



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones  
e Identificación de Modelos de Flujo”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER POR EL TÍTULO DE:

**Ingeniero Petrolero**

P R E S E N T A:

**Angel Armando López Peralta**

Director de Tesis:

**Ing. Mario Becerra Zepeda**

México, D.F. Ciudad Universitaria. Junio del 2013.

“Por mi raza hablará el espíritu”

## **Agradecimientos**

- A la vida por brindarme todos los días momentos únicos e inolvidables.
- A mi familia por su apoyo incondicional y cariño ante cada situación enfrentada.
- A esa gran mujer que me llena de tantas alegrías.
- Al Dr. Andrés Eduardo Moctezuma Berthier por haber creído en este proyecto y colaborar en la realización de esta Tesis.
- Al Ing. Mario Becerra Zepeda por sus innumerables consejos y recomendaciones.
- A mis amigos y futuros colegas por haber sido parte de esta formación académica y personal.
- A mis profesores que con su guía instruyeron mi conocimiento.
- A esta gran institución educativa que sin duda me cambió por completo y a la que estaré eternamente agradecido.

***“Militia est Vita”***

## **Resumen**

El objetivo primordial de esta publicación resulta la consideración de la Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera, destacando algunas aplicaciones de interés con una orientación especial del flujo de nanopartículas dentro del medio poroso y el flujo de fluidos en medios porosos nanoescalares, identificando en ambos casos, modelos matemáticos básicos que recrean dichas condiciones.

Esta publicación se realizó con la finalidad de analizar un concepto novedoso y verificar las investigaciones actuales, consolidando bases sólidas para la Ingeniería Petrolera en la delimitación de nuevas formas para atacar problemas comunes como lo son: la migración de finos, estabilidad de la formación, incremento de la recuperación de aceite y demás. Otra perspectiva incluida resulta el estudio del flujo en las estructuras nanoporosas de las Lutitas Gasíferas, cuestión de gran impacto para el desarrollo de estos recursos.

El contenido de esta investigación se encuentra estructurado de la siguiente manera: en el Capítulo I se conceptualiza de manera general lo que es la Nanotecnología y se define a las nanopartículas, así como sus características. En el Capítulo II se delimita la aplicación de la Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera, proporcionando como ejemplos de aplicación a los nanofluidos y nanosensores. En el Capítulo III se pretende el estudio del flujo de las nanopartículas en medios porosos, analizando cómo es su difusión y retención en formaciones petroleras convencionales y se identifica un modelo matemático del transporte de nanopartículas. En el Capítulo IV se cambia un poco el concepto, esto para delimitar el flujo de fluidos en medios porosos nanoescalares, específicamente en formaciones de Lutitas Gasíferas. En este último capítulo se establece un preámbulo de la explotación de este recurso, las condiciones nanoescalares de estas rocas y se identifica un modelo matemático que describe el flujo del gas de las Lutitas en los nanoporos de estas rocas.

A través de esta publicación se pudo registrar que existe una relación estrecha entre la Nanotecnología y la Ingeniería Petrolera, analizando diversas aplicaciones exitosas a escala del laboratorio, pero con escasas implementaciones a escala del yacimiento. Además, se pudo identificar un modelo que considera el flujo de nanopartículas a través de medios porosos convencionales. Por otro lado, se delimitó la importancia de la explotación de los recursos de gas de Lutitas, sobre todo por el reciente interés de este tipo de yacimientos en nuestro país. Es así que se demuestra la existencia de poros nanoescalares en este tipo de rocas, que durante el periodo tardío de explotación de este tipo de yacimientos rigen el flujo de gas. Para representar tal fenómeno físico se identificó un modelo matemático que permite simularlo, cuestión vital para la estimación del volumen original del yacimiento y predicción de la producción esperada.

