

## ACIPET

### Modification of capillary number expression by the effect of addition of nanoparticles for cEOR applications: insight through energy surface considerations and adsorption phenomena

### Modificación de la expresión del número capilar por el efecto de la adición de nanopartículas para aplicaciones cEOR: consideraciones de energía superficial y fenómenos de adsorción

Autor(es): Lady J Giraldo (UNALMED), Carlos A. Franco (Ecopetrol S.A.), Farid B. Cortés (UNALMED), and Camilo A. Franco (UNALMED).

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.  
Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

#### Abstract

Traditionally, for the Oil and Gas Industry the validation of the EOR processes under laboratory test is approached by the calculus of Capillary Number expression ( $N_c$ , dimensionless value), which groups the main mechanisms for fluids displacement in porous media based on the ratio of viscous forces and capillary forces; so when it is favorably altered, oil displacement becomes better. However, this expression does not consider the case when are include nanoparticles and their exclusive benefits. Hence, this work is focused on the validation of the Capillary Number concept when nanoparticles are included in EOR processes through  $N_c$  expression modification based on surface energy considerations and their associated interactions. For this work was studied a novel design of nanoparticles with "Repulsive Effect" (i.e. no wettable to water and no wettable to oil) integrate into the process of surfactant flooding, with the potential effect on wettability alteration to favor an increase of recovery oil. Capillary number expression was modified by adding a correction factor for the effect of the surface energy of the polar and non-polar solid, in which the effect of wettability alteration provided by the repulsive nanoparticles is assessed. Moreover, was included the effective interfacial tension value at the oil-water interface, considering the loss of chemicals in the porous medium given by the adsorptive effects. The results of  $N_c$  modified expression showed a good fit with the calculus-based on experimental data (static test) being corroborated by the dynamic test of coreflooding, outcoming in the expected trend of residual saturation changes and recovery oil factor. Results exhibited how the synergy of adsorption reduction, IFT reduction, and favorable changes in wettability by "repulsive-nanoparticles" led to additional Oil recovery. This work presents a good approximation for the assessment of nanotechnology inclusion in EOR processes through conventional interpretation methodologies giving added value to its implementation.

#### Introducción

En los últimos años, la nanotecnología en la industria del petróleo y gas ha mostrado un gran potencial para su aplicación en las diferentes etapas de la cadena de valor de la industria [1]. Diferentes autores han destacado las diferentes bondades de la inclusión de nanotecnología mediante nanopartículas en áreas como: diseño de lodos de perforación [2], diseño de fluidos de completamiento [3], mitigación de daño de formación (asfaltenos [4], escamas inorgánicas [5], migración de finos [6]) y procesos de recuperación mejorada de petróleo EOR (Enhanced Oil Recovery) en procesos térmicos [7, 8] y químicos (inyección de polímeros [9] e inyección de surfactantes [10, 11]), entre otros.

Particularmente, en el tema en los procesos EOR la inyección de surfactantes es uno de los métodos más utilizados a nivel mundial en campos maduros, sin embargo, también se han observado ciertas limitaciones que disminuyen la efectividad del proceso. Algunas de estas limitaciones son relacionadas con las altas dosificaciones de química necesaria para alcanzar valores bajos de tensión interfacial y las altas tasas de adsorción de química en la superficie del medio poroso. Es así, que diversos autores han propuesto el uso de la nanotecnología para solucionar las desventajas de la técnica convencional, adicionando otras bondades que pueden proveer los nanomateriales [10]. Dentro de las diferentes bondades que se relacionan al incluir los nanomateriales se destaca los cambios de humectabilidad en el medio, la reducción de los valores de tensión interfacial y la reducción de la adsorción de químico en el medio poroso, bondades que actúan en sinergia para mejorar las condiciones de desplazamiento de los fluidos conllevando a incrementos considerables en la recuperación de hidrocarburos. Ahora bien, al considerar las diferentes alternativas de inclusión de nanomateriales para potenciar los procesos de inyección de surfactante es importante realizar la respectiva validación a través de pruebas experimentales y aproximaciones teóricas que permitan dilucidar sus beneficios.

Tradicionalmente, la valoración de procesos de recobro mejorado EOR se asocia con la estimación del número adimensional Número Capilar, expresión básica que permite relacionar las fuerzas capilares y viscosas que intervienen en el desplazamiento de los fluidos a nivel de medio poroso; siendo estos mecanismos cuantificados a través de pruebas experimentales tales como tensión interfacial, velocidad de flujo y viscosidad de los fluidos. El número capilar en su expresión básica es relacionado con las curvas de desaturación capilar clásicas que se relacionan a su vez con la saturación de aceite residual, teoría de movilización de fluidos y ley de darcy [12, 13]. La teoría de número capilar ha sido ampliamente aplicada para correlacionar la movilización de crudo bajo diferentes condiciones de viscosidad, con diferentes expresiones matemáticas, siendo la más utilizada la planteada desde los estudios de Taber [14] y Garner et al.  $Ca = \mu v / \sigma$  ( $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $v$  la velocidad lineal de flujo y  $\sigma$  la tensión interfacial) [15, 16]. Particularmente, Garnes et al. [15] aplica la expresión convencional de número capilar para un caso de estudio en el mar del norte donde adicionalmente considera otros factores de la petrofísica básica del reservorio para el entendimiento de la expresión. Autores como Guo et al. [17] han evaluado también otros escenarios particulares de las curvas de desaturación capilar aplicadas y su correlación con el número capilar bajo escenarios particulares de diferentes tipos de yacimientos y sus efectos sobre los cambios de permeabilidad relativa y humectabilidad del medio. Más recientemente en 2020 Guo et al. [18] realiza una revisión crítica de la aplicación del número capilar en los procesos de recobro mejorado EOR, donde detalla las diferentes formas de la expresión de número capilar y su dependencia respecto a parámetros propios de la petrofísica del medio tanto a nivel macroscópico como microscópico y como debe ser su correcta aplicación según el caso.

