

ACIPET

Influencia de la adsorción de surfactante en nanopartículas de sílice modificadas superficialmente para la estabilidad espumas

M. Benjumea^{*1}, Y. Hurtado¹, D. López¹, S. Lopera¹, F. Cortés¹, C. Franco¹, R. Zabala²

¹Universidad Nacional de Colombia, Procesos y energía, Grupo de Investigación Fenómenos de Superficie Michel Polanyi, Medellín, Antioquia.

²Departamento de Tecnologías de Producción, Gerencia Técnica, Vicepresidencia Técnica de Desarrollo, Ecopetrol S.A, Bogotá.

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).

Resumen

Las limitaciones de los procesos de recobro mejorado con gas, asociadas a la alta movilidad del fluido desplazante y conducentes a bajas eficiencias de barrido, se pueden prevenir mediante la inyección de espumas. Sin embargo, las espumas son termodinámicamente inestables, lo que puede disminuir su eficiencia a largo plazo. La incorporación de nanopartículas en las soluciones de espuma aumenta la estabilidad del sistema, debido a la alineación de los nanomateriales en la interfaz gas-líquido, lo que disminuye el drenaje de líquido y la difusión de gas. En este trabajo se investigó cómo la adsorción de surfactantes en nanopartículas afecta la estabilidad de la espuma. Además, se evaluó el efecto de la concentración de nanopartículas sobre la humectabilidad y disponibilidad de surfactante en la interfase gas-líquido. Se usaron nanopartículas de SiO₂ modificadas y una solución de surfactante aniónico. El sistema generado se evaluó experimentalmente mediante pruebas de adsorción de surfactante, estabilidad de la espuma y curvas de recobro. Se encontró que la eficiencia en la mejora de la estabilidad de la espuma está determinada por la afinidad de adsorción del tensioactivo en la superficie de las nanopartículas. Los resultados revelaron que la modificación de la humectabilidad de la superficie de las nanopartículas después del proceso de adsorción y la alineación de las moléculas de surfactante adsorbidas una vez que las nanopartículas se ubican en la interfaz gas-líquido determinan la estabilidad de la espuma. Además, se encontró que la baja adsorción del surfactante en la superficie de la nanopartícula implica una alta dosificación de éstas. Este trabajo contribuye a aclarar los efectos de la humectabilidad de la superficie de las nanopartículas y la concentración de surfactante en la estabilidad de la espuma para procesos EOR.

Introducción

La inyección de gas en yacimientos de petróleo representa alrededor del 39 % de los métodos de recobro mejorado (EOR) utilizados a nivel mundial [1]. Sin embargo, esta técnica está limitada por la diferencia de movilidad entre el fluido desplazante (gas) y desplazado (petróleo crudo), lo que provoca efectos como segregación gravitacional, interdigitación viscosa y canalización, lo cual da como resultado una baja eficiencia de barrido [2]. Mediante la formación de espumas se logra disminuir la permeabilidad relativa y aumentar su viscosidad del fluido desplazante, mejorando la relación de movilidad y el recobro de petróleo. Además, en yacimientos heterogéneos, las espumas pueden actuar como fluidos divergentes, bloqueando los caminos preferenciales y favoreciendo el flujo de petróleo en las formaciones de menor permeabilidad [3]. Sin embargo, un factor limitante de las espumas durante las aplicaciones de campo es su inestabilidad termodinámica, lo que afecta negativamente su desempeño a largo plazo [4].

Para mejorar la estabilidad y el rendimiento a largo plazo de las espumas, las estrategias convencionalmente utilizadas han sido controlar la tasa de inyección de la solución de surfactante y gas para desacelerar el adelgazamiento de las lamelas y aumentar la viscosidad del sistema mediante la adición de polímeros [5][6]. Investigaciones más recientes han mostrado que la incorporación de nanopartículas puede contribuir a optimizar la inyección de espumas en operaciones EOR. Se ha reportado que la incorporación de estos materiales

puede reducir la movilidad del gas y mejorar significativamente el factor de recobro. Las nanopartículas ayudan a reforzar la estructura de la espuma para prevenir o mitigar dos de los factores que provocan su inestabilidad: la difusión de gases entre las burbujas y el drenaje de la fase líquida [2][7].

El mejoramiento de la estabilidad de la espuma depende de varias propiedades superficiales y morfológicas de las nanopartículas, como el tamaño, la forma, la humectabilidad de la superficie, las interacciones con el agente espumante y la concentración de este en la solución [8]. El principal mecanismo de bloqueo de la difusión de gas y drenaje de líquido está relacionado con la adsorción y acumulación de nanopartículas en la interfaz gas-líquido [9]. Sin embargo, debido a la naturaleza de la mayoría de las nanopartículas de óxido metálico, se espera una adsorción reversible de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido lo que afecta la estabilidad de la espuma. Como se mencionó anteriormente, en el sistema de espuma, las nanopartículas se ubican en la interfase gas-líquido de cada burbuja, por lo cual, deben tener una humectabilidad específica que puede adquirirse por adsorción del surfactante en la superficie de la nanopartícula o modificaciones de la superficie durante el proceso de síntesis [10][11][12]. Por lo tanto, las interacciones entre las moléculas de surfactante y las nanopartículas juegan un papel esencial en la estabilidad de la espuma [10] [11] [13]. De acuerdo con la literatura, los mecanismos de las interacciones surfactante-nanopartículas dependen del tipo de surfactante y las características de las nanopartículas [10][14][15][16]. Por otra parte, la adsorción de surfactante en la superficie de la roca constituye una preocupación importante para las tecnologías EOR porque la reducción de los agentes tensoactivos adsorbidos en la interfase gas-líquido disminuyen la estabilización de las lamelas de la espuma [17].