## **Introducción**

La Nanotecnología es un tema que ha estado en boga en los últimos años siendo desarrollada en campos como la medicina y electrónica, ocasionando un incremento de sus potencialidades. Por esto resulta importante discutir la proximidad que esta tiene con la Ingeniería Petrolera, pudiendo ser implementada como medio para la resolución de problemas actuales que no han sido superados bajo la aplicación de la tecnología convencional, así como los posibles que pudieran generarse en un futuro.

Ocurre el momento para la innovación tecnológica junto con la ruptura de paradigmas.

Parecería que para la Ingeniería Petrolera la Nanotecnología fuera ajena, pero en la última década, científicos e investigadores se han dedicado a su estudio para permitir la aplicación de nanoestructuras y nanosistemas que pudieran ser utilizados en los diversos campos de la Ingeniería Petrolera.

En esta divulgación se delimita de manera primordial a aquellas nanoestructuras que han sido desarrolladas para adentrarse en el medio poroso de alguna formación petrolera: estableciendo como ejemplos de aplicación a los nanofluidos y nanosensores. Y por lo tanto, resulta necesario comprender la manera en que estas nanoestructuras interactúan dentro del medio poroso, en cuanto a su difusión y retención.

Cabe destacar que el estudio del flujo nanoescalar en medios porosos ha sido un tema complejo de desarrollar por parte de los investigadores, sobre todo por la escasa aplicación directa en yacimientos petroleros, cuestión que pudiera brindar la posibilidad a los científicos de validar y desarrollar modelos matemáticos más precisos conforme a sus resultados experimentales.

Otra perspectiva incluida resulta el estudio del flujo de gas en Lutitas (Shale Gas), ya que por la naturaleza de estas rocas se encuentran poros de tamaño nanoescalar. Esta condición bajo los modelos de simulación ordinarios es fundamentada superficialmente, afectando, tanto el cálculo del volumen original de gas a condiciones del yacimiento como la predicción de la producción esperada.