Por otro lado, en cuanto a la aplicación de nanomateriales en procesos de recobro mejorado, diferentes autores mencionan la expresión de número capilar como valor comparativo entre sistemas en presencia y ausencia de nanomateriales, basando ello en el cálculo del número capilar tradicional, siendo aplicado a procesos EOR de inyección de agua [11], surfactantes [10, 19] y polímero mejorada con nanopartículas [20]. Sin embargo, los diferentes estudios muestran también como la expresión tradicional se queda limitada para considerar todas las bondades que aporta la inclusión de nanomateriales, en lo que se resalta principalmente los beneficios en términos de la reducción de la adsorción del medio poroso y para algunos casos particulares donde se usa nanomateriales especiales de humectabilidad no preferencial ni al agua ni aceite.

De esta manera, el objetivo del presente trabajo se enfoca en el desarrollo de una expresión que permita contemplar los diferentes fenómenos que tienen lugar al incluir nanomateriales en procesos de recobro químico con agua y/o surfactantes, tales como reducción de tensión interfacial, cambios de humectabilidad y reducción de adsorción en el medio poroso. Siendo esta nueva expresión validada para diferentes escenarios de inclusión de nanopartículas de diferentes funcionalidades e incluyendo casos particulares de nanomateriales repulsive sin humectabilidad preferente.

## Modificación Propuesta de la Expresión de Número Capilar

La expresión del número capilar como número adimensional es considerado un factor clave para la determinación de la eficiencia de barrido en las metodologías EOR [21-23]. Esta expresión relaciona dos de los mecanismos más importantes en el proceso de movilización de los fluidos en el medio poroso, evaluando con ello el desempeño de las metodologías EOR según el caso. A partir del análisis del valor de este número se puede generalizar que, a medida que aumenta el número capilar, disminuye la saturación de petróleo residual; esto se logra tras aplicar alguna modificación a los parámetros que conforman el número. Principalmente se relacionan las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares, a través de propiedades como tensión interfacial, velocidad de flujo y viscosidad del fluido desplazante, tal como se describe en la Ecuación 1 [14]:

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma_{a,c}} \dots\dots\dots \text{Ecuación (1)}$$

dónde:  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $v$  es la velocidad del fluido y  $\sigma$  es la tensión interfacial entre el crudo y el agua. Esta expresión

relaciona las fuerzas viscosas con las fuerzas interfaciales. Las fuerzas viscosas se interpretan a través de la viscosidad y velocidad del fluido desplazante dentro del medio poroso, mientras que las fuerzas interfaciales a través de la IFT entre los fluidos.

Aunque en la ecuación 1 se relacionan dos mecanismos de gran importancia en el flujo de los fluidos a nivel del medio poroso, posteriormente se incluyó una modificación en la cual se tenía en cuenta la humectabilidad del medio poroso, siendo un parámetro de gran importancia en función de la interacción de los fluidos con el medio. De esta manera, la ecuación 1 se modifica al considerar este tipo de efectos de humectabilidad a través del ángulo de contacto de la fase desplazante [24]. Así, se modifica la expresión del número capilar como se muestra en la ecuación 2 [25].

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma_{a,c} \cos(\theta)} \dots \dots \dots \text{Ecuación (2)}$$

donde  $\theta$  es el ángulo de contacto entre la fase desplazante y la roca. De esta manera, entre mayor sea la modificación del ángulo de contacto hacia una preferencia al agua, se mejora las condiciones de desplazamiento de fluidos a nivel de yacimiento permitiendo condiciones de mejora del flujo de los fluidos.

Además de los efectos previamente mencionados, se debe considerar la modificación en la adsorción en el medio poroso que se puede dar por la participación de nanopartículas que, a través de su gran área superficial, interactúa con las moléculas de los surfactantes, donde estas últimas se acomodan en la superficie de los nanomateriales y son llevadas hasta la interfaz fluido-fluido, evitando la interacción entre surfactante-roca, disminuyendo la adsorción del surfactante. De esta manera, la expresión del número capilar debe considerar el efecto superficial dado por la participación de nanopartículas que puede modificar la humectabilidad del medio y crear situaciones de humectabilidad al gas (superficie hidrofóbica y oleofóbica). Así, se muestra una nueva expresión para el número capilar que considera los efectos adsorptivos, en términos de una IFT efectiva y el efecto de humectabilidad del medio, en términos de la energía superficial del sólido, que indica la preferencia polar o no polar de la superficie. La expresión es resumida en la siguiente ecuación 3.

$$N_{c_{np}} = \frac{\mu v}{\sigma_{\text{Efectivo}} \frac{\gamma_{surf}}{\gamma_{teórico}}} \dots \dots \dots \text{Ecuación (3)}$$

Donde  $\gamma$  es la energía superficial del sólido, donde se indica la preferencia polar o no polar del medio y  $\sigma_{\text{Efectivo}}$  es la IFT efectiva, donde se considera la cantidad de químico que realmente llega a la interfase Agua-Crudo. La energía superficial del sólido se calcula como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\gamma_i = \sigma_{sólido}^{np} + \sigma_{sólido}^p \dots \dots \dots \text{Ecuación (4)}$$

Donde  $\sigma_{sólido}^{np}$  es la preferencia no polar del sólido y  $\sigma_{sólido}^p$  es la preferencia polar. Estos valores son calculados como se muestra a continuación. Adicionalmente, se considera una energía superficial del sólido teórica, la cual es calculada sobre un escenario modelo de condición teórica, que para el caso de nanomateriales de humectabilidad repulsiva se considera cuando el ángulo de contacto a ambas fases es mayor a  $120^\circ$ .

$$\sigma_{sólido}^{np} = \sigma_{oil} \frac{1 + \cos(\theta_{oil})}{2} \dots \dots \dots \text{Ecuación (5)}$$

$$\sigma_{sólido}^p = \frac{1}{\sigma_{agua}^p} \left( \frac{\sigma_{agua} (1 + \cos(\theta_{oil})) - 2 \sqrt{\sigma_{agua}^{np} \sigma_{sólido}^{np}}}{2} \right) \dots \dots \dots \text{Ecuación (6)}$$

Donde  $\theta_{oil}$  es el ángulo de contacto del aceite a la superficie,  $\sigma_{oil}$  es la tensión superficial del crudo,  $\sigma_{agua}$  es la tensión superficial del fluido desplazante,  $\sigma_{agua}^p$  y  $\sigma_{agua}^{np}$  son la contribución del componente polar y no polar del agua a la energía superficial. Los últimos dos datos se encuentran en la literatura especializada en el tema [26, 27].

