

ACIPET

Bio-Nanofluidos basados en extractos tensoactivos de *Solanum torvum* para procesos de Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR).

K Zapata Universidad Nacional de Colombia, Y Rodríguez ANH, SH Lopera Universidad Nacional de Colombia, FB Cortes Universidad Nacional de Colombia. CA Franco Universidad Nacional de Colombia.

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

A pesar de ser una planta perenne, sin uso y rica en saponinas surfactantes, no existen estudios sobre el género *Solanum* para aplicaciones en recobro mejorado de petróleo (EOR). Este estudio tuvo como objetivo desarrollar nuevos Bio-Nanofluidos utilizando extractos tenso-activos de *Solanum torvum* en sinergia con nanopartículas de diferente naturaleza química como propuesta verde para aplicaciones EOR.

Para ello, se obtuvieron extractos con capacidad tensoactiva a partir de frutos de *Solanum torvum* y se caracterizaron por Espectrofotometría Infrarroja Transformada de Fourier, Análisis Termogravimétrico, Balance Hidrofílico-Lipofílico y Concentración Micelar Crítica. Se elaboraron cuatro Bio-Nanofluidos basados en el extracto y nanopartículas de diferente naturaleza química: SiO₂ (fuertemente ácidas), ZrO₂ (ácidas), Al₂O₃ (Neutras) y MgO (Básicas). Se evaluó el desempeño de las formulaciones a través pruebas estáticas como cálculo de número capilar y pruebas dinámicas incluidas curvas de recobro, saturaciones al aceite y al agua y alteraciones en la presión de inyección. Los resultados mostraron la capacidad del bio-nanofluido óptimo, basado en el extracto de *Solanum* a 500 mg.L⁻¹ y 300 mg.L⁻¹ nanopartículas de MgO, para mejoran hasta en un 2000% el número capilar del agua. Así mismo, el recobro terciario obtenido a través de pruebas *coreflooding* simulando condiciones de yacimiento fue del 20% y el 41% usando el extracto y bio-nanofluido, respectivamente. Posteriormente, el uso de bio-nanofluido mejoro la saturación residual al agua y al aceite, mostrándose menor retención en el medio poroso de ambos fluidos y correlacionándose con los resultados de recobro terciario. Finalmente, durante el monitoreo de los diferenciales permitió concluir que la incorporación de nanopartículas de MgO a 300 mg.L⁻¹ en la fase desplazante no genera bloqueos en el medio poroso. De acuerdo a los hallazgos, el uso de surfactantes naturales mejorados con nanomateriales puede convertirse en una promisoriosa tecnología eco-sostenible para aplicaciones EOR.

Introducción

Hoy en día, los procesos de recuperación química mejorada de petróleo (CEOR) son de primordial importancia para la industria del petróleo y el gas con miras a aumentar las reservas disponibles en campos maduros [1,2]. Entre las técnicas CEOR, la inyección de surfactantes es de especial interés debido a la facilidad de implementación en el campo [3]. Generalmente, el uso de surfactantes tiene por objeto la reducción de la tensión interfacial aceite-agua, conduciendo a la mejora del desplazamiento microscópico de la fase aceite [4,5]. Sin embargo, se deben contemplar otros mecanismos como la alteración de la mojabilidad y la viscosidad de la fase de desplazamiento que mejoran el número capilar del fluido desplazante aumentando la recuperación de petróleo [1,6–8].

Los surfactantes empleados en la industria petrolera se obtienen actualmente por vía química, lo que supone costos e impactos ambientales negativos entre los que se reporta baja biodegradabilidad y alta toxicidad biótica [9,10]. Por esta razón, la industria debe avanzar hacia la búsqueda de surfactantes producidos por microorganismos o a partir de fuentes vegetales, ya que estos se sobreponen a estas dificultades ya que pueden ser biodegradables, sin toxicidad para el ecosistema y, en la mayoría de los casos, con menores costos de producción [10–16]. A fines de la década de 1960, los microbios produjeron por primera vez biosurfactantes como compuestos extracelulares a través de la fermentación de hidrocarburos. La mayoría de los estudios reportan a los géneros *Bacillus* y *Pseudomonas*

como los principales productores de biosurfactantes, entre los que se destaca los ramnolípidos, lipopéptidos y surfactinas. Estos compuestos han demostrado la capacidad de reducir la tensión interfacial, alterar la humectabilidad de los medios porosos a sistemas humectables por agua y mejorar la recuperación de petróleo [17–20]. Sin embargo, a pesar de ser métodos seguros, innovadores y amigables con el medio ambiente, existe un gran escepticismo en la industria de los hidrocarburos para utilizar métodos biotecnológicos, la hipótesis es que no hay suficiente conocimiento de las implicaciones sobre el yacimiento, argumentándose la posibilidad de daño a la formación cuando se aplican microorganismos como método *in situ* [21–23]. Si bien los biosurfactantes se pueden producir en superficie utilizando los microbios adecuados, los costos y la logística biotecnológica son dispendiosas en comparación al uso de surfactantes convencionales, lo que nuevamente deja postergados los métodos biotecnológicos. Debido a esto, los extractos tensoactivos provenientes de biomasa vegetal para aplicaciones CEOR se han presentado como métodos rentables, confiables y respetuosos con el medio ambiente [16,24–26]. Holmberg [27] define los tensoactivos naturales como sustancias derivadas de fuentes renovables con estructuras tipo polioles [27,28], glucosa, azúcares simples, residuos de aminoácidos [16,27–29], lípidos y mezclas de estas, son moléculas que se aíslan de diferentes partes de la planta, como hojas, flores, raíces y semillas [30–33] siendo las especies *Ziziphus spina christy*, y *Jatropha curcas* Linn las más utilizadas para la extracción de tensoactivos [16,26,27,34–36]. Paralelamente, existen múltiples estudios sobre la capacidad tensoactiva de las moléculas tipo saponina y terpenoides presentes en extractos tensoactivos, así como innumerables fuentes de estos compuestos entre las que se destacan semillas de morera, aceite de café, ricino, anacardo, cardanol y coco y plantas del género *Solanum* [37–40]. En el caso de los nanofluidos, se han evaluado para múltiples procesos CEOR, especialmente nanoestructuras de sílice [41], magnetita [42], titanio [43], zirconio [44], alúmina [45] y nanocápsulas [46]. Sin embargo, no hay un estudio que integre todos los conceptos descritos, es decir, extractos de saponinas tensoactivas provenientes de *Solanum torvum* mejorado con nanomateriales inteligentemente para aplicaciones EOR. Además, son escasos los estudios enfocados en descubrir la concentración y la naturaleza química de las nanoestructuras para mejorar el desempeño de surfactantes naturales. Sumado a esto, *Solanum torvum* es una planta perenne con flores durante todo el año, que se distribuye ampliamente desde el sur de México hasta el norte de Sudamérica, se considera una planta poco exigente, de hecho, invasora, capaz de crecer en sitios perturbados, pastizales, plantaciones y bordes de caminos. Se reportan crecimientos desde los 0 msnm hasta los 2000 msnm, sin embargo, la planta no tiene ningún uso técnico y se elimina fácilmente ya que puede causar daño a los animales domésticos y de granja debido a sus espinas y toxicidad [47], por lo que se convierte en un buen candidato como materia prima desecho para la obtención de metabolitos con actividad secundaria. Dado los antecedentes, el objetivo del presente estudio fue desarrollar bio-nanofluidos utilizando extractos de *Solanum torvum* en sinergia con nanopartículas de diferente naturaleza química como una propuesta CEOR novedosa, eficiente y respetuosa con el medio ambiente, acoplándose a los modelos de economía circular.

Materiales

Las nanopartículas de sílice fumárica (SiO_2) y óxido de circonio (ZrO_2) fueron provistas por Sigma (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.). Petroraza S.A.S. proporcionó las nanopartículas de óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mientras que las nanopartículas de MgO se sintetizaron de acuerdo con el método Sol-Gel siguiendo el procedimiento descrito por Pérez-Robles et al. [48]. El Punto Cero de Carga (PZC), el Tamaño de Partícula y las propiedades Termogravimétricas de las nanopartículas se estimaron usando instrumentación y protocolos previamente informados [49–51]

El ácido acético anhidro, metanol, hexano, cloroformo, vainillina, ácido sulfúrico y ácido oleanólico con grados de pureza $\geq 98\%$ fueron proporcionados por Sigma (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.). Para las pruebas de desempeño estático y dinámico se utilizó un crudo liviano colombiano con 20 °API a 25 °C y una salmuera basada en KCl a 500 mg L⁻¹[52]. La materia prima para la obtención del extracto rico en saponinas (surfactante) fueron frutos de *Solanum torvum* (ST) adquirida en un mercado local (Medellín, Colombia).