En comparación con los surfactantes catiónicos, los no iónicos y aniónicos se utilizan actualmente como agentes espumantes, entre ellos, los sulfonatos de alfa olefina (AOS) y el dodecilsulfato de sodio (SDS), debido a su baja tasa de adsorción. Las nanopartículas de sílice han demostrado una gran versatilidad en los procesos EOR porque permanecen bien dispersas en las salmueras y disminuyen la tensión superficial entre los fluidos del yacimiento [18]. En el caso de las nanopartículas de óxido, como la sílice, y los tensoactivos aniónicos, como el AOS, se sugiere que la adsorción es promovida por cargas opuestas entre las especies que interactúan [19]. El proceso de adsorción conduce a una división del surfactante adsorbido del fluido a la superficie de la nanopartícula y el surfactante libre que puede promover la formación de burbujas. Por lo tanto, la cantidad de nanopartículas en la solución de espuma determina no solo la estabilidad sino también la formación de burbujas de espuma [20] [21]. La disminución de la tensión interfacial entre las fases líquida y gaseosa se atribuye al surfactante en solución acuosa que genera la espuma. Simultáneamente, el surfactante adsorbido en las nanopartículas les permite permanecer en suspensión coloidal y mejora su humectabilidad para que puedan suspenderse en la interfase aire-líquido [16][22].

En función de las interacciones entre el tensoactivo y la nanopartícula, se modifica la humectabilidad de la superficie de la nanopartícula después del proceso de adsorción y, por lo tanto, la capacidad de esta para migrar y ubicarse en la interfaz gas-líquido. Aunque se han evaluado varios tipos de nanopartículas, como SiO_2 , Al_2O_3 y CaCO_3 , y surfactantes, como AOS, SDS, bromuro de hexadeciltrimetilamonio y sulfonato de dodecibenceno de sodio, persisten algunas dudas relacionadas con las influencias del surfactante adsorbido en la estabilidad de la espuma a través de la movilización de nanopartículas del volumen a la interfase gas-líquido y posible efecto sinérgico entre las moléculas de surfactante adsorbidas y no adsorbidas en la interfase [10] [17] [23]. Estudiar las interacciones interfaciales de nanopartículas y surfactantes podría ayudar a determinar las concentraciones de nanopartículas y surfactantes en la solución de espuma para promover espumas altamente estables [21].

El objetivo de este trabajo es analizar el papel que juegan las moléculas de surfactante adsorbidas y no adsorbidas en la mejora de la estabilidad de espumas, en presencia de nanopartículas de sílice con diferentes cargas superficiales netas, utilizando AOS como agente espumante y gas natural. Para esto se realizó un estudio exhaustivo a partir de pruebas de adsorción y estabilidad (vida media de la espuma), sobre las interacciones interfaciales en la superficie de las nanopartículas entre las nanopartículas (modificadas) y los tensoactivos adsorbidos. Adicionalmente, se evalúa el efecto de la concentración de nanopartículas sobre la humectabilidad y disponibilidad de surfactante en la interfase gas-líquido. Este trabajo se basa en uno previo, en el cual se usaron nanopartículas de sílice modificadas superficialmente para estudiar los efectos de la acidez y la polaridad de la superficie en la estabilidad de espumas de gas natural utilizadas en procesos de recobro mejorado de petróleo.

Metodología

Materiales y métodos. Se utilizaron nanopartículas de SiO_2 (adquiridas en Sigma Aldrich), las cuales fueron modificadas superficialmente para determinar los efectos de la acidez y la polaridad en las interacciones con el surfactante. Una parte de las nanopartículas fue sometida a procesos de acidificación (SiO_2/A) y basificación (SiO_2/B), y otra parte fue recubierta con residuo de vacío (SiO_2/VR). El proceso de síntesis para la modificación superficial se detalló en un trabajo previo [21]. Las muestras de nanopartículas se caracterizaron utilizando un dispositivo Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Estados Unidos), para estimar el área superficial (SBET) por isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C . El diámetro hidrodinámico (dp_{50}) y potencial

ζ a pH 7 se midió utilizando el equipo NanoPlus-3 (Micromeritics, GA, 183 Estados Unidos). Finalmente, la acidez superficial total se obtuvo mediante el método de desorción a temperatura programada (TPD-NH₃) en un ChemBET/TPD (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Estados Unidos). La solución con el agente espumante (Surfactante P), compuesto principalmente por AOS, se compró en Nalco S.A. (Bogotá, Colombia). Su concentración micelar crítica (CMC) en agua desionizada se obtuvo a partir de mediciones de absorbancia de las soluciones de surfactante P a diferentes concentraciones, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis GENESYS™ 10S (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). Para la preparación de nanofluidos se empleó una salmuera sintética representativa de un yacimiento apretado de gas condensado, compuesta por NaCl, CaCl₂, MgCl₂·6H₂O, KCl y BaCl₂·2H₂O. Finalmente, para la generación de la espuma se utilizó gas natural compuesto de metano (93,5% en peso) e hidrocarburos de bajo peso molecular (6,5% en peso).