## Metodología

**Materiales.** Para las diferentes pruebas experimentales llevadas a cabo se utilizaron algunos fluidos de yacimiento de campos

colombianos de interés ubicados en el magdalena medio. La preparación de soluciones de surfactante se realizó en aguas de inyección de cada campo con su caracterización respectiva presentada en la Tabla 1. De igual manera, en la Tabla 2 se presenta la respectiva caracterización de los crudos usados para cada uno de los sistemas en estudio.

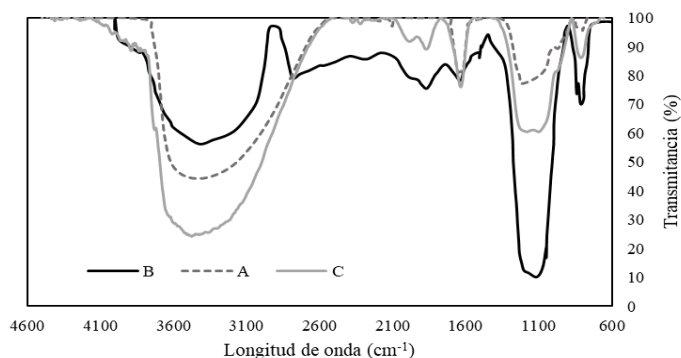
**Tabla 1.** Caracterización básica de aguas de inyección.

Parámetro	Agua S1	Agua S2	Agua S3	Agua S4	Agua S5
Densidad (g/cc)	1.12	1.01	1.03	10.1	1.06
pH	7.8	8,04	7.67	7.45	7.1
Conductividad (mS/cm)	0.561	24,33	24,32	25.21	23.23
Salinidad (mg/L)	3073	14800	14320	15010	14000

**Tabla 2.** Caracterización básica de crudos de los campos de interés.

	Crudo S1	Crudo S2/S3	Crudo S4	Crudo S5
API	19.8	20.6	29.9	12.5
Saturados (%)	20.66	28.15	54.11	28.12
Aromáticos (%)	10.85	14.44	20.96	34.50
Resinas	62.40	52.70	24.81	37.31
Asfaltenos	6.10	4.70	0.12	7.0

En cuanto a los nanomateriales utilizados para la respectiva validación de la expresión de número capilar, se usaron tres tipos de nanopartículas de naturaleza química base óxido de sílice. La caracterización detallada de cada uno de estos nanomateriales puede ser encontrada en investigaciones previas [10, 19]. En la Figura 1 se presenta el análisis FTIR, en los cuales se observa la banda de 700  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$  que representa el grupo silano (Si-H). El grupo silanol (Si-OH) se puede observar en las bandas alrededor de 780  $\text{cm}^{-1}$  y en 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Al comparar los espectros FTIR de los nanomateriales evaluados, se puede observar una similitud composicional entre estas nanopartículas. Las diferencias particulares de los nanomateriales evaluados consiste en que las nanopartículas A (NpA) son sintetizadas de una fuente orgánica (husk rice) tal como se referencia en estudios previos [19, 28], las nanopartículas B (NpB) de venta comercial y las nanopartículas C (NpC) sintetizadas in-house con una modificación superficial de carácter repulsive (No preferencia acuosa ni oleosa).



**Figura 1.** Espectro FTIR para cada uno de los nanomateriales utilizados.

**Tabla 3.** Tamaño hidrodinámico de los nanomateriales.

Nanopartícula	Tamaño Hidrodinámico (dp50)
Np A	11.0 nm
Np B	71.0 nm
Np C	96.0 nm

### Métodos

Con el fin de realizar las validaciones pertinentes de la nueva expresión propuesta del número capilar se realizaron diferentes pruebas experimentales en las cuales se incluye la adición de nanomateriales en solución de surfactante comercial enfocado a diferentes campos de interés, buscando dilucidar los efectos que pueden asociarse a la inclusión de los nanomateriales. De esta manera, inicialmente se consideran la realización de diferentes pruebas experimentales de tensión interfacial, cambios de humectabilidad por ángulo de contacto, pruebas de adsorción y, finalmente, algunas pruebas de desplazamiento tipo coreflood para realizar las correlaciones respectivas en función del número capilar

### Evaluación de desempeño sistemas Surfactantes y Surfactante-Nanomateriales

*Pruebas de tensión interfacial.* Teniendo en cuenta la actividad interfacial que presentan las moléculas anfifílicas (surfactantes) y los mismos nanomateriales, uno de los parámetros más importantes es la tensión interfacial, propiedad que incluye fenómenos capilares que a condiciones de yacimiento puede permitir una mejor movilidad de los fluidos. La realización de la medida de IFT (por sus siglas en inglés), varía en función del orden de magnitud del valor de tensión interfacial. Para este caso los valores de IFT evaluados se pueden encontrar en el rango ultrabajo ( $1 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^{-4}$  mN/m) o en un rango superior, para lo cual se utiliza el equipo Spinning Drop manejando las condiciones de temperaturas debidas y adecuación del mismo equipo con su respectiva calibración. El equipo calcula la IFT en el rango deseado a partir de un equilibrio de fuerzas generado de la rotación de un capilar que contiene los fluidos de interés y la fuerza interfacial entre estos fluidos. En el momento que la rotación del capilar crea una fuerza centrífuga contra las paredes del capilar, la gota de crudo comienza a deformarse hasta lograr una forma alargada; dicha elongación se detiene en el momento en el que la tensión interfacial y las fuerzas centrifugas se encuentran balanceadas, en este punto se toma la medida del diámetro de la gota de hidrocarburo. La tensión interfacial se calcula mediante la ecuación de Vonnegut:

$$\gamma = 1.44 * 10^{-7} \Delta\rho D^3 \theta^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación (7)}$$

Donde,  $\Delta\rho$  (g/ml) es la diferencia de densidades de los fluidos,  $\theta$  (RPM) es la velocidad angular, D (mm) es el diámetro de la gota de fase oleosa y por último  $\gamma$  (mN/m) es la tensión interfacial entre los fluidos. La medición de las tensiones fue realizada en el equipo GRACE INSTRUMENTS M6500. Para cada campo se especifican los nanomateriales y las condiciones evaluados. En todo caso las mediciones de IFT se realizan a condiciones de temperatura de yacimiento de cada campo de interés.