Métodos

Obtención de extractos ricos en saponinas (SRE). Para la extracción de saponinas se seleccionaron frutos de *Solanum torvum* sin enfermedades aparentes ni laceraciones. Se retiró el pericarpio, se secó a 70 °C y se trituró en tamaños entre 1 y 5 mm. Los métodos utilizados para la obtención del extracto enriquecido en saponinas fueron Soxhlet convencional (SE) y extracción asistida por ultrasonidos (UAE). Se utilizó metanol como disolvente de extracción para ambos métodos. Posteriormente, se realizaron mezclas líquido-líquido con hexano para eliminar las impurezas.

Extracción soxhlet (SE). Para la extracción por soxhlet (SE) se utilizó el método descrito por Wójciak-Kosior et al. [53] con algunas modificaciones. El procedimiento se basó en un sistema conjunto dedal-balón-calentador-condensador. La relación de masa muestra:solvente fue de 1:7, la temperatura de extracción fue de 80 °C y el proceso finalizó a las 24 horas. Posteriormente, el extracto se evaporó y se obtuvieron los extractos ricos en saponinas (SRE-SE) y se mantuvieron en ausencia de oxígeno a 70 °C.

Extracción ultrasonido (UEA). Para la extracción por ultrasonido (EAU) se utilizó el método descrito por Wu et al. [54] con algunas modificaciones. Para ello se utilizó un equipo de baño de ultrasonidos Elmasonic E30H con una frecuencia de 50/60 Hz y una relación másica muestra:solvente de 1:7. Los extractos ricos en saponinas (SRE-UAE) se obtuvieron y se mantuvieron en ausencia de

oxígeno a 70 °C. La temperatura de extracción se fijó en 30 °C, finalizando el proceso a las 2 horas. Posteriormente, el extracto se filtró al vacío y la fracción líquida se evaporó.

Desengrase. Se realizaron extracciones líquido-líquido con hexano sobre ambos extractos (SRE-SE y SER-UAE) para eliminar impurezas grasas. Para ello, los extractos fueron previamente reconstituídos en agua destilada y colocados en un embudo de decantación con un volumen equivalente de hexano (relación 1:1). Después de 12 horas, se separaron las fases y la fracción acuosa (extracto puro) se secó en estufa en ausencia de oxígeno a 70 °C durante 24 horas

Caracterización de SRE

Capacidad espumante de SRE. Para evaluar la capacidad espumante del extracto se utilizó la metodología propuesta por Phillips et al. [55]. Soluciones de 1 mL de agua desionizada y 0,05 g de SRE se mezclaron vigorosamente durante 2 minutos. La aparición de espuma estable en la superficie del líquido durante al menos 15 minutos indica capacidad tensioactiva. Asimismo, el contenido de saponinas está asociado a la altura de la columna de espuma, una altura menor a 5 mm indica ausencia de saponinas, una altura de entre 5 y 9 mm indica bajo contenido de saponinas, una altura entre 10 – 14 mm indica contenido moderado de saponinas, mientras una altura mayor a 15 mm es indicadora de un alto contenido de saponinas.

Naturaleza de las saponinas. El método propuesto por Guo et al. [12] basado en la reacción de Liebermann-Buchard permitió determinar el tipo de saponinas presentes en la muestra. Para las saponinas esteroidales, la reacción se torna amarillo-verde, mientras que las saponinas triterpénicas, generan coloraciones rosa-rojo. Para ello se mezcló una pequeña cantidad de extracto con una mezcla equívolumétrica de acético anhidro: cloroformo. Luego, se agregaron tres gotas de ácido sulfúrico concentrado (72% wt.) con vainillina (0.5% wt.) y se dejaron reaccionar por 10 minutos a 60 °C, seguido de baño de agua fría por 15 minutos, las observaciones colorimétricas posteriores se realizaron visualmente y utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Multiskan SkyHigh Microplate Spectrophotometer (Thermo Scientific, EE. UU.).

Propiedades fisicoquímicas de SER. Para caracterizar el extracto SRE, se llevaron a cabo análisis de espectrofotometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y concentración micelar crítica (CMC). La FTIR se realizó con un espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, EE. UU.) según el método propuesto por Samal et al. [56]. Se utilizó TGA para evaluar la estabilidad térmica del extracto, usando un analizador termogravimétrico Q50 (TA Instruments, Inc., New Castle, DE) a una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹, de 30 °C a 800°C bajo Caudal de N₂ de 100 mL.min⁻¹ [57]. La CMC se determinó a partir de pruebas de tensión superficial en un tensiómetro KRÜSS GmbH empleando el método del anillo de Du Nouy, siguiendo los procedimientos descritos por Sharma y Shah [58]. Para la tensión superficial se utilizó agua destilada como solvente para preparar diferentes concentraciones de SRE. Las medidas se determinaron por triplicado y las concentraciones de las muestras fueron 0, 10, 100, 500, 1000, 3000 y 5000 mg. L⁻¹. Finalmente, se determinó el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) siguiendo el método propuesto por Chun y Martin [59]. Para ello se midió la tensión interfacial entre tolueno y agua con 0.1% wt de SRE, luego se aplicó la Ecuación (1) para calcular el valor HLB

$$HLB = \frac{-(\gamma - 45.7)}{2.36} \dots\dots\dots(1)$$

donde, γ (mN m⁻¹) es la tensión interfacial entre el tolueno y un extracto acuoso de SRE al 0,1 % wt, las constantes fueron valores de ajuste obtenidos de la ecuación propuesta por Chun y Martin [59].

Preparación de bio-nanofluidos. Para el desarrollo de los bio-nanofluidos se adicionaron gradualmente 300 mg.L⁻¹ de diferentes nanopartículas a una solución de SER preparada en agua a 500 mg.L⁻¹. La mezcla se agitó a 100 rpm durante 2 horas hasta lograr una correcta dispersión según el método propuesto por Betancur et al. [60]. Los sistemas de control se definieron como SRE preparados a 500 mg. L⁻¹ en agua sin nanopartículas, en adelante denominadas simplemente soluciones SRE.

Pruebas de desempeño

Número capilar (Nc). La recuperación de aceite es directamente proporcional al valor del número capilar. Este parámetro adimensional relaciona las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares. Para calcular el número capilar (Nc) de los fluidos, se empleó la Ecuación (2) [61].

$$Nc = \frac{\mu v}{\gamma \cos\theta} \dots\dots\dots(2)$$

donde μ (Pa-s) es la viscosidad del agua de inyección, v (m.s⁻¹) la velocidad de inyección, γ (N.m⁻¹) es la tensión interfacial entre

las fases aceite/agua y θ es el ángulo de contacto para la fase a la cual la formación es naturalmente humectable. La viscosidad de los fluidos se determinó utilizando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, Reino Unido). Se utilizó un tensiómetro K9-MK1 (Du Nouy Ring - KRÜSS GmbH, Alemania) para determinar la tensión interfacial. Se realizaron pruebas de ángulo de contacto para evaluar la alteración de la mojabilidad de muestras de roca humectables al crudo: dispuestas horizontalmente, se dejó caer una gota de petróleo para determinar visualmente el ángulo generado. Posteriormente, las muestras de roca se sumergieron en los fluidos de interés durante 24 horas y de nuevo se determinó el ángulo de contacto. Se calculó el N_c para los bionanofluidos y la solución SRE. La fase aceite utilizada fue un crudo intermedio con 20°API a 25°C.

Pruebas de desplazamiento. Para evaluar la recuperación de petróleo bajo un escenario comparativo entre la solución SRE y el bio-nanofluido óptimo, se realizaron pruebas dinámicas en equipos de desplazamiento lineal (Figura 1). Los experimentos se llevaron a cabo a 80 °C y una presión de confinamiento de 2500 psi (17,24 MPa) simulando condiciones de yacimiento. Se utilizaron dos núcleos con características similares; sus principales características se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de las muestras de roca NT1 y NT2 usados para pruebas de recobro utilizando soluciones de SRE y el bio-nanofluido óptimo, respectivamente.

	Núcleo NT1	Núcleo NT2
Longitud (cm)	7.3	7.1
Diámetro (cm)	3.8	3.8
Volumen Poroso (cm ³)	12.3	11.6
Porosidad (%)	11	10

El protocolo experimental se desarrolló siguiendo los procedimientos propuestos por Restrepo et al. [61] con algunas modificaciones; en este caso, las muestras de roca se lavaron con tolueno y metanol y se dejaron secar a 90 °C durante 8 horas. A continuación, se inyectó salmuera para determinar la permeabilidad absoluta; posteriormente, se inyectó aceite para estimar la permeabilidad efectiva al aceite a la saturación de agua residual, K_o a S_{wr} . A continuación, se construyeron las curvas de permeabilidad relativa con la inyección de la salmuera hasta que no se recuperó más aceite en el sistema, luego se inyectaron 1.5 volúmenes porosos de las soluciones SER en NT1 y el bio-nanofluido óptimo en NT2; luego, se inyectó salmuera nuevamente para verificar la recuperación terciaria de petróleo. Se realizó la inyección de aceite, para la determinación de K_o después de solución SRE y el bio-nanofluido óptimo, finalmente se inyectó salmuera para calcular curvas de permeabilidad relativa y determinar K_w a S_{or} después de las soluciones.

