, es que la fraccional no contempla las ubicaciones específicas para las superficies mojadas por aceite ni caminos continuos mojados por aceite.

4.3.3 Factores que Afectan la Mojabilidad

Existe un grupo numeroso de factores que pueden alterar la mojabilidad, de los cuales se mencionan los más conocidos a continuación.

Para sistemas fuertemente mojados por agua, los minerales de la roca pueden ser alterados por la adsorción de componentes polares o la deposición de materia orgánica que se encuentra originalmente en el crudo. Estos agentes, generalmente están constituidos por componentes polares (que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre) y no polares (hidrocarburos). La parte polar se adsorbe en la superficie de la roca, exponiendo la parte no polar lo cual provoca que el sistema sea mojado por aceite⁹.

Este tipo de surfactantes naturales presentes en el crudo, pueden ser altamente miscibles en agua, lo que puede ocasionar que al disolverse en el agua, la roca adsorba estos surfactantes y altere la mojabilidad de la roca⁹.

El grado en el que la mojabilidad se verá alterada debido a la composición del aceite dependerá de la presión, temperatura, mineralogía de la roca, composición del agua de formación y su pH.

En resumen, los factores principales que afectan la mojabilidad de una roca son la mineralogía y la composición de los fluidos en el medio poroso, ya que las interacciones físico-químicas entre estos regirán el tipo de mojabilidad que se presente.

Una forma sencilla de conocer el tipo de mojabilidad más probable es a través de las reglas de dedo de Craig, éstas contemplan factores adicionales a los discutidos anteriormente como; saturación y permeabilidad relativa, estas reglas se basan principalmente en las curvas de permeabilidad relativa y se pueden apreciar en la **Tabla 4.1**.

Características	Mojado por Agua	Mojado por Aceite
Saturación de Agua Congénita en el Espacio Poroso	Mayor a 20 %	Menor a 15 %
Punto de Cruce de K _{ro} y K _{rw}	Después de S _w = 50 %	Antes de $S_w = 50 \%$
Permeabilidad Relativa al Agua al Máximo punto de Saturación de Agua	Menor del 30 %	Mayor del 50% y tiende al 100%

4.4 Presión Capilar

La presión capilar en el medio poroso es el resultado de la combinación de efectos como la mojabilidad, la tensión interfacial, así como la geometría y el tamaño de poro.

Se define como la diferencia de presión que existe en la interfase formada por dos fluidos inmiscibles, de los cuales uno mojará preferentemente al sólido; es decir, la diferencia de presión entre el fluido de la fase no mojante y la fase mojante^{5,6}, se representa para un sistema mojado por agua por la siguiente ecuación:

$$P_C = P_{nw} - P_w$$
 (4.4.1)

Donde:

 $P_c = Presión \ capilar$ $P_{nw} = Presión \ del \ fluido \ no \ mojante$ $P_w = Presión \ del \ fluido \ mojante$

Por convención, se ha determinado que la presión capilar es negativa para un sistema mojado por aceite.

El concepto de presión capilar surgió por medio de tubos capilares, llenos con fluidos inmiscibles, observándose que la interfase presentaba forma cóncava, debido a que las fuerzas inducidas por la mojabilidad del sólido permiten que uno de los fluidos se extienda sobre toda la interfase, causando diferenciales de presión entre los dos fluidos a través de la interfase. Por el contrario, para un tubo de diámetro mayor, donde las fuerzas en las paredes del tubo se distribuyen en un perímetro grande y no penetran en el interior, se observa una interfase plana. Esto se puede visualizar en la **Figura 4.7.**



Figura 4.7. Presión Capilar⁵

Del sistema en equilibrio mostrado en la **Figura 4.7**, se puede realizar un balance de fuerzas, en donde:

$$P_{nw}(\pi r^2) + \sigma_{ws}(2\pi r) - P_w(\pi r^2) - \sigma_{nws}(2\pi r) = 0 \qquad (4.4.2)$$

Donde:

$$\begin{split} r &= Radio \; del \; capilar \\ \sigma_{nws} &= \; Tensión \; interfacial \; entre \; el \; fluido \; no \; mojante \; y \; la \; superficie \\ \sigma_{ws} &= \; Tensión \; interfacial \; entre \; el \; fluido \; mojante \; y \; la \; superficie \\ P_{nw} &= \; Presión \; del \; fluido \; no \; mojante \\ P_w &= \; Presión \; del \; fluido \; mojante \end{split}$$

Realizando el desarrollo algebraico:

$$P_{nw} - P_w = \frac{2 (\sigma_{nws} - \sigma_{ws})}{r}$$
 (4.4.3)

Dado el siguiente sistema:



Figura 4.8. Ángulo de Contacto Aceite-Agua-Sólido5.

Si se realiza un balance de fuerzas, para el sistema en equilibrio (siendo el agua la fase mojante) se tiene:

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{wo} \cos \theta \qquad (4.4.4)$$

Retomando la **ecuación 4.4.4** y sustituyendo en la **ecuación 4.4.3**, la presión capilar puede expresarse como:

$$P_c = \frac{2 \,\sigma_{wo} \cos\theta}{r} \qquad (4.4.5)$$

4.5 Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos de gran importancia en múltiples procesos industriales, además de ser una variable de gran influencia en las mediciones de flujo de fluidos.

Los líquidos, a diferencia de los sólidos tienen la capacidad de fluir, es decir, si se aplica un esfuerzo cortante sobre un líquido, éste presentará una resistencia al movimiento, y es precisamente atribuido a su viscosidad. La viscosidad es la resistencia que tienen las moléculas que conforman un líquido para separarse unas de otras, es decir, es la oposición de un fluido a deformarse y esta oposición es debida a las fuerzas de adherencia que tienen unas moléculas de un líquido o fluido con respecto a las otras moléculas del mismo fluido.⁶

Es importante resaltar que la viscosidad es una característica que está presente en los líquidos que se encuentran en movimiento, no se puede ver reflejada en un líquido que se encuentre estático debido a que si el líquido permanece fijo las moléculas que lo componen no tendrán la necesidad de interactuar entre sí para tratar de permanecer unidas. Mientras más grandes sean las moléculas de un líquido, mayor resistencia pondrán a su desplazamiento, por lo tanto, en este caso se dice que estos fluidos son más viscosos debido a que el desplazamiento que pueden presentar sus moléculas se da de una manera más lenta (la razón es que las fuerzas intermoleculares presentes en este líquido son más fuertes). Por el contrario, cuando las moléculas que lo conforman son más pequeñas tendrán menor fuerza de oposición por lo que su movimiento será más rápido (presentan fuerzas intermoleculares débiles).

El hecho de que un fluido sea más viscoso que otro quiere decir que tiene mayor oposición a su deformación, sin embargo, con la sola acción de aplicar energía calorífica sobre un fluido, ocasiona que disminuya su viscosidad, dando como resultado el mayor movimiento del fluido. Además de los líquidos, los gases exhiben la propiedad de la viscosidad debido a que estos también son fluidos, sin embargo, la viscosidad de éstos suele ser despreciable en vista que son tomados en cuenta como fluidos ideales.⁶

4.5.1 Viscosidad del Gas

Debido a que las moléculas de un gas a bajas presiones tienden a comportarse de manera ideal, es conveniente analizar el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura y la presión:

Durante la compresión isotérmica de un sistema de gas (**Figura 4.9**) se observa que conforme decrece el volumen, la distancia entre las moléculas del gas también es reducida, esto provoca que aumente la fricción durante el movimiento de las partículas a nivel molecular; y a nivel macroscópico se refleja en un aumento de la viscosidad del fluido.^{4,6}



Figura 4.9. Compresión isotérmica de un gas.6

Si se repite el experimento a una temperatura mayor, la viscosidad del fluido desde el inicio será mayor debido a que la temperatura provoca que el grado de excitación molecular aumente y, por ende, el choque entre estas, resultando en un aumento de la viscosidad; esto se muestra en la **Figura 4.10**.



Figura 4.10. Viscosidad del gas a diferentes temperaturas⁶

4.5.2 Viscosidad del Aceite

La viscosidad de los líquidos, como otras de sus propiedades físicas, es afectada tanto por la presión como la temperatura. A diferencia de los gases, un aumento en la

temperatura siempre ocasionará una disminución en la viscosidad. Por otro lado, una disminución en la presión siempre se verá reflejada como una disminución en la viscosidad. En el caso de los líquidos de yacimiento, existe un tercer parámetro que afecta la viscosidad y este es la cantidad de gas en solución dentro del líquido. Una disminución en la cantidad de gas provocará un aumento en la viscosidad.^{4,6,12}

La viscosidad del aceite (**Figura 4.11**) decrece de manera lineal respecto a la presión siempre y cuando la presión se encuentre por encima de la presión de burbuja, debido a que la expansión del volumen de líquido, la cual permite que las moléculas se separen. Sin embargo, una vez que la presión cae por debajo de la presión de saturación, se libera gas y el líquido cambia de composición, dejando en el aceite las moléculas más largas, causando un aumento considerable en la viscosidad.



Figura 4.11. Comportamiento isotérmico de la viscosidad del aceite.⁶

4.6 Permeabilidad

La permeabilidad determina el comportamiento del yacimiento y del pozo, pero este término puede referirse a varios tipos de mediciones. Por ejemplo, la permeabilidad puede ser absoluta, efectiva, horizontal o vertical.

La permeabilidad se define como una propiedad de la formación, independientemente del fluido contenido en la misma.^{13,14}

4.6.1 Permeabilidad Absoluta

Cuando un sólo fluido fluye a través de la formación se puede medir esta propiedad, que es más o menos independiente del fluido.¹⁴

4.6.2 Permeabilidad Efectiva

Cuando dos o más fluidos están presentes en la formación, cada uno reduce la capacidad de fluir de los otros, por lo que esta propiedad representa la capacidad de fluir de cada fluido en presencia de los otros.¹⁴

4.6.3 Permeabilidad Relativa

La permeabilidad relativa hace referencia a la relación existente entre la permeabilidad efectiva y la absoluta.¹⁴

$$K_r = \frac{K_{eff}}{K_{abs}} \qquad (4. 6. 1)$$

Donde:

 $K_r = Permeabilidad Relativa$ $K_{eff} = Permeabilidad Efectiva$ $K_{abs} = Permeabilidad Absoluta$

Generalmente, los datos de permeabilidad relativa son mostrados en forma de curvas, ejemplificadas en la **Figura 4.12**, las cuales representan los valores de permeabilidad relativa contra una saturación de fluido, cuyos rangos se encuentran entre la saturación de agua irreductible y la saturación de aceite residual..¹⁴

Los datos de permeabilidad relativa presentados en este tipo de curvas se obtienen, en la mayoría de los casos, mediante pruebas de desplazamiento realizadas en laboratorio en muestras núcleos.

Debido a que los datos de permeabilidad relativa simbolizan la capacidad de conducción o el comportamiento de flujo de un medio poroso cuando está saturado por más de una fase, las técnicas de medición más obvias en el laboratorio para determinar la permeabilidad relativa son los experimentos de flujo. Este tipo de mediciones están muy bien establecidas. Esencialmente, existen dos tipos de pruebas diferentes para determinar la permeabilidad y son:

- Estado estacionario (steady state SS)
- Estado no estacionario (unsteady state USS)



Figura 4.12. Curvas de Permeabilidad Relativa¹⁴

Usualmente, las formaciones son anisotrópicas, lo cual significa que sus propiedades dependen de la dirección en la cual se miden. Para las propiedades relacionadas con el flujo de fluidos, usualmente se asume que las formaciones son transversalmente isotrópicas, lo cual significa que las dos permeabilidades horizontales son iguales, mientras que la permeabilidad vertical es diferente. Si bien, existen formaciones más complejas, no hay suficientes mediciones para cuantificar más que estas dos cantidades.¹⁴

Al comienzo de la vida productiva de un yacimiento, la principal preocupación es la permeabilidad efectiva horizontal promedio del petróleo o del gas, puesto que ésta controla la productividad y el diseño de la terminación de cada uno de los pozos. Más tarde, la permeabilidad vertical pasa a ser importante debido a su efecto en la conificación de gas y de agua, así como en la productividad de los pozos horizontales y multilaterales.