*Propiedades Termodinámicas de sorción.* Las isothermas de adsorción son un elemento fundamental en el entendimiento de la fenomenología de interacción entre surfactante y nanopartículas donde se evidencia su afinidad, pero debido a ello también debe seleccionarse la dosificación adecuada en la que no se altere el sistema de adsorción dinámica entre las moléculas de surfactante en la interfase agua-crudo. Se evalúa la interacción adsorbato-adsorbente mediante montajes de adsorción tipo batch, donde se quiere estimar la capacidad adsorptiva del adsorbente, con el fin de tener información acerca de la afinidad entre ellos. Las pruebas de adsorción se realizaron mediante experimentos en modo discontinuo fijando la cantidad de adsorbato y variando la dosificación del adsorbente (Np) tal como describe Guzmán et al. [29] a diferentes temperaturas entre 25 a 50°C. Para ello, se emplearon diferentes relaciones de volumen de solución a la masa de adsorbente (M) de 0,1 a 10 g/L. Las muestras se introducen en solución con el fluido a evaluar, se agita por 24 horas a 200 rpm a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio del sistema; posteriormente se secan a temperatura ambiente y se procede a realizar el montaje experimental de las isothermas de sorción a partir del método termogravimétrico. Se realiza un blanco a partir del análisis termogravimétrico del adsorbente para después determinar el contenido adsorbido por cada muestra, con un balance de masa. La cantidad adsorbida ( $N_{ads}$ ) en cada método se determina mediante el balance de masa por análisis termogravimétrico (TGA) bajo una atmósfera de aire variando la temperatura de 30 a 800 °C a una velocidad de calentamiento fija de 5 °C/min y un flujo de aire de 100 mL/min. Luego de preparadas las muestras con nanopartículas y surfactantes y posterior al tiempo de equilibrio (al menos 24 horas) se centrifugó la muestra con el fin de obtener solo la parte sólida asociada a las nanopartículas, la cual es analizada respectivamente. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

*Evaluación de Cambios de Humectabilidad.* Determinar el cambio de humectabilidad es importante, debido a que afecta el comportamiento de los fenómenos capilares y de desplazamiento en yacimiento. Esta propiedad cuantifica la habilidad de la fase de un fluido para adherirse preferencialmente a una superficie sólida en presencia de una segunda fase inmiscible. Para la medición de esta propiedad, se plantean la prueba de Ángulo de Contacto, el cual se mide en un sistema líquido-aire-roca a temperatura ambiente, después de inducir la condición humectable al aceite en la superficie de la roca y de aplicar el tratamiento químico, mediante la colocación de una gota de fluido sobre la superficie. El ángulo se estima visualmente; La prueba se realiza al poner una gota de agua sobre la superficie de los núcleos añejados y tratados. En esta prueba se utiliza un tensiómetro óptico Theta (Biolin Scientific, Suecia) equipado con una cámara de alta definición. El núcleo se coloca en la plataforma del equipo y luego se deposita una gota en la superficie de la muestra [11, 30, 31].

*Estimación Número Capilar.* Este parámetro es de gran importancia, puesto que, incluye los parámetros más relevantes para el incremento del factor de recobro. A partir del análisis del valor de este número se puede generalizar que, a medida que aumenta el número capilar, disminuye la saturación de petróleo residual; esto se logra tras aplicar alguna modificación a los parámetros que conforman el número. Tal como se presentó en secciones anteriores se busca implementar una nueva expresión del número capilar considerando la inclusión de nanomateriales donde se incluye los efectos por reducción de adsorción en el medio poroso para el caso general de los nanomateriales y efectos de cambios en la energía superficial del sólido dada por la preferencia hacia la fase polar y/o apolar.

## Resultados y Discusión

Tal como se mencionó en secciones anteriores se utilizarán diferentes sistemas de agua-crudo con el objetivo de realizar la validación

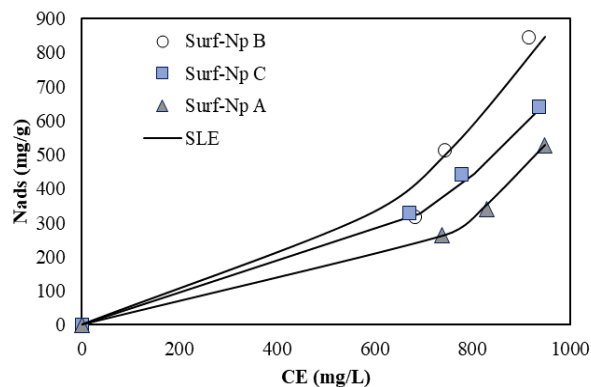
y estimación de la expresión de número capilar modificada. Así, en la Tabla 1 y 2 se relacionan las propiedades básicas de los fluidos aguas de inyección y crudos, sobre los cuales se evaluará el desempeño de la inclusión de sistemas de surfactantes potenciados con nanomateriales. De esta manera, en la Tabla 4 se relacionan las respectivas propiedades de tensión interfacial y ángulo de contacto al agua de los diferentes sistemas en presencia y ausencia de nanomateriales, siendo estas propiedades claves para el cálculo de la expresión del número capilar.

**Tabla 4.** Caracterización en Tensión interfacial y ángulo de contacto al agua para cada uno de los sistemas en evaluación.