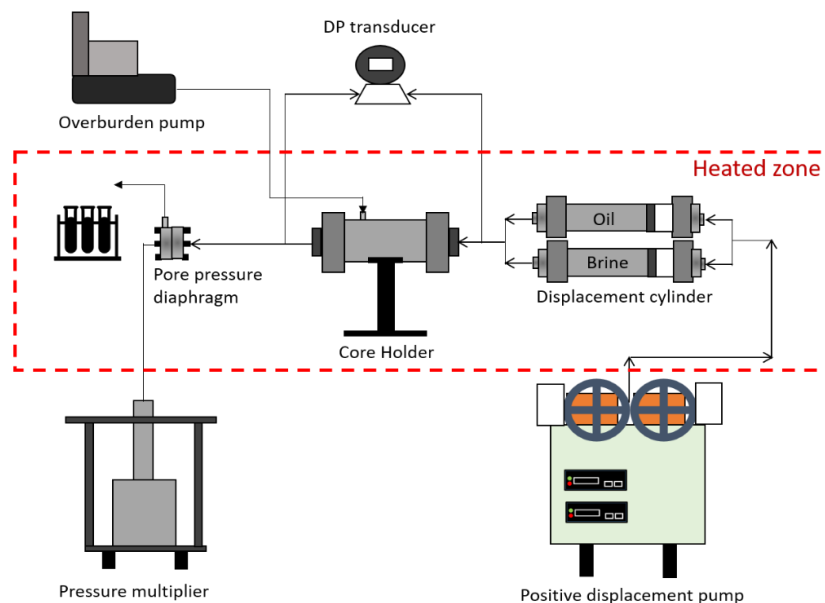


Figura 1. Esquema de la configuración experimental para evaluar la capacidad de CEOR para de soluciones SRE y bio-nanofluido óptimo a nivel dinámico. Los experimentos se llevaron a cabo a 80 °C y una presión de confinamiento de 2500 psi (17,24 MPa).

Resultados

Propiedades del extracto SRE y las nanopartículas. Los rendimientos de extracción de *Solanum* fueron 21% y 13% utilizando la extracción soxhlet (SE) y extracción asistida por ultrasonido (UAE), respectivamente, y 20% y 10% acoplando ambos métodos con un proceso de desengrase posterior como se reporta en Figura 2. Los resultados se atribuyen a la alta temperatura utilizada en SE que mejora la difusión de metabolitos secundarios desde la matriz vegetal al solvente durante la extracción [61]. En cuanto al proceso de desengrase, no hay cambios significativos en los rendimientos cuando se incorpora el paso adicional. Estos resultados demuestran la ausencia de compuestos no polares (grasas aromáticas y alifáticas) en el extracto de *Solanum torvum* [62]. Estos resultados son indicativos de que las extracciones con solventes no requieren pasos de purificación adicionales para obtener los extractos de saponinas a partir de *Solanum torvum*. Dados los antecedentes, los extractos SE se utilizaron para el mejoramiento con nanopartículas y las pruebas de desempeño estáticas y dinámicas.

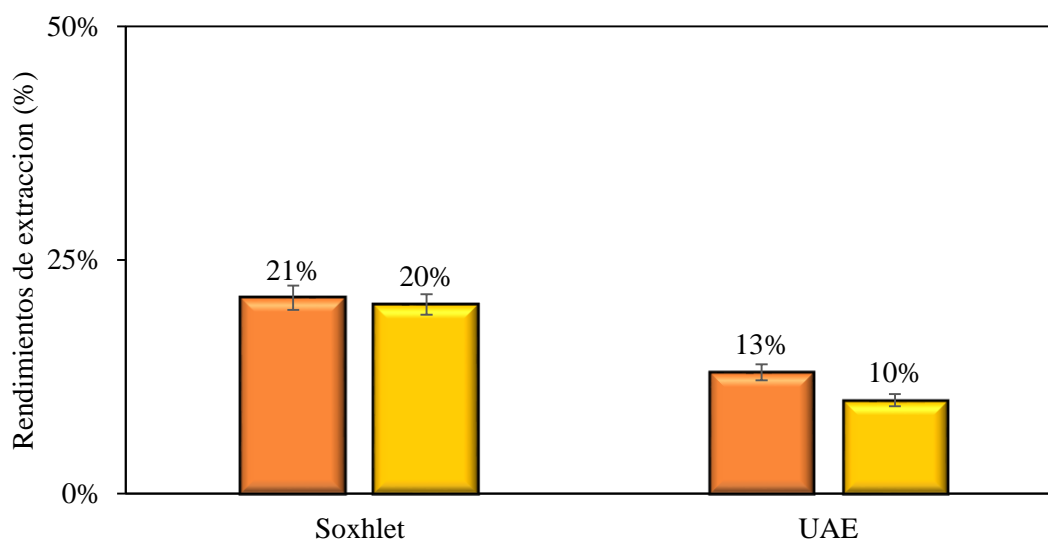




Figura 2. Rendimiento de extracción de *Solanum torvum* utilizando extracción soxhlet (SE) y extracción asistida por ultrasonido (UAE) con y sin etapa de desengrase.

En la tabla 1 se muestran los resultados del ensayo de formación de espuma y reacción de Liebermann-Buchard realizados para confirmar la presencia y tipo de saponinas obtenidas para el mejor extracto, es decir SE. Se observa que después de una agitación vigorosa el extracto acuoso obtenido por SE, de ahora en adelante llamado solución SER, formó una columna de espuma estable (15 mm), lo que indicó que es una muestra rica en saponinas [63]. Adicionalmente, la reacción de Liebermann-Buchard evidenció la presencia de saponinas de tipo esterooidal debido a la incapacidad del extracto para reaccionar con la vainillina en medio ácido, y cambiar la coloración amarilla propia del reactivo de Liebermann [64].

Tabla 2. Presencia y tipo de saponinas en soluciones SRE obtenidos a partir de *Solanum torvum* por el método soxhlet (SE).

Prueba	Resultado	Observación	
Formación de espuma	+	Estable por 1 hora	
Reacción Liebermann-Burchard	-	Coloración Amarilla	

El espectro FTIR de la solución SRE se muestra en la Figura 3. La banda entre 3500 y 3000 cm^{-1} está relacionada con los enlaces O-H, las vibraciones entre 3000 y 2500 cm^{-1} están asociadas con el enlace =C-H, la tensión entre 2000 y 1500 cm^{-1} está relacionado con los enlaces -C=O- y -C-C-, mientras que las vibraciones alrededor de 1000 cm^{-1} están asociadas con los enlaces -C-O-C- y -N-H-. Según los estudios realizados por Sarmah et al. [61] este espectro es característico de la estructura de saponina compuesta por estructuras de glucósidos y esteroides.

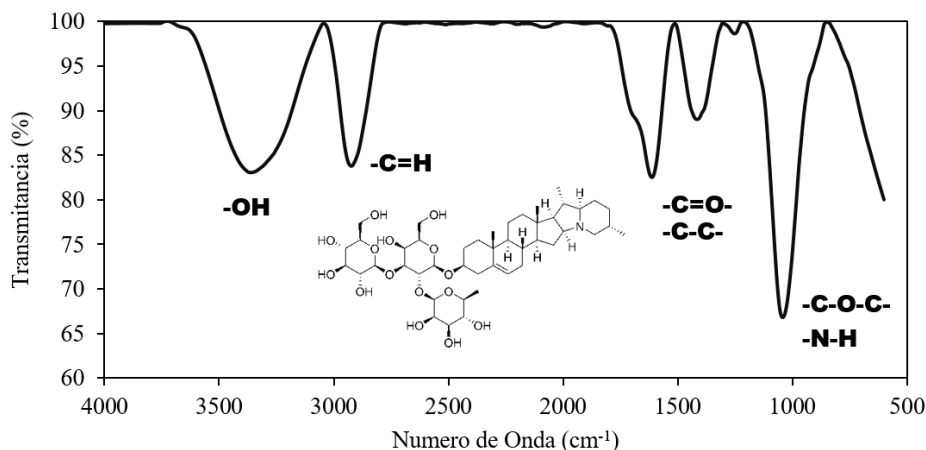


Figura 3. Espectro FTIR para la solución de SRE y estructura de la saponina esteroide tomada de los estudios de Sahu et al. [65]

Las saponinas (del latín *sapo*, "jabón") son glucósidos de esteroides o triterpenoides, llamados así por sus propiedades jabonosas: cada molécula está formada por un elemento liposoluble (el esteroide o triterpenoide) y uno soluble en agua (azúcar). La presencia de estas zonas de doble polaridad está asociada con sus propiedades tensoactivas y su capacidad espumante [65]. Los resultados de la concentración crítica de micelar (CMC) se muestran en la Figura 4. Según los resultados, existe una relación inversa entre la concentración de SRE y la tensión superficial. Cuando hay bajas concentraciones de SRE, las moléculas de saponina son pocas predominando las fuerzas intermoleculares tipo puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, que suponen una alta tensión superficial, sin embargo, el aumento de la concentración de SRE en agua disminuye el encuentro entre las moléculas de agua y con ello la cantidad de puentes de hidrogeno, provocando una disminución en la tensión superficial del nuevo fluido. La CMC se define como la concentración a partir de la cual no se producen cambios en las propiedades de una muestra, y esta concentración debe garantizarse operativamente [58]. El valor de CMC para el extracto SRE fue 500 mg. L⁻¹, el uso de concentraciones entre 200 y 2000 mg. Se sugiere L-1 para los surfactantes aplicados en la Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR).

