

## Capítulo 6

# APLICACIONES DE LAS MICRO Y NANOTECNOLOGÍAS EN LA EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO Y GAS

**José G. Delgado-Linares\*, Johnny Bullón, Jean-Louis Salager**

Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101. Venezuela

## CONTENIDO

<b>6.1. El petróleo como fuente de energía. Situación actual y perspectivas futuras .....</b>	<b>157</b>
6.1.1. <i>Recuperación primaria</i>	
6.1.2. <i>Recuperación secundaria</i>	
6.1.3. <i>Recuperación terciaria</i>	
<b>6.2. Nanotecnología en la exploración y producción de hidrocarburos. Generalidades .....</b>	<b>158</b>
6.2.1. <i>Nanomateriales</i>	
6.2.2. <i>Nanosensores</i>	
6.2.3. <i>Nanopartículas</i>	
6.2.4. <i>Fluidos “inteligentes”</i>	
<b>6.3. Algunas aplicaciones nanotecnológicas en la exploración y producción de hidrocarburos .....</b>	<b>159</b>
6.3.1. <i>Nanomateriales</i>	
6.3.2. <i>Nanosensores</i>	
6.3.3. <i>Nanopartículas</i>	
6.3.4. <i>Nanofluidos inteligentes: micelas y microemulsiones</i>	
<b>6.4. Retos para el futuro próximo .....</b>	<b>177</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>178</b>

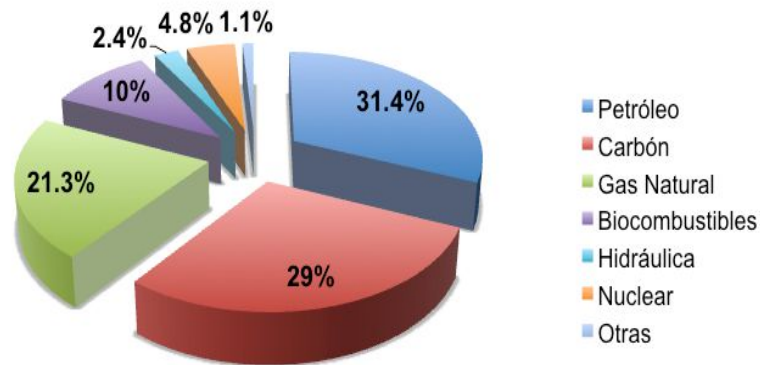
---

\* [josedel@ula.ve](mailto:josedel@ula.ve); [salager@ula.ve](mailto:salager@ula.ve)



### 6.1. El petróleo como fuente de energía. Situación actual y perspectivas futuras

Actualmente, el petróleo y el gas natural son de las más importantes fuentes de energía a nivel mundial, tal y como se muestra en la figura 6.1. Ambas fuentes de hidrocarburos suman más del 50% del aporte global de energía para diversas aplicaciones domésticas e industriales; el resto del aporte energético lo hacen el carbón, procesos a nivel nuclear y energías renovables o alternativas.



**Fig. 6.1:** Distribución relativa del aporte de cada fuente energética al consumo global (13.371 millones de toneladas equivalentes de petróleo) para el año 2012<sup>1</sup>.

El aumento sostenido en la población mundial, así como el cambio progresivo en las condiciones de vida en naciones emergentes y en desarrollo, hacen suponer un incremento en la demanda de energía de alrededor de 60% durante las próximas 3 décadas<sup>2</sup>; incremento que deberá ser suplido en buena medida por la industria de los hidrocarburos dado el relativo bajo costo de producir y transformar petróleo y gas. De hecho, el desarrollo de modernas técnicas de exploración y producción (E&P) de hidrocarburos, proyecta un incremento sostenido en la reservas y producción petrolera cuyo pico se estima alrededor del año 2035<sup>3</sup>.

Es importante tener en cuenta que los avances en las técnicas de extracción de hidrocarburos, impactarán directamente alguna de las etapas de la producción petrolera, las cuales, de manera general, pueden definirse como sigue<sup>4,5</sup>:

- *Recuperación primaria:* el crudo y el gas salen por el gradiente de presión natural entre el yacimiento y el pozo. En esta fase se extrae entre un 10-15% de crudo originalmente en sitio, incluso menos para crudos pesados y extra-pesados.
- *Recuperación secundaria:* para mantener artificialmente el gradiente de presión en el pozo, se inyecta un fluido más económico que el petróleo (tal como gas natural o agua). Estos métodos permiten recuperar típicamente un 20-30% del crudo originalmente en sitio, incluso algo más en casos particulares.
- *Recuperación terciaria:* conocida también como recuperación mejorada de petróleo (RMP). Permite alcanzar una producción última de entre 30 y 60 % (en algunos casos más) del crudo originalmente en sitio. Entre los métodos de recuperación terciaria se tienen los métodos térmicos como inyección de vapor y combustión “*in situ*”, y los

métodos químicos como el drenaje con surfactante y polímero (y en algunos casos álcali), la inyección de dióxido de carbono supercrítico, la inyección de espumas y la fracturación con ácido<sup>6,7</sup>.

La explotación de yacimientos de hidrocarburos a grandes profundidades (en tierra firme y costa afuera), así como el incremento de las reservas de crudos pesados y extrapesados (944 billones de barriles recobrables según estimaciones hechas en el 2005<sup>8</sup>), hacen necesario el desarrollo de tecnologías que potencien los métodos tradicionales de E&P para obtener un mayor factor de recobro del petróleo y el gas originalmente en sitio.

En las últimas décadas la nanotecnología ha permitido el desarrollo de herramientas que tienen el potencial de incrementar la eficiencia de los procesos de E&P de hidrocarburos, generando materiales con propiedades de alta calidad y amigables con el entorno de aplicación. Así, la combinación de técnicas tradicionales de producción y aprovechamiento de hidrocarburos con aquellas provistas por la nanotecnología, redundará en un incremento notable en los volúmenes de petróleo y gas recuperados con márgenes de ganancia aceptables en el mercado energético mundial.

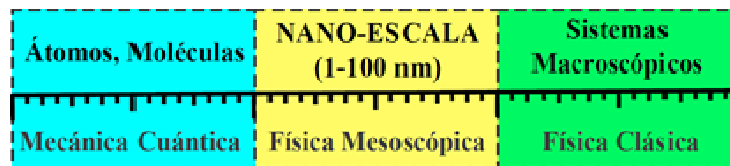
## 6.2. Nanotecnología en la exploración y producción de hidrocarburos. Generalidades

El prefijo “*nano*” se refiere a nanómetro y denota una dimensión de  $10^{-9}$  m. A manera de referencia, un cabello humano tiene un diámetro de 50.000 nm ¡bastante pequeño! No obstante, hay materiales que se encuentran en la naturaleza o actualmente elaborados por el hombre 1.000 veces más pequeños<sup>9</sup>. La nanotecnología es el arte y la ciencia de construir materiales a escala nanométrica. Permite crear y manipular la materia a escala atómica y molecular<sup>2</sup>. En general, el término nanomateriales (NMs) se refiere a objetos que tienen al menos una dimensión por debajo de 100 nm, lo cual implica lidiar con materiales cuyas dimensiones pueden alcanzar el equivalente a la sumatoria de 3 ó 4 átomos en espesor<sup>10,11</sup>.

A escala nanométrica, el comportamiento de la materia no es el mismo que a escala macroscópica. A nivel nanométrico ocurre un cruce entre las leyes de la física clásica y de la mecánica cuántica, tal como se muestra en la figura 6.2, los efectos cuánticos dan lugar a cambios drásticos en las propiedades de los materiales. En la nanoescala, fuerzas como la de gravedad e inercia son menos importantes que otras como van der Waals, electrostáticas y magnéticas.

Este cambio en comportamiento de los materiales y, en consecuencia, de sus propiedades se traduce en elevada resistencia mecánica, alta conductividad térmica y eléctrica, variación en sus propiedades reológicas, ópticas, magnéticas e inercia química<sup>12</sup>.

El uso de nanotecnología en la E&P de petróleo y gas ha sido considerada en los planes de inversión futuros de la industria energética<sup>13</sup>. Se proyecta que el uso de NMs permitirá in-



**Fig. 6.2:** Dominio de la nanotecnología (1-100 nm), donde se intersectan la física clásica y la mecánica cuántica (física mesoscópica)

crementar la eficiencia de los procesos de producción de petróleo de manera significativa; algunos estimados sugieren que en los próximos años ocurrirá un incremento en el factor de recobro del petróleo originalmente en sitio de aproximadamente 10 puntos porcentuales respecto a los valores actuales<sup>14</sup>.

Muchos de los materiales, técnicas y métodos de la nanotecnología que han sido empleados de manera exitosa en otros campos del quehacer humano (medicina, biología, electrónica, etc.) tienen el potencial de mejorar el desempeño de los procesos involucrados en cada etapa de la explotación de los hidrocarburos; su desarrollo dependerá de las posibilidades económicas y los requerimientos de la industria orientados a satisfacer la demanda del mercado en un momento dado.

Las principales aplicaciones de la nanotecnología en la E&P de petróleo y gas pueden agruparse en los siguientes renglones:

- ✓ *NMs*. Elevada resistencia que permiten mejorar el desempeño de dispositivos mecánicos a elevada presión y temperatura, a la vez que pueden ser empleados para elaborar recubrimiento de protección mecánica y química (anticorrosivos).
- ✓ *Nanosensores*. Dispositivos para caracterizar yacimientos de hidrocarburos en lo que se refiere a la naturaleza de sustrato y las características fisicoquímicas de los fluidos, así como mejorar el estudio imagenológico del yacimiento.
- ✓ *Nanopartículas (NPs)*. Sintetizadas con fines diversos tales como: adsorción de asfaltenos en la prevención de daños de la formación en la recuperación mejorada del petróleo; dado su tamaño pueden penetrar en los poros de la roca e incrementar la eficiencia del desplazamiento del petróleo, así mismo mejoran algunas propiedades físicas del fluido que desplaza el crudo, tales como viscosidad, densidad, conductividad térmica y capacidad calorífica; permiten además el aumento en la velocidad de desplazamiento del crudo en los poros de la roca.
- ✓ *Fluidos “inteligentes”*. Dispersiones de sólidos nanométricos en líquidos a bajas concentraciones o dispersiones coloidales de surfactantes y/o polímeros en líquidos, empleados en la completación, producción y estimulación de pozos; tales fluidos inducen el cambio de mojabilidad del sustrato sólido del yacimiento, reducen las fuerzas de dragado y actúan como aglomerantes en la consolidación de arenas. Entran en esta categoría las formulaciones de micro- y nanoemulsiones para RMP y limpieza de pozos.

En la tabla 6.1 se muestran algunas potenciales aplicaciones de la nanotecnología en diferentes ámbitos de la E&P de hidrocarburos, mostrando el problema específico que se aborda en cada aplicación<sup>15-17</sup>.