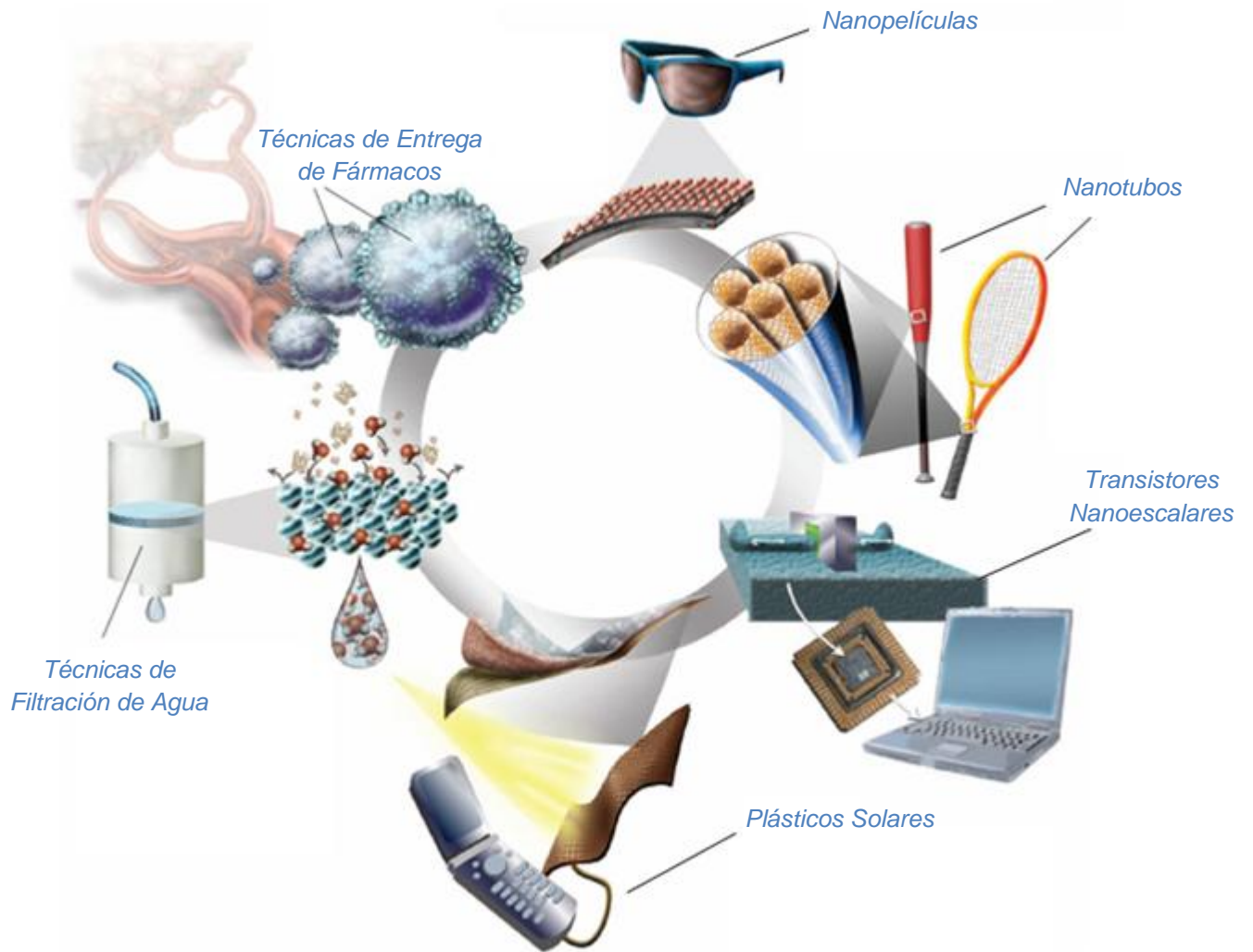
Habiendo delimitado lo anterior, algunos modelos matemáticos básicos fueron identificados, los cuales permiten modelar tanto el flujo de nanopartículas dentro del medio poroso como el flujo de fluidos en medios porosos nanoescalares.

Se espera que bajo la publicación de esta investigación se pueda motivar a otros estudiantes de la carrera para el desarrollo de Tesis relacionadas con la Nanotecnología, involucrando nuevas ideas con el objeto de satisfacer las necesidades de la Ingeniería Petrolera.

Índice	Páginas
<b>Capítulo I. Conceptualización General de la Nanotecnología</b>	7-19
<b><i>I.I Nanotecnología: ¿Qué es?</i></b>	8-13
<b><i>I.II Nanoescala: Características Únicas</i></b>	14-19
<i>I.II.I Escala en la que mucha de la biología ocurre</i>	15
<i>I.II.II Escala en la que los efectos cuánticos predominan en las propiedades de los materiales</i>	16-17
<i>I.II.III Escala en la que las superficies e interfaces desempeñan un papel importante en las propiedades e interacción de los materiales</i>	18-19
<b><i>I.III Nanomanufacturación</i></b>	20-22
<b><i>I.IV Nanoestructuras: Nanopartículas como Objeto de Estudio</i></b>	23-26
<i>I.IV.I Dimensionalidad</i>	24-25
<i>I.IV.II Morfología de las Nanopartículas</i>	25
<i>I.IV.III Composición de las Nanopartículas</i>	25
<i>I.IV.IV Uniformidad y Aglomeración de las Nanopartículas</i>	25-26
<b><i>I.V Nanosistemas: MEMS/NEMS</i></b>	27-30
<b><i>I.VI Retos de las Nanoestructuras y Nanosistemas</i></b>	31-32
<b><i>I.VII Resumen del Panorama de la Nanotecnología en el Mundo: Condición Temporal e Inversiones Globales.</i></b>	33-36
<i>I.VII.I Panorama Global de la Nanotecnología para 1997</i>	34
<i>I.VII.II Panorama Global de la Nanotecnología para el 2004</i>	34
<i>I.VII.III Panorama Global de la Nanotecnología para el 2011</i>	35-36
<b>Capítulo II. Nanotecnología: Aplicación dentro de la Ingeniería Petrolera</b>	37-60
<b><i>II.I Casos Específicos de Aplicación de la Nanotecnología dentro de la Ingeniería Petrolera</i></b>	42-60
<i>II.I.I Nanofluidos (Fluidos Inteligentes)</i>	42-56
<i>II.I.II Nanosensores</i>	56-60