Preparación de nanofluidos. Para preparar el nanofluido para la formación de la espuma, se añadió una masa conocida de nanopartículas a la solución de salmuera con una concentración de surfactante P determinada. Después, la dispersión se agitó durante 2 h a 600 rpm utilizando un agitador magnético, y luego se sonicó durante 30 minutos a temperatura ambiente en un sonicador (Elmasonic E 60 H, Elma Schmidbauer GmbH), usando una frecuencia ultrasónica de 37 kHz. Para garantizar la dispersión adecuada de nanopartículas, se determinó la cinética de agregación de nanopartículas antes y después del proceso de ultrasonido.

Experimentos de adsorción de surfactante. La interacción surfactante-nanopartícula se evaluó mediante montajes de adsorción tipo batch. Se utilizó una concentración fija de surfactante de 1000 mg·L⁻¹ y concentraciones de nanopartículas de 0,5 a 5 g·L⁻¹. La solución del surfactante P se preparó en la salmuera y luego, se agregaron las nanopartículas. La mezcla se agitó durante 2 h a 600 rpm y se dejó reposar durante 12 h para asegurar que se alcanzaba el equilibrio de adsorción. Se omitió el ultrasonido para que las nanopartículas precipitaran más rápido. Luego, las muestras se centrifugaron y el precipitado obtenido se secó a temperatura ambiente. Se usaron aproximadamente 5 mg de precipitado para realizar los análisis termogravimétricos usando una balanza termogravimétrica (TGA Q50, TA Instruments). La muestra se calentó en una atmósfera de aire (caudal, 100 mL·min⁻¹) de 30 a 800 °C a una velocidad de 5 °C·min⁻¹. La prueba termogravimétrica también se realizó en nanopartículas sin modificar, como control. La diferencia en la pérdida de peso, la cual se explica por el surfactante adsorbido en la superficie de la nanopartícula, Q (miligramos de surfactante por gramo de nanopartícula, mg·g⁻¹), y la concentración de equilibrio, C_E (mg·L⁻¹), fue la cantidad de surfactante que no fue adsorbido y permaneció libre en solución. Tanto Q como C_E se estimaron con base en los resultados de TGA y el siguiente balance de masa [24][25]:

$$Q = (C_i - C_E) \frac{V}{M} \quad (1)$$

Donde, C_i (mg·L⁻¹) es la concentración inicial de surfactante P, V (L) es el volumen de la solución de surfactante y M (g) es la concentración de nanopartículas. Todas las pruebas se realizaron al menos tres veces para confirmar la repetibilidad y calcular las desviaciones estándar. Las desviaciones estándar para todas las mediciones no superaron los 54,3 mg·L⁻¹.

Pruebas de estabilidad de espuma. La estabilidad de la espuma en ausencia y presencia de nanopartículas se evaluó colocando 10 mL de nanofluido en un cilindro concéntrico de vidrio graduado. En el cilindro interno, la espuma se generó mediante la inyección de 4,0 L·min⁻¹ de gas natural a través de un disco poroso ubicado en el fondo del cilindro. La configuración experimental empleada se muestra en la Figura 1. Cuando la espuma alcanzó la parte superior de la columna, se detuvo la inyección de gas. Se hizo circular agua caliente (70 °C) a través del cilindro exterior para controlar la temperatura [22]. La altura de la espuma se registró en función del tiempo. Se midió la vida media como indicador de estabilidad de la espuma, la cual corresponde al tiempo transcurrido hasta que el 50% de la espuma permaneció en la columna.

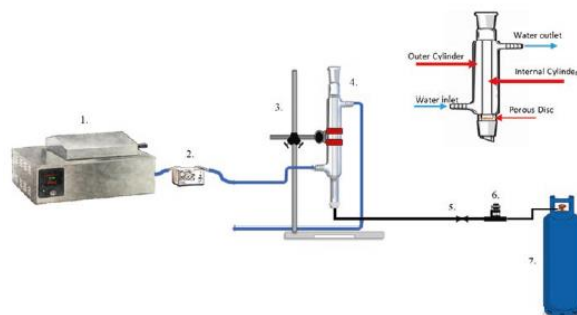


Figura 1. Representación esquemática de la configuración experimental para realizar pruebas de estabilidad de espumas. 1, baño de agua caliente; 2, bomba peristáltica; 3, soporte universal; 4, cilindro concéntrico graduado con un disco poroso en la parte inferior; 5, válvula de retención; 6, regulador de flujo; 7, tanque de gas natural.

Prueba de desplazamiento con espuma. Para las pruebas de desplazamiento se utilizó un núcleo obtenido de un yacimiento de gas condensando de baja permeabilidad. La inyección de gas natural se realizó con las soluciones de surfactante P a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en ausencia y presencia de nanopartículas para obtener curvas de recuperación de petróleo después de la inyección de espuma. La prueba se realizó a una temperatura de yacimiento de 100°C y presiones de poro y de confinamiento de 35,85 y 8,27 MPa, respectivamente. Se utilizó un núcleo de arenisca con una porosidad de 7% y permeabilidad absoluta de 65,1 mD. En un trabajo previo se puede encontrar información más detallada de esta prueba [21].

Resultados

En la caracterización del surfactante se determinó una CMC cercana a $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un tamaño de las micelas de 18 nm a dicha concentración. La caracterización de las nanopartículas se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Diámetro hidrodinámico medio (dp50), área superficial (SBET), potencial ζ a pH 7 (ζ) y valores de acidez superficial total de nanopartículas de SiO_2 .