### **6.3. Algunas aplicaciones nanotecnológicas en la exploración y producción de hidrocarburos**

#### *6.3.1. Nanomateriales*

La necesidad de mejorar el desempeño de equipos de E&P de petróleo y gas en ambientes adversos de alta presión y temperatura (yacimientos a grandes profundidades en tierra firme

**Tabla 6.1:** Aplicaciones nanotecnológicas misceláneas en la E&P de hidrocarburos.

<b>Tecnología</b>	<b>Aplicaciones y necesidades</b>
<b>NMs y recubrimientos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Incrementar la vida útil de los equipos de perforación de pozos</li> <li>– Reducir los daños por corrosión</li> <li>– Incrementar la relación resistencia/peso</li> <li>– Aumentar la resistencia de los cementos y mejorar su hermeticidad</li> <li>– Reducir el biotaponamiento (bloqueo de líneas por crecimiento bacteriano)</li> <li>– Minimizar los costos de perforación de pozos exploratorio</li> <li>– Reducir el peso de plataformas de explotación costa-afuera</li> <li>– Mejorar la resistencia a la presión y la eficiencia en la transferencia de calor</li> <li>– Modificar la mojabilidad de superficies en los procesos de recuperación mejorada de petróleo</li> <li>– Capturar sólidos finos de la formación</li> <li>– Tubos expandibles para pozos profundos</li> </ul>
<b>Nanosensores</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Mejorar la captura de imágenes remotas y el monitoreo de condiciones físico-químicas asociadas a los fluidos del yacimiento (presión, flujo, composición, etc.)</li> <li>– Resolución mejorada de las imágenes del subsuelo</li> <li>– Caracterizar el yacimiento en cuanto a la composición de los estratos y fluidos</li> <li>– Detectar fugas en tuberías y en líneas de transporte</li> <li>– Resolución mejorada de los métodos sísmicos de exploración 1, 2, 3 y 4D mejorados</li> <li>– Monitorear la presión y temperaturas de pozos en aguas profundas y ambientes hostiles</li> <li>– Instrumentación adecuada para adsorción de gases</li> </ul>
<b>Nanofluidos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Reducir la fricción entre la tubería de perforación y las paredes de la formación</li> <li>– Mejorar las propiedades de los fluidos de perforación y la conductividad térmica</li> <li>– Incrementar la viscosidad del fluido desplazante en las operaciones de recuperación mejorada de petróleo</li> <li>– Capacidad para manipular las características interfaciales en las interacciones roca-fluido</li> <li>– Generación y ruptura controlada de emulsiones y espumas</li> </ul>
<b>Nanomembranas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Incrementar los procesos de filtración de agua para diferentes usos</li> <li>– Separación de impurezas del crudo y del gas</li> <li>– Separación de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de los gases de producción</li> <li>– Remoción de ceras e incrustaciones</li> <li>– Separación de las emulsiones de agua-en-crudo en la superficie</li> <li>– Remoción de metales tóxicos (mercurio, cadmio, plomo)</li> </ul>
<b>Nanofluidos y Nanomembranas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Prevenir la invasión de los fluidos del yacimiento, separando los sólidos y el agua de formación</li> <li>– Reducir los problemas de adherencia de las tuberías de producción</li> </ul>

o costa afuera) ha estimulado el desarrollo de materiales de dimensiones nanométricas, caracterizados por su elevada resistencia mecánica, estabilidad térmica, química y alta biodegradabilidad.

La incorporación de NPs a materiales compuestos y recubrimientos generan instrumentos y equipos más resistentes en condiciones extremas de uso, debido al mejoramiento de sus propiedades termomecánicas. La sustitución de componentes metálicos por materiales nanocompuestos reducen significativamente el peso del dispositivo, incrementa su resisten-

cia a la corrosión y ataque químico y disminuye la permeabilidad al gas natural e inflamabilidad<sup>16,18</sup>.

Por su parte, los nanopulvos de carburo de silicio constituyen un material estructural excepcionalmente duro que junto con otros compuestos nanocristalinos pueden emplearse en la construcción de equipos de perforación con el objeto de mejorar su eficiencia. Así mismo, el uso de nano-recubrimientos de carburo de tungsteno o nitruro de boro en las sondas de perforación, incrementan la vida útil del dispositivo y reduce los costos de operación<sup>2,19</sup>. Con el mismo fin pueden obtenerse también materiales estructurales de muy alta dureza, empleando dispersiones de NPs duras, tal es el caso de los nanocompuestos diamante policristalino, nanocompuestos de nitruro de boro y de carburo de tungsteno/Co/diamante<sup>19</sup>.

La construcción de plataformas de explotación costa afuera requiere materiales estructurales de alta resistencia mecánica y protegidos de la corrosión propia de ambientes con alta salinidad; se usa para ello acero con NPs de cobre incorporadas, generando un material de ultra alta resistencia y muy maleables. Igualmente, los nanotubos de carbono constituyen una potencial alternativa para fines similares<sup>20,21</sup>.

Otro ejemplo de la aplicación de NMs lo constituyen las tuberías hechas de materiales poliméricos termoestables y termoplásticos con elevada resistencia mecánica y térmica, lo cual permite su uso en ambientes de alta presión y temperatura sin incrementar significativamente su espesor<sup>16</sup>.

Una nueva tendencia en el área es la construcción de recubrimientos “*inteligentes*”, combina la función de recubrir con la de actuar como sensor en respuestas a estímulos o señales específicas. Se concibe el “*nano-recubrimiento*” como una combinación de varios elementos: sensores, controladores y actuadores. Ejemplo de esto lo constituyen los recubrimientos de nanotubos de carbono, con alta conductividad térmica, ideales para el calentamiento de tuberías en la prevención de la formación de hielo e hidratos de gas en las líneas de transmisión. Se tienen además nano-recubrimientos para inhibir la corrosión de tanques y tuberías, creando una película molecular resistente al ataque de gases ácidos como HCl y H<sub>2</sub>S<sup>19</sup>.

Otra potencial aplicación de los NMs es la adición de NPs como nanosílica, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanoalúmina o nanotubos de carbono para incrementar la resistencia de los cementos y concretos empleados en la completación de pozos petroleros<sup>20</sup>.

Se ha propuesto además el uso de NMs elastómeros para modificar las fuerzas capilares que mantienen al petróleo atrapado en los poros de la roca yacimiento y así facilitar su desplazamiento, lo que se traduce en un aumento en el factor de recobro en los procesos de recuperación mejorada<sup>22</sup>.

Materiales con poros nanométricos, nanomembranas, exhiben un enorme potencial en el tratamiento y purificación de gases. El poder elaborar poros de tamaño específico, permite al material actuar como un filtro con la capacidad de separar ciertos gases no deseados, como por ejemplo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, de una corriente determinada de hidrocarburos<sup>19</sup>.

### 6.3.2. Nanosensores

Los nanosensores o sensores construidos de NMs permiten la caracterización imagino-lógica tridimensional del yacimiento de hidrocarburos en condiciones extremas de presión,

temperatura y en presencia de campos magnéticos. Generalmente son dispersiones de NPs en líquidos que experimentan alteración en sus propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas; además tienen la habilidad de formar (eléctrica y/o geométricamente) estructuras cuando se aplican a baja fracción volumétrica. Los nanosensores complementan la información aportada por las técnicas convencionales de caracterización de yacimientos (tales como la exploración sísmica)<sup>15,19</sup>.

La ventaja de los nanosensores sobre otros métodos de exploración y caracterización de yacimientos radica fundamentalmente en su tamaño y en la anisotropía del material del cual son elaborados. Las dimensiones nanométricas (1-100 nm) de tales dispositivos les permiten penetrar la roca yacimiento, cuyo tamaño promedio de poro oscila entre 1 y 15  $\mu\text{m}$ , alcanzando zonas remotas prácticamente imposibles de analizar con otros medios; por otra parte, la variación de las propiedades eléctricas y mecánicas con la orientación atómica (anisotropía) de los NMs permiten, cuando se combinan con fluidos “*inteligentes*”, el desarrollo de medidores de alta resolución de presión, temperatura, interacción roca/fluido y esfuerzos mecánicos en el yacimiento. Las NPs empleadas bajo la forma de “nanopolvo”, además de la caracterización del yacimiento, aportan información sobre el tipo de fluido presente y su régimen de flujo<sup>15</sup>.

Dentro de los materiales con potencial aplicación como nanosensores se encuentran: NPs de sílice hiper-polarizadas, alcohol polivinílico funcionalizado con negro de carbón oxidado y NPs de sílice tratadas superficialmente<sup>15,23</sup>.

Recientemente se han realizado trabajos orientados al desarrollo de nanosensores del tipo *agentes de contraste*, cuyo concepto de basa en el análisis de imágenes por resonancia magnética (IRM) empleada en medicina, y que a su vez aprovecha la resonancia magnética nuclear para identificar núcleos de átomos dentro del cuerpo humano y así diferenciar y analizar los distintos órganos. Se pretende usar estos agentes de contraste como herramienta para monitorear la penetración del agua en los procesos de recuperación secundaria de petróleo; para ello se inyectan, junto con el agua, NPs magnéticas que pueden ser rastreadas con relativa facilidad a medida que atraviesan el yacimiento y así ajustar las condiciones de operación (presión y/o flujo de inyección de agua) para aumentar el factor de recobro de hidrocarburos<sup>24</sup>.

Se está trabajando igualmente en el desarrollo de NMs capaces de actuar como sensores composicionales a la vez que transportadores de agentes químicos, para dosificar formulaciones químicas para reducir las fuerzas capilares que mantienen atrapado al petróleo en los poros del yacimiento y así incrementar su desplazamiento en los métodos de RMP<sup>24</sup>. Se han propuesto además nanosensores de fibra óptica para medir temperatura, presión, flujo de aceite y ondas acústicas en pozos petroleros<sup>2</sup>.

Recientemente se ha propuesto el término “*resbots*” (nanoagentes de yacimientos)<sup>25,26</sup>, definidos como agentes moleculares empleados en las operaciones de E&P de hidrocarburos y que tienen un enorme potencial en el monitoreo de la estructura del yacimiento (mapeo del medio poroso, ubicación del hidrocarburo, etc.) y como dispositivos de liberación controladas de químicos para RMP. En este sentido, los nanosensores pueden ser considerados una especie de resbot.



De acuerdo a su funcionalidad los resbots pueden clasificarse en:

- *Agentes pasivos*: son trazadores que permiten correlacionar los fluidos del pozo inyector con el pozo productor.
- *Agentes activos*: permiten medir algunas condiciones del yacimiento.
- *Agentes reactivos*: actúan sobre los fluidos del yacimiento para incrementar la eficiencia de recobro, por ejemplo liberando surfactantes para RMP; no son sensores en el sentido estricto de la palabra. En este caso, los nanoagentes pueden activarse por diversos estímulos (de acuerdo a la aplicación), tales como: químico, pH, eléctrico, magnético o térmico.

Se prevé el uso de nanoagentes hidrofílicos en los procesos de inundación con agua (*water flooding*) en la extracción de petróleo (ver figura 6.3), para estimar la ubicación tridimensional del frente de agua y las condiciones “en sitio” del yacimiento. El monitoreo puede efectuarse con agentes de contraste magnéticos/electromagnéticos o agentes acústicos/sísmicos.

Estudios preliminares a nivel de laboratorio han reportado el uso de suspensiones acuosas de NPs de copolímero de poliestireno reticulado con divinil-benceno y de latex comercial como nanoagentes de yacimientos<sup>25</sup>.