<b>Capítulo III. Flujo de Nanopartículas en Medios Porosos: Objeto de Estudio.</b>	61-76
<b>III.I Retención de las Nanopartículas en Medios Porosos</b>	62-67
<b>III.II Difusión de las Nanopartículas en Medios Porosos</b>	67-69
<b>III.III Modelo Matemático del Transporte de Nanopartículas en un Flujo de Dos Fases a través de Medios Porosos Convencionales</b>	70-76
III.III.I Modelo del Flujo	70-72
III.III.II Modelo del Transporte de Nanopartículas	72-76
<b>Capítulo IV. Flujo de Fluidos en Medios Porosos Nanoescalares: Objeto de Estudio</b>	77-105
<b>IV.I Condiciones Nanoescalares de los Yacimientos de Lutitas Gasíferas y su Relevancia</b>	83-92
<b>IV.II Modelo Matemático del Flujo Gas en la Matriz Porosa Nanoescalar de las Lutitas</b>	92-105
IV.II.I Flujo Macroscópico de Gas en Medios Porosos	97-98
IV.II.II Flujo de Gas en los Nanoporos	98
IV.II.III Flujo de Gas debido a la Difusión de Knudsen para un Nanoporo	98
IV.II.IV Flujo de Gas debido al Gradiente de Presión para un Nanoporo	99-100
IV.II.V Permeabilidad Aparente	100-101
IV.II.VI Contribución de la Difusión de Knudsen al Flujo Total de Gas	102
IV.II.VII Efectos de la Presión y Temperatura	102-103
IV.II.VIII Efectos de la Masa Molar de Gas ( <i>M</i> )	103-104
IV.II.IX Verificación del Modelo	104-105
<b>Conclusiones y Recomendaciones</b>	106-107
<b>Glosario</b>	108-114
<b>Bibliografía</b>	115-120
<b>Nomenclatura</b>	121-127

## Capítulo I. Conceptualización General de la Nanotecnología



*“Pequeño, pequeñísimo, diminuto”*

## ***1.1 Nanotecnología: ¿Qué es?***

La nanotecnología no representa un nuevo campo de la ciencia e ingeniería, pero sí una nueva manera de observación y estudio. La naturaleza tiene muchos materiales, objetos y procesos que funcionan desde una macroescala hasta una nanoescala, los nanomateriales se encuentran en nuestro alrededor desde cenizas volcánicas, espuma del mar, humo del fuego, así como productos resultantes del proceso de combustión. Nuestros cuerpos y los de los animales usan materiales nanoescalares, como proteínas y otras moléculas, para controlar muchos sistemas y procesos internos. Entendiendo las funciones que brindan estos objetos y procesos, pueden entonces guiarnos a imitar y producir nanomateriales, nanodispositivos y procesos nanoescalares.

*La nanotecnología es más que la conjunción de materiales en nanoescala, requiere la habilidad de la manipulación y control de estos materiales para satisfacer alguna necesidad.*

La nanotecnología literalmente se refiere a cualquier tecnología localizada en nanoescala que tiene aplicaciones en el mundo real, en donde la nanotecnología abarca desde la producción y aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos hasta la integración de nanoestructuras en escalas que van desde átomos o moléculas hasta dimensiones submicrométricas.