Material	dp50 (nm)	SBET (m^2/g)	z (mV)	Total acidity (mmol/g)
SiO_2	11	389	-23.6	2.16
SiO_2A	42	255.7	19.7	2.85
SiO_2B	11	389	-23.6	2.16
SiO_2VR	109	250.8	18.9	0.31

Los resultados de las pruebas de adsorción del surfactante en las nanopartículas para evaluar su interacción se presentan en la Figura 2, la cual muestra la concentración de tensioactivo libre después del proceso de adsorción en SiO_2 , SiO_2A , SiO_2B y SiO_2VR en función de su concentración.

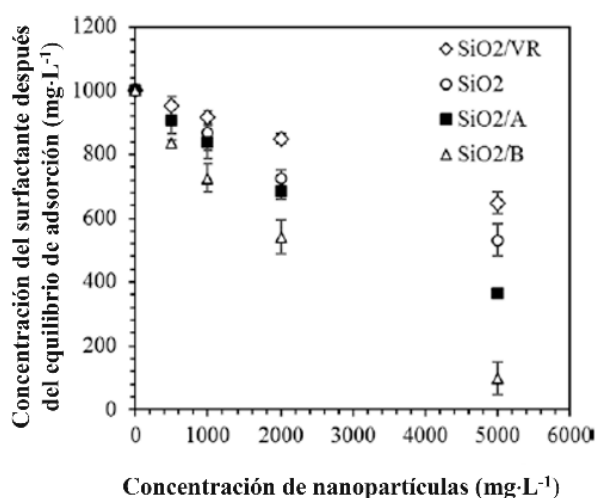


Figura 2. Concentración de surfactante P en solución después de la adsorción en nanopartículas de SiO_2 , SiO_2A , SiO_2B y SiO_2VR para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 5000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Los resultados de las medidas de estabilidad de las espumas se presentan en las Figura 3 y Figura 4, las cuales muestran la altura normalizada de la espuma en función del tiempo y la vida media de la espuma en función de la concentración de nanopartículas para cada nanofluido, respectivamente.

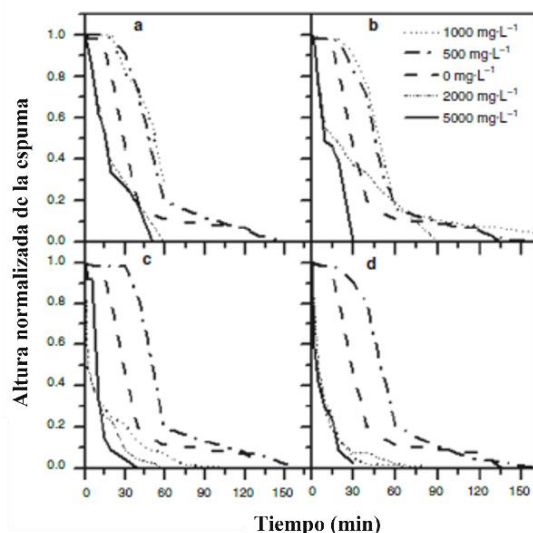


Figura 3. Pruebas de estabilidad de espumas generadas por inyección de gas natural utilizando AOS (surfactant P) con y sin nanopartículas de (a) SiO₂, (b) SiO₂A, (c) SiO₂B y (d) SiO₂VR.

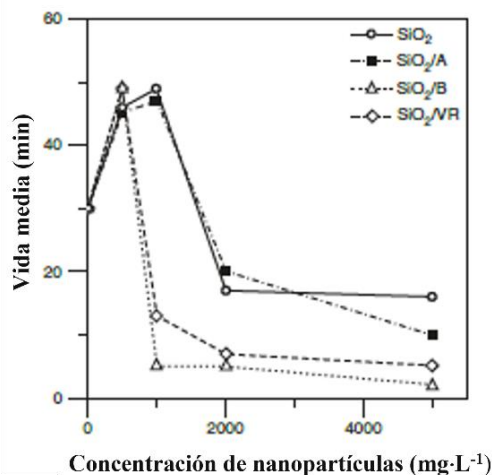


Figura 4. Vida media de la espuma en función de la concentración de nanopartículas. Espumas generadas mediante la inyección de gas natural en soluciones acuosas de AOS (surfactante P) con y sin nanopartículas de de SiO₂, SiO₂/A, SiO₂/B y SiO₂/VR.

Finalmente, la Figura 5 muestra las curvas de recuperación de petróleo durante la prueba de desplazamiento con espuma sin nanopartículas y con SiO₂/B.

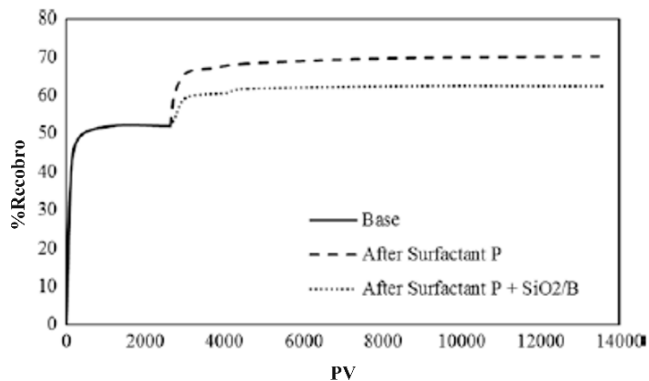


Figura 5. Curvas de recuperación de petróleo con gas natural (base) e inundación con espuma después del surfactante P en ausencia y presencia de SiO₂/B. (Reproducido de Hurtado et al. [21])