Así mismo, ha sido acuñado el término “nano-reportero” referido a nanosensores químicos que se inyectan al yacimiento de hidrocarburos con el objeto de determinar las características fisicoquímicas del mismo. Los cambios químicos que sufre el sensor cuando entra en contacto con el (los) fluido(s) actúan como indicadores de las condiciones del yacimiento;

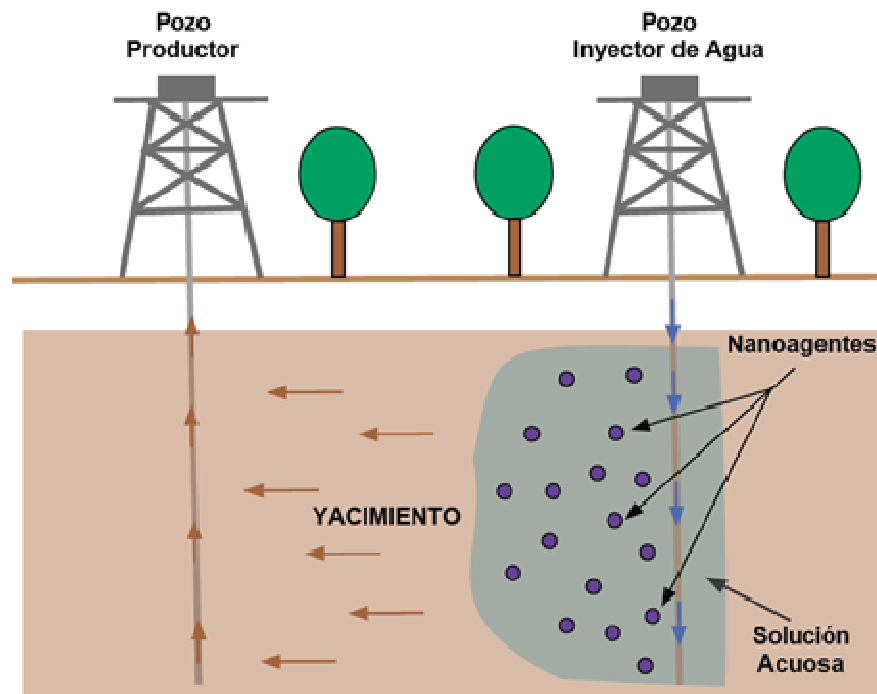
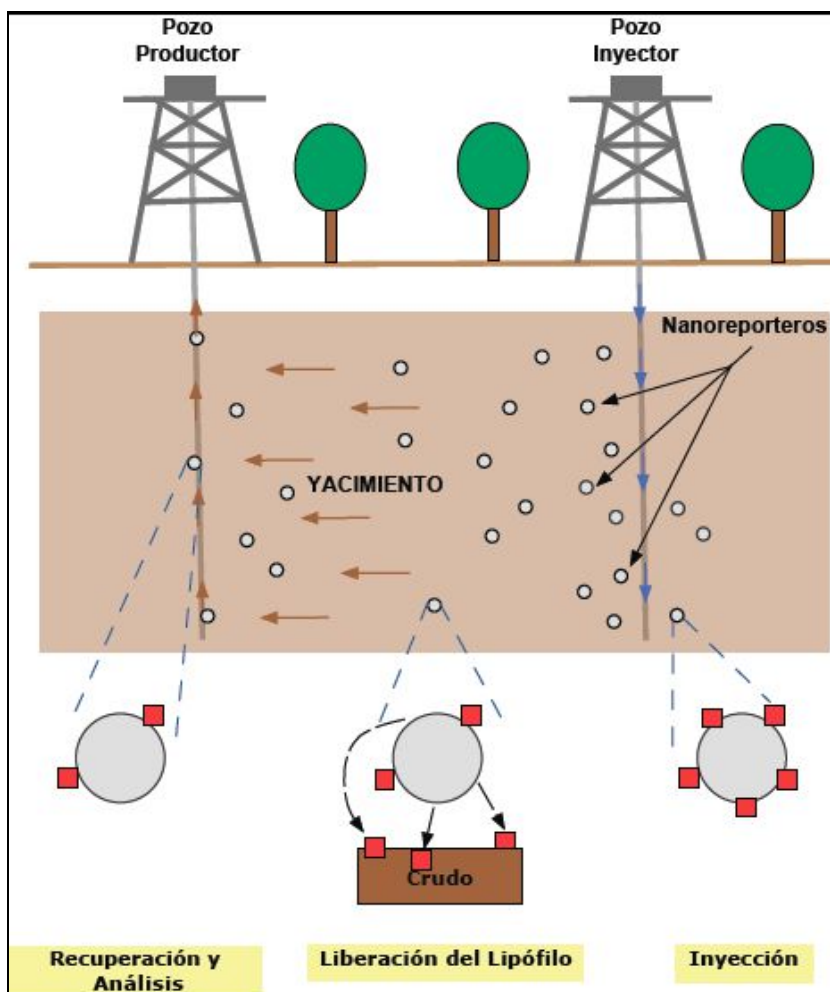


Fig. 6.3: Empleo de nanoagentes (*resbots*) en el proceso de extracción de petróleo por inundación con agua.

tales cambios pueden ser registrados a la salida del nano-reportero en los pozos productores o incluso de manera continua a medida que se desplaza a través del yacimiento.

Ha sido publicado el uso de NPs de alcohol polivinílico funcionalizado con negro de carbón oxidado como nano-reportero en la detección de hidrocarburos en diferentes rocas de yacimiento. El mecanismo de acción (mostrado esquemáticamente en la figura 6.4) se basa en la liberación de un compuesto lipofílico una vez que se establece el contacto con el hidrocarburo; analizando la cantidad de lipófilo liberado por el nano-reportero es posible establecer la saturación de crudo en el yacimiento petrolero<sup>27</sup>.

Cabe destacar otra aplicación de los nanosensores en la industria de los hidrocarburos, tan importante como el mapeo de yacimientos, la detección de contaminantes o compuestos indeseados. El monitoreo eficiente de ambientes de trabajo, así como de las líneas de producción y transporte, permiten tomar acciones oportunas y reducir pérdidas humanas y económicas debidas a escapes de sustancias peligrosas; se pretende además que los dispositivos empleados para este fin tengan la capacidad de auto-limpiarse o auto-regenerarse, lo



**Fig. 6.4:** Esquema simplificado del mecanismo de acción de los nano-reporteros; los círculos representan las NPs y los cuadros rojos el compuesto lipofílico.

que implicaría un incremento sustancial en su vida útil y la minimización de los errores en el proceso de detección. Recientemente se ha desarrollado sensores para hidrógeno hechos de nanotubos de titanio recubiertos de una película de paladio; las propiedades fotocatalíticas de los nanotubos de titanio permite remover eficientemente los contaminantes del sensor mediante exposición a luz ultravioleta y en consecuencia el dispositivo recupera su sensibilidad original al hidrógeno<sup>28</sup>.

La investigación y desarrollo en el campo de los sensores nanométricos en la industria petrolera y del gas, busca incesantemente la adaptación de dispositivos empleados de manera rutinaria en otras áreas del saber (como la medicina y la electrónica) a los procesos de exploración y producción, de tal manera de incrementar significativamente el volumen de hidrocarburos recuperados con un reducido incremento en los costos asociados. Dentro de las quimeras a conquistar en este campo están los sensores microfabricados y los “nanorobots”, ambos tipos de dispositivos constituyen sofisticadas máquinas a escala nanométrica capaces de analizar estructural y composicionalmente un yacimiento, almacenar y transmitir la información en tiempo real, con un mínimo consumo de energía<sup>19,24</sup>.

### 6.3.3. Nanopartículas

Se incluyen en esta categoría, fragmentos de materia sólida cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm y que normalmente se aplican dispersas en un líquido; esta combinación puede considerarse en muchos casos como un fluido “inteligente” o nanofluido, no obstante, esta sección será enfocada en las propiedades especiales que las partículas aportan al sistema. Las dispersiones de partículas nanométricas tienen un enorme potencial en las todas las etapas involucradas en la producción de hidrocarburos, en especial las relacionadas con el control de fluidos en el pozo y la RMP; varias revisiones han sido publicadas al respecto<sup>19,23,29,30</sup>, en las que se muestran la amplia gama de posibilidades de las NPs como herramientas en la producción de hidrocarburos.

Uno de los problemas más comunes que se presentan en la perforación de pozos petroleros es la pérdida de fluido (lodo de perforación) por filtración hacia la formación; esto representa un costo significativo a tomar en cuenta en la fase de inversión y desarrollo de pozos productores. La adición de NPs al fluido de perforación constituye una posible solución al problema, bien por modificación de sus propiedades reológicas o por la formación de micro/nano estructuras que reducen tal migración de los fluidos desde el pozo hacia el yacimiento.

La adición de NPs de óxido de zinc a soluciones micelares de surfactantes permiten reducir la pérdida de fluido debido a la formación de una “torta” de lodo de baja permeabilidad en las paredes del pozo; en ambientes de alta temperatura y presión y donde la resistencia de la formación es baja se prefiere usar NPs de silicio. También se ha propuesto el uso de una mezcla de polímero, surfactante y NPs de sílica (SiO<sub>2</sub>) que además actúa como un material de enlace que incrementa la resistencia del pozo<sup>23</sup>. El empleo de materiales como grafeno (y sus derivados), nanotubos de carbono, sílica nanométrica y otros “*nanokuímicos*” como aditivos en la formulación de fluidos de perforación, incrementa el desempeño de tales fluidos en lo que se refiere a estabilidad de esquistos, tolerancia a elevadas temperaturas y modificación de la viscosidad<sup>31</sup>.

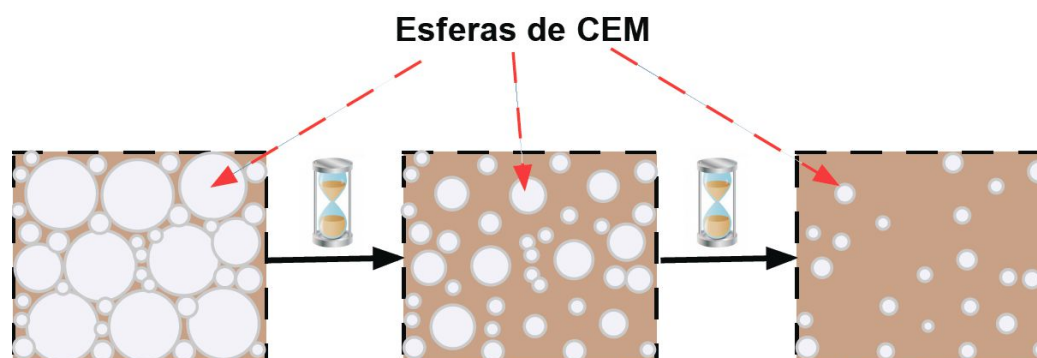
Por otra parte, algunas alternativas para la estabilización de esquistos han sido presentadas en el artículo de revisión de Ponmani *et al.*<sup>23</sup> a saber, la adición de polímeros que reaccionan con los sólidos de la formación para formar materiales nanocompuestos que incrementan su resistencia y en consecuencia su estabilidad; así mismo, las NPs de silicio que se adicionan a los lodos de perforación en base agua para mejorar sus propiedades reológicas también contribuyen a mejorar la estabilidad del pozo.