La distribución de la permeabilidad tanto horizontal como vertical afecta en modo determinante el comportamiento del yacimiento y la recuperación de hidrocarburos, al mismo tiempo determina la viabilidad de los procesos de recuperación secundaria y terciaria.

4.7 Movilidad

Se define como la relación que existe entre la permeabilidad efectiva y la viscosidad de un fluido⁵.

$$\lambda_f = \frac{K_f}{\mu_f} \qquad (4.7.1)$$

Donde:

 $\lambda_f = Movilidad \ del \ Fluido$

$K_f = Permeabilidad Efectiva de la Formación al Fluido$ $<math>\mu_f = Viscosidad del Fluido$

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

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} \tag{4.7.2}$$

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.

4.8 Saturación

La saturación de una formación es la fracción del volumen poroso que ocupa el fluido en consideración.¹³ La saturación de una roca de puede variar desde el 100% hasta valores pequeños, pero nunca hasta cero. Por ejemplo, siempre queda una cantidad de agua que no puede ser desplazada por el petróleo. De la misma forma siempre queda una cantidad de petróleo que no puede extraerse, estas saturaciones son conocidas como saturaciones irreductibles.

La saturación es una propiedad importante para la caracterización de un yacimiento, puesto que, puede ser un indicativo de la cantidad de petróleo o gas que se encuentra en el mismo. En los medios porosos naturales, los puntos extremos de saturación de fluidos se emplean principalmente para la evaluación de reservas y como parámetro para correlacionar otras propiedades.

Este parámetro es expresado con el símbolo S y se utilizan varios subíndices para denotar la saturación de un fluido en particular (Ver **Figura 4.13**):

- S_o = Saturación de petróleo: Fracción del volumen poroso de un yacimiento ocupada por petróleo.
- S_g = Saturación de gas: Fracción del volumen poroso de un yacimiento ocupado por gas.
- S_w = Saturación de agua: Fracción del volumen poroso de un yacimiento ocupado por agua.

Al estar los poros saturados de algún fluido, la suma de todas las saturaciones de una determinada roca de formación debe ser igual al 100%, es decir:

$$S_o + S_w + S_g = 1$$
 (4.8.1)



Figura 4.13. Saturación de fluidos en el medio poroso¹³

La expresión general para el cálculo de saturaciones es:

$$S_x = \frac{V_x}{V_{poroso}} \qquad (4.8.2)$$

$$S_0 = \frac{V_{aceite}}{V_{poroso}}$$
(4.8.3)

$$S_g = \frac{V_{gas}}{V_{poroso}} \qquad (4.8.4)$$

$$S_w = \frac{V_{agua}}{V_{poroso}} \qquad (4.8.5)$$

La saturación se clasifica de la siguiente manera:

- Saturación absoluta: Cuando el volumen poroso lo ocupa un sólo fluido
- Saturación parcial: Cuando hay más de un fluido presente en el yacimiento
- Saturación crítica: Es el valor mínimo de saturación con el cual una fase comienza a fluir dentro del medio.

La determinación de la saturación de los fluidos presentes en los diferentes estratos de un yacimiento puede realizarse, al igual que la porosidad y la permeabilidad de dos formas diferentes:

Métodos indirectos: Por medio de registros de pozos (miden propiedades eléctricas y radiactivas).

Métodos directos: Son utilizados en el laboratorio tale como: el método de la retorta, método de extracción por solvente, método de destilación, método de la temperatura crítica.

5. Emulsiones

En el sistema petrolero, las emulsiones pueden presentarse en distintas etapas, mayormente en la etapa de producción. Sin embargo, existen casos donde las emulsiones se realizan dentro del medio poroso, por ello, es necesario definir las emulsiones, conocer los tipos que existen y entender cómo son formadas.

5.1 Definición y Clasificación

Una emulsión es una mezcla formada por dos fluidos inmiscibles, que son estabilizados por un tercer agente, el cual puede ser un surfactante, sólidos, arcillas, entre otros. Dicha mezcla se caracteriza por presentar una fase dispersa o discontinua, en forma de gotas, y una fase dispersante o continua^{15,16}.

Las emulsiones poseen características muy particulares, ente las más sobresalientes se mencionan las siguientes:

- 1. Por lo general, las dimensiones de las gotas dispersas están fuera del intervalo considerado como coloidal (>1,000 Å).
- 2. Requieren un tercer componente (emulsificante) para ser estables.
- 3. Casi siempre se preparan por métodos de disgregación (para lo cual ayuda mucho el emulsificante).
- 4. El agua constituye la fase dispersante más común.

Las emulsiones, formadas entre agua y aceite, pueden clasificarse principalmente en dos tipos: si las gotas de aceite están dispersas dentro del agua se le denomina emulsión de aceite en agua (O/W, del inglés; oil in water). Por otro lado, cuando las gotas de agua están dispersas dentro del aceite (W/O, del inglés; water in oil).^{15–17}

Existe un tercer tipo de emulsiones, las cuales son sistemas de dispersión muy complejos que se caracterizan por tener una baja estabilidad termodinámica, éstas se conocen como emulsiones múltiples. Las emulsiones múltiples (emulsiones dobles o emulsiones de emulsiones) son sistemas multicompartamentalizados, caracterizados por la coexistencia de emulsiones de aceite-en-agua (O/W) y de agua-en aceite (W/O), en las que los glóbulos de la fase dispersa contienen dentro de ellos gotas igualmente dispersas más pequeñas. Las más comunes son las de agua-aceite-agua (water-in-oil-in-water, W/O/W), aunque las de aceite-agua-aceite (oil-in-water-in-oil, O/W/O) pueden ser también utilizadas en aplicaciones específicas. Las emulsiones W/O/W consisten en partículas minúsculas de agua (W1) dispersas dentro de glóbulos de aceite (O), los cuales se encuentran a su vez dispersos en el interior de una fase continua acuosa (W2). Se trata pues de un sistema (W1/O/W2) constituido por tres fases, dos acuosas (una interior y otra exterior generalmente de distinta composición) y una lipídica localizada entre ellas, y separadas entre sí por dos
tipos de interfases estabilizadas mediante surfactantes hidrofílicos y lipofílicos.¹⁷ A continuación se muestra en la **Figura 5.1**, las emulsiones descritas



Figura 5.1. Tipos de emulsiones.



Figura 5.2. Emulsión múltiple¹⁸.

El proceso de formación de emulsiones es conocido como emulsificación y aunque no es posible establecer reglas generales para los procesos de preparación de éstas, se pueden destacar algunos factores importantes que controlan los procesos de formación, los cuales a su vez tendrán un papel determinante en la estabilidad y el tipo de emulsión formado.

Para su preparación es necesario que, además de las fases inmiscibles, entre en contacto un tercer componente conocido como "surfactante" o "tensoactivo", el cual se encargará de reducir la tensión interfacial existente y permitirá la mezcla de ambas fases; también se necesitará del suministro de energía o agitación que puede variar desde una simple agitación mecánica, hasta una agitación controlada a base de motores o sistemas más sofisticados.

La estabilidad de las emulsiones depende de diferentes elementos, como la viscosidad de la fase contínua, el corte agua-aceite, el tamaño de gota, la tensión interfacial, entre otros. La desestabilización de las emulsiones ocurre en diferentes pasos, los cuales son: la floculación, la coalescencia, la sedimentación o cremado y finalmente el rompimiento¹⁹. Los pasos para desestabilizar una emulsión se observan en la **Figura 5.3**.



Figura 5.3. Fases para el rompimiento de una emulsión¹⁹.

- La floculación es el proceso de contacto y adhesión de las partículas dispersas, para formar partículas de mayor tamaño. La floculación da pie a un mayor añejamiento de la emulsión, por lo tanto, una agitación suave acelera la velocidad de colisión de las partículas desestabilizadas y éstas tienden a aglomerarse formando partículas más grandes.
- 2. La coalescencia ocurre cuando dos o más gotas entran en contacto. Se puede presentar encogimiento y ruptura de la película líquida, resultando en la unión de las gotas. Éste es un proceso irreversible que lleva al decremento del número de gotas en la fase continua. En algunos casos, las gotas dispersas pueden acercarse unas con otras, pero no coalescen debido a repulsiones eléctricas o a la estabilización estérica de la capa interfacial que envuelve a cada gota.

- 3. El creaming es el proceso en donde las gotas dispersas salen a flote en una emulsión. Su proceso inverso, la sedimentación, es el depósito de las gotas dispersas en la fase continua. La sedimentación y el cremado son causados por la diferencia de densidad entre las fases que conforman a la emulsión, este proceso puede no resultar en el rompimiento de la emulsión.
- 4. El último paso en la desemulsificación es el rompimiento, lo cual implica la destrucción de la capa de surfactante que envuelve las gotas. En la industria petrolera, las emulsiones deben ser casi completamente separadas antes de transportar y procesar el crudo. La separación agua-aceite requiere de la desestabilización de las capas emulsificantes que rodean las gotas.

El método más común para determinar la estabilidad de una emulsión es la prueba de la botella. En las pruebas de botella, realizadas en el laboratorio, se puede modificar la temperatura y el tiempo de residencia necesarios para romper una emulsión, además de estos dos parámetros, se pueden variar otros factores como; pH, salinidad, fracción de agua, entre otros. Cabe mencionar que este tipo de pruebas se realizan bajo condiciones estáticas, mientras que la aplicación en campo es bajo condiciones de flujo, por lo que las pruebas de laboratorio pueden arrojar resultados no aplicables a campo, o bien, con desempeño muy distinto a los esperado.

5.2 Surfactantes o tensoactivos

Un tensoactivo es una sustancia anfífila, es decir, posee una doble afinidad o está compuesta de dos partes, una polar o hidrofílica (afín al agua) y una no polar o lipofílica (afín al aceite); debido a esta característica, los tensoactivos no pueden estar inmersos completamente en una fase, ya que siempre habrá una interacción que no esté satisfecha. Es por esto que las moléculas anfífilas muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de tal forma, que la parte polar interactua con agua y el grupo no polar se orienta hacia el aceite o solvente orgánico, modificando así las interacciones interfaciales mediante los fenómenos de adsorción.^{20,21}

5.2.1 Tipos de tensoactivos

En una clasificación general, los tensoactivos suelen clasificarse en cuatro grandes grupos:²²

Tensoactivos no iónicos: En solución no originan iones. Son moléculas tensioactivas que no poseen carga eléctrica en solución acuosa ya que su grupo hidrófilo no se puede disociar y, por tanto, no se ven afectados por el pH de la solución. Muchos tensoactivos no iónicos podrían ser clasificados como éteres o alcoholes. Tienen menor capacidad espumógena y viscosizante que los tensoactivos aniónicos. Se utilizan para la limpieza suave y estabilización de las

emulsiónes Son compatibles tanto con aniónicos como con catiónicos y no son afectados por los iones calcio-magnesio del agua dura.