Sistema	IFT (mN/m)	Ángulo Contacto al Agua (°)
S1	2,91E+01	110
S1 + Surf 1000ppm	5,00E-01	98
S1 + Surf 1000ppm + Np A	4,00E-01	66
S1 + Surf 1000ppm + Np B	4,20E-01	72
S1 + Surf 1000ppm + Np C	3,50E-01	122
S2	2,99E+01	115
S2 + Surf 1000 ppm	3,36E-01	92
S2 + Surf 1000 ppm + Np A	1,56E-01	88
S2 + Surf 1000 ppm + Np B	1,60E-01	67
S2 + Surf 1000 ppm + Np C	1,60E-01	101
S3	2,99E+01	76
S3 + Surf 1000 ppm	1,50E-01	61
S3 + Surf 1000 ppm +Np B	1,50E-01	55
S3 + Surf 1000 ppm +Np C	1,10E-01	110
S4	1,60E+01	93
S4 + Surf 1000 ppm	3,55E-02	64
S4 + Surf 1000 ppm + Np B	3,01E-02	48
S5	3,01E+01	111
S5 + Surf 1000 ppm	3,90E-02	64
S5 + Surf 1000 ppm + Np B	3,80E-02	52
S5 + Surf 1000 ppm + Np C	3,30E-02	98

**Propiedades de Sorción**

La Figura 2 presenta la isoterma de adsorción obtenida para el sistema surfactante-nanopartícula, las cuales siguen un comportamiento Tipo III respectivamente, de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [32]. Las isothermas Tipo III reflejan un tipo de adsorción multicapa, lo cual puede asociarse a la formación de micelas entre las moléculas de surfactante que luego interactúan sobre la superficie de la nanopartícula. En general las tendencias y comportamientos de sorción evidenciados son acordes a lo presentado en literatura especializada [33, 34]. Este sistema de interacción entre las moléculas de surfactante y nanopartículas permite incluir bondades de reducción de IFT, cambios de humectabilidad y reducción de adsorción en el medio poroso, gracias al target delivered que favorecen su inclusión. En general con la inclusión de nanomateriales se puede reducir entre un 15 a 30% la adsorción de surfactante en el medio poroso.



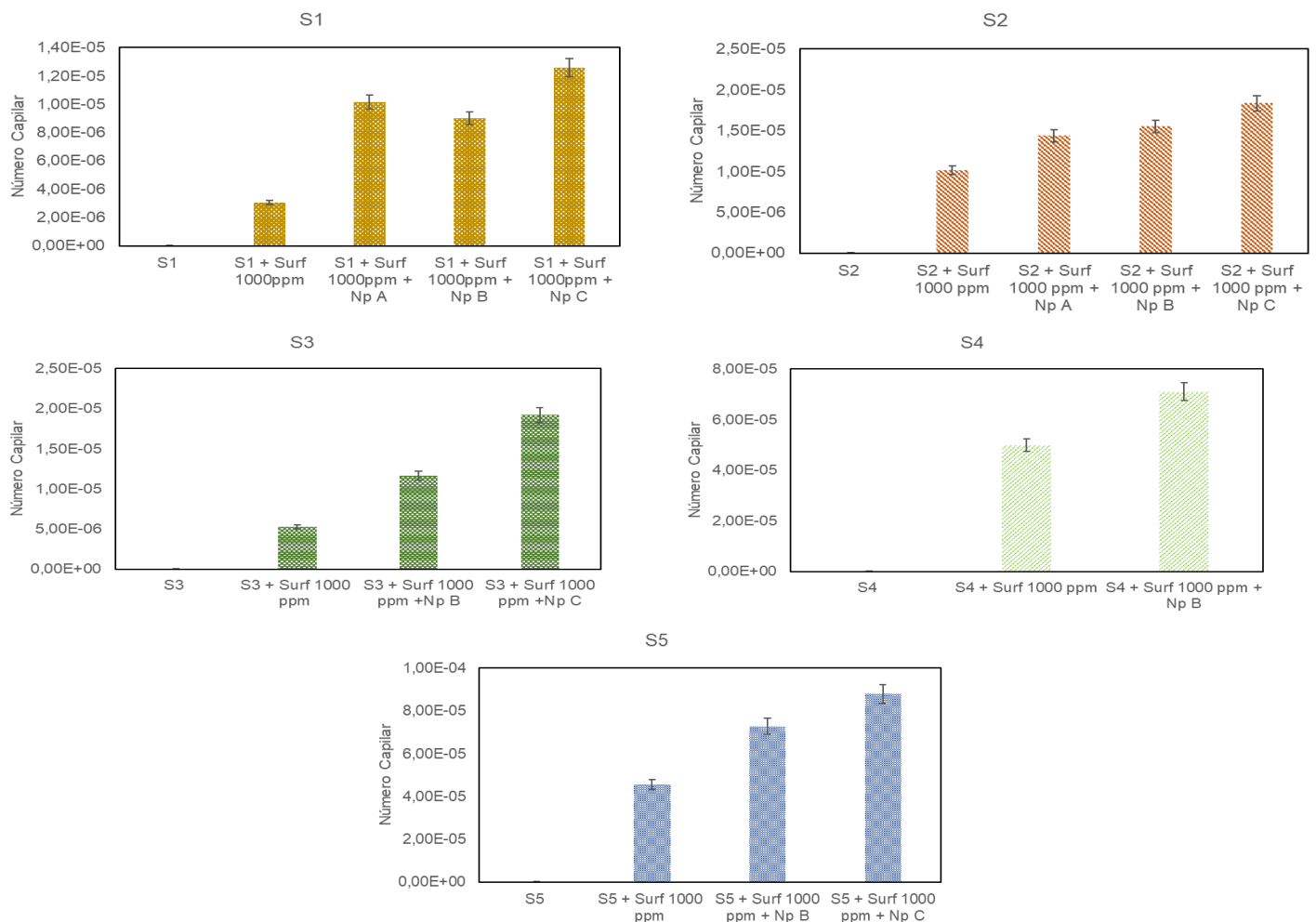
**Figura 2.** Isothermas de sorción sistema surfactante-nanopartícula.