La adición de partículas nanométricas a los lodos de perforación también reducen significativamente la fricción entre la tubería (*casing*) y las paredes del pozo, a través de la formación de una delgada película que actúa como lubricante; partículas de sílica hidrofóbicas constituyen una alternativa para reducir la resistencia del flujo y minimizar los problemas asociados<sup>23,30</sup>.

Una impresionante e innovadora aplicación comercial de la nanotecnología en la E&P de petróleo ha sido desarrollada por la empresa Baker Hughes; esferas hechas de un material nanoestructurado y que se emplean en los procesos de fractura hidráulica multietapa de pozos horizontales. El objetivo de estas esferas es aislar la sección de la tubería de producción que será perforada y a través de la cual se estimula (fractura) hidráulicamente el yacimiento; el procedimiento se repite de manera secuencial hasta que se perforan todas las secciones requeridas. Una vez que concluye el procedimiento, el sello aislante “desaparece” por la disolución progresiva de las esferas<sup>12,32,33</sup>.

El material de construcción de estas esferas constituye una nueva clase de material denominado CEM (*Controlled Electrolytic Material*) que puede incorporar aluminio, níquel, magnesio u otros metales en forma de finos polvos; es más ligero que el aluminio y más resistente que el acero y en las condiciones del yacimiento petrolero se desagrega (una especie de “disolución”) lentamente por una reacción electroquímica entre los metales de las esferas y el líquido circundante, como se muestra de manera simplificada en la figura 6.5. La velocidad de desintegración puede controlarse manipulando la composición del material en función de las condiciones del medio.

Otra tecnología de punta, basada en la elevada área superficial de los sólidos manométricos, es la aplicación de “*nanoesponjas*” (NPs dispersas en un líquido), para evitar que los finos de la formación bloqueen el flujo de hidrocarburos durante los procesos de fractura hidráulica; las NPs se inyecta en el fluido de completación y se depositan sobre el agente de



**Fig.6.5:** Disolución con el tiempo de las esferas empleadas en las operaciones de fractura hidráulica.

sostén o partículas de grava en el yacimiento. Las interacciones del tipo van der Waals y electrostáticas permiten a las nanoesponjas fijar hasta 20 veces su peso de finos de formación<sup>12,19</sup>.

En los procesos de recuperación de petróleo las NPs se emplean para mejorar las propiedades del fluido desplazante del crudo e incrementar el factor de recobro, tal es el caso del aumento de la viscosidad del agua o de la solución de surfactante en los métodos de recuperación secundaria y terciaria. El tamaño de los sólidos les permite además penetrar en las zonas del yacimiento donde el tamaño de poro es pequeño y de esta manera facilitar el desplazamiento del crudo residual.

Diversos estudios reportan el uso de NPs de óxidos de metales tales como aluminio, zinc, magnesio, hierro, zirconio, níquel, estaño, titanio, cerio, cobre y silicio así como de carbonato de calcio en RMP, evidenciando que el factor de recobro de petróleo se ve afectado por el tipo de óxido y el fluido en el cual este se dispersa<sup>29,34,35</sup>.

Es conocida la capacidad de las dispersiones de NPs en líquidos para cambiar mojabilidad de la superficies sólidas sobre las cuales sean aplicadas<sup>36</sup>, de hecho la evidencia experimental indica que, en general, las NPs que aumentan la recuperación del petróleo, actúan incrementando la mojabilidad al agua de la roca yacimiento<sup>37-41</sup>.

Estudios realizados con NPs de sílica dispersas en agua, reportan un incremento en la recuperación de petróleo en relación con sistemas que emplean agua destilada como fluido desplazante; tal incremento puede alcanzar un 26% al cambiar la concentración de NPs de 0,1 % hasta 3% en peso. Los autores sostienen que la adsorción de las partículas de sílica sobre la superficie del sólido (vidrio en este caso) modifica su naturaleza haciéndolo más hidrofílico, así, al aumentar la concentración de NPs mayor será la mojabilidad de la superficie al agua, lo que se traduce en una mayor cantidad de crudo recuperado<sup>38</sup>.

Por el contrario Roustaei<sup>42</sup>, trabajando con sílica nanométrica modificada superficialmente con hexadecil-silano, concluye que el factor de recobro se incrementa cuando el medio poroso (arenisca en este trabajo) se hace mojable al aceite, debido a la disminución en la presión capilar en el interior de las gotas de crudo; adicionalmente este autor incluye la disminución de la tensión interfacial agua/aceite como otro mecanismo mediante el cual los nanofluidos mejoran la recuperación de petróleo.

Se ha publicado recientemente un estudio<sup>37</sup> sobre el potencial de NPs de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $SiO_2$  en la RMP, empleando además polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante de las NPs en salmuera. El estudio demostró que la modificación de la mojabilidad del sustrato sólido debido al nanofluido es un factor determinante en la recuperación del petróleo, así, los sistemas que presentan mayor mojabilidad al agua exhiben un mayor factor de recobro. Por otra parte, la magnitud de la reducción de la tensión interfacial agua/aceite no necesariamente es proporcional al incremento en el porcentaje de recuperación.

Además de NPs de óxidos metálicos también se han usado nanoesferas de poli-acrilamida en fluidos de desplazamiento en RMP con buenos resultados en el factor de recobro, encontrándose que estos materiales modifican lo mismo que los óxidos metálicos, el ángulo de contacto entre el crudo y la roca del yacimiento, haciendo esta última mojable al agua. Adicionalmente, los nanofluidos formulados con tales

partículas reducen la movilidad de los fluidos y la permeabilidad al agua del medio poroso, ambos factores podrían contribuir a desviar el fluido desplazante hacia regiones de la roca donde queda el crudo atrapado y de esta manera aumentar significativamente su recuperación<sup>43</sup>.

Actualmente están en desarrollo dos proyectos de innovación financiados por el Consejo Noruego de Investigación (*Research Council of Norway*)<sup>44</sup>, orientados al uso de NPs en la recuperación del petróleo remanente una vez que los métodos convencionales de recuperación han sido aplicados. El primero de ellos consiste en la inyección de una solución de NPs y polímeros en el yacimiento para formar una especie de gel que reduce el flujo preferencial del agua e incrementa el desplazamiento del crudo, sobre todo en aquellas zonas de la roca de difícil acceso del fluido desplazante; partículas de sílices modificadas superficialmente son potenciales candidatas para esta innovadora aplicación. La formación del gel en la zona del yacimiento deseada puede controlarse usando dos métodos: a) usando aditivos que desactiven la superficie de las partículas por un período de tiempo determinado, y que permita la activación al entrar en contacto con el polímero en el punto requerido y b) empacando las NPs en otras de mayor tamaño que las transporten desde el punto de inyección hasta la zona de aplicación, en donde son liberadas para reaccionar con el polímero.

El segundo proyecto mencionado en el párrafo anterior corresponde el uso de partículas nanométricas con doble afinidad (“*Janus*”), a saber, la superficie de cada partícula tiene una mitad hidrofílica y la otra lipofílica, lo que les permite ubicarse en la interfase agua/crudo e incrementar la velocidad de flujo del crudo desde la roca hasta el pozo.

Los asfaltenos constituyen la fracción más pesada y polar del crudo. Se caracterizan por poseer en sus estructuras anillos aromáticos policondensados, ramificaciones alifáticas y grupos funcionales polares con heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, así como también metales pesados como níquel y vanadio. Operacionalmente los asfaltenos son definidos como la fracción del petróleo insoluble en alcanos lineales (como *n*-pentano y *n*-heptano) y solubles en solventes aromáticos (como tolueno y benceno)<sup>45,46</sup>.

La agregación de los asfaltenos para formar estructuras nanométricas ha sido el objeto de intenso estudio y controversia durante varios años. Recientemente se ha propuesto un modelo, denominado de Yen-Mullins<sup>47</sup>, que plantea la agregación de asfaltenos en dos etapas, tal y como se muestra en la figura 6.6.

Puede considerarse entonces el petróleo como un fluido que dispersa NPs asfálticas, que se mantienen estables en solución gracias al efecto peptizante de las resinas (otra fracción del petróleo con propiedades tensioactivas)<sup>48-51</sup> y cuya estructuración para formar mesofases puede cambiar dependiendo de su concentración y temperatura del medio<sup>52</sup>.

Si por algún cambio en las condiciones fisicoquímicas del fluido petrolero los agregados de asfaltenos comienzan a interactuar y aumentar de tamaño, se genera una nueva fase sólida que se separa del crudo y genera daños en la formación, bloqueos de tuberías de transporte y equipos en los procesos de conversión. Este problema es muy común en los pozos e instalaciones productoras y constituye uno de los principales retos a los que deben hacer frente las compañías petroleras y al cual dedican una considerable parte de los fondos de investigación y desarrollo<sup>53,54</sup>.



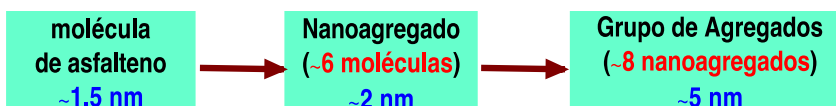


Fig. 6.6: Agregación de asfaltenos de acuerdo al modelo de Yen-Mullins.

Recientemente se ha demostrado que la adsorción de asfaltenos sobre NPs de sílica y alúmina modificada superficialmente permite reducir la aglomeración, precipitación y deposición de esta fracción petrolera a las condiciones de presión y temperatura del yacimiento; este hallazgo constituye una potencial solución a los daños de la formación causado por la ocurrencia de asfaltenos sólidos en el medio poroso. El uso de NPs no solo previene la precipitación de asfaltenos sino que también restablece la producción petrolera en sistemas dañados por asfaltenos precipitados, lo que constituye un tratamiento preventivo y correctivo del mismo problema<sup>55</sup>.

Adicionalmente, es bien conocido el rol que juegan los nanoagregados asfalténicos en la estabilización de emulsiones de agua en petróleo formadas durante las operaciones de producción y transporte de hidrocarburos<sup>56-59</sup>; las gotas de agua son recubiertas por una película de asfaltenos de alta resistencia mecánica que constituye una barrera a la coalescencia, tal y como se muestra de manera esquemática en la figura 6.7.