Discusión

Caracterización de nanopartículas. Los resultados de la Tabla 1 mostraron que las nanopartículas sin ninguna modificación de superficie exhibieron un SBET de $389 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un diámetro hidrodinámico de 11 nm y una acidez total de $216 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Además, en soluciones acuosas a pH 7, las nanopartículas se mantuvieron estables debido a la alta magnitud del potencial ζ . La modificación superficial de las nanopartículas de SiO_2 llevó a la redistribución de los átomos superficiales, favoreciendo la agregación de nanomateriales. Esto genera un aumento en el diámetro hidrodinámico, una disminución en el área superficial y la modificación de sitios ácidos [26]. Las nanopartículas modificadas tenían valores SBET entre 90 y $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diámetros hidrodinámicos de 40 a 110 nm y acidez superficial total entre 0,3 y 2,85. Los valores de potencial ζ después del proceso de modificación disminuyeron según el tipo de modificación de la superficie. La reducción en el valor del potencial ζ para las nanopartículas modificadas sugiere un bajo aumento en el grado de hidrofobicidad [14], mientras que SiO_2/VR mostró la mayor hidrofobicidad. Sin embargo, a pH 7, todas las nanopartículas permanecieron dispersas en la fase acuosa.

Adsorción de surfactante. En la Figura 2, se puede observar que la concentración de surfactante en los nanofluidos después de alcanzar el equilibrio de adsorción disminuye a medida que la concentración de nanopartículas aumenta. Las nanopartículas de SiO_2/B y SiO_2/VR presentan los valores extremos de concentración del surfactante después del equilibrio de adsorción (C_E). En este sentido, la cantidad de surfactante adsorbido es mayor para SiO_2/B que para SiO_2/VR , donde el surfactante libre en soluciones de salmuera a la dosis más alta de nanopartículas se redujo en un 35,1%, 46,8 %, 63,4 % y 90,2 % para sistemas SiO_2/VR , SiO_2 , SiO_2/A y SiO_2/B , respectivamente, lo que sugiere que las características superficiales de las nanopartículas determinan la adsorción del surfactante en el sistema. Los compuestos de la solución de AOS actúan como un surfactante aniónico con un lado polar compuesto principalmente por el grupo funcional sulfonato (SO_3^-) y una cadena hidrocarbonada con una longitud en el rango de C12-C18 como el lado no polar en la estructura del tensioactivo [27][28]. Teniendo en cuenta que los experimentos de adsorción se realizaron por debajo del valor de CMC del surfactante P, los monómeros del surfactante interactuarían con la superficie de las nanopartículas en función de su afinidad con los grupos funcionales polares/no polares en la superficie de las nanopartículas. En general, los procesos de acidificación y basificación alteran las fuerzas electrostáticas de la nanopartícula debido a cambios en la cantidad de grupos funcionales silanol (Si-OH) y siloxano (O-Si-O) expuestos a la superficie del nanomaterial [26][29][30]. Según los valores de potencial ζ obtenidos, estos procesos reducen las cargas negativas superficiales, lo que favorece la interacción entre el grupo sulfonato del tensioactivo P y SiO_2/B y SiO_2/A . Por lo tanto, es posible inferir que la carga superficial neta de las nanopartículas determina la presencia de interacciones electrostáticas factibles entre el adsorbato y el adsorbente [16]. Sin embargo, este mecanismo de adsorción no se observó en presencia de SiO_2/VR . Los residuos de vacío utilizados para modificar la superficie de las nanopartículas se componen principalmente de los componentes pesados del petróleo, lo que promueve la unión de varias fracciones de hidrocarburos a la superficie de SiO_2 , aumentando su hidrofobicidad [31]. En ese caso, el surfactante P podría migrar a la superficie de la nanopartícula debido a la alineación del lado de la cadena a través de fuerzas de interacción débiles, como los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de London. Estas fuerzas débiles reducen la fuerza de adsorción del surfactante P en SiO_2/VR , lo que lleva a una alta concentración de surfactante en las soluciones de salmuera, como se muestra en la Figura 2.

La adsorción del surfactante P en las nanopartículas de sílice cambia la humectabilidad de la superficie debido a la orientación y posterior alineación de las moléculas del surfactante en la superficie de las nanopartículas [11]. La Figura 6 muestra una representación esquemática de la superficie de las nanopartículas en presencia y ausencia de surfactante P para SiO_2 y SiO_2/VR . Una vez que se completó el proceso de adsorción, las nanopartículas tenían la humectabilidad adecuada para posicionarse en la interfaz y ralentizaron la difusión del gas entre las burbujas y el adelgazamiento de la lamela por el drenaje del líquido [12] [31]. La estabilidad de la espuma se rige por dos mecanismos: reducción de la tensión interfacial entre las fases gaseosa y acuosa y reducción de la difusión de gas entre burbujas. Cuando se genera la espuma, el mecanismo principal que estabiliza la espuma es la reducción de la tensión interfacial; en consecuencia, una C_E alta puede conducir a una mayor estabilidad de la espuma. Con el tiempo, la desproporción de las burbujas de gas, o el cambio de diámetro de las burbujas provocado por la difusión del gas entre ellas, provoca la desaparición de las burbujas de pequeño diámetro y se convierte en el principal mecanismo de estabilización. Las nanopartículas que migran a la interfase debido al cambio de humectabilidad que otorga el surfactante deben experimentar el segundo mecanismo de desestabilización de la espuma. Las nanopartículas en la interfase pueden actuar como una membrana sólida en la lámina y disminuir la difusión de gas y el drenaje de líquido entre las burbujas, reduciendo su coalescencia y aumentando la estabilidad de la espuma [16] [22][32][33].