**Estimación Número Capilar Expresión Modificada**

Con el fin de obtener una adecuada validación del uso de la expresión modificada del número capilar, se tuvieron en cuenta al menos seis sistemas (crudo-agua de diferentes campos colombianos) sobre los cuales se evaluó sistemas de surfactantes con adición de nanopartículas, tal como se describieron en secciones anteriores. De este modo, para cada uno de los sistemas evaluados se realizó el cálculo de la expresión del número capilar tanto en presencia como en ausencia de nanopartículas. Para este estudio en específico se

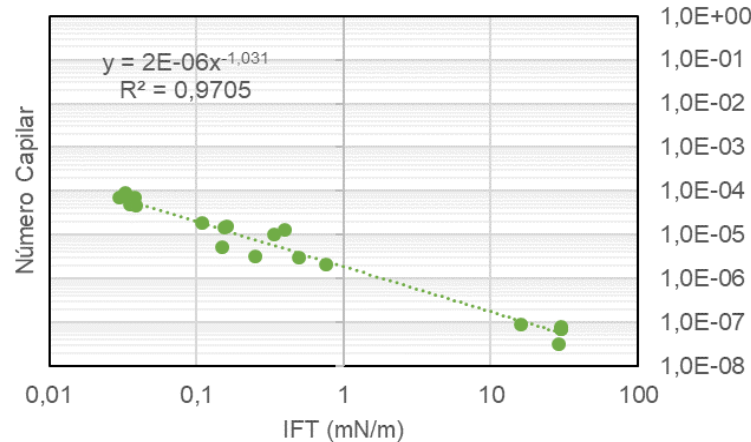
utilizaron tres tipos de nanopartículas base óxido de sílice, las cuales tienen diferencias en cuanto a su síntesis y modificaciones superficiales. Las nanopartículas A y B no poseen funcionalización específica que altere su carga superficial, mientras la nanopartículas C fueron sintetizadas con una modificación superficial que favorece una humectabilidad repulsiva hacia el agua y el crudo, generando un proceso de repelencia hacia fluidos polares y no polares.

Para este caso se evalúa el número capilar para las mejores condiciones obtenidas en pruebas previas. De esta manera, el sistema con la inclusión de nanopartículas es evaluado a través del número capilar modificado. Para este caso se debe especificar que, a diferencia de los nanomateriales A y B, se tiene un sistema de condiciones especiales de humectabilidad, por esta razón se deben considerar otro tipo de fenómenos. De esta manera que, se considera la energía superficial del medio al igual que la IFT efectiva, tal como se detalló en la sección de metodología. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del cálculo de número Capilar mediante la expresión modificada. Se observa que cuando se consideran los efectos de adsorción y de IFT efectiva, el sistema tiene un número capilar mayor al sistema donde no se tiene nanopartículas. Por otra parte, Cuando se utilizan las nanopartículas C, con la propiedad repulsiva, se obtiene una condición de alta favorabilidad al presentar altos números capilares. Esto se explica debido al efecto de la nanopartícula, que además de modificar de manera especial la humectabilidad del medio, también disminuye la IFT entre los fluidos, este efecto combinado, junto con la energía superficial que promueve la interacción de la nanopartícula con el sistema, permite obtener mejores condiciones de desplazamiento al compararlo con el sistema cuando solo se adiciona el surfactante. En general, los valores de número capilar incrementan en la dirección salmuera < salmuera + Surfactante < salmuera + surfactante + Np con valores entre  $3,21 \times 10^{-8}$  hasta  $2,5 \times 10^{-5}$ . Estos resultados pueden ser atribuidos a los diferentes cambios en términos de tensión interfacial y humectabilidad siendo coherente con lo reportado en estudios previos [11] mostrando el efecto sinérgico de la inclusión de nanomateriales. Los valores de número capilar son una primer aproximación comparativa de lo que se puede esperar en términos de porcentaje de recobro de aceite [35].



**Figura 3.** Datos de número capilar calculado mediante la expresión modificada para los diferentes sistemas evaluados.

De acuerdo, con los resultados recopilados de los diferentes sistemas en evaluación, es posible observar una tendencia marcada entre los valores obtenidos de Tensión interfacial y el número capilar calculado mediante la expresión modificada. La Figura 4 presenta los resultados obtenidos, en los cuales se observa como a medida que se reduce los valores de tensión interfacial hacia la región ultrabaja se observa un correspondiente incremento en los valores de número capilar, expresión que también incluye los efectos adicionados al incluir nanopartículas dados por cambios de humectabilidad y reducción de adsorción en el medio poroso.

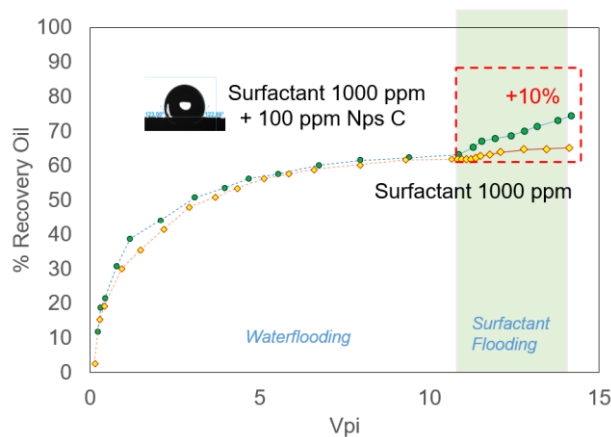


**Figura 4.** Relación entre los datos de tensión interfacial y número capilar calculado mediante expresión modificada.

#### Correlación Número Capilar y % Recobro

De acuerdo con el análisis experimental presentado en secciones anteriores, son evidentes las diferentes bondades de los sistemas Surfactante-Nanopartículas. De este modo se procede inicialmente con el desarrollo de pruebas de desplazamiento a condiciones de baja presión con el fin de evaluar preliminarmente el comportamiento al incluir cada uno de los nanomateriales en estudio. En la Figura 5 se observa particularmente que la inclusión de nanopartículas C de efecto *repulsive* incrementan el % de recobro en hasta 10 unidades, siendo resultados de sus bondades en reducción de IFT y cambios favorables de humectabilidad.