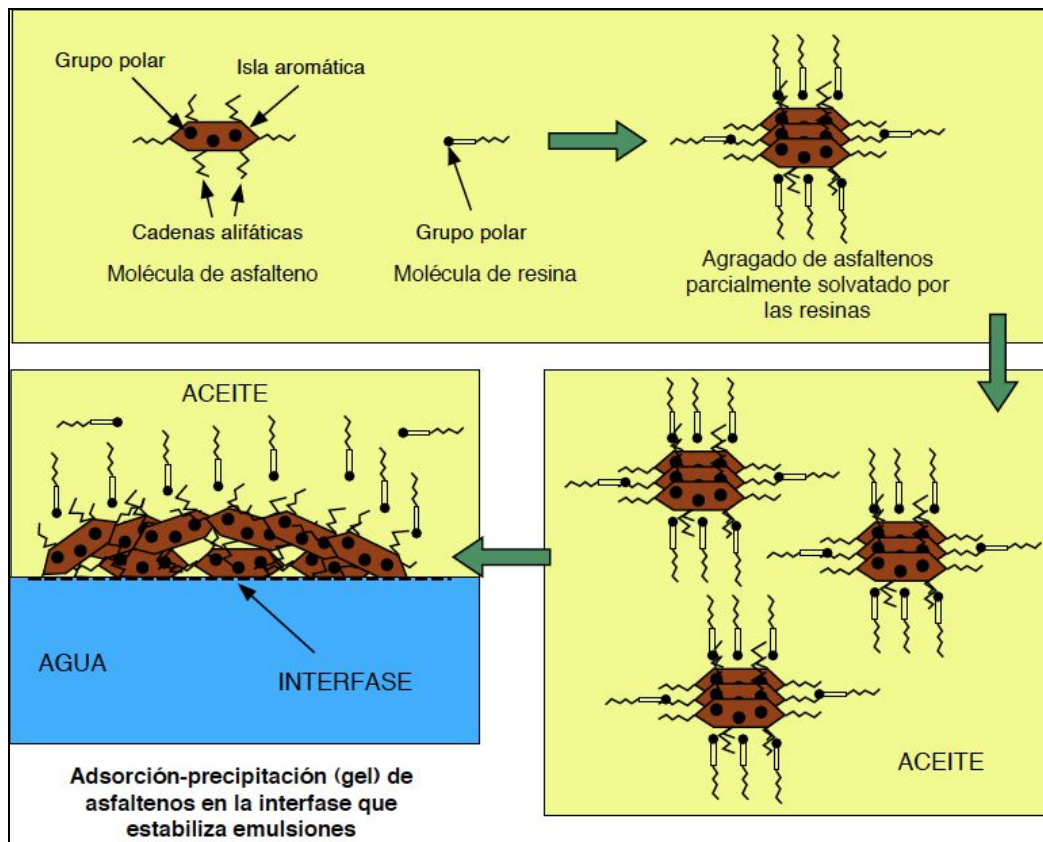
Durante los procesos de deshidratación de petróleo, la adición de químicos deshidratantes (formulaciones con surfactantes) contrarresta el efecto de los agregados asfalténicos, cambiando las condiciones fisicoquímicas del sistema hasta un punto de mínima estabilidad de las emulsiones formadas<sup>60,61</sup>.

#### 6.3.4. Nanofluidos inteligentes:

**Micelas y microemulsiones:** Se enmarcan en esta definición líquidos que posee partículas sólidas nanométricas o coloidales dispersas en bajas proporciones volumétricas; la fase líquida puede ser agua, aceite o mezclas. La presencia de estas partículas modifican las propiedades del fluido, a saber: viscosidad, densidad, conductividad térmica, capacidad calorífica; también puede verse modificada alguna propiedad del sistema al cual se apliquen, como por ejemplo la tensión interfacial agua/aceite.

Han sido desarrollados nanofluidos para diversas aplicaciones, tales como: reductores de fricción, aglutinantes para consolidación de arenas, recubrimientos anticorrosivos y modificadores de mojabilidad. Se pueden incluir en esta categoría las micro- y nanoemulsiones empleadas en las RMP y limpieza de pozos productores de petróleo y gas.

El empleo de surfactantes, y en general la química superficial, constituye una herramienta común en la industria, sobre todo en la producción y procesamiento de hidrocarburos; de hecho, numerosos métodos de obtención de NPs, así como su comportamiento en solución, son regidos por principios y mecanismos propios de la ciencia coloidal<sup>62,63</sup>. Es necesario mencionar que la adición de surfactantes al agua puede generar, una vez que se alcanza cierto umbral de concentración, estructuras de asociación de tamaño nanométrico conocidas como micelas; la forma estructura y número de agregación (número de moléculas de surfactantes por micela) de las micelas dependen de diversos factores, entre los que se cuentan: concentración de surfactante, grupos polares en el surfactante, temperatura y aditivos añadidos al sistema<sup>64</sup>.



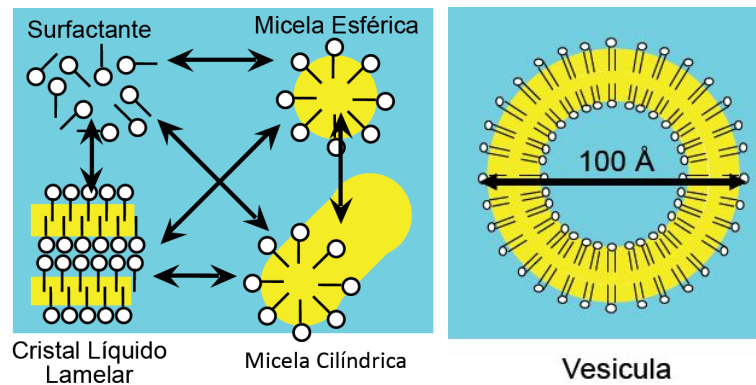
**Fig. 6.7:** Mecanismo de estabilización de emulsiones: absorción de agregados asfálticos. Adaptada de Kilpatrick y Spiecker<sup>56</sup>.

Normalmente las primeras micelas que se forman son *esféricas* y poseen diámetro que oscila entre 1,5 y 3 nm, dependiendo de la longitud de la cadena carbonada del surfactante<sup>65</sup>. También existen micelas con formas más complejas, a saber:

- micelas con forma de cilindro elongado, conocidas también como micelas tipo varilla (*rod-like micelles*) o tipo gusano (*worm-like micelles*),
- micelas lamelares (en forma discos achatados extendidos) y
- vesículas más o menos esféricas constituidas por micelas lamelares en forma de bicapas acomodadas en una o más esferas concéntricas.

Se ha correlacionado la estructura micelar con ciertos parámetros geométricos del surfactante, tales como: el volumen ocupado por los grupos hidrofóbicos en el núcleo de la micela, la longitud del grupo hidrofóbico y el área transversal ocupada por el grupo hidrofílico en la interfase micela/solución<sup>64</sup>. Cuando la concentración de micelas en solución aumenta lo suficiente, pueden formarse ciertas estructuras particulares denominadas cristales líquidos (CL); tales estructuras tienen el arreglo molecular de un sólido pero la movilidad de un líquido. Así, las micelas esféricas pueden empacarse para formar CL cúbicos, las micelas cilíndricas dan lugar a CL hexagonales y las micelas lamelares originan los CL lamelares. En la figura 6.8 se muestran algunas nanoestructuras de tipo micelar y cristal líquido.

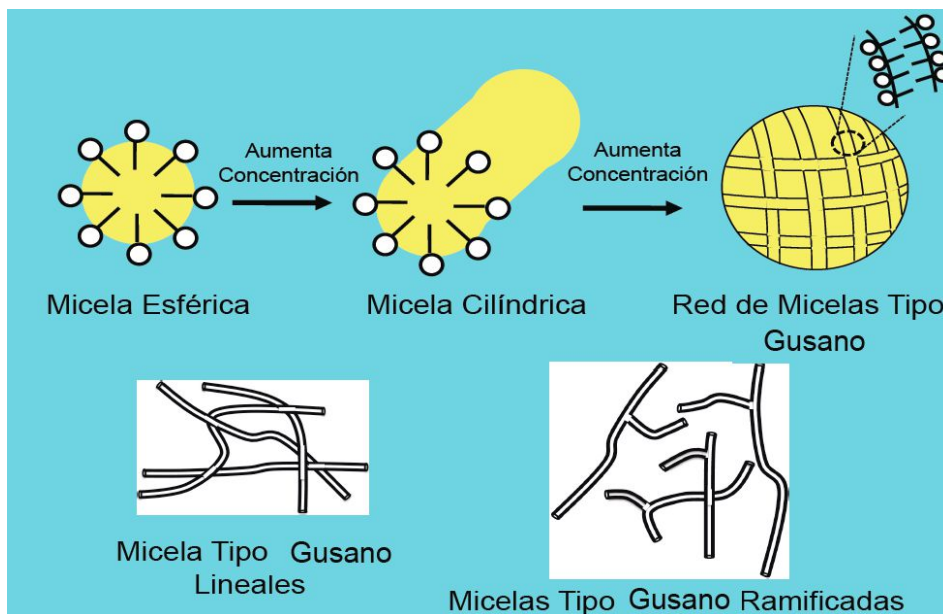




**Fig. 6.8:** Nanoestructuras formadas por surfactantes en solución acuosa

La concentración y el tipo de micelas en solución pueden modificar notablemente la reología del sistema, incrementado su viscosidad. Tal es el caso de soluciones con micelas tipo gusano, capaces de formar redes o mallas (similares a las formadas por los polímeros) que alteran las propiedades elásticas y viscosas del líquido que las contiene. Las micelas tipo gusano poseen un diámetro que oscila entre 5 y 20 nm y una longitud que pueden alcanzar varios cientos de nanómetros; tienen una elevada flexibilidad y pueden formarse a partir de diversos tipos de surfactantes bajo condiciones específicas<sup>66,67</sup>, incluso en algunos casos aumentando la concentración de surfactante en solución, las micelas esféricas se transforman en micelas tipo gusano, de diferente estructura<sup>68</sup>, que pueden interactuar y a la postre formar redes (ver figura 6.9) que aumentan significativamente la viscosidad del sistema.

Las soluciones de micelas tipo gusano son viscoelásticas, es decir, tienen un componente viscoso (que les permite comportarse como líquidos) y un componente elástico (responsable del comportamiento sólido) debido a la capacidad dinámica de la micela de romperse bajo



**Fig. 6.9:** Estructura de las micelas tipo gusano

esfuerzo y regenerarse cuando este último cesa. Esta viscoelasticidad permite, de alguna manera, diseñar fluidos de viscosidad controlada con potencial aplicación en la fractura hidráulica en los procesos de estimulación de pozos petroleros, en los que la formación se rompe mediante la inyección de soluciones acuosas a alta presión. En el fluido de fractura se adicionan algunos aditivos químicos y sólidos conocidos como *apuntalantes*, cuyo objetivo es mantener la fractura abierta y así facilitar el flujo de hidrocarburos.

En este caso, los agentes de sostén o apuntalantes (*proppants*) que normalmente son arena, fragmentos de cáscaras de nuez, esferitas de vidrio o pequeños perdigones de nylon o aluminio, se envían dispersas en una solución micelar (con micelas tipo gusano) cuya viscosidad es lo suficientemente elevada para fracturar la formación y empujar las partículas sostén hasta la posición adecuada; luego la viscosidad del fluido debe reducirse para que éste se desplace al pozo y pueda recuperarse en superficie. Tal reducción de viscosidad se logra cuando las micelas entran en contacto con el crudo producido, pues estas se transforman en pequeñas micelas esféricas o microemulsiones lo que permite que la solución fluya con facilidad hacia el pozo<sup>66,67,69</sup>.

Normalmente los fluidos usados para transportar los agentes de sostén en fracturación hidráulica son a base de polímeros, no obstante las soluciones micelares presentan ciertas ventajas respecto a los fluidos convencionales, entre las que destacan: penetración en los poros más pequeños de la formación, mejor limpieza en la zona tratada lo cual se traduce en mayor producción de hidrocarburos y de acuerdo a los requerimientos, pueden realizarse formulaciones con surfactantes de baja toxicidad y alta biodegradabilidad.

Por su parte los cristales líquidos también exhiben una elevada viscosidad y modifican la reología de la película interburbuja en la interfase líquido-gas, reducen la velocidad de drenaje de líquido y en consecuencia estabilizan dispersiones de gas en líquido; tal es el caso de las espumas empleadas en el bloqueo de caminos preferenciales e indeseados en los yacimientos de hidrocarburos durante los procesos de estimulación de pozos y recuperación mejorada de hidrocarburos; la estabilización de espumas con CL se ha observado en sistemas acuosos y no acuosos<sup>70,71</sup>.