- Tensoactivos catiónicos: Tienen un grupo funcional en la molécula cargado positivamente, sin embargo, para mantener la neutralidad eléctrica, éste está asociado a un anión (ion negativo). Como cada agente tensoactivo, los tensoactivos catiónicos están formados por una parte polar y una parte no polar. La parte no polar son grupos alquilo diferentes. El grupo polar es generalmente un grupo amonio cuaternario. Los tensoactivos catiónicos tienen dos propiedades importantes: son fácilmente absorbidos en las interfases sólido/líquido y pueden interactuar con las membranas celulares de los microorganismos. En consecuencia, los compuestos de este tipo se comportan como buenos agentes antimicrobianos, y durante muchos años se han utilizado como desinfectantes en los hospitales y en la industria alimentaria.
- Tensoactivos anfotéricos: Combinan en una misma molécula los caracteres aniónico y catiónico. Poseen grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa confiriendo al compuesto el carácter de aniónico o catiónico, según las condiciones del medio: ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alcalino. La variedad de tensoactivos anfóteros es casi tan grande como la de tensoactivos no iónicos. Sin embargo, su número se ve notablemente reducido debido a su coste o la complejidad de las reacciones implicadas. A pesar de su coste, presentan ciertas propiedades específicas que le dan cierta ventaja sobre los tensoactivos aniónicos. Estas ventajas incluyen su compatibilidad con tensoactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos.
- Otros tipos: Hace unos treinta años surgieron los tensoactivos poliméricos, los cuales son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos²³. Algunos de estos tensoactivos son indispensables en procesos donde están involucradas macromoléculas naturales como en la deshidratación de petróleo.

5.2 Emulsiones Pickering

Existen casos en donde, partículas sólidas consiguen estabilizar emulsiones siguiendo un mecanismo conocido con el nombre de estabilización Pickering.^{24–27}. En el año de 1907, Percival Spencer Umfreville Pickering descubrió que las partículas finas son fácilmente adsorbidas en la interfase líquido-líquido, las cuales pueden utilizarse como estabilizadores en la formación de emulsiones. El investigador encontró que cuando una emulsión contiene dos líquidos inmiscibles, uno de ellos moja más a una partícula que el otro, siendo este último la fase dispersa. Esto es muy similar a la regla de Bancroft, empleada para emulsiones formadas a partir de agentes tensoactivos, aunque las emulsiones Pickering no siguen esta regla, la estabilización de emulsiones con partículas

sólidas tiene lugar cuando las partículas finas se difunden a la región interfacial y permanecen ahí en un estado de equilibrio mecánico.

Para explicar el fenómeno de la emulsión Pickering, se usa el caso de la mezcla aceite-agua, donde las gotas de aceite que se encuentran dispersas (emulsión O/W) y coalescen, minimizando la cantidad total de energía libre de Gibbs que posee la mezcla. Así, se dice que la emulsión es inestable (o no se forma), resultando en la separación final de los dos líquidos. Sin embargo, al añadir partículas sólidas a la mezcla agua-aceite, las partículas previenen que las gotas coalescan, resultando en una emulsión más estable. Este fenómeno se debe a que la estructura molecular de la partícula es anfífila, es decir, que una parte de la partícula es hidrofílica (afín al agua) y la otra parte es lipofílica (afín al aceite).

Recientemente, ha crecido el interés por las partículas sólidas debido a las nuevas vías de estabilización de las emulsiones, además de presentar un uso generalizado en áreas diversas como; la alimenticia, la cosmética, la farmacéutica, la petrolera, así como en el tratamiento de aguas residuales.

Existen diversos factores que afectan la formación de una emulsión tipo Pickering, entre estos, se encuentran la salinidad, la agitación (esfuerzo y velocidad de corte), la proporción de fases, el pH, la temperatura, la concentración de partículas sólidas, entre otras. Aunque tras diversas pruebas se ha llegado a la conclusión de que el factor que más afecta la formación y estabilidad de estas emulsiones es el ángulo de contacto de la nanopartícula con superficies sólidas, es decir, la mojabilidad.²⁸

La mojabilidad de las partículas en la interfase agua-aceite se puede medir por el ángulo de contacto que forman con ésta. A este ángulo se le llama θ , ver **Figura 5.4**. Si θ medido en la fase acuosa es menor a 90°, las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones O/W; en cambio, si θ medido es mayor a 90°, las partículas serán mojadas preferentemente por el aceite y la emulsión estabilizada será W/O. Sin embargo, cuando los ángulos θ de las partículas son demasiado bajos o demasiado altos, dará lugar a una emulsión inestable, y las partículas estarán dispersas tanto en la fase acuosa como en la fase oleosa.



Figura 5.4. Ángulo de contacto de la interfase agua-aceite²⁷

6. Aplicaciones de Nanopartículas a la Industria Petrolera

El presente capítulo tiene como objetivo presentar algunos de los trabajos más exitosos utilizando nanopartículas en áreas de la industria petrolera. A continuación, se resumen brevemente los experimentos llevados a cabo, resaltando las ventajas y desventajas que ellos observaron durante las pruebas de laboratorio y que posteriormente fueron utilizados para el presente trabajo.

6.1 Aplicaciones con Emulsiones Pickering

- Binks Y Lumdson²⁹ (2000) trabajaron con agua desionizada y tolueno para formar emulsiones Pickering; encontraron que al tener mismos volúmenes de tolueno y agua, el tipo de emulsión dependía de la fase en la que se dispersan las nanopartículas. Si las nanopartículas se dispersan en tolueno se forma una emulsión W/O y si son dispersadas en agua se forma una emulsión O/W.
- En 2010, Tiantian Zhang et al.³⁰ decidieron utilizar nanopartículas de sílice (SiO₂) en lugar de partículas coloidales para fungir como agentes estabilizadores de emulsiones. Los autores justifican esto debido a que una nanopartícula es mucho más pequeña que una partícula coloidal y estas se suspenden mejor, por lo tanto, pueden viajar mayores distancias y no causar bloqueo de poros. Encontraron que las nanopartículas de sílica de 5 10 nm podían formar emulsiones entre agua desionizada y decano, el tipo de emulsión dependía mayormente de la mojabilidad de las nanopartículas, enfocándose en recubrir las nanopartículas con silanol. En la siguiente tabla se observan los resultados obtenidos.

% de Recubrimiento	Tipo de Emulsión			
90 ó más	O/W			
90 > % > 10	Dependerá de la polaridad del aceite Aceite con grupos polares = W/O Aceite sin grupos polares = O/W			
10 ó menos	W/O			

 Tabla 6.1 Emulsiones al recubrir nanopartículas de sílica con silanol

Los autores concluyen que al tener menor tamaño de partícula la emulsión es más estable y el tamaño de gota es menor.

Otro estudio sobre emulsiones Pickering fue el realizado por Luis Villamizar et al.³¹ en 2010, el trabajo consistió en hacer fluir nanotubos de sílice suspendidos en agua, polímero y/o surfactante. En este trabajo se reporta sobre los factores que afectan a la suspensión de nanopartículas en el medio acuoso, entre los cuales se encuentran el pH, salinidad, presencia de surfactante y/o polímero. Los resultados arrojan que, a pH ácidos, las nanopartículas se suspenden menos, mientras que con pH alcalinos la suspensión de las nanopartículas mejora. En cuanto a la salinidad, la suspensión se ve afectada a medida que la salinidad aumenta.

El trabajo principal de Villamizar et al. consistió en hacer fluir un nanofluido (1,000 ppm de nanotubos de sílice + 500 ppm de polímero) dentro de núcleos sintéticos de arena Berea y otros núcleos creados con pequeñas esferas de vidrio. Después, se bombeó agua para desplazar el nanofluido y se cuantificó el porcentaje de nanopartículas recuperadas. Se trabajó con 4 núcleos sintéticos, 2 con esferas de vidrio y 2 con arena Berea. En cada experimento se comparó el flujo a través de 2 núcleos, un núcleo libre de fluidos y un núcleo con dodecano residual (aproximadamente 30%), esto con el fin de observar las interacciones de las nanopartículas con la formación y con el dodecano. Para el primer experimento se utilizaron núcleos con esferas de vidrio, y se recuperó el 99% de las nanopartículas en el primer núcleo (sin fluidos), mientras que en el segundo núcleo (con dodecano residual) se recuperó el 58 % de las nanopartículas, lo que nos indica que éstas últimas tuvieron atracción al dodecano y no a la formación.

El segundo experimento se realizó con los núcleos de arena Berea, en el primer flujo se recuperó el 68% de nanopartículas (núcleo sin fluidos) y en el segundo núcleo con dodecano residual se recuperó el 33% de nanopartículas, indicando que las nanopartículas tuvieron atracción por la formación y el hidrocarburo.

En los flujos donde se tenía dodecano, éste salía como una fase distinta a la dispersión de nanopartículas, sin formar emulsión, por lo que los autores optaron por realizar las emulsiones con ayuda de agitación mecánica. Concluyeron que mientras más hidrófoba sea la nanopartícula se suspende mejor y la emulsión creada será W/O. Adicionalmente, al utilizar surfactante la suspensión puede aumentar sin presentar la formación de emulsiones. Por otra parte, en presencia de polímero, la suspensión de las nanopartículas aumenta y permite la formación de emulsiones.

De los estudios más recientes en la formación de emulsiones Pickering en medio poroso, se encuentra el realizado por Roberts et al.²⁷ quienes determinaron la factibilidad de la formación de emulsiones en medio poroso trabajando con un núcleo de arena y otro de cemento fracturado sintéticamente. Los experimentos consistieron en desplazar dodecano de los núcleos con la dispersión de nanopartículas y desplazar la dispersión con dodecano, también probaron la inyección simultánea de dodecano y la solución de surfactante con nanopartículas; variando el gasto, la concentración de nanopartículas y la salinidad. Observaron que, al desplazar un fluido con otro, no se formaban emulsiones, pero al inyectar dodecano y la suspensión al mismo tiempo en el medio poroso, se lograba generar una emulsión Pickering. Los autores concluyen que la inyección simultánea de los dos fluidos incrementa el área de contacto y permite la formación de emulsiones, sin embargo, es necesario alcanzar una velocidad de flujo

crítica para que se pueda formar una emulsión, además señalan que las emulsiones no se forman cuando las viscosidades de los fluidos son muy similares y no permiten el efecto de digitación, dando lugar a un desplazamiento tipo pistón, lo cual también puede explicarse debido al tiempo que el fluido permanece en el medio poroso (< 2 segundos).

6.2 Aplicaciones en Recuperación Mejorada

Una de las primeras aplicaciones con nanopartículas para recuperación mejorada fue reportada por Ju Binshan et al.³² en 2002, quienes utilizaron nanopartículas de silicones (polímeros de silicón), caracterizadas por su gran heterogeneidad, y variación de tamaño (entre los 10 y los 500 nm), éstas partículas son hidrofóbicas y lipofílicas. Los autores estudiaron como mejorar la inyección de agua en un yacimiento, mediante la obstrucción de poros con nanopartículas y así ocasionar un cambio de mojabilidad, debida a la adsorción de las nanopartículas por parte de la formación, causando que las paredes se volvieran hidrofóbicas al cambiar la mojabilidad del yacimiento de mojado por agua a mojado fuertemente por aceite. Al conseguir esto, la permeabilidad absoluta y la porosidad efectiva se veían impactadas significativamente, y se incrementaba la permeabilidad relativa al agua dando paso a una mejor movilidad del agua, por lo tanto, la inyección de agua mejoraba. Los autores sugieren que puede haber un cambio de mojabilidad, de mojado por aceite a mojado fuertemente por agua, en caso de que se utilizara el mismo procedimiento, pero utilizando nanopartículas hidrofílicas y lipofóbicas.