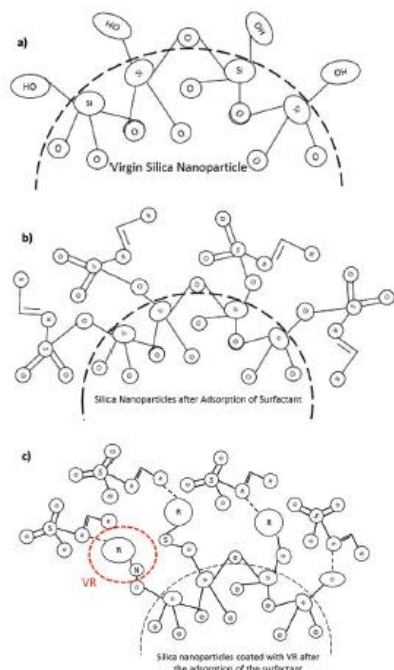


Figura 6. Representación esquemática de la alineación del surfactante P en nanopartículas de SiO₂ después del proceso de adsorción. (a) SiO₂ en ausencia del tensioactivo adsorbido, (b) SiO₂ en presencia del tensioactivo adsorbido, y (c) SiO₂ recubierto con residuo de vacío (VR) en presencia del tensioactivo adsorbido.

Estabilidad de la espuma. Los nanofluidos que contienen SiO₂/B y SiO₂/VR tienen un mejor desempeño a una concentración de 500 mg·L⁻¹, lo que indica una mejora en estabilidad de la espuma (vida media) de 63% y 70%, respectivamente. La estabilización de la espuma en presencia de nanopartículas depende de las interacciones con el surfactante, el tamaño, la forma, la concentración y la humectabilidad de la superficie de las nanopartículas [34]. En este sentido, la inducción de una superficie más mojada por aceite debido a la alta cantidad de adsorción que presenta SiO₂/B mejora la alineación de estas nanopartículas en la lamela, aumentando así la estabilidad de la espuma al disminuir la difusión de gas. Para el caso de SiO₂/VR, la hidrofobicidad inherente de estas nanopartículas debido a la presencia de fracciones de petróleo pesado en su superficie aumenta la estabilidad de la espuma debido a una alineación factible de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido. Por lo tanto, la estabilización de la espuma debido a que las nanopartículas se presentan en bajas concentraciones de SiO₂/B y SiO₂/VR se debe a que tienen un mayor grado de hidrofobicidad que otros materiales [21]. Sin embargo, para concentraciones superiores a 500 mg·L⁻¹, existe una reducción drástica en la altura de la espuma para muestras que contienen SiO₂/B y SiO₂/VR. A medida que aumenta la concentración de las nanopartículas, aumentan las interacciones con las moléculas de surfactante en la superficie de las nanopartículas, lo que lleva a una competencia por el surfactante entre la masa del fluido y la superficie de las nanopartículas. Cuando se alcanza una proporción adecuada de tensioactivo, es posible lograr una mejor estabilidad de la espuma. Si la concentración de nanopartículas excede ese punto de equilibrio, la durabilidad de la espuma se ve afectada negativamente ya que no hay suficiente surfactante para disminuir la tensión interfacial entre el gas y el líquido en la interfaz de la burbuja [10] [11]. A medida que aumenta la concentración de nanopartículas, varía el coeficiente de partición en el nanofluido. El tensioactivo libre migra desde la masa del fluido a la superficie de las nanopartículas; en consecuencia, hay menos tensioactivo disponible para formar las burbujas; por tanto, el primer mecanismo de estabilización de la espuma se ve afectado negativamente. Además, los nanofluidos que contienen SiO₂ y SiO₂/A generan una espuma más estable a una mayor concentración de nanopartículas (1000 mg·L⁻¹) porque el coeficiente de partición del surfactante en el nanofluido se ve afectado por la afinidad entre las nanopartículas y los surfactantes.

En la Figura 4, se puede observar que la vida media de la espuma primero aumenta con el aumento de la concentración de nanopartículas hasta que alcanza un valor máximo. A partir de ese momento, la vida media de la espuma disminuye drásticamente. Este comportamiento es congruente con los dos mecanismos de estabilización de la espuma antes mencionados. En ausencia de nanopartículas, la estabilidad de la espuma depende únicamente de la reducción de la tensión interfacial debida a la presencia del tensioactivo. En presencia de nanopartículas, la estabilidad de la espuma depende de la reducción de la difusión de gases y del drenaje de líquidos en las lamelas que disminuyen la coalescencia de las burbujas. La reducción de la coalescencia es, por lo tanto, el resultado de que las nanopartículas con humectabilidad adecuada se colocan en la interfaz. Sin embargo, si la concentración de nanopartículas es demasiado alta, el primer mecanismo de estabilización de la espuma se ve afectado y la vida media de la espuma disminuye debido a la baja concentración de

surfactante libre en la solución de salmuera [10] [16]. Finalmente, el punto máximo cambia con la naturaleza de la nanopartícula. Los nanofluidos con SiO₂/B y SiO₂/VR alcanzan sus puntos máximos en concentraciones más bajas que aquellos con SiO₂ y SiO₂/A, lo que demuestra que la humectabilidad de la superficie y las interacciones entre las nanopartículas y el tensioactivo juegan un papel vital en la vida media de la espuma.