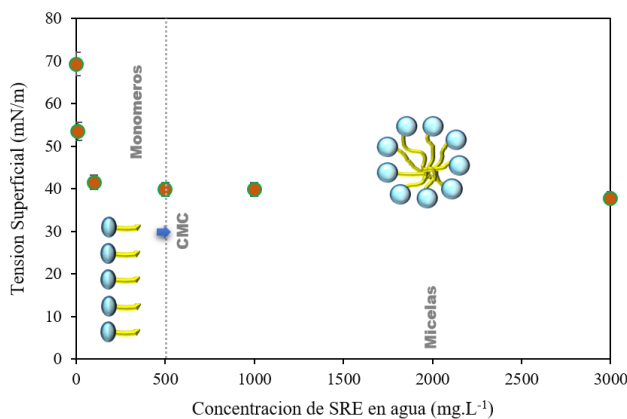


Figura 4. Concentración Micelar Crítica (CMC) a partir de la tensión superficial para el extracto SRE diluido en agua a 25°C.

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB) corresponde a una escala arbitraria de valores para clasificar los tensoactivos entre lipofílicos a valores bajos de HLB (de 1 a 9), e hidrofílicos a valores altos de HLB (10-18). Según los resultados, el extracto de SRE se comporta como un tensoactivo hidrofílico con tendencia solubilizante ($HLB = 15,97 \pm 0,50$), tiene una alta preferencia por la fase acuosa en una mezcla no miscible. El extracto de SRE es análogo a tensoactivos comerciales como Tween 20 y Tween 80, que reportan valores de HLB iguales a 16,7 y 15, respectivamente [66]. La Figura 5 advierte la estabilidad térmica del extracto SRE. Los resultados revelan que la pérdida de masa a 200 °C fue inferior al 20 %, y solo el 9 % de la masa de SRE se volatilizó a 100 °C. Al comparar las temperaturas de descomposición, el SRE fue semejante a los surfactantes utilizados en la industria petrolera, presentando eliminación completa a temperaturas entre 500 y 700 °C [67].

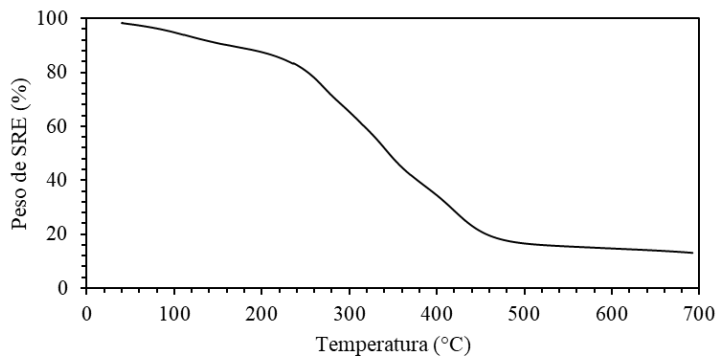


Figura 5. Curva termogravimétrica para la solución SRE obtenida.

Algunas de las propiedades fisicoquímicas para las nanopartículas propuestas se resumen en la Tabla 2. Se corroboró la diferencia en la naturaleza química. En especial se obtuvieron estructuras fuertemente ácidas, ácidas, neutras y básicas, representadas en nanoestructuras de sílice pirógena (SiO_2), Óxido de circonio (ZrO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3) y Óxido de Magnesio (MgO), respectivamente. Asimismo, se corroboró el tamaño de las estructuras en el régimen nanométrico (D90), y la alta estabilidad térmica, con pérdidas de masa inferiores al 5% a temperaturas superiores a 200°C.

Tabla 3. Propiedades químicas y físicas de las nanopartículas utilizadas para la modificación del surfactante natural.

	Punto Cero de Carga (PZC)	Tamaño de Partícula (dp_{50}) nm	Pérdida de masa (%) a 200 ° C
Silice Fumarica (SiO_2)	2.0 ± 0.1	68.0 ± 1.5	1
Oxido de Circonio (ZrO_2)	3.5 ± 0.1	66.0 ± 2.0	2
Oxido de Aluminio (Al_2O_3)	6.3 ± 0.1	61.4 ± 2.0	2
Oxido de Magnesio (MgO)	11.4 ± 0.1	69.4 ± 0.2	2

Pruebas de desempeño durante la recuperación mejorada de petróleo (EOR). Cuatro nanopartículas (Nps.), basadas en estructuras de SiO_2 (fuertemente ácidas), ZrO_2 (ácidas), Al_2O_3 (Neutras) y MgO (Fuertemente básicas), se agregaron a la solución de SRE para evaluar el efecto de la naturaleza química sobre las propiedades capilares del sistema. Los resultados de la tensión interfacial entre un crudo tipo y los cuatro Bio-Nanofluidos se presentan en la Figura 5. El sistema control se definió como la solución SRE en ausencia de nanopartículas.

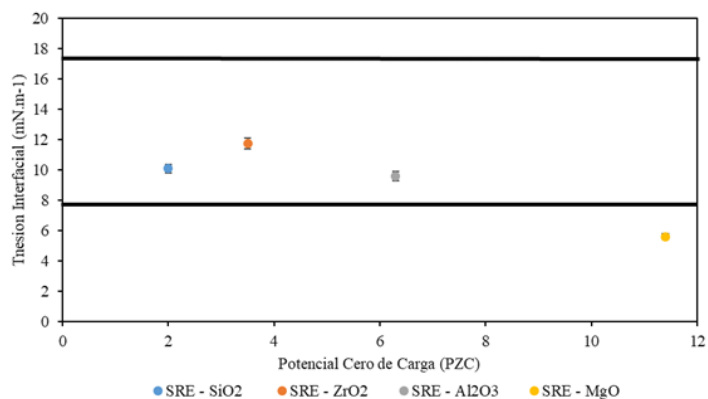


Figura 6. Efecto de la adición de nanopartículas (300 mg. L-1) sobre la tensión interfacial (TIF) entre el crudo y el extracto acuoso SRE a 500 mg. L-1.

Las tensiones interfaciales (IFT) entre el agua y el crudo fue de 17,3, sin embargo, cuando se agregaron 300 mg. L-1 de SRE a la fase hidrofílica, la tensión interfacial se redujo hasta en un 50% gracias a la capacidad superficial del extracto vegetal. Comparativamente, la adición de nanopartículas de MgO fue el único escenario favorable, mostrando mejoras en la capacidad tensoactiva de la solución de SRE de hasta un 34,6%. En cambio, las nanopartículas de SiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃ generaron mayores valores de IFT cuando se incorporaron al extracto acuoso de SRE. La Figura 6 muestra la relación entre los potenciales cero de carga (PZC) de los nanomateriales y su capacidad para mejorar las capacidades tensoactivas de SRE, observándose que los materiales de superficie ácida desfavorecen la capacidad tensoactiva del extracto de SRE. Para explicar los resultados, se consideraron las cargas de los materiales una vez se incorporan en la solución vegetal. Las nanopartículas de MgO fueron las únicas que presentaron un PZC > 7,0; mientras que las demás exhibieron PZC < 7,0. Gracias a esto y considerando el pH del medio (SRE extracto acuoso = 7.3): el único material por debajo de su PZC y con densidad de carga positiva sería el MgO, esto beneficia la interacción electrostática con el oxígeno nucleófilo presente en las moléculas de agua a través de interacciones ion-dipolo, como han señalado otros autores (quimisorción de agua sobre MgO) [68-71]. La fuerte interacción de las nanopartículas de MgO con el agua se evaluó utilizando espectros en la región ultravioleta-visible (Figura 7). Los resultados mostraron que solo para la solución de SRE con MgO hubo un desplazamiento del espectro a la derecha que indica nuevas formas moleculares [72]. Este fenómeno está bien descrito y se asocia al cambio crómico debido a la formación de micelas [73-77].