Adicionalmente, desarrollaron una simulación para conocer mejor el proceso de obstrucción de poros.

- En 2012, Karimi et al.³³ trabajaron con nanopartículas de óxido de zirconio (ZrO₂) para potencializar el efecto del surfactante en el medio poroso, realizando diferentes experimentos en carbonatos y evaluar su efecto en la mojabilidad, mediante la inyección de mezclas de diferentes surfactantes diluidos en agua, y diferentes concentraciones de nanopartículas. Obervaron que al no usar nanopartículas el efecto del surfactante para reducir la tensión interfacial era menor. Por otro lado, al utilizar las nanopartículas el efecto del surfactante para reducir la tensión aumentaba considerablemente; sin embargo, la concentración de nanopartículas debe ser optimizada para alcanzar los mejores resultados ya que a concentraciones elevadas de nanopartículas se obtienes resultados adversos. En conclusión, el cambio de mojabilidad se potencializa al agregar la cantidad adecuada de nanopartículas a las disoluciones de surfactante.
- En 2014, Zhang et al.³⁴ realizaron uno de los primeros trabajos en recuperación mejorada, únicamente usando nanopartículas, este trabajo enfatizaba la importancia del desarrollo de nanopartículas en un ambiente con alta salinidad y temperatura. Los autores compararon la eficiencia de las nanopartículas de sílice (las cuales han sido

las más utilizadas para investigación con nanopartículas) contra las desarrolladas por los autores, denominadas "nanofluido del IIT" (Desarrollado por el Instituto de Tecnología de Illinois).

El nanofluido (concentración de 10%V/V de nanopartículas del IIT) fue puesto a prueba a condiciones de salinidad y temperatura (20,000 ppm NaCl y 55 °C) para desplazar aceite de un capilar de 300 micrométros de diámetro, comparando el factor de recuperación que se tiene con el uso de salmuera, la diferencia de resultados fue abrumadora, consiguiendo un 60% de aceite desplazado dentro del capilar por parte del nanofluido del IIT, contra un 3% conseguido por la salmuera.

Después, se comparó la eficiencia de las nanopartículas de sílice contra las creadas por el IIT, utilizando ambas en un medio sin salinidad y otro con salinidad y temperatura (20,000 ppm NaCl y 55 °C).

Las nanopartículas de sílice desplazaron hasta 55% de crudo contenido en un núcleo de arena Berea, en un tiempo de 15 días, sin embargo, al llevar a cabo el experimento bajo condiciones de salinidad y temperatura las nanopartículas de sílice se aglomeraban, mostrando un desempeño pobre y causando un daño severo a la formación. Por otro lado, al poner a prueba el nanofluido del IIT con salinidad y temperatura (20,000 ppm NaCl y 55°C), mostró mejor desempeño alcanzando un factor de recuperación de 50% en un tiempo de 20 días, sobre un núcleo de arena Berea. Los resultados del nanofluido del IIT utilizado en el medio sin salinidad no fueron reportados.

7. Experimentación

El presente capítulo describe la metodología empleada en cada experimento realizado, así como el material utilizado. Las materias primas utilizadas en este trabajo fueron adquiridas de Sigma-Aldrich y fueron usadas sin purificación previa. Adicionalmente, el aceite (vegetal) utilizado para los experimentos tiene una gravedad de 23 °API, y una viscosidad dinámica de 60 cP a condiciones de laboratorio (580 mmHg y 20 °C).

7.1 Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Níquel

El método empleado para la preparación de estas nanopartículas es conocido como síntesis por precipitación, donde el producto depositado es separado del resto³⁵. En este caso, se utiliza agua destilada para llevar a cabo la reacción, utilizando una sal de níquel (Ni) y una base fuerte. La separación del producto se realiza por centrifugado y posteriormente se calcina para eliminar todo compuesto orgánico. Este proceso permite obtener nanopartículas de tamaños de entre 15 y 50 nm.

7.1.1 Procedimiento

El siguiente proceso ha arrojado resultados exitosos escalando la síntesis hasta con 3.5 g de nitrato de níquel, manteniendo la siguiente relación níquel–agua (1:60). A continuación, se describen los pasos a seguir:

- 1. Colocar una parrilla de agitación sobre la base de un soporte universal.
- 2. En un vaso de precipitados colocar el agua destilada, un agitador magnético y un pHmetro (sujetado con una pinza de tres dedos, en el soporte universal). El sistema queda adaptado en la **Figura 7.1**.
- 3. Pesar el nitrato de níquel y agregarlo al vaso de precipitados.
- 4. Con ayuda de una jeringa con aguja, se agrega gota a gota hidróxido de amonio hasta tener pH de 9.



Figura 7.1. Ensamble del sistema de reacción.

5. La mezcla se deja en agitación durante 48 horas. Ver Figura 7.2.



Figura 7.2. Foto al momento de retirar agitación (A) y 30 minutos después de agitación (B)

6. Posteriormente, la mezcla se coloca dentro de tubos Falcon y se centrifuga a 8,000 rpm durante 7 minutos. Este paso se repite 2 veces más colocando isopropanol en lugar de agua, a las mismas condiciones de centrifugado. Ver **Figura 7.3**.



Figura 7.3. Muestra después de centrifugar

7. Los sólidos son recuperados de las paredes de los tubos con ayuda de una espátula y se colocan en un crisol para su calcinación en mufla ventilada a 500 °C durante 6 horas a una rampa de calentamiento de 1°C/min y una vez pasado este tiempo la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente. Ver Figura 7.4.



Figura 7.4. Muestra calcinada

8. El producto obtenido se pulveriza en el mortero de Agata (**Figura 7.5**), se almacena en un vial para determinar la masa de la muestra y calcular el rendimiento de la síntesis.



Figura 7.5. Sólidos pulverizados

7.2 Emulsiones Pickering

El objetivo principal de esta sección es determinar si las nanopartículas de óxido de níquel (NiO) son capaces de reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua, dando como resultado la formación de una emulsiónY posteriormente, indagar sobre la capacidad de las nanopartículas para formar emulsiones en el medio poroso bajo ciertas condiciones.

Para el caso de este experimento, se comenzó a experimentar con emulsiones en pequeña escala para realizar un barrido de condiciones entre las cuales destacaron; variación de la temperatura, el tipo de salmuera, la salinidad y el corte de agua y de aceite. Las emulsiones generadas se mantuvieron en observación por 7 días y con base en criterios de estabilidad y viscosidad aparente, se escogieron las emulsiones más estables como candidatos a ser escaladas a un volumen mayor para ser caracterizadas.

En las **Figuras 7.6** a **7.9** se muestran algunos ejemplos de emulsiones en pequeña escala.



Figura 7.6. Ejemplo de emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y temperatura ambiente.



Figura 7.7. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y 50 °C de temperatura.



Figura 7.8. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y salmuera de magnesio.



Figura 7.9. Emulsiones en pequeña escala, diferentes cortes agua-aceite y 50 °C de temperatura y salmuera de sodio.

Una vez realizados todos los barridos para las emulsiones y seleccionados los mejores candidatos de emulsiones a escalarse, se establecieron los siguientes objetivos para continuar con la investigación:

- 1. Escalar emulsiones previamente realizadas.
- 2. Caracterizar las emulsiones generadas y determinar el tipo de emulsión generada.
- 3. Comparar el efecto de la sal en la viscosidad de una emulsión Pickering.
- 4. Determinar el modelo reológico de las emulsiones generadas.
- 5. Comparar el cambio de la viscosidad de las emulsiones generadas con respecto al tiempo.

7.2.1 Procedimiento

En las emulsiones de escalas mayores se utilizaron volúmenes totales de 50 mL para cada emulsión, agregando la cantidad de aceite y agua necesarios, dependiendo del corte de agua y aceite. En cuanto a la concentración de nanopartículas, se comenzó trabajando con 5,000 ppm respecto a la cantidad de agua o salmuera utilizada, pero en las emulsiones 70% agua / 30% aceite, se utilizaron 3,300 ppm, debido a que una gran cantidad de nanopartículas no se suspendían completamente en el medio acuoso.

Se decidió trabajar con tres cortes diferentes en porcentajes de; 30/70, 50/50 y 70/30, el medio acuoso empleado fue salmuera de sodio (NaCl 100,000 ppm) por un lado y agua destilada por el otro, esto con el fin de determinar el efecto que la salmuera tiene en la formación de emulsiones; la temperatura no se varió debido a que en las pruebas preliminares se observó que no era un factor determinante en la formación de emulsiones, se trabajó a temperatura ambiente.

La concentración de nanopartículas empleadas fue de 5000 ppm. Como primer paso, las nanopartículas fueron colocadas en la fase acuosa y se agitaron hasta lograr su suspención.



Figura 7.10. Nanopartículas en fase acuosa antes de suspensión (izquierda). Nanopartículas en fase acuosa después de suspensión (derecha).

Por otra parte, en un recipiente de vidrio se coloca la cantidad de aceite necesaria para la formación de las emulsiones. Adicionalmente, se utilizó un sistema agitación durante este proceso entre 600 y 700 rpm. Una vez alcanzado este intervalo se agregan las nanopartículas suspendidas (nanofluido). La solución se agita por 10 minutos a la misma velocidad. De esta manera se prepararon un total de 6 emulsiones.



Figura 7.11. Mezcla en agitación

La determinación de la viscosidad de las emulsiones resultantes se llevó a cabo en un viscosímetro Brookfield. Los resultados obtenidos se muestran en las secciones posteriores.



Figura 7.12. Viscosímetro Brookfield y paletas

7.3 Pruebas con capilares.

Frecuentemente, las pruebas de desplazamiento de aceite en capilares son utilizadas en ingeniería petrolera para observar el efecto del producto químico sobre la tensión interfacial. Aunque las pruebas pueden no ser tan representativas, debido a que las interacciones de los fluidos con el capilar son muy distintas a las que se tienen con la roca de yacimiento, es un experimento considerado como válido para determinar si existe algún cambio en la tensión interfacial entre fluidos.

Es importante realizar estas pruebas, ya que la tensión interfacial es una variable de gran impacto en el flujo de fluidos en medio poroso. Además, esta variable es la que rige la magnitud de la presión capilar, y como es sabido, las fuerzas capilares son mayores a las fuerzas gravitacionales. Por lo tanto, estudiar cómo alterar esta variable es de gran relevancia para probar un nuevo producto.

En este trabajo se realizaron 4 experimentos distintos. En los primeros dos experimentos (A y B) se evaluó; el desplazamiento de aceite por agua destilada (A) y el desplazamiento de aceite por nanofluido en medio acuoso, a concentración de 1,000 ppm de nanopartículas de níquel (B). En el segundo par de experimentos (C y D) se probó el desplazamiento de aceite utilizando una salmuera de sodio (NaCl) con concentración de

100,000 ppm (C) y un nanofluido a base de la misma salinidad con una concentración de nanopartículas de 1,000 ppm (D).

Se decide utilizar salmuera para formular nanofluidos, ya que como se describió anteriormente (**Capítulo 6**), se han reportado pruebas donde las nanopartículas funcionan en un medio carente de sal y al probarlas en salmueras, el rendimiento se ve afectado considerablemente. La concentración de salinidad empleada en este trabajo tiene la finalidad de probar condiciones cercanas a las encontradas en algunos campos petroleros y observar el efecto de las salmueras en el desempeño de las nanopartículas.