Uno de los métodos de RMP es la inyección de soluciones acuosas de surfactantes al yacimiento con el objeto de reducir la tensión interfacial agua/crudo y así disminuir las fuerzas capilares que mantienen al crudo atrapado en los poros de la formación, aumentando en consecuencia el factor de recobro del petróleo originalmente en sitio; la formulación de los sistemas surfactante-aceite-agua (SOW, por sus siglas en inglés) ha sido ampliamente estudiada desde la década de 1970.

Existe una condición fisicoquímica donde la tensión interfacial presenta un valor mínimo (de entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  dinas/cm) para el sistema en cuestión, esta condición es conocida como formulación óptima, pues permite recuperar la mayor cantidad posible de crudo del yacimiento<sup>72,73</sup>. Dada la gran cantidad de variables involucrados en los sistemas SOW complejos (composición de las fases, tipo de surfactante, temperatura, cantidad relativa de agua y aceite, etc.), tales como los petroleros, no ha sido tarea fácil modelar y conceptualizar el aporte relativo de cada una de tales variables en el comportamiento global de cada sistema; alcanzar la formulación óptima requiere conjugar una serie de parámetros fisicoquímicos de

manera certera y sinérgica, lo que requiere un elevado grado de conocimiento, experticia y habilidad.

Varios modelos y conceptos han sido propuestos para explicar y/o cuantificar el comportamiento de sistemas SOW<sup>74</sup>. Winsor en 1954<sup>75</sup>, propuso un modelo teórico muy pedagógico que relaciona las interacciones del surfactante con la fase acuosa ( $A_{CW}$ ) y con la fase aceite en la interfase ( $A_{CO}$ ). La relación R de Winsor se expresa en su forma más sencilla como:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (6.1)$$

Según la teoría de Winsor, el comportamiento de fases de un sistema SOW varía con el valor de R; al respecto se tiene:

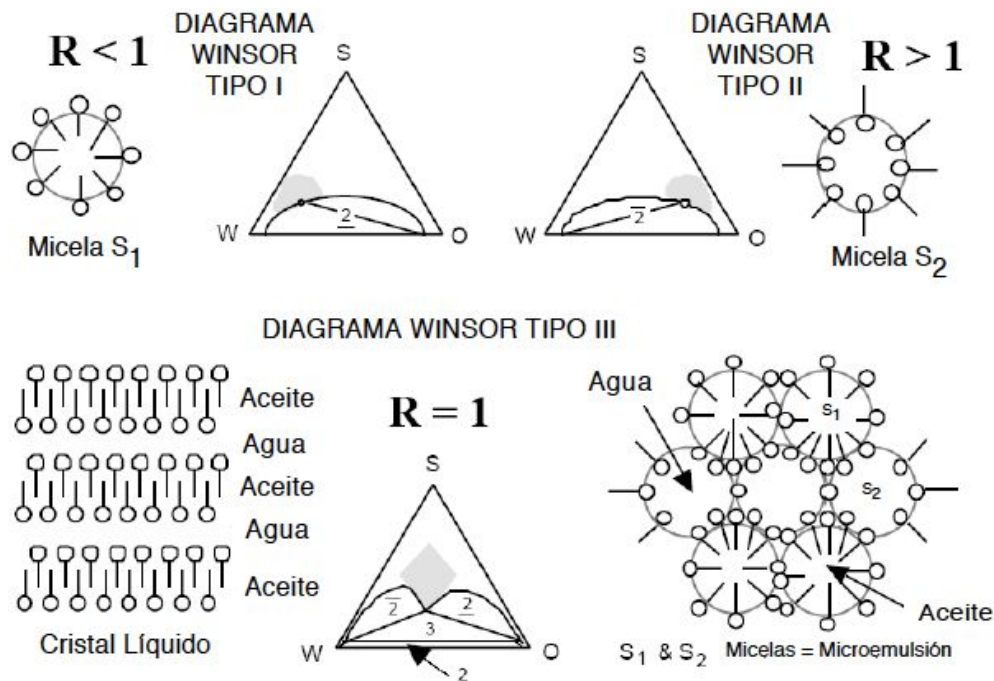
- $R < 1$ . Dominan las interacciones hidrofílicas. Ocurre la separación de dos fases: una acuosa rica en surfactante, cuyas moléculas se agrupan en forma de micelas S1 y una oleica pobre en surfactante. El sistema se denomina Winsor I (2: surfactante en la fase inferior).
- $R > 1$ . Dominan las interacciones lipofílicas. Se forma un sistema bifásico en el cual el surfactante se ubica en la fase aceite como micelas inversas del tipo S2 y corresponde a un sistema de tipo Winsor II (2: surfactante en la fase superior).
- $R = 1$ . Se igualan las tendencias hidrofílicas y lipofílicas. Se obtiene un sistema Winsor III, constituido por tres fases: una esencialmente aceite, una esencialmente agua y una intermedia compuesta de agua, aceite y prácticamente todo el surfactante (microemulsión); la estructura de esta tercera fase puede ser: a) bicontínua, o sea, mezclas muy comprimidas de micelas S1 y S2 que intercambian su configuración de manera dinámica<sup>76</sup>, ó b) laminar plana, que incorporan alternativamente agua y aceite; estos sistemas pueden formar cristales líquidos o geles; en cualquier caso el tamaño de las estructuras formadas están en la escala nanométrica, a pesar de que la palabra microemulsión puede resultar engañosa<sup>77</sup>.

Justamente en los sistemas  $R=1$  (Winsor III) se obtiene un mínimo de tensión interfacial entre las fases agua y aceite, situación que corresponde a la ya mencionada formulación óptima en los procesos de RMP.

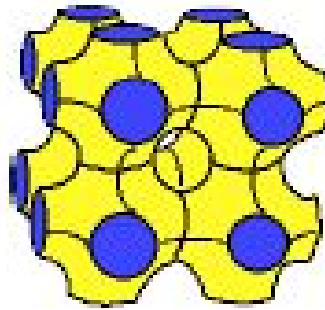
En la figura 6.10 se muestra una representación sencilla del comportamiento de fases respecto al valor de R.

La estructura bicontínua, que se menciona en párrafos anteriores, constituye un “*objeto nanométrico*” de curvatura neta cero (0) en cualquier punto y cuyo tamaño oscila entre 30 y 50 nm, tal y como se muestra en la figura 6.11.

En las últimas décadas se han desarrollado correlaciones que permiten estimar de manera cuantitativa el comportamiento de fase de sistemas SOW mediante la determinación de la diferencia de afinidad del surfactante por las fases acuosas y oleosas<sup>78-82</sup>, lo que constituye un avance significativo desde los primeros hallazgos de Winsor.

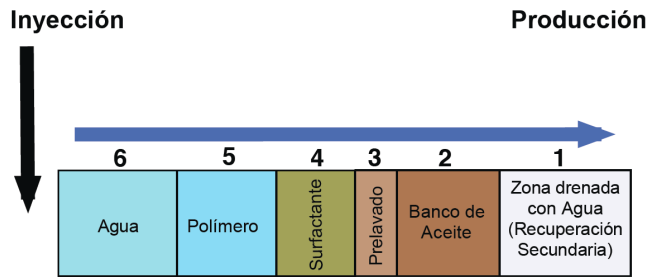


**Fig. 6.10:** Comportamiento de fases de los sistemas (SOW) de acuerdo a la teoría de Winsor. Adaptada de Salager<sup>78</sup>.



**Fig. 6.11:** Representación esquemática de una microemulsión bicontinua (superficie de Schwartz).

Los métodos de recuperación terciaria o mejorada por drenaje químico, se basan en la inyección de una solución acuosa de surfactante de tal forma que al contacto con el petróleo (aceite) se alcance la condición denominada formulación óptima, que permite maximizar la cantidad de crudo recuperada. En un proceso típico de drenaje con surfactante, se inyectan una serie de formulaciones consecutivas que se desplazan en forma de “tapón” desde el pozo productor hasta el pozo inyector (ver figura 6.12)<sup>7,72,83</sup>. Así, se adiciona un tapón de prelavado que consiste en agua fresca que usualmente contiene surfactantes económicos (de sacrificio) seguido del tapón de surfactante, que constituye una mezcla de surfactantes y co-surfactantes que al mezclarse con los fluidos presentes en el yacimiento da lugar a la formulación óptima; luego del tapón de surfactante se inyecta un tapón de solución acuosa de polímero, cuya función es empujar al primero como un pistón que controla la movilidad de los fluidos sucesivos (agua y crudo), por lo tanto el tapón que empuja (solución de polímero) debe ser más viscoso que el fluido empujado, lo que requiere un au-



**Fig. 6.12:** Secuencia de taponamientos de fluidos en un proceso de RMP por drenaje químico.

mento progresivo de la viscosidad. Finalmente el tapón de polímero se desplaza con agua o salmuera de baja viscosidad.

Cabe mencionar acá, que la adición de soluciones poliméricas como medio de control de la viscosidad del fluido que empuja el tapón de surfactante y en consecuencia el de crudo, da lugar a interacciones entre ambas especies (surfactante-polímero) que son extremadamente complejas. Pueden formarse nano y microestructuras de diversa índole que dependen, entre otros factores, de la carga de cada una de los compuestos involucradas, de su concentración y en algunos casos de la temperatura; incluso, si las condiciones fisicoquímicas del medio lo permiten, pueden ocurrir procesos de precipitación. De acuerdo al grado de asociación surfactante-polímero, y del tipo de estructura formada, el comportamiento reológico del sistema puede cambiar drásticamente, lo que podría emplearse como una herramienta relativamente económica para controlar, entre otras propiedades, su viscosidad<sup>65</sup>.

Otra aplicación interesante de las microemulsiones es la limpieza de pozos productores de hidrocarburos<sup>83</sup>. Durante la perforación se emplean los llamados fluidos de perforación que lubrican la barrena, enfrían el sistema y desplazan los sólidos (ripios) producidos por la fractura de la roca; estos fluidos son formulaciones complejas con propiedades reológicas específicas. Normalmente son “*suspemulsiones*” (suspensiones y emulsiones a la vez) que contienen agua y aceite en forma de una emulsión agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W) y partículas sólidas para controlar la reología (arcillas) y la densidad (carbonato de calcio, sulfato de bario).

Por lo general los lodos forman una especie de torta de filtración (revoque) en la pared del pozo, que reduce las pérdidas de fluido hacia la formación. No obstante, una vez que la perforación finaliza, debe removerse el revoque para que el cemento pueda adherirse a la formación en la zona no productora y formar un sello perfecto; igualmente, en la zona productora el revoque disminuye la permeabilidad del medio poroso, por lo que es necesario eliminarlo para que se produzca el adecuado flujo de hidrocarburos al pozo. Por otra parte, ciertos tratamientos de estimulación pueden ocasionar emulsiones estables o la precipitación de asfaltenos u otros sólidos orgánicos que también afectan la permeabilidad de la roca y en consecuencia la producción petrolera. Esta problemática puede tratarse generando una microemulsión in situ, así, el sistema resultante es un fluido de menor viscosidad que el de una dispersión polifásica y fácilmente removible por bombeo.