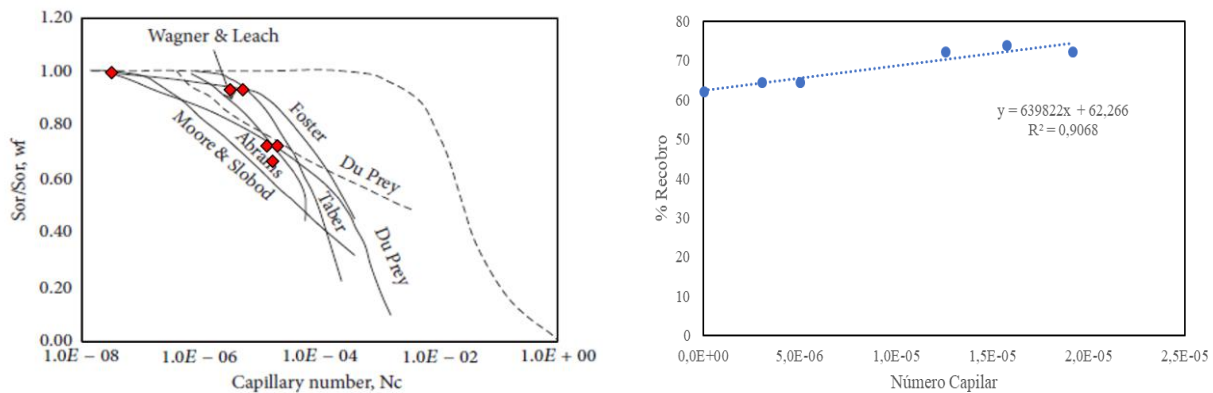
La pendiente de la curva después de iniciar la inyección del tratamiento destaca características esenciales del proceso. Cuando se incluye nanopartículas en el proceso se observa un aumento de la pendiente de la curva, lo que puede estar asociado a una reducción de la adsorción en el medio poroso y, que conlleva una mayor efectividad en el desplazamiento de fluidos gracias a que las nanopartículas actúan como un target delivery en la interfaz. Así, esto reafirma que la inclusión de nanomateriales tiene un alto potencial para mejorar las tasas de recuperación mejorada de petróleo en comparación con el mismo sistema sin nanopartículas. [36].



**Figura 5.** Curvas de recuperación de aceite comparativas entre sistema con y sin nanopartículas a dosificación de 100 ppm. Escenario evaluado para el sistema S2.



De la misma forma en que se presenta en la Figura 5 la valoración de las curvas de recobro para un sistema en presencia y ausencia de nanomateriales, se desarrollan otras pruebas de recobro para los otros sistemas en estudio en este trabajo. Esto con el fin de poder obtener datos comparativos entre diferentes sistemas agua-crudo y validar el efecto de la inclusión de los nanomateriales bajo el concepto de número capilar. La Figura 6b presenta la correlación entre el número capilar y el % de recobro obtenido en los diferentes sistemas evaluados, observando coherencia con lo reportado en literatura. De igual forma la correlación con las curvas de saturación residual con las cuales se obtiene una tendencia esperada entre los valores de número capilar y recobro como se muestra en la Figura 6a, encontrando cambios considerables de Sor al incrementar el Nc, siendo resultados coherentes con lo reportado en literatura especializada [17].



**Figura 6.** Correlación entre número capilar y saturación residual de aceite. a) Comparativo con curvas de desaturación capilar reportadas por Fulcher et al.[16], b) Correlación número capilar y % de recobro para los sistemas evaluados.

## Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se reafirma las diferentes bondades de la inclusión de nanopartículas con sistemas de surfactantes anfífilicos, evidenciando cambios considerables en el incremento del número capilar, lo cual finalmente es corroborado con las pruebas de desplazamiento donde se observa considerables incrementales de porcentajes de recobro considerables. Los diferentes resultados obtenidos presentan las ventajas de la inclusión de nanomateriales en términos de reducción de adsorción de surfactante en el medio poroso, reducciones en IFT y cambios de humectabilidad, efectos que finalmente actúan en sinergia para lograr mayores porcentajes de crudo recobrado. La modificación de la expresión del número capilar permite dilucidar de mejor manera los efectos adicionados por los nanomateriales, siendo a su vez corroborado con las pruebas de coreflooding. Adicionalmente, esta expresión permite incluir los beneficios de un novedoso diseño de nanopartículas con *efecto repulsive*, que disminuye la humectabilidad hacia la fase acuosa y oleosa a la vez, lo cual favorece el proceso de movilidad en el medio poroso. En general, los resultados obtenidos corresponden con lo reportado en literatura donde las bondades de la inclusión de los nanomateriales puede vislumbrarse desde el cálculo del número capilar que, posteriormente se corrobora con las pruebas de desplazamiento de fluidos donde se presentan un cambio de pendiente luego de la inyección del Surfactante con nanopartículas; siendo un cambio representativo principalmente atribuido a la reducción de la adsorción en el medio poroso, lo cual evidencia el *targeted delivered* proporcionado por los nanomateriales, que lleva directamente el surfactante a la interfase agua-crudo.

## Referencias

- [1] C. A. Franco, C. A. Franco, R. D. Zabala, I. t. Bahamón, A. n. Forero, and F. B. Cortés, "Field Applications of Nanotechnology in the Oil and Gas Industry: Recent Advances and Perspectives," vol. 35, no. 23, pp. 19266-19287, 2021.
- [2] J. V. Clavijo *et al.*, "Double Purpose Drilling Fluid Based on Nanotechnology: Drilling-Induced Formation Damage Reduction and Improvement in Mud Filtrate Quality," in *Nanoparticles: An Emerging Technology for Oil Production and Processing Applications*: Springer, 2021, pp. 381-405.
- [3] D. López *et al.*, "A novel design of silica-based completion nanofluids for heavy oil reservoirs," vol. 194, p. 107483, 2020.
- [4] D. Lopez *et al.*, "Cardanol/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for inhibition of formation damage by asphaltene precipitation/deposition in light crude oil reservoirs. Part I: novel nanocomposite design based on SiO<sub>2</sub>-cardanol interactions," vol. 34, no. 6, pp. 7048-7057, 2020.
- [5] R. D. Zabala *et al.*, "Evaluation from Laboratory to Field Trial of Nanofluids for CaCO<sub>3</sub> Scale Inhibition in Oil Wells," in *Nanoparticles: An Emerging Technology for Oil Production and Processing Applications*: Springer, 2021, pp. 407-427.
- [6] L. J. Giraldo, R. Diez, S. Acevedo, F. B. Cortés, C. A. J. J. o. P. S. Franco, and Engineering, "The effects of chemical composition of fines and nanoparticles on inhibition of formation damage caused by fines migration: Insights through a simplex-centroid mixture design of