7.3.1 Procedimiento

Para los cuatro experimentos realizados, se utilizó un volumen de 80 mL para la fase acuosa, 0.08 g de nanopartículas (correspondientes a la concentración antes descrita) y aproximadamente 50 mL de aceite. El procedimiento general es el siguiente:

- 1. Perforar un pedazo plástico espuma con el capilar.
- 2. Saturar capilares (1mm de diámetro) con aceite al 100%.
- 3. Pesar la cantidad de nanopartículas correspondiente al 0.1% peso de la fase acuosa.
- 4. Con ayuda de una probeta, medir la cantidad de fase acuosa necesaria y colocarla en el recipiente.
- 5. En caso de probar nanofluido, colocar las nanopartículas en la fase acuosa y agitar para suspenderlas.
- 6. Colocar el plástico espuma de modo que funja como sostén del capilar.
- 7. Colocar suficiente cantidad de aceite para cubrir el plástico espuma.
- 8. Introducir el capilar saturado, dentro del agujero en el plástico espuma e iniciar cronómetro.
- 9. Identificar el nivel al que llega el fondo del capilar y la distancia a la interfase aguaaceite, ya que ese volumen es el 100% a desplazar.
- 10. Llevar registro del avance del aceite con respecto al tiempo. (ver Figura 7.13)



Figura 7.13. Sistema de medición

Para calcular el factor de recuperación se utiliza la **Ecuación 7.3.1**, misma que relaciona el desplazamiento en centímetros con el factor de recuperación.

$$Fr = \frac{(A_m - A_b) (100)}{A_b - A_i}$$
(7.3.1)

Donde:

 $\begin{aligned} Fr &= Factor \ de \ Recuperación \ (\%) \\ A_m &= \ Altura \ medida \ (cm) \\ A_b &= \ Altura \ de \ la \ base \ del \ capilar \ (cm) \\ A_i &= \ Altura \ de \ la \ interfaz \ agua \ - \ aceite \ (cm) \end{aligned}$

Con el objetivo de comprender mejor el uso de la Ecuación 7.3.1, se presenta la Figura 7.15.



Figura 7.15. Alturas por medir para el uso de la Ecuación 7.3.1.

7.4 Pruebas en rocas.

Una vez que se comprobó la capacidad de las nanopartículas para desplazar aceite dentro de un capilar, se decidió probar su capacidad para desplazar aceite dentro de una roca, con el fin de determinar si las interacciones entre el nanofluido y la roca permiten un mejor desplazamiento o si reducen la eficiencia de desplazamiento.

Para estas pruebas se comparó el desplazamiento de aceite por: A) salmuera de sodio (NaCl 100,000 ppm) y B) nanofluido en salmuera (salmuera NaCl 100,000 ppm + NiO 1,000 ppm). Cabe mencionar que no se llevaron a cabo las pruebas de desplazamiento por agua destilada y nanofluido en agua (agua destilada + NiO 1,000 ppm), debido a su pobre capacidad observada para desplazar aceite, con respecto a los resultados obtenidos con los tubos capilares, discutidos en las secciones posteriores.

La roca seleccionada para esta prueba fue una arenisca de grano fino, debido a que este tipo de roca posee una gran porosidad (14%), permitiendo cuantificar y observar de mejor manera el desplazamiento de aceite.

7.4.1 Procedimiento

Para este experimento es de suma importancia determinar la cantidad total de aceite que contiene la roca, para lo cual se considera lo siguiente:

$$V_o = \frac{mo}{\rho_o} \tag{7.4.1}$$

A su vez

$$m_o = \Delta m_r \tag{7.4.2}$$

La Ecuación 7.4.2 puede ser representada por:

$$\Delta m_r = m_{rf} - m_{ri} \tag{7.4.3}$$

Sustituyendo la Ecuación 7.43, en la Ecuación 7.4.1 se tiene:

$$V_o = \frac{m_{rf} - m_{ri}}{\rho_o}$$
(7.4.4)

Donde:

 $V_o = Volumen de aceite almacenado en la roca saturada al 100% (cc)$ $<math>m_o = Masa de aceite contenido en la roca (g)$ $ho_o = Densidad del aceite (g/cc)$ $m_r = Masa la roca (g)$ $m_{ri} = Masa la roca antes de saturar (g)$ $m_{rf} = Masa la roca después de saturar (g)$

Como dato adicional, se estima la porosidad efectiva de ambas muestras, lo cual se realiza al suponer que el volumen de aceite contenido en la roca saturada al 100% (V_o) es igual al volumen de poros interconectados (V_p). Recordando:

$$\Phi_e = \frac{V_p \ (100)}{V_r} \tag{7.4.5}$$

Donde:

 $\Phi_e = Porosidad \ efectiva \ (fracc)$

 $V_p = Volumen de poros interconectados ó Volumen de aceite almacenado en la roca (cc)$ $<math>V_r = Volumen total de la roca (cc)$

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 7.4.6**, relaciona el volumen de aceite recuperado (V_o) 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.

$$Fr = \frac{V_{or} (100)}{V_o}$$
(7.4.6)

Donde:

Fr = Factor de Recuperación (%) $V_o = Volumen de aceite almacenado en la roca saturada al 100% (cc)$ $V_{or} = Volumen de aceite desplazado de la roca (cc)$

Una vez que se conocen las ecuaciones que ayudarán a evaluar el rendimiento de de las pruebas con la salmuera y el nanofluido, el procedimiento general para realizar el experimento es el siguiente:

- 1. Registrar la masa de cada arenisca
- Cubrir con plástico las muestras, sumergirlas dentro de un recipiente aforado con un volumen de agua conocido y observar el desplazamiento de agua. El volumen de agua desplazada será igual al volumen total de roca. Retirar el plástico.
- 3. En un frasco de vidrio, colocar las muestras y cubrirlas con suficiente aceite, después, colocar el frasco dentro de una campana de vacío y aplicar vacío con ayuda de una bomba de vacío. Aplicar vacío con ayuda de la bomba periódicamente.



Figura 7.15. Muestras de arenisca a saturar con aceite.

4. Dejar la muestra al vacío durante 10 días o hasta que no se observen burbujas saliendo de la roca.



Figura 7.16. Muestra saturándose en vacío.

- 5. Determinar la masa de las muestras de roca saturadas de aceite.
- Con ayuda de la Ecuación 7.4.4, determinar la cantidad de aceite y con la Ecuación 7.4.5, determinar la porosidad de las muestras.
- Preparar dos frascos, el primero tendrá únicamente salmuera de sodio (NaCl 100,000 ppm) y el segundo nanofluido (salmuera de sodio 100,000 ppm + NiO 1,000 ppm).
- 8. Colocar una muestra de roca en cada uno de los recipientes descritos en el punto anterior, la muestra 1 será inmersa en salmuera y la muestra 2 en nanofluido.



Figura 7.17. Muestras inmersas en fluidos.

9. Después de 15 días, retirar con ayuda de una jeringa la cantidad de aceite desplazado, centrifugar para separar el aceite del agua y con ayuda de una probeta calcular los mililitros de aceite recuperados y reportar el factor de recuperación.

8. Análisis de resultados

8.1 Resultados Síntesis

El rendimiento de la síntesis de óxido de níquel por el método de precipitación es de $20\% \pm 3\%$. Con ayuda de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se obtuvieron imágenes de las nanopartículas preparadas (Figura **8.1**), en donde se aprecian estructuras aglomeradas. Al modificar la escala de las imágenes se puede determinar el tamaño de las nanopartículas, el cual oscila entre los 15 y los 50 nm (**Figura 8.2**).



Figura 8.1. Imagen SEM a escala 100 nm.



Figura 8.2. Medición del tamaño de nanopartícula

Adicionalmente, se analizó la composición de las nanopartículas por medio de la técnica EDS/XPS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), encontrándose únicamente a los elementos oxígeno (O) y níquel (Ni) presentes en la muestra. Los resultados se ven en la **Figura 8.3**.

Element	Weight%	Atomic%								Spe	ctrum 3
ОК	20.12	48.04	Ni ^O Ni								
Ni L	79.88	51.96	N							Ni	Ni
Totals	100.00		0 1	2	3	4	5	6	7	8	
			Full Scale 1	65 cts Curso	r: 8.752 (0) cts)	542010	174010		12798	keV

Figura 8.3. Elementos reconocidos en el estudio EDS/XPS

8.2 Resultados Emulsiones Pickering

Para poder caracterizar las emulsiones de una manera adecuada, entre otras cosas, es necesario el valor de la viscosidad del aceite utilizado, aunque éste se considera un fluido Newtoniano, al medir su viscosidad sufre ligeros cambios al variar la velocidad de corte, ver **Tabla 8.1**.

Viscosidad Aceite						
rpm	μ (mPa•s)					
30	58					
60	62.5					
120	64.5					
240	72.5					
250	72.7					

 Tabla 8.1.
 Viscosidad del aceite

Con el objetivo de normalizar los valores utilizados, la caracterización se hará utilizando el concepto de la viscosidad adimensional, en donde el fluido de referencia será el aceite.

La viscosidad adimensional está dada por la Ecuación 7.2.1.

$$\mu_{adimensional} = \frac{\mu_{emulsión}}{\mu_{aceite}}$$
(7.2.1)

Donde:

$$\begin{split} \mu_{adimensional} &= Viscosidad \ adimensional \\ \mu_{emulsión} &= Viscosidad \ medida \ de \ la \ emulsión \ al \ punto \ de \ estudio \ (mPa \ s) \\ \mu_{aceite} &= Viscosidad \ medida \ del \ aceite \ al \ punto \ de \ estudio \ (mPa \ s) \end{split}$$

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 agua, 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.

8.2.1 Emulsiones 30% agua 70% aceite

Al determinarse las propiedades reológicas de las emulsiones preparadas se observó que la viscosidad de las emulsiones preparadas con salmueras incrementa con respecto aquellas emulsiones preparadas con agua destilada. Las emulsiones obtenidas son agua en aceite (W/O). Esto puede ser visualizado en las **Tablas 8.2** y **8.3**, así como en las **Figuras 8.4** a **8.6**.

	Emulsión 30/70 ; 5,000 ppm NiO; salmuera NaCl 100,000 ppm; t = 0										
rpm	%Torque	µ₁ (mPa•s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µadimensional					
30	3.7	144	152	148	148.00	2.55					
60	7.3	144	146	142	144.00	2.30					
120	14.3	145	144	146	145.00	2.25					
240	28.3	141	141.5	141	141.17	1.95					
250	29.92	142.5	142	142	142.17	1.96					

 Tabla 8.2. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera a t = 0.

Tabla 8.3. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0.

	Emulsión 30/70 ; 5,000 ppm NiO; agua destilada; t = 0									
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	Hadimensional				
30	12	118	117	118	117.67	1.81				
60	10.1	99	99	100	99.33	1.53				
120	15.4	101	102	103	102.00	1.57				
240	19.9	98.5	99	100	99.17	1.53				
250	25	99.3	98.9	99.3	99.17	1.53				



Figura 8.4. Emulsiones de 50 mL, 30% / 70%, con 5,000 ppm de NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0



Figura 8.5. Gráfica de resultados de emulsiones con agua destilada y con salmuera.

Cabe mencionar que la comparación de viscosidad con respecto al tiempo no se pudo realizar, ya que, a 13 días de haberse creado las emulsiones, ambas se rompen y no pueden ser caracterizadas.