Prueba de desplazamiento con espuma. Los resultados de estabilidad de la espuma mostraron que SiO₂/B y SiO₂/VR demuestran una mayor estabilidad de la espuma con la concentración más baja de nanopartículas, lo que sugiere que el carácter humectante del nanomaterial antes y después de la adsorción del tensioactivo juega un papel importante en la estabilidad de la espuma. Teniendo en cuenta que la alta adsorción de surfactante podría prevenir la pérdida de surfactante en el medio poroso y, por lo tanto, mejorar el proceso de desplazamiento con la espuma se evaluaron las soluciones de surfactante P en ausencia y presencia de SiO₂/B en condiciones de yacimiento para la recuperación de petróleo. Como se observa en la Figura 5, primero se realizó el desplazamiento de gas natural para asegurar los canales de flujo preferenciales en los medios porosos. Luego, en la prueba de inundación con espuma se puede observar un mayor recobro de petróleo con la espuma con SiO₂/B. Este resultado indica que el aumento en la estabilidad de la espuma mejora el bloqueo de los canales preferenciales en los medios porosos, lo que permite un mejor barrido de las zonas no contactadas y una mejor recuperación de petróleo

Conclusiones

- La incorporación de nanopartículas en las soluciones de espuma aumenta la estabilidad de la espuma debido a la alineación de los nanomateriales en la interfaz gas-líquido, lo que evita el drenaje de líquido de la lámina y reduce la difusión de gas entre burbujas. Sin embargo, la eficacia de la mejora de la estabilidad de la espuma está determinada por la afinidad de adsorción del tensioactivo P con la superficie de las nanopartículas.
- La adsorción de surfactante P en las nanopartículas reduce la concentración de surfactante en las soluciones de salmuera al 35,1 % para SiO₂/VR y al 90,2 % para SiO₂/B, lo que significa que hay menos surfactante disponible para reducir la tensión interfacial y promover la formación de espuma. Por lo tanto, la alta adsorción del tensioactivo conduce a una baja concentración de tensioactivo P en la solución de salmuera, lo que afecta la estabilidad de la espuma.
- Los resultados revelaron que la modificación de la humectabilidad de la superficie de las nanopartículas después del proceso de adsorción y la alineación de las moléculas de surfactante adsorbidas una vez que las nanopartículas se ubican en la interfaz gas-líquido determinan la estabilidad de la espuma y la baja adsorción del surfactante en la superficie de la nanopartícula implica una alta dosificación de nanopartículas.
- Los resultados mostraron que las cargas negativas en la superficie de SiO₂ deben reducirse para mejorar la adsorción de AOS al promover la humectabilidad de la superficie y mejorar la migración desde la fase principal a la interfaz. Además, la estabilidad de la espuma depende de la sinergia entre la humectabilidad superficial de las nanopartículas y la capacidad del surfactante libre para disminuir la tensión interfacial de las burbujas.
- Es necesario realizar un análisis exhaustivo para obtener la concentración de nanopartículas óptima en función de la naturaleza de las nanopartículas, las interacciones entre los nanomateriales y el tensioactivo, y el efecto del sistema nanopartícula-tensioactivo en la estabilidad de la espuma. Este trabajo contribuye a aclarar los efectos de la humectabilidad de la superficie de las nanopartículas y la concentración de surfactante en la estabilidad de la espuma para EOR.

Reconocimientos

Agradecimientos a COLCIENCIAS, ANH y la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo brindado a través del convenio 272-2017.

Referencias

- [1] E. Manrique *et al.*, "EOR: Current status and opportunities," *Proc. - SPE Symp. Improv. Oil Recover.*, vol. 2, no. November 2014, pp. 1584–1604, 2010, doi: 10.2118/130113-ms.
- [2] N. Yekeen *et al.*, "A comprehensive review of experimental studies of nanoparticles-stabilized foam for enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 164, no. January, pp. 43–74, 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2018.01.035.
- [3] Y. Zhang, Q. Liu, H. Ye, L. Yang, D. Luo, and B. Peng, "Journal of Petroleum Science and Engineering Nanoparticles as foam stabilizer: Mechanism, control parameters and application in foam flooding for enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 202, no. January, p. 108561, 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108561.
- [4] S. A. Farzaneh and M. Sohrabi, "A Review of the Status of Foam Applications in Enhanced Oil Recovery," 2013, doi: 10.2118/164917-ms.
- [5] Z. Derikvand and M. Riazi, "Experimental investigation of a novel foam formulation to improve foam quality," *J. Mol. Liq.*, vol. 224, pp. 1311–1318, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.10.119.
- [6] A. Cuenca, E. Lacombe, M. Chabert, M. Morvan, and E. Delamaide, "Enhanced viscosity formulations for steam foam applications: Impact on performances in bulk and porous media," *Soc. Pet. Eng. - SPE Canada Heavy Oil Tech. Conf. 2015, CHOC 2015*, no. Koottungal 2014, pp. 258–274, 2015, doi: 10.2118/174469-ms.