La nanotecnología es un campo emergente de investigación y desarrollo dedicado a incrementar el control sobre estructuras materiales de tamaño nanométrico (0.1 a 100 nm) en al menos una dimensión.

¿Qué tan pequeño es un nanómetro? Por definición, un nanómetro es una billonésima parte de un metro. He aquí otras formas para imaginarse que tan pequeño es un nanómetro:

- ✓ Una hoja de papel tiene un espesor de aproximadamente 100,000 nm.
- ✓ Un cabello tiene un diámetro entre 15,000 y 180,000 nanómetros.
- ✓ Un nanómetro es una millonésima parte de un milímetro.



*Fig.1.- En una escala comparativa, si una canica fuera un nanómetro, entonces un metro sería el tamaño del planeta Tierra.*



Dimensión	$10^0$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
$L$	M	dm	cm	mm	dmm	Cmm	$\mu\text{m}$	$\text{d}\mu\text{m}$	$\text{C}\mu\text{m}$	Nm
$L^2$	$\text{m}^2$	-	$\text{dm}^2$	-	$\text{cm}^2$	-	$\text{mm}^2$	-	$\text{dmm}^2$	-
$L^3$	$\text{m}^3$	-	-	$\text{dm}^3$	-	-	$\text{cm}^3$	-	-	$\text{mm}^3$

Fig.2.- Dimensionamiento de la nanoescala en el Sistema Internacional de Unidades.