Figura 8.6. Emulsión de 50 mL, 30% / 70%, con 5,000 ppm de NiO y salmuera de NaCI a 100,000 ppm, t = 13, separada en fase acuosa y oleosa (Rota)

8.2.2 Emulsiones 50% agua 50% aceite

Para este caso, la salinidad tiene un efecto opuesto al observado en el caso anterior (30/70), esto es, la emulsión preparada con salmuera presenta una viscosidad menor que aquella preparada con agua destilada, sin embargo, ambas emulsiones incrementaron su viscosidad en relación con el corte anterior (30/70). Además, aunque los valores de viscosidad son cercanos entre sí, el comportamiento del fluido es pseudoplástico. Nuevamente, las emulsiones obtenidas son agua en aceite (W/O). Los resultados se visualizan en las **Tablas 8.4** a **8.6**, así como en las **Figuras 8.7** a **8.10**.

	Emulsión 50/50 ; 5,000 ppm NiO; salmuera NaCl 100,000 ppm; t = 0										
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa∙s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µadimensional					
30	6.7	271	267	287	275.00	4.74					
60	13.6	263	267	269	266.33	4.26					
120	25	246	245	245	245.33	3.80					
240	44.7	223	224	229.5	225.50	3.11					
250	46	220	221	219	220.00	3.03					

Tabla 8.4. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera t = 0.

Tabla 8.5. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0	Э.
--	----

	Emulsión 50/50 ; 5,000 ppm NiO; agua destilada; t = 0									
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µadimensional				
30	9	350	360	370	360.00	6.21				
60	15.8	317	315	313	315.00	5.04				
120	28	277	276	275	276.00	4.28				
240	50.8	250	251	252	251.00	3.46				
250	53	254	254	253	253.67	3.49				



Figura 8.7. Emulsiones de 50 mL, 50% / 50%, con 5,000 ppm de NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0





La estabilidad de las emulsiones 50% / 50% también fue evaluada. En el caso de la emulsión obtenida con salmuera, su estabilidad es muy similar a aquellas preparadas a corte 30% / 70%, es decir, se rompe a los trece días de preparadas. Sin embargo, la emulsión obtenida a partir de agua destilada es estable después de este tiempo. La viscosidad de ésta se presenta en la **Tabla 8.6**.

	Emulsión 50/50 ; 5,000 ppm NiO; agua destilada; t = 13									
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa•s)	[µadimensional				
30	16.3	2360	2340	2320	2340.00	40.34				
60	25	2200	2210	2140	2183.33	34.93				
120	37	1545	1540	1550	1545.00	23.95				
240	44	1135	1125	1117	1125.67	15.53				
250	60	1070	1063	1640	1257.67	17.30				

Tabla 8.6. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 13.



Figura 8.9. Emulsión de 50 mL, 50% / 50%, con 5,000 ppm de NiO, agua destilada (A) y salmuera de NaCl a 100,000 ppm (B). Se observa la formación de una "crema" cercana a la interface en la emulsión con salmuera; t = 13.

En la **Figura 8.10**, se muestra la comparación de la viscosidad de la emulsión al tiempo 0 días (t = 0) y a tiempo 13 días (t = 13), de haberse formado la emulsión. Cabe destacar que se observa el incremento de un orden de magnitud para la emulsión a tiempo 13 días con respecto a la emulsión recién preparada a velocidades de corte pequeñas, sin embargo, conforme la velocidad de corte aumenta la viscosidad disminuye considerablemente.





8.2.3 Emulsiones 70% agua 30% aceite

En este punto, las emulsiones obtenidas presentan el mismo comportamiento al de las emulsiones 30% / 70%, esto es, la presencia de sal en la emulsión da como resultado valores de viscosidad mayores y se vuelve a observar un comportamiento pseudoplástico para éstas. En esta ocasión, la emulsión a partir de salmuera de sodio resultó más estable que la emulsión a partir de agua destilada. Nótese que la viscosidad de la emulsión con salmuera es casi tres veces mayor que aquella preparada con agua destilada a velocidad de corte baja (30 rpm), sin embargo, a una velocidad de corte elevada (250 rpm) el comportamiento se invierte, resultando en una menor viscosidad para la emulsión con salmuera. En ambos casos se trata de una emulsión agua en aceite (W/O). Los datos obtenidos para las emulsiones 70% / 30% se presentan en las **Tablas 8.7** y **8.8**, así como en las **Figuras 8.11** a **8.14**.

	Emulsión 70/30 ; 3,300 ppm NiO; salmuera NaCl 100,000 ppm; t = 0										
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µ adimensional					
30	12	683	711	690	694.67	11.98					
60	20	421	430	440	430.33	6.89					
120	27	260	270	273	267.67	4.15					
240	38	192	193	195	193.33	2.67					
250	40	192	193	194	193.00	2.65					

Fabla 8.7. Medicion	es de viscosidad	de emulsión con	salmuera a t = 0.

	Emulsión 70/30 ; 3,300 ppm NiO; agua destilada; t = 0										
rpm	%Torque	µ₁ (mPa∙s)	µ₂ (mPa∙s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µadimensional					
30	7	272	268	272	270.67	4.67					
60	13	258	260	256	258.00	4.13					
120	23.8	236	236.5	235	235.83	3.66					
240	43.5	218	217.5	216.5	217.33	3.00					
250	44.3	211.2	209.7	208.8	209.90	2.89					

 Tabla 8.8. Mediciones de viscosidad de emulsión con agua destilada a t = 0.



Figura 8.11. Emulsiones de 50 mL, 70% / 30%, con 3,300 ppm de NiO, salmuera de NaCl a 100,000 ppm (A) y agua destilada (B); t = 0



Figura 8.12. Gráfica de comparación de viscosidades en emulsiones 70% / 30% con salmuera y sin salmuera

En la **Tabla 8.9**, se observan los datos de viscosidad de la emulsión con salmuera a t = 13. La emulsión realizada con agua destilada se rompió de manera inmediata por lo que no fue posible obtener datos para realizar una comparación con la emulsión preparada con salmuera.

Emulsión 70/30 ; 3,300 ppm NiO; salmuera NaCl 100,000 ppm; t = 13							
rpm	%Torque	µ₁ (mPa•s)	µ₂ (mPa•s)	µ₃ (mPa•s)	µ _{promedio} (mPa∙s)	µadimensional	
30	5	599	630	670	633.00	10.91	
60	6	540	550	580	556.67	8.91	
120	6	314	319	329	320.67	4.97	
240	8.9	200	207	212	206.33	2.85	
250	12	187	192	192	190.33	2.62	

Tabla 8.9. Mediciones de viscosidad de emulsión con salmuera a t = 13.



Figura 8.13. Emulsión de 50 mL, 70% / 30%, con 3300 ppm de NiO y salmuera de NaCl a 100,000 ppm; t = 13.

En la **Figura 8.14**, se muestra el efecto del tiempo para la emulsión 70% / 30% que contiene salmuera. Se puede apreciar que a diferencia que la emulsión 50% / 50% que no contenía salmuera (**Figura 8.10**), la viscosidad no se ve incrementada drásticamente. Sin embargo, el mismo fenómeno se aprecia, la viscosidad de la emulsión incrementa con respecto al tiempo, esto cuando la emulsión no es sometida a ningún tipo de esfuerzo.



Figura 8.14. Gráfica de comparación de viscosidades en emulsión con salmuera a 0 y 13 días

8.2.4 Posible punto de inversión de emulsiones

Al analizar todos los resultados reológicos anteriores se observó que existe un posible punto de inversión para las emulsiones generadas a partir de agua destilada, se estima que esta inversión se encuentra entre los cortes 50% / 50% y 70% / 30%. Para comprobar esto, se tomaron los valores de viscosidad a t = 0 para los 3 cortes agua-aceite evaluados, los datos se encuentran en la **Tabla 8.10** y la tendencia de la viscosidad con respecto al corte de agua se visualiza en la **Figura 8.15**. Además, se puede apreciar que la emulsión con salmuera puede tener un punto de inversión alto (>70%).

Comparación a 30 rpm						
	Con Sal	Sin Sal				
% Agua	Hadimensional	µ adimensional				
30	2.55	1.81				
50	4.74	6.21				
70	11.98	4.67				

 Tabla 8.10.
 Comparación de viscosidades para determinar punto de inversión



Figura 8.15. Punto de inversión traten de hacer las gráficas de las mismas dimensiones (tamaño de imagen), hay algunas más grandes que otras

8.3.1 Resultados pruebas sin salinidad.

El reto en esta prueba consistió en la suspensión de las nanopartículas en agua destilada, ya que éstas quedan suspendidas en el medio acuoso y no precipitan, el agua se torna gris y, por tanto, no es posible llevar a cabo mediciones en los primeros días del experimento. La primera y única medición que se pudo realizar fue después de 5 días, una vez que hubo visibilidad, el factor de recuperación fue de 17.77% y no cambió en los días posteriores.



Figura 8.16. Capilares inmersos en nanofluido (izquierda) y agua destilada (derecha); t = 0 minutos



Figura 8.17. Capilar inmerso en nanofluido (agua destilada y óxido de níquel) después de 2 días (A) y 5 días (B).
En el caso de la prueba con agua destilada, el desplazamiento de aceite se cuantificó con respecto al tiempo. Para este caso, la altura de la base del capilar fue de 2 cm y la de la interfaz 6.5 cm; por lo tanto, el 100% de aceite a desplazar eran 4.5 cm del capilar. Los resultados del desplazamiento por agua destilada se visualizan en la **Tabla 8.11.**

Agua Destilada						
Tiempo (min)	Altura (cm)	Fr (%)				
1	2.4	8.89				
2	2.5	11.11				
3	2.7	15.56				
4	2.7	15.56				
5	2.7	15.56				
10	2.7	15.56				
15	2.7	15.56				
30	2.7	15.56				
60	2.7	15.56				
120	2.7	15.56				
180	2.7	15.56				
1440	2.7	15.56				

Tabla 8.11. Factor de recuperación para capilar inmerso en agua destilada

Con este experimento se observó la eficiencia menor que tiene el agua destilada para desplazar el aceite del capilar y aún más interesante, se observó el efecto pobre que tienen las nanopartículas suspendidas en agua destilada, sobre la reducción de la tensión interfacial. El desplazamiento por agua destilada no continuó después de los 3 primeros minutos de la prueba, quedándose así hasta las 72 horas que se paró el experimento, como se ve en la **Figura 8.18**.



Figura 8.18. Fr vs Tiempo para capilar inmerso en agua destilada

8.3.2 Resultados pruebas con salinidad.

La presencia de una salinidad elevada en el medio acuoso afecta notablemente la suspensión de las nanopartículas, es decir, a mayor salinidad una buena cantidad de nanopartículas tienden a precipitar rápidamente. Lo anterior, coincide con lo informado previamente por Villamizar et al³¹. Específicamente, para el experimento de desplazamiento con capilares, el nanofluido con salinidad elevada ayuda a que se pueda apreciar mejor el desplazamiento dentro del capilar debido a que las nanopartículas precipitan en menos tiempo. Como se indicó anteriormente, la salmuera utilizada es 100,000 ppm (NaCl) y el nanofluido es preparado a partir de la misma salmuera, añadiendo 1,000 ppm de óxido de níquel (NiO). Los cálculos de factor de recuperación se realizan nuevamente con la **Ecuación 7.3.1**

Para el caso de la salmuera sola, la altura de la base del capilar fue de 1.5 cm y la de la interfaz 6.4 cm, por lo tanto, el 100% de aceite a desplazar eran 4.9 cm del capilar. Para la prueba con el nanofluido, la altura de la base fue de 1.1 cm y la de la interfaz 5.9 cm, dando 4.8 cm de aceite a desplazar como el 100% contenido en el capilar. En la **Tabla 8.12**, se puede observar los resultados para ambos desplazamientos.