- experiments," vol. 203, p. 108494, 2021.
- [7] L. Cardona, O. E. Medina, S. Céspedes, S. H. Lopera, F. B. Cortés, and C. A. J. P. Franco, "Effect of steam quality on extra-heavy crude oil upgrading and oil recovery assisted with PdO and NiO-functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," vol. 9, no. 6, p. 1009, 2021.
- [8] L. C. Bohorquez *et al.*, "Nanotechnology Applications for Viscosity Reduction of Heavy and Extra-Heavy Oils: A Review," pp. 241-267, 2021.
- [9] O. Santamaria *et al.*, "Phenomenological study of the micro-and macroscopic mechanisms during polymer flooding with SiO<sub>2</sub> nanoparticles," vol. 198, p. 108135, 2021.
- [10] C. A. Franco *et al.*, "Design and tuning of nanofluids applied to chemical enhanced oil recovery based on the surfactant–nanoparticle–brine interaction: From laboratory experiments to oil field application," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1579, 2020.
- [11] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, F. B. J. J. o. P. S. Cortés, and Engineering, "Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration," vol. 174, pp. 40-48, 2019.
- [12] I. Chatzis and N. R. J. S. o. P. E. J. Morrow, "Correlation of capillary number relationships for sandstone," vol. 24, no. 05, pp. 555-562, 1984.
- [13] M. Delshad, D. Bhuyan, G. Pope, and L. Lake, "Effect of capillary number on the residual saturation of a three-phase micellar solution," in *SPE enhanced oil recovery symposium*, 1986: OnePetro.
- [14] J. J. J. P. Taber and A. Chemistry, "Research on enhanced oil recovery: past, present and future," vol. 52, no. 5, pp. 1323-1347, 1980.
- [15] J. Garnes, A. Mathisen, A. Scheie, and A. Skauge, "Capillary number relations for some North, Sea reservoir sandstones," in *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, 1990: OnePetro.
- [16] R. A. Fulcher, T. Ertekin, and C. J. J. o. p. t. Stahl, "Effect of capillary number and its constituents on two-phase relative permeability curves," vol. 37, no. 02, pp. 249-260, 1985.
- [17] H. Guo *et al.*, "Review of capillary number in chemical enhanced oil recovery," in *SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference*, 2015: OnePetro.
- [18] H. Guo, K. Song, and R. Hilfer, "A critical review of capillary number and its application in enhanced oil recovery," in *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 2020: OnePetro.
- [19] L. J. Giraldo *et al.*, "Development of a Novel Green Bio-Nanofluid from Sapindus Saponaria for Enhanced Oil Recovery Processes," vol. 10, no. 6, p. 1057, 2022.
- [20] L. J. Giraldo *et al.*, "The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions," vol. 159, pp. 841-852, 2017.
- [21] S. P. Gupta and S. P. Trushenski, "Micellar flooding-compositional effects on oil displacement," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 19, no. 02, pp. 116-128, 1979.
- [22] E. B. Johannesen and A. Graue, "Mobilization of remaining oil-emphasis on capillary number and wettability," in *International Oil Conference and Exhibition in Mexico*, 2007: Society of Petroleum Engineers.
- [23] H. Xia, D. Wang, W. Wu, and H. Jiang, "Effect of the visco-elasticity of displacing fluids on the relationship of capillary number and displacement efficiency in weak oil-wet cores," in *Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2007: Society of Petroleum Engineers.
- [24] T. Moore and R. Slobod, "Displacement of oil by water-effect of wettability, rate, and viscosity on recovery," in *Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME*, 1955: Society of Petroleum Engineers.
- [25] A. Bashiri and N. Kasiri, "Properly use effect of capillary number on residual oil saturation," in *Nigeria annual international conference and exhibition*, 2011: OnePetro.
- [26] C.-T. Hsieh, J.-M. Chen, R.-R. Kuo, T.-S. Lin, and C.-F. J. A. S. S. Wu, "Influence of surface roughness on water-and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles," vol. 240, no. 1-4, pp. 318-326, 2005.
- [27] H. Busscher, A. Van Pelt, P. De Boer, H. De Jong, J. J. C. Arends, and surfaces, "The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids," vol. 9, no. 4, pp. 319-331, 1984.
- [28] D. Montes, J. Henao, E. A. Taborda, J. Gallego, F. B. Cortés, and C. A. J. A. o. Franco, "Effect of textural properties and surface chemical nature of silica nanoparticles from different silicon sources on the viscosity reduction of heavy crude oil," vol. 5, no. 10, pp. 5085-5097, 2020.
- [29] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 2052-2059, 2016.
- [30] M. Franco-Aguirre, R. D. Zabala, S. H. Lopera, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas-Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 51, pp. 53-64, 2018.
- [31] J. P. Villegas, I. Moncayo-Riascos, D. Galeano-Caro, M. Riazi, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Functionalization of  $\gamma$ -Alumina and Magnesia Nanoparticles with a Fluorocarbon Surfactant to Promote Ultra-Gas-Wet Surfaces: Experimental and Theoretical Approach," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 11, pp. 13510-13520, 2020.
- [32] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [33] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, F. B. J. E. Cortés, and Fuels, "A novel solid–liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the “chemical theory”," vol. 28, no. 8, pp. 4963-4975, 2014.
- [34] S. Betancur *et al.*, "Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction," vol. 4, no. 14, pp. 16171-16180, 2019.
- [35] S. Llanos, L. J. Giraldo, O. Santamaria, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Effect of sodium oleate surfactant concentration grafted onto SiO<sub>2</sub>

- nanoparticles in polymer flooding processes," *ACS omega*, vol. 3, no. 12, pp. 18673-18684, 2018.
- [36] H. Imuetinyan, A. Agi, A. Gbadamosi, and R. Junin, "Extraction, characterization and evaluation of saponin-based natural surfactant for enhanced oil recovery," *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 15, no. 3, pp. 1-14, 2022.