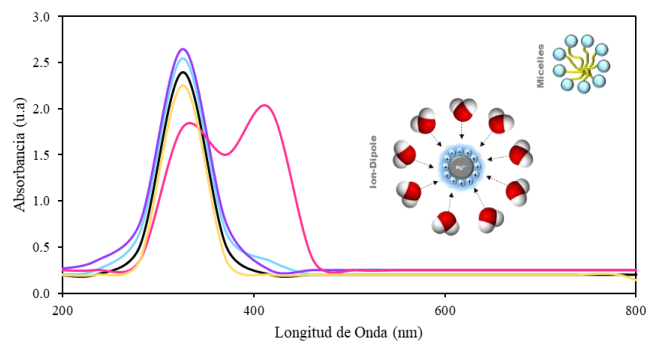


Figura 7. Efecto de la adición de nanopartículas de (---) SiO₂, (---) ZrO₂, (---) Al₂O₃ y (---) MgO a 300 mg. L-1 al (---) extracto acuoso SRE sobre el Espectro UV-Vis. Modelo de la interacción MgO y Saponina. Estructura de la saponina esteroide tomada de los estudios de Sahu et al. [65]

En cambio, el aumento de la tensión interfacial entre el Crudo y la solución SRE en presencia de las demás nanopartículas se explica considerando la capacidad de estas estructuras para adsorber moléculas de saponinas, evitando su encuentro para la formación de micelas (sin cambios en el espectro SRE) [78] y disminuyendo las propiedades tensoactivas de SRE. Para las nanopartículas de MgO, se evaluaron además cinco concentraciones diferentes. Los resultados revelaron una relación entre la concentración de MgO en la solución SRE y su capacidad para mejorar la tensión interfacial entre las fases, 100 mg. L-1 resultó ser la concentración óptima, que provocó reducciones de la tensión interfacial agua: crudo de hasta un 57 % en comparación con la solución SRE (Figura 8)

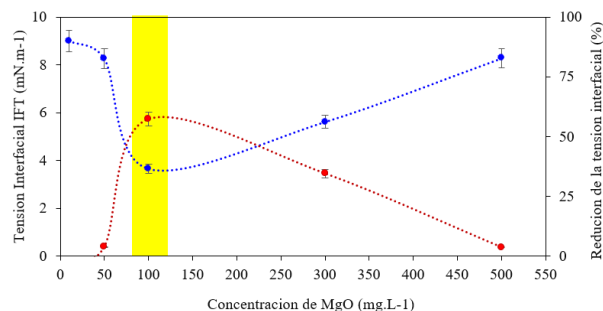


Figura 8. Tensión interfacial (---) entre el crudo y la solución de SRE y (---) reducción de la tensión interfacial del sistema en función de la concentración de nanopartículas de MgO.

Algunos estudios exponen que bajas concentraciones de nanopartículas no alteran las propiedades tensoactivas de los surfactantes por efectos de dilución y que a cierta concentración, se favorece la interacción entre las moléculas tensoactivas y las nanoestructuras por fisisorción, lo que impide la formación de micelas y, por tanto, reduce la eficacia del tensoactivo [79-81], por otro lado a partir de cierta concentración, se favorece la interacción entre las nanoestructuras y las moléculas de agua permitiendo el encuentro de los monómeros tensoactivos, la formación de micelas y el decaimiento de la tensión interfacial. Las propiedades tensoactivas se ven favorecidas en la medida en que la incorporación de nuevos ingredientes favorezca el encuentro tensoactivo-tensoactivo y no el contacto tensoactivo-ingrediente, por lo que se debe considerar cuidadosamente la naturaleza y concentración de las estructuras. La mayoría de los sistemas químicos tienen una distribución normal en relación a la dosis-respuesta, es decir, para la mayoría de las nanoestructuras existe un punto de concentración óptimo en el que mejoran las propiedades activas del sistema donde se incorporan, muchos autores han reportado este comportamiento [82– 84].

Numero capilar. En la Tabla 4 se muestra el valor del número capilar (N_c) para tres sistemas de desplazamiento: Agua, Solución SRE y el Bio-nanofluido Óptimo -en adelante denominado simplemente Bio-Nanofluido-. Los resultados revelaron que la adición de la solución SRE mejoró el N_c del agua hasta 9 veces (incrementos del 1000 %), mientras que la adición de nanopartículas a la solución SRE mejoró el rendimiento del agua hasta 28 veces (incrementos del 2700 % aproximadamente). De acuerdo con la literatura, para lograr efectos a nivel de yacimiento e incrementales durante el proceso de recuperación de petróleo como se intentará demostrar en las pruebas de desplazamiento, la mejora de N_c del fluido desplazante debe ser mejorado en al menos en un orden de magnitud.

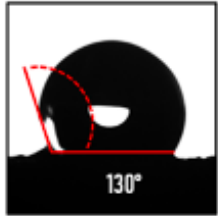
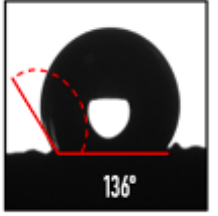
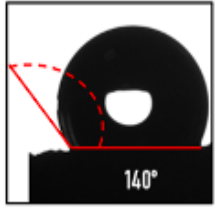
	Bio-nanofluido	Solución de SRE	Agua
Angulo de Contacto			
Viscosidad	5.00 ± 0.01	4.37 ± 0.01	1.00 ± 0.01
IFT (mN/m)	3.66 ± 0.12	8.60 ± 0.22	17.25 ± 0.20
N_c	1.80 x 10 ⁻³	4.00 x 10 ⁻⁴	1.00 x 10 ⁻⁴

Tabla 4. Número capilar para el agua, la solución SRE y el bionanofluido óptimo a 80°C cuando se usan como fase desplazante.

Las nanopartículas pueden mejorar el rendimiento de los tensoactivos ya sea alterando la humectabilidad del medio poroso, para que tenga menos afinidad por el aceite, o mejorando la capacidad de las moléculas de tensoactivo para formar micelas y ubicarse en la interfase polar-no polar, en ambos casos se intenta favorecer la movilidad microscópica del banco de crudo. El numero capilar describe ambos efectos [85–87]

Pruebas de desplazamiento en medio poroso. Se propusieron pruebas de desplazamiento para evaluar el rendimiento del bio-nanofluido bajo escenarios dinámicos. Esto permitió predecir con cierto nivel de certeza, el comportamiento de la tecnología a condiciones de yacimiento. Las permeabilidades absolutas para *Core plug NT1* y *Core plug NT2*, para evaluar la Solución SRE y el Bio-Nanofluido respectivamente, fueron de 13.5 mD y 12.1 mD. Las permeabilidades efectivas para Agua y Petróleo, antes y después de la inyección de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 3. De acuerdo a los resultados se mejoró la movilidad del Crudo en 8% y 17%, y se redujo el desplazamiento de agua (K_w) en 16% y 9%, después de la solución SRE y la inyección de Bio-nanofluido, respectivamente.

Tabla 5. Permeabilidades relativas a saturaciones residuales para las soluciones tensoactivas propuestas a 80°C.

Propiedad	Tratamiento		
	Antes	Solución SRE	Bio-nanofluido
K_o a S_w (mD)	14,3	15,5	16,8
K_w a S_o (mD)	3,2	2,7	2,9

Del mismo modo, se evaluó el comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa bajo el escenario comparativo, antes y después de la inyección de cada tratamiento (Figura 9). Para K_{rw} existió una reducción de la permeabilidad, siendo la solución SRE la más significativa. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para permeabilidades efectivas.

Las curvas de permeabilidad se desplazaron hacia la derecha cuando se utiliza solución SRE y Bio-nanofluido, lo que se traduce en una alteración en la mojabilidad del medio poroso, favoreciendo su preferencia a ser humedecido con agua, estos resultados se correlacionan con el cambio en la mojabilidad evaluado en el nivel estático utilizando el ángulo de contacto, y confirman que la acción de los biofluidos se basó tanto en la reducción de la tensión interfacial como en la decoración del medio poroso para favorecer la movilidad del crudo. Estos resultados se contrastan con los valores de saturación de agua residual que pasaron de 20,5% a 23,6% y de 20,5% a 26,8% después de la inyección de Solución SRE y Bio-Nanofluido, respectivamente, indicando que quedará más agua en el medio poroso cuando se utiliza el bio-nanofluido. Igualmente, la saturación de aceite residual pasó de 74,9% a 80,9% y de 74,9% a 86,5%, cuando se utilizó la solución SRE y el bio-nanofluido, revelando un incremento en la recuperación de aceite. Por otro lado, se puede observar un aumento significativo en la movilidad del crudo a lo largo de la curva de permeabilidad relativa. Por ejemplo, si dibujamos una línea vertical al 55% de saturación de agua, se observa que el Kro después de las inyecciones es de 0,09, y el Kro del bio-nanofluido es de 0,28, lo que significa un aumento de alrededor del 300%, lo que se traduce en un aumento significativo en la producción de petróleo de este último sistema a las condiciones del yacimiento.