	Negotivide	4 000 nom	Colmuse No.		
	Nanofiuldo	5 1,000 ppm	Saimuera Naci 100,000 ppm		
Tiempo (min)	Altura (cm)	Fr (%)	Altura (cm)	Fr (%)	
1	2	18.75	1.8	6.12	
2	2.2	22.92	1.8	6.12	
3	2.3	25.00	1.8	6.12	
4	2.4	27.08	1.9	8.16	
5	2.4	27.08	1.9	8.16	
10	2.4	27.08	2.1	12.24	
15	2.5	29.17	2.1	12.24	
30	2.6	31.25	2.1	12.24	
60	2.8	35.42	2.2	14.29	
120	2.9	37.50	2.5	20.41	
180	3	39.58	2.7	24.49	
1440	3.5	50.00	2.8	26.53	
4320	3.5	50.00	2.8	26.53	

Tabla 8.12. Factores de recuperación para capilares inmersos en nanofluido con salmuera (izquierda) y salmuera de sodio (derecha).

Se puede apreciar un mejor desempeño del nanofluido, el cual alcanza un factor de recuperación del 50% desde el primer día, mientras que la salmuera alcanza poco más del

25% durante el mismo periodo de tiempo. Adicionalmente, se puede observar que después del primer día (1,440 min), ambos experimentos no muestran cambios en el factor de recuperación, ver **Figura 8.19**.



Figura 8.19. Comparación de factores de recuperación con respecto al tiempo entre nanofluido con salmuera (azul) y salmuera de sodio (naranja).

En la **Figura 8.19**, puede observarse como el nanofluido desplaza aceite a mayor velocidad y en mayor cantidad, contra la presencia de salmuera sola. Al comparar los experimentos de desplazamiento con salinidad y sin salinidad, se puede observar que el cloruro de sodio (NaCl) tiene un efecto positivo en la reducción de la tensión interfacial dentro del capilar y que las nanopartículas de óxido de níquel (NiO) potencializan este efecto, resultando en una mayor reducción de la tensión interfacial en un medio salino con respecto a un medio no salino, aun cuando la suspensión de las nanopartículas se ve bastante afectada.

8.4 Pruebas de imbibición con areniscas

8.4.1 Resultados

Las características de las muestras empleadas se presentan en la Tabla 8.13

Propiedades	Muestra 1	Muestra 2
Volumen de roca (cc)	28	23
Masa antes de saturar (g)	55.849	42.199
Masa después de saturar (g)	59.575	45.195
ρ aceite (g/cc)	0.915	0.915

Tabla 8.13. Propiedades muestras.

Con la información reportada en la **Tabla 8.13** y la **Ecuación 7.4.4**, es posible calcular la cantidad de aceite que cada muestra almacena. Una vez obtenido este valor, las porosidades de las mismas son calculadas, mediante la **Ecuación 7.4.5**, (Ver **Tabla 8.14**).

Tabla 8.14. Cálculo de aceite contenido y porosidad en las muestras.

Propiedades	Muestra 1	Muestra 2
Volumen de aceite contenido (cc)	4.059	3.266
Porosidad (%)	14.5	14.2

Las **Figuras 8.20** a **8.24**, muestran la evolución del experimento, en las cuales se hacen notar el aceite desplazado de la roca. Las cantidades de aceite recuperado a 15 días por cada muestra y el factor de recuperación al mismo periodo de tiempo se calculan con ayuda de la **Ecuación 7.4.6** y se observan en la **Tabla 8.15**, así como en la **Figura 8.25**.



Figura 8.20. Día 1. Salmuera (A) y nanofluido (B).



Figura 8.21. Día 8. Salmuera, vista de planta (A) y vista lateral (B).



Figura 8.22. Día 8. Nanofluido, vista de planta (A) y vista lateral (B). Se retira el aceite desplazado por cada muestra.



Figura 8.23. Día 15. Vista de planta. Salmuera (izquierda) y nanofluido (derecha). El nanofluido continuó desplazando aceite, la salmuera desprendió gotas muy pequeñas de la roca.



Figura 8.24. Día 15. Vista de lateral. Salmuera (izquierda) y nanofluido (derecha). En el caso de la salmuera se observa un ligero desprendimiento de aceite. En el nanofluido se observa mayor vantidad de aceite sobre la superficie de la roca.

Datos	Muestra 1	Muestra 2
Volumen de aceite recuperado (cc)	0.4	0.6
Factor de recuperación (%)	9.855	18.371

 Tabla 8.15.
 Resultados experimento en rocas.



Figura 8.25. Cantidad total de aceite recuperado. Salmuera (izquierda) y nanofluido (derecha).

Nuevamente, el nanofluido muestra una mayor capacidad para desplazar aceite a comparación de la salmuera. Además, se puede apreciar que los factores de recuperación obtenidos no son tan grandes como los que se observaron en los capilares, esto debido a la interacción de los fluidos con la mineralogía de la roca, aun así, al ser una prueba de corta duración y de imbibición espontánea, se tienen buenos resultados.

9. Análisis Económico

El presente capítulo tiene como objetivo determinar la factibilidad económica del uso del nanofluido generado. Para el análisis, se eligió un campo con características similares al aceite y a la roca utilizados para el experimento descrito en el **Capítulo 7.4**. Resaltando que el análisis económico se realiza para un periodo de siete años, comprendido entre los años 2012 a 2018. Los datos del campo fueron adquiridos por medio del atlas geológico³⁶, así como de los reportes de producción reportados a la Comisión Nacional de Hidrocarburos³⁷. Dichos datos se visualizan en la **Tabla 9.1**

Propiedades	Campo	Experimento
°API	46	23
k (mD)	5-50	-
Φ (%)	20	14
μ (cP)	12	60
salinidad (ppm)	150,000	100,000

 Tabla 9.1 Propiedades del campo seleccionado y del experimento.

El campo seleccionado es conocido como "Campo Rodador", éste empezó con un proceso de inyección de agua en 2012, mismo podría compararse en costos necesarios para la inyección del nanofluido, ya que las instalaciones requeridas son similares, con la diferencia del costo de generar el nanofluido, esto es el equipo y procedimento necesarios para suspender las nanopartículas en el agua a inyectar.

La tasa utilizada para el proyecto fue del 12% (anual, capitalizado mensualmente), sin embargo, el presente análisis económico será anual y la tasa correspondiente es del 1% (anual, capitalizado anualmente). El precio del dólar fue tomado a \$12.76 y el precio del barril fue tomado a \$91.6 USD/BI, estos datos (incluyendo costos de operación e inversiones) fueron tomados de la evaluación económica³⁸ realizada en 2011, del dictamen técnico del proyecto Ogarrio-Sánchez Magallanes³⁸ expedido por la Comisión Nacional de Hidrocarburos.

Asimismo, histórico de producción fue obtenido del portal del Centro Nacional de Información de Hidrocarburos, se puede visualizar en la **Figura 9.1**.



Figura 9.2. Histórico de producción del campo seleccionado

Para realizar el análisis económico de la implementación del nanofluido en campo, es necesario un pronóstico de producción. Debido a que se carece de resultados a nivel de prueba piloto y a que el alcance y los resultados de la tesis son preliminares y limitados para éste propósito, se utilizaron los datos obtenidos del **Capítulo 8.4** (Resultados de pruebas en areniscas), donde el gasto del nanofluido es el doble con respecto al de la salmuera, con base en esta premisa, se crea el histórico de producción hipotético, el cual puede ser observado en la **Figura 9.2**.



Figura 9.2. Histórico de producción modificado

Los gastos de inversión anual, costos operacionales, así como los gastos por parte de la inyección de agua y nanofluido se observan en la **Tabla 9.2**. Para el cálculo del costo de nanopartículas, se tomaron los costos proporcionados por Sigma-Aldrich y se presentan en la **Tabla 9.3**. Es muy importante destacar que el precio de las materias primas empleadas para el análisis es de un proveedor minorista. En el caso de masificar la

preparación de nanopartículas de níquel, deberá contactarse a un proveedor mayorista con lo que los costos de las materias primas podrían reducirse hasta dos terceras partes de su valor por menudeo. Otro factor que considerar es el método de síntesis de las nanopartículas, debido a que el utilizado actualmente da como resultado un rendimiento de reacción bajo (20% ± 3%), un incremento en el rendimiento por ajuste de las condiciones de reacción reflejará un menor gasto de operación para los nanofluidos.

Gastos anuales (MM\$)							
Año	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Inversiones	200.00	-	-	-	-	-	-
Costos operacionales (agua)	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Costos operacionales (nanofluido)	6,822.58	8,866.58	9,418.46	6,609.42	5,196.14	4,139.10	4,526.00

 Tabla 9.3 Costos por barril de nanofluido creado.

Nitrato de niquel (\$/kg)	Hidróxido de amonio (\$/litro)	Barril (litros)	Gramos requeridos por barril (1000ppm)	NiO (\$/g)	Nanofluido (\$/BI)
4000	1600	160	160	25.6	4096

Los indicadores económicos antes de impuestos para cada proyecto son presentados en las **Tablas 9.4** y **9.5**.

Tabla 9.4 Resultados del análisis económico para inyección de agua.

Indicadores Económicos (Inyección de agua)				
VPI (MM\$)	200.00			
VPN (MM\$)	16,777.29			
VPN / VPI	83.89			

Tabla 9.5 Resultados del análisis económico para inyección de nanofluido.

Indicadores Económicos			
VPI (MM\$)	200.00		
VPN (MM\$)	- 27,227.25		
VPN / VPI	-136.14		

Los resultados del análisis económico muestran la razón por la cual se eligió la inyección de agua, es decir, para 2012 para este campo, ya que el proyecto era altamente rentable. Por otro lado, con los resultados obtenidos en este trabajo el nanofluido desarrollado, no es rentable, resaltando que se plantea la inyección continua de nanofluido. Por este motivo, se llevó a cabo segundo análisis económico, con el fin de determinar la reducción de costos necesaria para hacer rentable la inyección continua de nanofluido. Las variables que pueden ser modificadas para la reducción de costos son el precio de las materias primas y el rendimiento de la reacción. El segundo análisis económico se realiza tomando una tercera parte del precio de las materias primas e incrementando el rendimiento de la reacción al doble (40%). Los resultados se presentan en las Tablas **9.4** y **9.5**.

Gastos anuales para nanofluido (MM\$)							
Año	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Inversiones	200.00	-	-	-	-	-	-
Costos operacionales (sin ajuste)	6,822.58	8,866.58	9,418.46	6,609.42	5,196.14	4,139.10	4,526.00
Costos operacionales (con ajuste)	1,193.95	1,551.65	1,648.23	1,156.65	909.32	724.34	792.05

 Tabla 9.4 Gastos anuales ajustados para el análisis económico en millones de pesos

 Tabla 9.5
 Resultados del análisis económico para inyección de nanofluido con costos ajustados.