Si se considera el fluido espaciador entre el fluido de perforación y el cemento, la peor situación se presenta para fluidos base aceite (emulsión W/O), que no es miscible con el

cemento. Se usan a menudo dos fluidos espaciadores, uno miscible con el aceite y otro con el agua, no obstante esto puede producir emulsiones estables indeseadas (ver figura 6.13). El uso de una microemulsión constituye una alternativa a este problema, un fluido de baja viscosidad miscible con el agua y con el aceite y que además puede formularse de manera precisa pues se conoce la composición del lodo y del cemento.

En la práctica puede inyectarse una solución concentrada en surfactante en salmuera, tal que al contacto con el fluido lavador (aceite) genere un sistema monofásico (microemulsión) en la zona a limpiar. Luego de un tiempo de remojo, se inyecta salmuera que diluye la microemulsión e induce la formación de un sistema Winsor III de mínima tensión que garantiza la remoción de las dispersiones no deseadas.

Cuando se trata de la limpieza de la zona productora, el problema es más complejo, pues se debe formar una microemulsión al combinar el fluido inyectado con el fluido presente en la formación; a menudo no se conoce el volumen exacto ni la composición del fluido de la formación, lo que dificulta significativamente la formulación de la microemulsión. En este caso se deben disolver los sólidos que reducen la permeabilidad del medio poroso, por lo que es necesario que la fase acuosa de la microemulsión contenga alguna sustancia capaz de disolver tales sólidos, como por ejemplo un ácido para atacar las partículas de sales inorgánicas; desde el punto de vista de la formulación debe tenerse en cuenta que la adición de iones a la fase acuosa por disolución de sales cambia su salinidad, igualmente la presencia de ácidos altera el pH; ambos parámetros son determinantes en el comportamiento de los sistemas SOW.

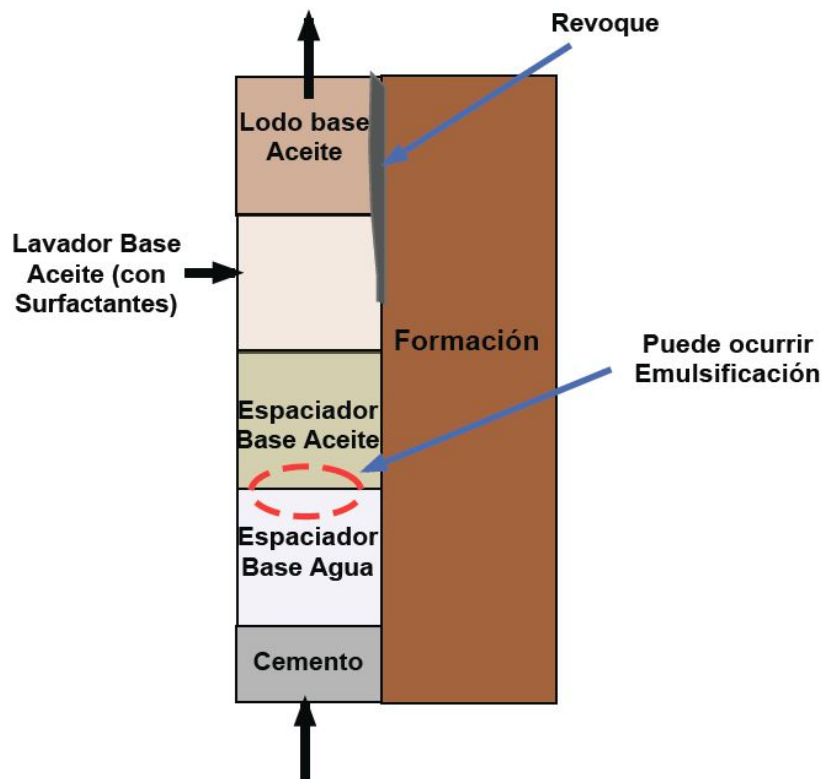


Fig. 6.13: Espaciadores entre lodo y cemento. Adaptada de Salager *et al.*<sup>83</sup>.



La generación de microemulsiones in sitio requiere un profundo conocimiento de la fisicoquímica de sistemas complejos que involucran surfactantes y fluidos multicomponentes; lo importante a tener en cuenta en la formulación es que una vez inyectada la solución contentiva del surfactante, la mezcla con los fluidos de la formación (generalmente desconocidos) derive en la formulación óptima para cumplir con las condiciones favorables para el desplazamiento de un sistema polifásico, a saber, baja tensión interfacial, baja viscosidad y baja estabilidad de las emulsiones formadas.

Otra alternativa de mucho potencial para la limpieza de pozos, es la formación de nanoemulsiones de fácil remoción<sup>84,85</sup>, que pueden producirse mediante el mecanismo de emulsión espontánea<sup>86,87</sup>.

#### 6.4.- Retos para el futuro próximo

La nanotecnología es una disciplina que se abre paso muy rápidamente en la industria petrolera. Varios y multimillonarios consorcios industriales se han conformado en los últimos años para desarrollar tecnologías a nivel nanométrico orientadas a incrementar el factor de recobro de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

La investigación en este sector se orienta fundamentalmente a la aplicación de tecnologías muy extendidas en otros campos del saber humano, como la electrónica y la medicina, a los procesos de exploración y producción petrolera. En menor medida se tiene la invención de dispositivos innovadores (como las esferas que se “disuelven”, hechas de NMs electrolíticos, o los “nanorobots”) que impactan positivamente a la industria.

La nanotecnología evoluciona rápidamente, desde la creación de estructuras pasivas como recubrimientos que contienen NPs hasta el diseño a nivel atómico y molecular de dispositivos complejos con aplicaciones específicas en la vida cotidiana<sup>10</sup>. En este sentido, la introducción de los NMs en la industria de los hidrocarburos debe ser usada como herramienta para mejorar los procesos tradicionales de exploración y producción y para proponer alternativas nuevas y rentables.

No obstante, la aplicación a gran escala de la nanotecnología en la E&P de petróleo y gas debe vencer algunos obstáculos derivados de la inercia propia de la práctica industrial, a saber<sup>16</sup>:

- Falta de innovación
- Barreras en la adopción de nuevas tecnologías
- Costo y riesgo
- Falta de conocimiento sobre las implicaciones de adoptar nuevas prácticas

Finalmente, es necesario destacar que la nanotecnología estará al servicio de la E&P de hidrocarburos en la medida que la comunidad Ciencia/Ingeniería sea más efectiva y oriente sus esfuerzos a trasladar el "conocimiento" al “saber hacer” (*know-how*) y luego del laboratorio al campo.

## Referencias

1. International Energy Agency. Key World Energy Statistics (2014).  
**Disponible en:** [www.iea.org](http://www.iea.org)  
**Consultado:** 23/02/2015.
2. S Mokhatab. Application of Nanotechnology in Oil and Gas. **E&P. JPT**, April, 48-51 (2006).
3. C Giavarini, K Hester. Gas Hydrates Immense Energy Potential and Environmental Challenges. Springer, Londres (2011).
4. J Speight. Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands. Gulf Publishing Company. USA (2009).
5. L Schramm. Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Alemania (2009).
6. S Thomas. Enhanced Oil Recovery – An Overview. **Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP**, **63(1)**, 9-19 (2008).
7. R Terry. Enhanced Oil Recovery. En: Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3rd. Edition. Robert A. Meyers (Ed.), Academic Press, San Diego (2001).
8. AY Huc. Heavy Crude Oils. From Geology to Upgrading. An Overview. Editions Technip. Francia (2011).
9. T Smith. Mighty Thoughts of Small: Nanotechnology for Upstream Applications (2011).  
**Disponible en:** [www.geoexpro.com/articles](http://www.geoexpro.com/articles)  
**Consultado:** 07/03/2015.
10. C Ngô, M Van der Voorde. Nanotechnology in a Nutshell. From Simple to Complex Systems. Atlantis Press (2014).
11. A Najib A. Energy Issues: General Introduction to Nanotechnology.  
**Disponible en:** [www.dundee.ac.uk/cepmlp/gateway/index.php?news=31005](http://www.dundee.ac.uk/cepmlp/gateway/index.php?news=31005)  
**Consultado:** 07/03/2015.
12. N Meehan. The Impact of Nanotechnology on Oil and Gas Economics. **The Way Ahead**, **7(3)**, 18-19 (2011).
13. Oil Gas J. Editors. Nanotechnology Promises Energy Security, Supply. (2005).  
**Disponible en:** <http://www.ojg.com/articles/2005/03/nanotechnology-promises-energy-securitysupply.html>  
**Consultado:** 07/03/2015.
14. B Tippee. Nanotechnology Seen Boosting Recovery Factors (2009). **Oil Gas J.**  
**Disponible en:** <http://www.ojg.com/articles/2009/04/nanotechnology-seen-boosting-recovery-factors.html>  
**Consultado:** 07/03/2015.
15. X Kong X. Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry- An Overview of the Recent Progress. **SPE** **138261** (2010).
16. N Nabhani, M Emami, T Moghadam. Application of Nanotechnology and Nanomaterials in Oil and Gas Industry. The 4<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Symposium (NNS2011), 128-131 (2011).
17. D Mathieson. Nanotechnology: Coming of Age or Heralding a New Age? **JPT**, **September**, 18-19 (2010).
18. K Johnson. Advances in Nanotechnology Hold Huge Potential Promise in Upstream Applications (2010).  
**Disponible en:** <http://www.aogr.com/magazine/cover-story/advances-in-nanotechnology-hold-huge-potential-promise-in-upstream-applicat>  
**Consultado:** 15/03/2015.