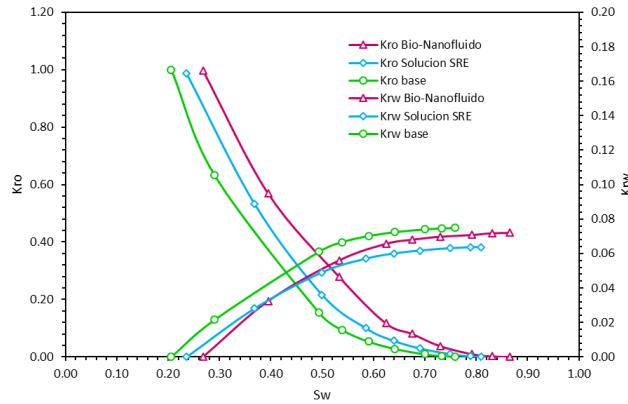


Figura 9. Curvas de permeabilidad relativa antes y después de aplicar solución SRE (---) y Bio-nanofluido (---) al medio poroso

Finalmente, los resultados de las curvas de recuperación y los perfiles de presión para la solución SRE y el bio-nanofluido se presentan en la Figura 10. Los resultados muestran que después de la inyección de agua, se recupera aproximadamente el 70% del petróleo para los dos escenarios, lo que indica, entre otras cosas, que las muestras de roca tuvieron características similares y garantizaron la comparación entre los escenarios. Después de la inyección de agua seguida de la solución SRE y, la recuperación se elevó al 76 %, mientras que la inyección del bio-nanofluido en remplazo de la solución SRE provocó un incremento en el recobro de aceite de hasta un 83 %. En la recuperación incremental, la solución SRE recupera alrededor del 20 % del petróleo disponible después del recobro secundario, mientras que el bionanofluido lo hace en aproximadamente el 41 %. Los resultados muestran que la solución SRE se puede mejorarse sustancialmente con los nanomateriales y la concentración adecuada [3,88–90].

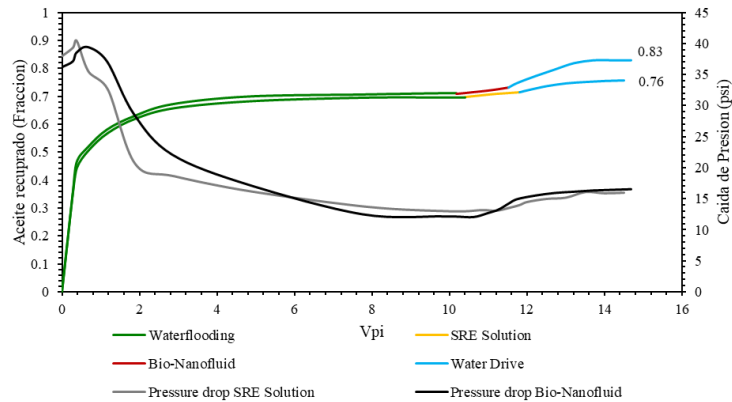


Figure 10. Aceite recuperado usando la solucion de SRE (---) y el bio-nanofluido (---), y caída de presión para cada escenario a 80°C y 2500 psi (17.24 MPa) como presión de confinamiento.

La comparación de los perfiles de presión del escenario control y el mejorado con nanomateriales, permitió establecer que la adición de nanopartículas de MgO no provoca bloqueos en el medio poroso.

Conclusiones

Como conclusiones tenemos que 1) *Solanum torvum* es una buena fuente de tensoactivos naturales. 2) Se recomienda la extracción por Soxhlet y sin desengrasar para obtener extracto rico en saponinas esteroidales como moléculas con actividades de superficie. 3) Las nanopartículas mejoran el rendimiento de los tensoactivos naturales de *Solanum torvum* siempre que se consideran las propiedades de los nanomateriales y la concentración.

Para el presente caso, el uso de nanomateriales catiónicos como las nanopartículas de MgO a concentraciones entre 100 y 300 mg. L⁻¹ son recomendables para mejorar las propiedades de los extractos tensoactivos aislados de *Solanum torvum*. Las propiedades tensoactivas se verán favorecidas siempre que la incorporación de las nanopartículas al sistema facilite el encuentro surfactante-surfactante y no el contacto surfactante-nanopartícula, por lo que se debe considerar cuidadosamente la naturaleza y concentración de las estructuras. El desarrollo de un bio-nanofluido mejoró las propiedades tensoactivas innatas del SRE, observando aumentos de hasta un 2000% de Nc y recuperaciones incrementales de aceite de 83% frente al 76%. Asimismo, se evidenció un aumento significativo en la movilidad del crudo y una reducción del desplazamiento de agua verificando los valores de permeabilidad. De acuerdo con los resultados, el uso de surfactantes naturales con nanomateriales inteligentemente elegidas, puede convertirse en una tecnología limpia y rentable para la recuperación química mejorada de petróleo (CEOR). Hasta donde sabemos, este es el primer estudio sobre las propiedades tensoactivas del género *Solanum* mejoradas con nanomateriales personalizados como una propuesta EOR respetuosa con el medio ambiente y sostenible desde la selección de la materia prima.

Referencias

- [1] B.A. Bealesio, N.A. Blánquez Alonso, N.J. Mendes, A.V. Sande, B. Hascakir, A review of enhanced oil recovery (EOR) methods applied in Kazakhstan, *Petroleum*. 7 (2021) 1–9. doi:https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.03.003.
- [2] C.A. Franco, T. Montoya, N.N. Nassar, P. Pereira-Almao, F.B. Cortés, Adsorption and Subsequent Oxidation of Colombian Asphaltenes onto Nickel and/or Palladium Oxide Supported on Fumed Silica Nanoparticles, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 7336–7347. doi:10.1021/ef4018543.
- [3] C.A. Franco, L.J. Giraldo, C.H. Candela, K.M. Bernal, F. Villamil, D. Montes, S.H. Lopera, C.A. Franco, F.B. Cort, 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, (n.d.).
- [4] D. Levitt, A. Jackson, C. Heinson, L.N. Britton, T. Malik, V. Dwarakanath, G.A. Pope, Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants , (2006). doi:10.2118/100089-MS.
- [5] O. Massarweh, A.S. Abushaikha, The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances, *Energy Reports*. 6 (2020) 3150–3178. doi:https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009.
- [6] O.E. Medina, C. Olmos, S.H. Lopera, F.B. Cortés, C.A. Franco, Nanotechnology Applied to Thermal Enhanced Oil Recovery Processes: A Review, *Energies* . 12 (2019). doi:10.3390/en12244671.
- [7] C.A. Franco, R. Zabala, F.B. Cortés, Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields, *J. Pet. Sci. Eng.* 157 (2017) 39–55. doi:https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.004.
- [8] C.A. Franco, C.A. Franco, R.D. Zabala, Í. Bahamón, Á. Forero, F.B. Cortés, Field Applications of Nanotechnology in the Oil and Gas Industry: Recent Advances and Perspectives, *Energy & Fuels*. 35 (2021) 19266–19287. doi:10.1021/acs.energyfuels.1c02614.
- [9] E. Science, Factors Affecting the Production of Biosurfactants and their Applications in Enhanced Oil Recovery (EOR). A Review Factors Affecting the Production of Biosurfactants and their Applications in Enhanced Oil Recovery (EOR). A Review, (n.d.). doi:10.1088/1755-1315/353/1/012048.
- [10] C.M. Simjoo M, Rezaei M, Nadri F, Mousapour M, Irvani M, Introducing a New, Low-Cost Biosurfactant for EOR Applications: A Mechanistic Study, *Eur. Assoc. Geosci. Eng.* 2019 (2019) 1–11.
- [11] P.A. Luque Alanis, A.M. AlSofi, J. Wang, M. Han, Toward an Alternative Bio-Based SP Flooding Technology: I. Biosurfactant Evaluation , (2015). doi:10.2118/174621-MS.
- [12] N. Guo, T. Tong, N. Ren, Y. Tu, B. Li, Saponins from seeds of Genus *Camellia*: Phytochemistry and bioactivity, *Phytochemistry*. 149 (2018) 42–55. doi:https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2018.02.002.
- [13] N.J. Hadia, C. Ottenheim, S. Li, N.Q. Hua, L.P. Stubbs, H.C. Lau, Experimental investigation of biosurfactant mixtures of surfactin produced by *Bacillus Subtilis* for EOR application, *Fuel*. 251 (2019) 789–799. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.111.
- [14] Q. Liu, J. Niu, Y. Yu, C. Wang, S. Lu, S. Zhang, J. Lv, B. Peng, Production, characterization and application of biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* L20 for microbial enhanced oil recovery, *J. Clean. Prod.* 307 (2021) 127193. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127193.
- [15] V.T. Elakkiya, P. SureshKumar, N.S. Alharbi, S. Kadaikunnan, J.M. Khaled, M. Govindarajan, Swift production of rhamnolipid biosurfactant, biopolymer and synthesis of biosurfactant-wrapped silver nanoparticles and its enhanced oil recovery, *Saudi J. Biol. Sci.* 27 (2020) 1892–1899. doi:https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.04.001.