- [7] B. P. Binks and T. S. Horozov, "Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 24, pp. 3722–3725, 2005, doi: 10.1002/anie.200462470.
- [8] F. Ravera, E. Santini, G. Loglio, M. Ferrari, and L. Liggieri, "Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 39, pp. 19543–19551, 2006, doi: 10.1021/jp0636468.
- [9] D. K. Yamul, "Propiedades de geles de concentrado de proteínas de lactosuero, miel y harina," Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas, 2004.
- [10] Y. Zhu, X. Pei, J. Jiang, Z. Cui, and B. P. Binks, "Responsive Aqueous Foams Stabilized by Silica Nanoparticles Hydrophobized in Situ with a Conventional Surfactant," *Langmuir*, vol. 31, no. 47, pp. 12937–12943, 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03681.
- [11] Z. G. Cui, Y. Z. Cui, C. F. Cui, Z. Chen, and B. P. Binks, "Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of anionic surfactant," *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12567–12574, 2010, doi: 10.1021/la1016559.
- [12] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, and G. J. Jameson, "The role of particles in stabilising foams and emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 137, no. 2, pp. 57–81, 2008, doi: 10.1016/j.cis.2007.07.007.
- [13] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, and B. S. Murray, "Outstanding stability of particle-stabilized bubbles," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3106–3108, 2003, doi: 10.1021/la034042n.
- [14] W. Yang, T. Wang, Z. Fan, Q. Miao, Z. Deng, and Y. Zhu, "Foams Stabilized by in Situ-Modified Nanoparticles and Anionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 5, pp. 4721–4730, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03217.
- [15] Z. P. Alcorn *et al.*, "An integrated carbon-dioxide-foam enhanced-oil-recovery pilot program with combined carbon capture, utilization, and storage in an Onshore Texas heterogeneous carbonate field," *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 22, no. 4, pp. 1449–1466, 2019, doi: 10.2118/190204-PA.
- [16] S. Yusuf, M. Manan, and M. Zaidi Jaafar, "Aqueous Foams Stabilized by Hydrophilic Silica Nanoparticles via In-Situ Physisorption of Nonionic TX100 Surfactant," *Iran. J. Energy Environment*, vol. 4, no. 1, pp. 8–16, 2013, doi: 10.5829/idosi.ijee.2013.04.01.
- [17] N. Yekeen, M. A. Manan, A. K. Idris, A. M. Samin, and A. R. Risal, "Experimental investigation of minimization in surfactant adsorption and improvement in surfactant-foam stability in presence of silicon dioxide and aluminum oxide nanoparticles," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 159, pp. 115–134, 2017, doi: 10.1016/j.petrol.2017.09.021.
- [18] Y. Kazemzadeh, M. Sharifi, M. Riazi, H. Rezvani, and M. Tabaei, "Potential effects of metal oxide/SiO₂ nanocomposites in EOR processes at different pressures," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 559, pp. 372–384, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.09.068.
- [19] R. Zhang and P. Somasundaran, "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, no. SPEC. ISS., pp. 213–229, 2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.07.004.
- [20] F. Guo and S. Aryana, "An experimental investigation of nanoparticle-stabilized CO₂ foam used in enhanced oil recovery," *Fuel*, vol. 186, pp. 430–442, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.058.
- [21] Y. Hurtado *et al.*, "Effects of Surface Acidity and Polarity of SiO₂ Nanoparticles on the Foam Stabilization Applied to Natural Gas Flooding in Tight Gas-Condensate Reservoirs," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 5, pp. 5824–5833, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00665.
- [22] Q. Sun *et al.*, "Aqueous foam stabilized by partially hydrophobic nanoparticles in the presence of surfactant," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 471, pp. 54–64, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.02.007.
- [23] A. Bashir, A. Sharifi Haddad, and R. Rafati, "Nanoparticle/polymer-enhanced alpha olefin sulfonate solution for foam generation in the presence of oil phase at high temperature conditions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 582, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123875.
- [24] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 168–177, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.03.051.
- [25] C. A. Franco-Ariza, J. D. Guzmán-Calle, and F. B. Cortés, "Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity," *Dyna*, vol. 83, no. 198, p. 171, 2016, doi: 10.15446/dyna.v83n198.56106.
- [26] D. López *et al.*, "A novel design of silica-based completion nanofluids for heavy oil reservoirs," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 194, p. 107483, 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107483.
- [27] M. A. Abed, A. Saxena, and H. B. Bohidar, "Micellization of alpha-olefin sulfonate in aqueous solutions studied by turbidity, dynamic light scattering and viscosity measurements," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 233, no. 1–3, pp. 181–187, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.11.016.
- [28] M. Baviere, B. Bazin, and C. Noik, "Surfactants for Eor: Olefin Sulfonate Behavior At High Temperature and Hardness.," *SPE Reserv. Eng. (Society Pet. Eng.)*, vol. 3, no. 2, pp. 597–603, 1988, doi: 10.2118/14933-PA.
- [29] J. Park, Y. Han, and H. Kim, "Formation of mesoporous materials from silica dissolved in various NaOH concentrations: Effect of pH and ionic strength," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/528174.
- [30] S. H. Wu and H. P. Lin, "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, pp. 3862–3875, 2013, doi: 10.1039/c3cs35405a.
- [31] Y. Hurtado, C. A. Franco, M. Riazi, and F. B. Cortés, "Improving the stability of nitrogen foams using silica nanoparticles coated with polyethylene glycol," vol. 300, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112256.
- [32] R. Li, P. Jiang, C. Gao, F. Huang, R. Xu, and X. Chen, "Experimental investigation of silica-based nanofluid enhanced oil recovery: The effect of wettability alteration," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 1, pp. 188–197, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02001.
- [33] S. Li, Z. Li, and P. Wang, "Experimental Study of the Stabilization of CO₂ Foam by Sodium Dodecyl Sulfate and Hydrophobic Nanoparticles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 5, pp. 1243–1253, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04443.
- [34] F. Attarhamed, M. Zoveidavianpoor, and M. Jalilavi, "The incorporation of silica nanoparticle and alpha olefin sulphonate in aqueous CO₂ foam: Investigation of foaming behavior and synergistic effect," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 21, pp. 2549–2558, 2014, doi: 10.1080/10916466.2013.845575.