19. M Cocuzza, C Pirri, V Rocca, F Verga. Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry. **Am. J. Applied Sci.**, **9(6)**, 784-793 (2012).
20. N Nabhani, M Emami. Significance of Nanotechnology in Oil and Gas Offshore Engineering. 4<sup>th</sup> International Conference on Mechanical, Automotive and Materials Engineering, 20-22 (2014).
21. J Karoub. Focus on Energy: Nanotech Extracts Benefits for Oil Industry (2004).  
**Disponible en:** [http://www.iongeo.com/content/includes/pdfs/output\\_e\\_reprint.pdf](http://www.iongeo.com/content/includes/pdfs/output_e_reprint.pdf)  
**Consultado:** 10/03/2015.
22. MS Zaman, MR Islam, S Mokhatab. Nanotechnology Prospects in the Petroleum Industry. **Pet. Sci. Technol.**, **30**, 1053-1058 (2012).
23. S Ponmani, R Nagarajan, J Sangwai. Applications of Nanotechnology for Upstream Oil and Gas Industry. **J. Nano Res.**, **24**, 7-15 (2013).
24. J Kipper, S Murphy. Nanotechnology in Oil and Gas Production (2013).  
**Disponible en:** <http://earthsky.org/earth/jay-kipper-and-sean-murphy-on-nanotechnology-in-oil-and-gas-production>  
**Consultado:** 15/03/2015.
25. M Kanj. Reservoir Nanoagents for In-Situ Sensing and Intervention. En: Nanorobotics. C Mavroidis, A Ferreira (Eds.). Springer Science, USA (2013).
26. J Bond, E Lembessis. Oil and Gas Industry Research Targets Nanotechnology (2013).  
**Disponible en:** <http://www.offshore-mag.com/articles/print/volume-73/issue-9/departments/beyond-the-horizon/oil-and-gas-industry-research-targets-nanotechnology.html>  
**Consultado:** 15/03/2015.
27. J Berlin, J Yu, W Lu, E Walsh, L Zhang, P Zhang, W Chen, E Kan, M Wong, M Tomson, J Tour. Engineered Nanoparticles for Hydrocarbon Detection in Oil-Field Rocks. **Energy Environ. Sci.**, **4**, 505-509 (2011).
28. P Deshmukh, S Katariya. Nanotechnology Applications In The Energy Sector. **Int. J. Adv. Res. Technol.**, **2(3)**, 1-8 (2013).
29. A Salem Ragad. Investigating the Potential of Nanomaterial for Enhanced Oil Recovery: State of Art. **J. Sci. Technol.**, **6(1)**, 25-40 (2014).
30. N Nabhani, M Emami. The Potential Impact Of Nanomaterials In Oil Drilling Industry. Nanocon 2012, Republica Checa (2012).
31. J Friedheim, S Young, G De Stefano, J Lee, Q Guo. Nanotechnology for Oilfield Applications – Hype or Reality? SPE 157032 (2012).
32. J King. Technologies Improve Frac Efficiency, The American Oil & Gas Reporter (2013).  
**Disponible en:** <http://www.bakerhughes.com/news-and-media/resources/article-archive/technologies-improve-frac-efficiency-article>  
**Consultado:** 21/03/2015.
33. S Rassenfoss. Nanotechnology for Sale: The Once-Theoretical Becomes Practical. **JPT**, **Octubre**, 32-38 (2011).
34. N Ogolo, O Olafuyi, M Onyekonwu. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. SPE 160847 (2012).
35. R Moghaddam, A Bahramian, Z Fakhoueian, A Karimi, S Arya. A Comparative Study of Using Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery: Wettability Alteration of Carbonate Rocks. **Energy Fuels**. DOI: 10.1021/ef5024719 (2015).
36. M Chaudhury. Spread the Word About nanofluidos. **Nature**, **423**, 131-132 (2003).

37. L Hendraningrat, O Torsæter. Metal Oxide-Based Nanoparticles: Revealing Their Potential to Enhance Oil Recovery in Different Wettability Systems. **Appl. Nanosci.**, **5**, 181-199 (2015).
38. A Maghzi, S Mohammadi, M Ghazanfari, R Kharrat, M Masihi. Monitoring Wettability Alteration by Silica Nanoparticles During Water Flooding to Heavy Oils In Five-Spot Systems: A Pore-Level Investigation. **Exp. Therm Fluid Sci.**, **40**, 168-176 (2012).
39. B Ju, T Fan, Z Li. Improving Water Injectivity and Enhancing Oil Recovery by Wettability Control Using Nanopowders. **J. Pet. Sci. Eng.**, **86-87**, 206-216 (2012).
40. J Giraldo, P Benjumea, S Lopera, F Cortés, M Ruiz. Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids. **Energy Fuels**, **27**, 3659-3665 (2013).
41. G Cheraghian, M Hemmati, M Masihi, S Bazgir. An Experimental Investigation of the Enhanced Oil Recovery and Improved Performance of Drilling Fluids Using Titanium Dioxide and Fumed Silica Nanoparticles. **J. Nanostructure in Chemistry**, 3:78 (2013).
42. A Roustaei. Experimental Study of Surface-Modified Silica Nanoparticles in Enhancing Oil Recovery. **Pet. Geosci.**, **20(4)**, 393-400 (2014).
43. L Hendraningrat, J Zhang. Polymeric Nanospheres as a Displacement Fluid in Enhanced Oil Recovery. **Appl. Nanosci.**, (2015). DOI: 10.1007/s13204-014-0399-x.
44. C Olsen, E Lie. Nanotechnology to Recover Stubborn Oil, The Research Council of Norway (2014).  
**Disponible en:** [http://www.forskningsradet.no/en/Newsarticle/Nanotechnology\\_to\\_recover\\_stubborn\\_oil/1253992231414/p1177315753918](http://www.forskningsradet.no/en/Newsarticle/Nanotechnology_to_recover_stubborn_oil/1253992231414/p1177315753918)  
**Consultado:** 22/03/2015.
45. J Speight. Petroleum Asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP**, **59(5)**, 467-477 (2004).
46. R Long. The Concept of Asphaltenes. En: Chemistry of Asphaltenes, JW Bunger y NC Li (Eds.), American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, Ch. 2, 195, USA (1981).
47. O Mullins. The Asphaltenes. **Ann. Rev. Anal. Chem.**, **4**, 393-418 (2011).
48. JP Pfeiffer, RNJ Saal. Asphaltic Bitumen as Colloid System. Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, Palo Alto, CA, July 6-8, 139-165 (1939).
49. J Pereira, I López, R Salas, F Silva, C Fernández, C Urbina, J López. Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes. **Energy Fuels**, **21**, 1317-1321 (2007).
50. H Lian, JR Lin, T Yen. Peptization Studies of Asphaltene and Solubility Parameter Spectra. **Fuel**, **73(3)**, 423-428 (1994).
51. C Pierre, L Barré, A Pina, M Moan. Composition and Heavy Oil Rheology. **Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP**, **59(5)**, 489-501 (2004).
52. I Evdokimov, N Eliseev, A Losev, M Novikov. Emerging Petroleum-Oriented Nanotechnologies for Reservoir Engineering. SPE 102060 (2006).
53. G Mansoori. Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions. **J. Pet. Sci. Eng.**, **17(1)**, 101-111 (1997).
54. A Pina, P Mougín, E Béhar. Characterisation of Asphaltenes and Modelling of Flocculation-state of the Art. **Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP**, **61(3)**, 319-43 (2006).
55. C Franco, N Nassar, M Ruiz, P Pereira-Almao, F Cortés. Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. **Energy Fuels**, **27(6)**, 2899-2907 (2013).

56. P Kilpatrick, M Spiecker. Asphaltene Emulsions. En: *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Cap. 30. J Sjoblom (Ed.). M. Dekker, New York (2001).
57. D Langevin, S Poteau, I Hénaut, JF Argillier. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. **Oil & Gas Sci. Technol. – Rev. IFP.**, **59**, 511-521 (2004)
58. J Mclean, P Kilpatrick. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **J. Colloid Interface Sci.**, **196**, 23-34 (1997).
59. B Aguilera, J Delgado, A Cárdenas. Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Asphaltenes Obtained from Venezuelan Crude Oils. **J. Dispersion Sci. Technol.**, **31**, 359-363 (2010).
60. MH Ese, L Galet, D Clause, J Sjoblom. Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers. **J. Coll. Interf. Sci.**, **220**, 293-301 (1999).
61. M Rondón, P Bouriat, J Lachaise, JL Salager. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. **Energy Fuels**, **20**, 1600–1604 (2006).
62. J Leja. Surface Chemistry in Industrial Processes. **J. Chem. Educ.**, **49(3)**, 157-161 (1972).
63. J Fendler. Colloid Chemical Approach to Nanotechnology. **Korean J. Chem. Eng.**, **18(1)**, 1-13 (2001).
64. MJ Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena. 3ra. Ed. Wiley-Interscience, New Jersey (2004).
65. K Holmberg, B Jönsson, B Kronberg, Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd. Edition. John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex (2002).
66. S Ezrahi, E Tuval, A Aserin. Properties, Main Applications and Perspectives of Worm Micelles. **Adv. Colloid Interface Sci.**, **128-130**, 77-102 (2006).
67. J Yang. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications. **Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.**, **7**, 276-281 (2002).
68. SJ Candau, R Oda. Linear Viscoelasticity of Salt-Free Wormlike Micellar Solutions. **Colloids Surf., A****183-185**, 5-14 (2001).
69. M Awang, A Japper, I Dzulkarnain. Wormlike Micelles for Mobility Control in EOR. SPE 155059 (2012).
70. S Taylo, J Czarneck, J Masliyah. Aqueous Foam Films Stabilized by Sodium Naphthenates. **Colloid Interface Sci.**, **299**, 283-290 (2006).
71. S Friberg. Foam from Non-Aqueous Systems. **Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.**, **15**, 359-364 (2010).
72. RL Reed, RN Healy. Some Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding: a Review. En: *Improved Oil Recovery by Polymer and Surfactant Flooding*. DO Shah, RS Schechter (Eds.), Academic Press, New York (1977).
73. RT Johansen, RL Berg. (Eds.). *Chemistry of Oil Recovery*. Am. Chem. Soc. Symposium Series, No. 91 (1979).
74. JL Salager. Quantifying the Concept of Physico-Chemical Formulation in Surfactant-Oil-Water Systems, State of the Art. **Progr. Colloid. Polym. Sci.**, **100**, 137-142 (1996).
75. P Winsor. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. Butterworth, Londres (1954).
76. LE Scriven. Equilibrium Bicontinuous Structure. **Nature**, **263**, 123-125 (1976).
77. JL Salager, R Antón, A Forgiarini, L Márquez. Formulation of Microemulsions. En: *Micro-emulsions Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. C Stubenrauch. (Ed.). Cap. 3. John Wiley and Sons, Ltd, Oxford (2009).
78. JL Salager. Guidelines for the Formulation, Composition and Stirring to Attain Desired Emulsion

- Properties (type, droplet size, viscosity and stability). En: *Surfactants in Solution*. Cap. 3. A Chattopadhyay, K Mittal (Eds.). Marcel Dekker, New York (1996).
79. JL Salager. Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory. En: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Volume 3. Cap. 2. P Becher (Ed.). Marcel Dekker, New York (1988).
80. WH Wade, J Morgan, J Jacobson, JL Salager, RS Schechter. Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems. **Soc. Petrol. Eng. J.**, **18**, 242 – 252 (1978).
81. JL Salager. Físico-química de los Sistemas Surfactante-Agua-Aceite: aplicación a la recuperación de petróleo. **Rev. Inst. Mex. Petrol.**, **11**, 59-71 (1979)
82. M Bourrel, JL Salager, RS Schechter, WH Wade. A Correlation for Phase Behavior of Non-ionic Surfactants. **J. Colloid Interface Sci.**, **75**, 2, 451-461 (1980).
83. JL Salager, A Forgiarini, L Márquez, L Tolosa, F Vejar. Microemulsiones para la Recuperación Mejorada de Crudo y Limpieza de Pozos. **Ciencia e Ingeniería**, **30(1)**, 79-92 (2009).
84. A Forgiarini, J Esquena, C González, C Solans. Studies of the Relation between Phase Behavior and Emulsification Methods with Nano-emulsion Formation. **Progr. Colloid. Polym. Sci.**, **115**, 36-39 (2000).
85. DJ Mc Clements. Nanoemulsions versus Microemulsions: Terminology, Differences, and Similarities. **Soft Matter.**, **8**, 1719-1729 (2012).
86. JC López-Montilla, PE Herrera-Morales, S Pandey, DO Shah. Spontaneous Emulsification: Mechanisms, Physicochemical Aspects, Modeling and Applications. **J. Dispersion Sci. Technol.**, **23(1-3)**, 219-268 (2002).
87. JC López-Montilla, MA James, OD Crisalle, DO Shah. Surfactants and Protocols to Induce Spontaneous Emulsification and Enhanced Detergency. **J. Surfactants Deterg.**, **8(1)**, 45-53 (2005).