- [16] D. Yaw, B. Mamo, N. Yekeen, A. Demisi, A state-of-the-art review on the application of natural surfactants in enhanced oil recovery, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114888. doi:10.1016/j.molliq.2020.114888.
- [17] Z. Velioglu, R.O. Urek, Physicochemical and structural characterization of biosurfactant produced by *Pleurotus djamor* in solid-state fermentation, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 21 (2016) 430–438. doi:10.1007/s12257-016-0139-z.
- [18] F. Zhao, R. Shi, Q. Cui, S. Han, H. Dong, Y. Zhang, Biosurfactant production under diverse conditions by two kinds of biosurfactant-producing bacteria for microbial enhanced oil recovery, *J. Pet. Sci. Eng.* 157 (2017) 124–130. doi:https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.022.
- [19] A. Kumar, A. Mandal, Synthesis and physicochemical characterization of zwitterionic surfactant for application in enhanced oil recovery, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 61–71. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.032.
- [20] R. Cohen, D. Exerowa, Surface forces and properties of foam films from rhamnolipid biosurfactants., *Adv. Colloid Interface Sci.* 134–135 (2007) 24–34. doi:10.1016/j.cis.2007.04.018.
- [21] A. Ghalambor, A. Hayatdavoudi, M. Shahidi-Asl, A Study of Formation Damage of Selective Mineralogy Due To Bacterial Plugging, *SPE Adv. Technol. Ser.* 4 (1996) 118–127. doi:10.2118/ATS-27006-PA.
- [22] P.I. Osode, T.Y. Rizk, M.A. Al-Obied, A.S. Alutaibi, M.H. Al-Khalidi, Microbial and Formation Damage Assessment of Secondary Treated Sewage Effluent for a Low Permeability Carbonate Reservoir Water Injection, *SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* (2015) D031S009R003. doi:10.2118/173737-MS.
- [23] R.S. Seright, J. Liang, A Comparison of Different Types of Blocking Agents, *SPE Eur. Form. Damage Conf.* (1995) SPE-30120-MS. doi:10.2118/30120-MS.
- [24] P. Szumala, Structure of Microemulsion Formulated with Monoacylglycerols in the Presence of Polyols and Ethanol, (2015) 97–106. doi:10.1007/s11743-014-1618-x.
- [25] H.F. Asl, G. Zargar, A.K. Manshad, M.A. Takassi, J.A. Ali, A. Keshavarz, Effect of SiO₂ nanoparticles on the performance of L-Arg and L-Cys surfactants for enhanced oil recovery in carbonate porous media, *J. Mol. Liq.* 300 (2020) 112290. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112290.
- [26] P. Mehrabianfar, H. Bahraminejad, A.K. Manshad, An introductory investigation of a polymeric surfactant from a new natural source in chemical enhanced oil recovery (CEOR), *J. Pet. Sci. Eng.* 198 (2021) 108172. doi:https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108172.
- [27] K. Holmberg, Natural surfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 148–159. doi:https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00074-7.
- [28] P. Foley, A. Kermanshahi pour, E.S. Beach, J.B. Zimmerman, Derivation and synthesis of renewable surfactants, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1499–1518. doi:10.1039/C1CS15217C.
- [29] S.T. Malkapuram, V. Sharma, S.P. Gumfekar, S. Sonawane, S. Sonawane, G. Boczkaj, M.M. Seepana, A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment, *Sustain. Energy Technol. Assessments.* 48 (2021) 101576. doi:https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101576.
- [30] Y. Zhang, Q. You, Y. Fu, M. Zhao, H. Fan, Y. Liu, C. Dai, Investigation on interfacial/surface properties of bio-based surfactant N-aliphatic amide-N,N-diethoxypropylsulfonate sodium as an oil displacement agent regenerated from waste cooking oil, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 68–74. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.026.
- [31] V. Bragoni, R.K. Rit, R. Kirchmann, A.S. Trita, L.J. Gooßen, Synthesis of bio-based surfactants from cashew nutshell liquid in water, *Green Chem.* 20 (2018) 3210–3213. doi:10.1039/C8GC01686K.
- [32] S.M. Deotale, S. Dutta, J.A. Moses, C. Anandharamakrishnan, Coffee oil as a natural surfactant, *Food Chem.* 295 (2019) 180–188. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.090.
- [33] V.S. Balachandran, S.R. Jadhav, P.K. Vemula, G. John, Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 427–438. doi:10.1039/C2CS35344J.
- [34] N. Saxena, A. Mandal, Applications of Natural Surfactants in EOR BT - Natural Surfactants: Application in Enhanced Oil Recovery, in: N. Saxena, A. Mandal (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2022: pp. 31–40. doi:10.1007/978-3-030-78548-2_6.
- [35] A. Somoza, N. Tafur, A. Arce, A. Soto, Design and performance analysis of a formulation based on SDBS and ionic liquid for EOR in carbonate reservoirs, *J. Pet. Sci. Eng.* 209 (2022) 109856. doi:https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109856.
- [36] A. Nafisifar, A. Khaksar Manshad, S. Reza Shadizadeh, Evaluation of a new green synthesized surfactant from linseeds - chemical EOR implications from sandstone petroleum reservoirs, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117263. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117263.
- [37] Z.-P. Xu, Y. Liu, X.-M. Li, S.-Y. Wang, P. Jiang, J. Pan, Y.-K. Jiang, H.-X. Kuang, B.-Y. Yang, Xanthosaponins A and B, two unusual steroidal saponins with an unprecedented 16,17-seco-cholestane skeleton from *Solanum xanthocarpum* and their cytotoxic activities, *New J. Chem.* 46 (2022) 1815–1820. doi:10.1039/D1NJ05286A.
- [38] Z.-P. Xu, Y. Liu, S.-Y. Wang, X.-M. Li, D.-X. Lu, Z.-W. Li, J. Pan, H.-X. Kuang, B.-Y. Yang, Cholesaponins A-F, six new rare cholestane saponins including two unprecedented 14-methyl C28 cholestane saponins from *Solanum xanthocarpum*, *Tetrahedron.* (2022) 132674. doi:https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132674.

- [39] L.C. Viet Cuong, N.P.K. Nhi, T.P. Ha, L.T. Anh, T.T.H. Dat, P.T.T. Oanh, N.T.M. Phuong, V.T.K. Thu, H.V. Duc, H.L.T. Anh, A new steroidal saponin from the aerial parts of *Solanum torvum*, *Nat. Prod. Res.* (2021) 1–6. doi:10.1080/14786419.2021.1908282.
- [40] F.-F. Chen, J. Zhou, Y.-W. Zhang, Y.-P. Chen, Y.-R. Wang, Y.-F. Zhao, W. Liu, X.-F. Huang, Five new steroidal saponins from the seeds of *Solanum melongena* L., *Phytochem. Lett.* 41 (2021) 21–26. doi:https://doi.org/10.1016/j.phytol.2020.10.008.
- [41] M. Franco-Aguirre, R.D. Zabala, S.H. Lopera, C.A. Franco, F.B. Cortés, Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas - Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 51 (2018) 53–64. doi:10.1016/J.JNGSE.2017.12.027.
- [42] F. Razavirad, A. Shahrabadi, P.B. Dehkordi, A. Rashidi, Experimental Pore-Scale Study of a Novel Functionalized Iron-Carbon Nanohybrid for Enhanced Oil Recovery (EOR), (2022).
- [43] E. Nourafkan, Z. Hu, D. Wen, Nanoparticle-enabled delivery of surfactants in porous media, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018). doi:10.1016/j.jcis.2018.02.032.
- [44] H. Zhang, A. Nikolov, D. Wasan, Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: underlying mechanism and imbibition experiments, *Energy & Fuels.* 28 (2014) 3002–3009.
- [45] H. Rezvani, D. Panahpoori, M. Riazi, R. Parsaei, M. Tabaei, F.B. Cortés, A novel foam formulation by Al₂O₃/SiO₂ nanoparticles for EOR applications: A mechanistic study, *J. Mol. Liq.* 304 (2020) 112730.
- [46] F.B. Cortés, M. Lozano, O. Santamaria, S. Betancur Marquez, K. Zapata, N. Ospina, C.A. Franco, Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications., *Molecules.* 23 (2018). doi:10.3390/molecules23071523.
- [47] D.P. Lettre, A.D. Agrawal, P.S. Bajpei, A.A. Patil, S.R. Bavaskar, *Scholars Research Library*, 2 (2010) 403–407.
- [48] S. Pérez-Robles, F.B. Cortés, C.A. Franco, Effect of the nanoparticles in the stability of hydrolyzed polyacrylamide/resorcinol/formaldehyde gel systems for water shut-off/conformance control applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47568. doi:https://doi.org/10.1002/app.47568.
- [49] F.B. Cortés, M. Lozano, O. Santamaria, S. Betancur Marquez, K. Zapata, N. Ospina, C.A. Franco, Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications, *Molecules.* 23 (2018) 1523. doi:10.3390/molecules23071523.
- [50] S. Betancur, J.C. Carmona, N.N. Nassar, C.A. Franco, F.B. Cortés, Role of Particle Size and Surface Acidity of Silica Gel Nanoparticles in Inhibition of Formation Damage by Asphaltene in Oil Reservoirs, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6122–6132. doi:10.1021/acs.iecr.6b01187.
- [51] J.P. Villegas, I. Moncayo-Riascos, D. Galeano-Caro, M. Riazi, C.A. Franco, F.B. Cortés, Functionalization of γ -Alumina and Magnesia Nanoparticles with a Fluorocarbon Surfactant to Promote Ultra-Gas-Wet Surfaces: Experimental and Theoretical Approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 13510–13520. doi:10.1021/acsami.9b22383.
- [52] Y. Hu, Q. Cheng, J. Yang, L. Zhang, A. Davarpanah, A laboratory approach on the hybrid-enhanced oil recovery techniques with different saline brines in sandstone reservoirs, *Processes.* 8 (2020) 1051.
- [53] M. Wójciak-Kosior, I. Sowa, R. Kocjan, R. Nowak, Effect of different extraction techniques on quantification of oleanolic and ursolic acid in *Lamii albi flos*, *Ind. Crops Prod.* 44 (2013) 373–377. doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.018.
- [54] J. Wu, L. Lin, F. Chau, Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 347–352. doi:https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00066-9.
- [55] L.G. PHILLIPS, Z. HAQUE, J.E. KINSELLA, A Method for the Measurement of Foam Formation and Stability, *J. Food Sci.* 52 (1987) 1074–1077. doi:https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1987.tb14279.x.
- [56] K. Samal, C. Das, K. Mohanty, Eco-friendly biosurfactant saponin for the solubilization of cationic and anionic dyes in aqueous system, *Dye. Pigment.* 140 (2017) 100–108. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.031.
- [57] F. Cortés, C. Franco, O. Santamaria, S. Betancur Marquez, N. Ospina, M. Lozano, K. Zapata, Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications, *Molecules.* 23 (2018) 1523. doi:10.3390/molecules23071523.
- [58] M.K. Sharma, D.O. Shah, Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery, in: E.C. Donaldson, G. V Chilingarian, T.F.B.T.-D. in P.S. Yen (Eds.), *Enhanc. Oil Recover. II*, Elsevier, 1989: pp. 255–315. doi:https://doi.org/10.1016/S0376-7361(08)70462-X.
- [59] A.H.C. Chun, A.N. Martin, Measurement of Hydrophile-Lipophile Balance of Surface-Active Agents, *J. Pharm. Sci.* 50 (1961) 732–736. doi:10.1002/JPS.2600500903.
- [60] S. Betancur, L.J. Giraldo, F. Carrasco-Marín, M. Riazi, E.J. Manrique, H. Quintero, H.A. García, C.A. Franco-Ariza, F.B. Cortés, Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction, *ACS Omega.* 4 (2019) 16171–16180. doi:10.1021/acsomega.9b02372.
- [61] J.J. Sheng, Status of surfactant EOR technology, *Petroleum.* 1 (2015) 97–105. doi:https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.003.
- [62] S. Rai, E. Acharya-Siwakoti, A. Kafle, H.P. Devkota, A. Bhattarai, Plant-Derived Saponins: A Review of Their Surfactant Properties and Applications, *Sci .* 3 (2021). doi:10.3390/sci3040044.