Indicadores Económicos (con ajuste)		
VPI (MM\$)	200.00	
VPN (MM\$)	9,076.50	
VPN / VPI	45.38	

Se puede observar que con los objetivos planteados (reducción de costos en un 66% y aumento del rendimiento de la reacción a un 40%) el desplazamiento por nanopartículas es factible. Por otro lado, aun con el ajuste de costos, la inyección de agua muestra una mayor rentabilidad. Además, para que la rentabilidad de la inyección de nanofluidos sea igual o mayor a la de la inyección de agua, los costos deberían caer en más del 95% y el rendimiento de la reacción debe ser superior a 80%, escenario muy poco factible. Por lo tanto, es necesario adquirir más información para el planteamiento de una prueba "huff and puff", de tal modo que la inyección de nanofluido no sea continuo y el costo de operación no sea tan elevado, permitiendo un escenario donde la inyección de nanofluido sea más rentable.

Conclusiones

La síntesis realizada permitió la obtención de nanopartículas de tamaño adecuado (15 – 50 nm) para generar un nanofluido capaz de reducir la tensión interfacial y estabilizar emulsiones entre salmuera sintética y aceite vegetal. Se debe trabajar en incrementar el rendimiento de la reacción.

También se observó que la salinidad y la proporción agua-aceite están relacionadas entre sí, de tal manera que se puede dar un posible punto de inversión a cortes altos de agua. Se determinó que todas las emulsiones formadas con óxido de níquel son agua en aceite (W/O) y la mayoría de las emulsiones se rompen después de pasar 13 días. Esto podría considerarse un beneficio notable ya que, al usar las emulsiones tipo Pickering poco estables como un medio de desplazamiento de aceite en el yacimiento, éstas podrían romperse al poco tiempo, incluso durante la producción de las mismas.

Además, el nanofluido desplazó poco aceite cuando se encuentra en un medio no salino. Cuando las nanopartículas se encuentran suspendidas en un medio salino, el desplazamiento es más eficiente, aun cuando se compara el desplazamiento con la salmuera sintética de cloruro de sodio, donde la suspensión de las nanopartículas disminuye, pero la capacidad para disminuir la tensión interfacial incrementa notablemente en este mismo medio.

Añadiendo, el nanofluido probó ser más eficiente que la salmuera de sodio para desplazar aceite contenido dentro de una roca. No se tuvieron factores de recuperación altos como los mostrados en los experimentos con capilares, pero se tienen resultados positivos tomando en cuenta el corto periodo de evaluación y que después de haber terminado dicho periodo, el nanofluido continuó desplazando aceite mientras que la salmuera paró de desplazar aceite después de 8 días de prueba.

Finalmente, el análisis económico no resulta factible para el escenario planteado con base de los resultados experimentales debido al alto costo que tiene el nanofluido al ser inyectado continuamente. Sin embargo, si los costos se reducen en un 66% y se logra un rendimiento mayor de 40% en la síntesis de nanopartículas, el proyecto puede ser rentable. En consecuencia, es importante resaltar que se requiere mayor experimentación para el planteamiento de diversos escenarios y de distintas pruebas donde no se requiera la inyección continua de nanofluido, con el fin de aumentar drásticamente la rentabilidad del uso de nanofluidos para recuperación mejorada.

Los siguientes pasos para completar esta investigación consisten en trabajar con aceite hidrocarburo a distintas condiciones (pH, presión, iones salinos, etc.) para la formación de emulsiones a mayor escala, realizar pruebas en rocas bajo condiciones de alta presión y alta temperatura, tales como pruebas de desplazamiento. Además, se debe estudiar el efecto del nanofluido sobre la mojabilidad de la roca, incluyendo pruebas con diferentes iones que se encuentran típicamente en un yacimiento petrolero (Mg²⁺ y Ca²⁺).

Se sugiere realizar estudios sobre emulsiones para aplicaciones en aseguramiento de flujo y en ingeniería de producción.

Referencias

- 1. Sandrea, I. & Sandrea, R. Global Oil Reserves Recovery Factors Leave Vast Target for EOR Technologies . *Oil Gas J.* **105**, 1–8 (2007).
- 2. Abdus, Satter; Ganesh, C. T. Integrated Petroleum Reservoir Management A Team Approach.pdf.
- 3. CNH. El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. 1–126 (2012).
- 4. Bidner, M. S. Propiedades de la roca y los fluidos en reservorios de petróleo. 231 (2001).
- 5. Macualo, F. H. E. Fundamentos De Ingenieria De Yacimientos. (2009).
- 6. Mccain, W. D. & Jr. *The Properties of Petroleum Fluids, 2 nd Ed. PennWell Books, Tulsa* (1990). doi:TN870.5.M386
- 7. Anderson, W. G. Wettability Literature Survey Part 2: Wettability Measurement. *Spe* 13933 (1986).
- 8. Anderson, W. G. Wettability Literature Survey Part 1: Rock/OiL/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. *J. Pet. Technol.* 1125–1144 (1986). doi:10.2118/13932-PA
- 9. Anderson, W. G. Wettability Literature Survey Part 3: The Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media. *J. Pet. Technol.* 1371–1378 (1–8) (1986). doi:10.2118/13934-PA
- 10. Abdallah, W. *et al.* Fundamentals of Wettability. *Oilf. Rev.* 44–61 (2007). doi:10.6028/NBS.IR.78-1463
- 11. Abdallah, W. *et al.* Fundamentals of Wettability. *Oilf. Rev.* 44–61 (2007). doi:10.6028/NBS.IR.78-1463
- 12. Escobar, F. H. Fundamentos de ingeniería de Yacimientos. 1–331 (2005).
- 13. Davies, T., Mullins, O. C. & Keefe, M. O. Avances en las mediciones de las propiedades de los fluidos. *Oilf. Rev.* 60–75 (2008).
- 14. Schlumberger. Caracterización de la permeabilidad, mejoras en la obtención de muestras de fluidos, calentamiento global y estimulación selectiva. **93**, (2002).
- 15. Velásquez, I. & Pereira, J. C. Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Rev. Ing. UC* **21**, 45–54 (2015).
- 16. Hernández, O. D. L. Estudio reológico de emulsiones de agua y aceite crudo pesado de campos marinos en México.pdf. (2017).
- 17. Jiménez-Colmenero, F. Emulsiones múltiples; compuestos bioactivos y alimentos funcionales. *Nutr. Hosp.* **28**, 1413–1421 (2013).
- 18. Angulo, A. A. Compendio Bibliográfico de Emulsiones Múltiples en la Industria de los Alimentos. (2013).
- 19. Fischer, P. & Erni, P. Emulsion drops in external flow fields The role of liquid interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 196–205 (2007).
- 20. Griffin, W. C. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **5**, 249–256 (1954).
- 21. Negin, C., Ali, S. & Xie, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum* **3**, 197–211 (2017).
- 22. Salaguer, J.-L. Surfactants, Types and Uses. *Lab. Formul. Interfaces, Rheol. Process.* **2**, 1–49 (2002).
- 23. Salager, J. The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant . Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. *Int. Chem. Eng.* **30**, 103–116 (1990).
- 24. Hwang, K., Singh, P. & Aubry, N. Destabilization of pickering emulsions using

external electric fields. Electrophoresis 31, 850-859 (2010).

- 25. Chevalier, Y. & Bolzinger, M. A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **439**, 23–34 (2013).
- Santanna, V. C., Silva, A. C. M., Lopes, H. M. & Sampaio Neto, F. A. Microemulsion flow in porous medium for enhanced oil recovery. *J. Pet. Sci. Eng.* 105, 116–120 (2013).
- Roberts, M., Aminzadeh, B., DiCarlo, D. a., Bryant, S. L. & Huh, C. Generation of Nanoparticle-Stabilized Emulsions in Fractures. SPE Improv. Oil Recover. Symp. 1– 12 (2012). doi:10.2118/154228-MS
- Chevalier, Y. & Bolzinger, M. A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 439, 23–34 (2013).
- 29. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2959–2967 (2000).
- Zhang, T., Davidson, D., Bryant, S. & Huh, C. Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery. *Proc. SPE Improv. Oil Recover. Symp.* (2010). doi:10.2118/129885-MS
- Villamizar, L., Lohateeraparp, P., Harwell, J., Resasco, D. & Shiau, B. Interfacially Active SWNT / Silica Nanohybrid Used In Enhanced Oil Recovery. Soc. Petrlum Eng. 26–28 (2010). doi:10.2118/129901-MS
- 32. Ju, B. *et al.* A Study of Wettability and Permeability Change Caused by Adsorption of Nanometer Structured Polysilicon on the Surface of Porous Media. *Proc. SPE Asia Pacific Oil Gas Conf. Exhib.* (2002). doi:10.2523/77938-MS
- 33. Karimi, A. *et al.* Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications. *Energy and Fuels* **26**, 1028–1036 (2012).
- 34. Zhang, H., Nikolov, A. & Wasan, D. Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments. *Energy and Fuels* **28**, 3002–3009 (2014).
- 35. Benítez, A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Óxido de Cerio Dopado con Itrio. (2008).
- 36. https://portal.cnih.cnh.gob.mx/info.php
- 37. https://portal.cnih.cnh.gob.mx/dashboard-sih.php
- 38. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/109239/Ogarrrio-Sanchez_Magallanes.pdf

Nomenclatura

1.	µo / µaceite	Viscosidad del aceite.
2.	µadimensional	Viscosidad adimensional.
3.	µ emulsión	Viscosidad de la emulsión.
4.	μ _f	Viscosidad del fluido.
5.	μg	Viscosidad del gas.
6.	Ab	Altura de la base del capilar.
7.	Ai	Altura de la interfaz agua-aceite.
8.	Am	Altura medida.
9.	Fr	Factor de recuperación.
10.	k	Permeabilidad.
11.	kabs	Permeabilidad absoluta.
12.	k _{eff}	Permeabilidad efectiva.
13.	k f	Permeabilidad efectiva de la formación al fluido.
14.	kr	Permeabilidad relativa.
15.	kro	Permeabilidad relativa al aceite.
16.	krw	Permeabilidad relativa al agua
17.	m _r	Masa de la roca.
18.	Μ	Relación de movilidad.
19.	Μo	Masa del aceite contenido en la roca.
20.	m _{rf}	Masa de la roca después de saturar.
21.	m ri	Masa de la roca antes de saturar.

22. O/W Aceite en agua.

- 23. P Presión.
- 24. P_b Presión de saturación.
- 25. P_c Presión capilar.
- 26. Pi Presión inicial.
- 27. P_{nw} Presión del fluido no mojante.
- 28. Po Presión del aceite.
- 29. P_w Presión del fluido mojante.
- 30. r Radio del capilar
- 31. Sg Saturación del gas
- 32. So Saturación del aceite
- 33. S_w Saturación del agua.
- 34. S_x Saturación de la fase.
- 35. T Temperatura.
- 36. t Tiempo.
- 37. V Volumen.
- 38. V_o Volumen de aceite almacenado en la roca saturada al 100%
- 39. Vor Volumen de aceite desplazado de la roca
- 40. V_p Volumen de poros interconectados o volumen de aceite almacenado en la roca.
- 41. Vr Volumen total en la roca.
- 42. W/O Agua en aceite.
- 43. Δ_{mr} Diferencia de la masa de la roca antes y después de saturar.
- 44. Θ Ángulo de contacto de la interfase agua-aceite.

45.	λ_{f}	Movilidad del fluido.
46.	ρο	Densidad del aceite.
47.	σ_{nws}	Tensión interfacial entre el fluido no mojante y la superficie.
48.	σ _{os}	Tensión interfacial entre el aceite y la superficie.
49.	σ_{ws}	Tensión interfacial entre el fluido mojante y la superficie.
50.	Фе	Porosidad efectiva.