- [63] M.M.A. El Aziz, A.S. Ashour, A.S.G. Melad, A review on saponins from medicinal plants: chemistry, isolation, and determination, *J. Nanomed. Res.* 8 (2019) 282–288.
- [64] G.R. Van Atta, J. Guggolz, Forage Constituents, Detection of Saponins and Sapogenins on Paper Chromatograms by Liebermann-Burchard Reagent, *J. Agric. Food Chem.* 6 (1958) 849–850. doi:10.1021/jf60093a008.
- [65] N.P. Sahu, S. Banerjee, N.B. Mondal, D. Mandal, Steroidal saponins, *Fortschritte Der Chemie Org. Naturstoffe/Progress Chem. Org. Nat. Prod.* (2008) 45–141.
- [66] H. Kunieda, K. Shinoda, Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. I. Multisurfactant systems, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 107–121. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90154-7.
- [67] E. Manrique, C. Thomas, R. Ravikiran, M. Izadi, M. Lantz, J. Romero, V. Alvarado, EOR: Current Status and Opportunities, (2010). doi:10.2118/130113-MS.
- [68] L. Giordano, A.M. Ferrari, Modified ion pair interaction for water dimers on supported MgO ultrathin films, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 20349–20355.
- [69] R.S. Alvim, I. Borges Jr, D.G. Costa, A.A. Leitao, Density-functional theory simulation of the dissociative chemisorption of water molecules on the MgO (001) surface, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 738–744.
- [70] N.H. De Leeuw, S.C. Parker, Molecular-dynamics simulation of MgO surfaces in liquid water using a shell-model potential for water, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 13901.
- [71] C.A. Scamehorn, A.C. Hess, M.I. McCarthy, Correlation corrected periodic Hartree–Fock study of the interactions between water and the (001) magnesium oxide surface, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2786–2795.
- [72] M. Hunger, J. Weitkamp, In situ IR, NMR, EPR, and UV/Vis Spectroscopy: Tools for New Insight into the Mechanisms of Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2954–2971. doi:https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010817)40:16<2954::AID-ANIE2954>3.0.CO;2-#.
- [73] M. Vermathen, E.A. Louie, A.B. Chodosh, S. Ried, U. Simonis, Interactions of water-insoluble tetraphenylporphyrins with micelles probed by UV–Visible and NMR spectroscopy, *Langmuir.* 16 (2000) 210–221.
- [74] Y. Xie, R. Ye, H. Liu, Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 279 (2006) 175–178.
- [75] B. Tanhaei, N. Saghatoleslami, M.P. Chenar, A. Ayati, M. Hesampour, M. Mänttari, Experimental study of CMC evaluation in single and mixed surfactant systems, using the UV–Vis spectroscopic method, *J. Surfactants Deterg.* 16 (2013) 357–362.
- [76] N. Azum, M.A. Rub, A.M. Asiri, W.A. Bawazeer, Micellar and interfacial properties of amphiphilic drug–non-ionic surfactants mixed systems: Surface tension, fluorescence and UV–vis studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 522 (2017) 183–192.
- [77] R.D. Falcone, N.M. Correa, J.J. Silber, On the formation of new reverse micelles: A comparative study of benzene/surfactants/ionic liquids systems using UV–visible absorption spectroscopy and dynamic light scattering, *Langmuir.* 25 (2009) 10426–10429.
- [78] M. Qi, Y. Zhou, Multimicelle aggregate mechanism for spherical multimolecular micelles: From theories, characteristics and properties to applications, *Mater. Chem. Front.* 3 (2019) 1994–2009.
- [79] H. Eicke, H. Christen, Is water critical to the formation of micelles in apolar media??, *Helv. Chim. Acta.* 61 (1978) 2258–2263.
- [80] H. Wennerström, B. Lindman, Micelles. Physical chemistry of surfactant association, *Phys. Rep.* 52 (1979) 1–86.
- [81] Y. Moroi, *Micelles: theoretical and applied aspects*, Springer Science & Business Media, 1992.
- [82] E.A. Tabora, C.A. Franco, M.A. Ruiz, V. Alvarado, F.B. Cortes, Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles, *Energy & Fuels.* 31 (2017) 1329–1338.
- [83] C.A. Franco, L.J. Giraldo, C.H. Candela, K.M. Bernal, F. Villamil, D. Montes, S.H. Lopera, C.A. Franco, F.B. Cortés, 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.* 10 (2020) 1579.
- [84] J.D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C.A. Franco, N.N. Nassar, F.B. Cortés, Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments, *Energy & Fuels.* 30 (2016) 2052–2059. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02841.
- [85] M. Almahfood, B. Bai, The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications, *J. Pet. Sci. Eng.* 171 (2018) 196–210. doi:10.1016/j.petrol.2018.07.030.
- [86] M. Franco-Aguirre, R.D. Zabala, S.H. Lopera, C.A. Franco, F.B. Cortés, Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas - Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 51 (2018) 53–64. doi:https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.12.027.
- [87] E.M. Ruidiaz, A. Winter, O. V Trevisan, Oil recovery and wettability alteration in carbonates due to carbonate water injection, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 8 (2018) 249–258. doi:10.1007/s13202-017-0345-z.
- [88] G. Dordzie, M. Dejam, Enhanced oil recovery from fractured carbonate reservoirs using nanoparticles with low salinity water and surfactant: A review on experimental and simulation studies, *Adv. Colloid Interface Sci.* 293 (2021) 102449. doi:10.1016/j.cis.2021.102449.
- [89] W. Sun, Y. Wang, W. Zhang, H. Ying, P. Wang, Novel surfactant peptide for removal of biofilms, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 172 (2018) 180–186. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.029.

[90] P. Tavakoli, S.R. Shadizadeh, F. Hayati, M. Fattahi, Effects of synthesized nanoparticles and Henna-Tragacanth solutions on oil/water interfacial tension: Nanofluids stability considerations, *Petroleum*. 6 (2020) 293–303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.03.001>.