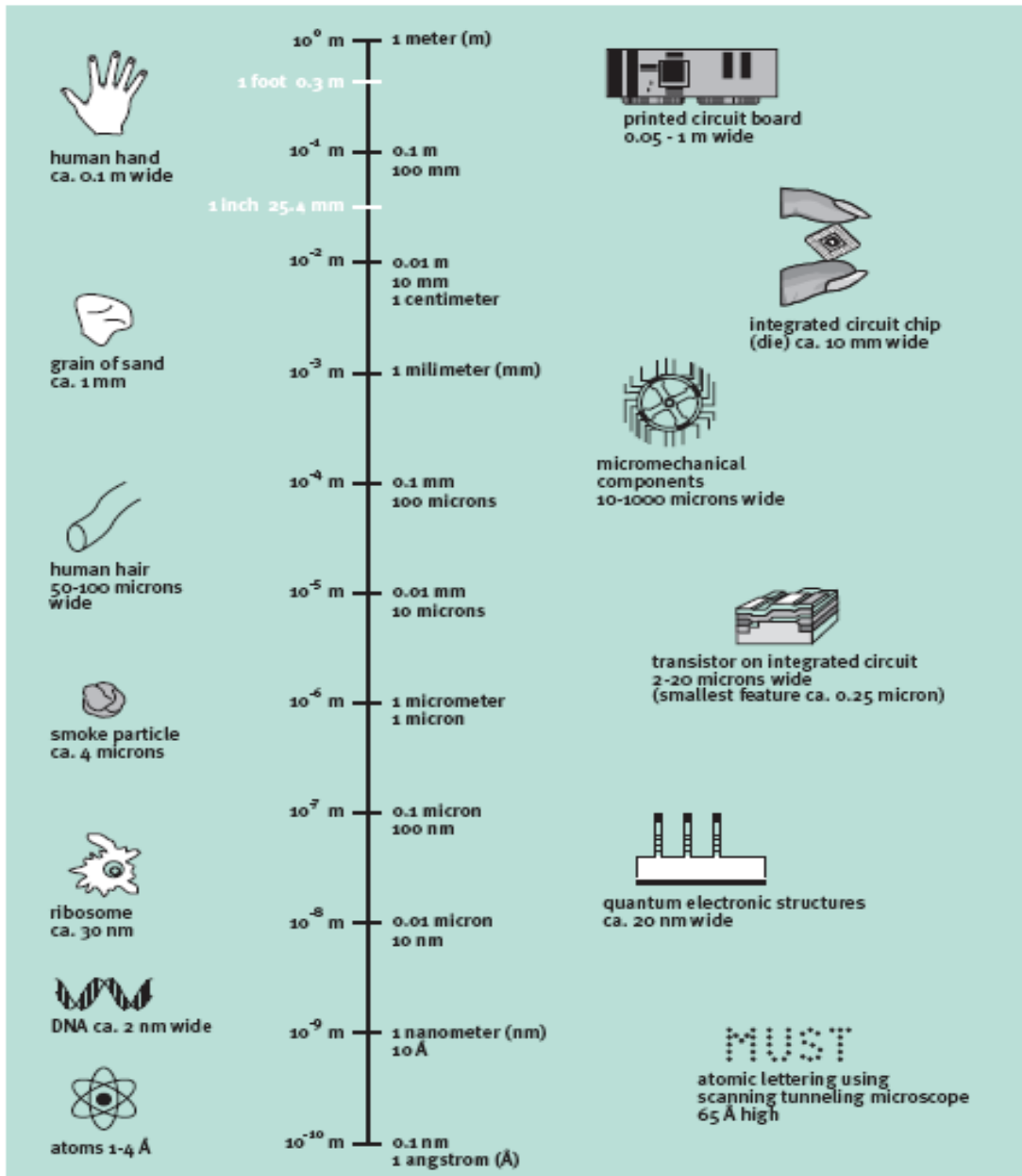


Fig.3.- "Desde el mundo Real al Nanomundo". Diagrama tomado de la Oficina de Asesoramiento Tecnológico.

La nanotecnología envuelve una nueva y amplia ciencia en donde diversos campos como la física, química, biología, ciencia de los materiales e ingeniería convergen en la nanoescala; involucrando el escaneo, medición, modelado y manipulación de la materia en esta escala. La química clásica sintetiza moléculas que son usualmente inferiores a varios nm, mientras que la tecnología del estado sólido fabrica estructuras sin posicionamiento molecular que son usualmente mayores a 100 nm. Es por esto que la nanotecnología permite la tendencia de la miniaturización para continuar hasta que la escala atómica sea alcanzada, posiblemente con la ayuda de la estructuración química de nanoestructuras.

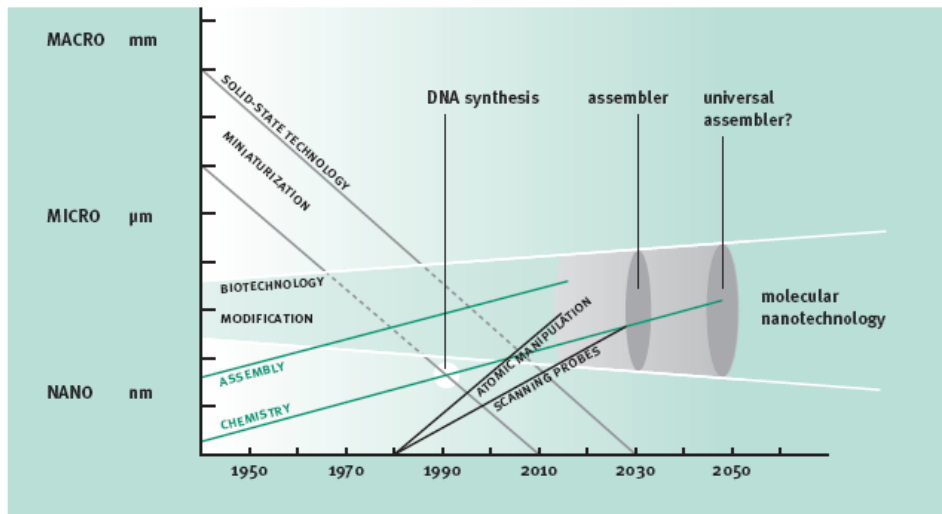


Fig.4.- Disciplinas convergentes: técnicas emergentes de tecnología del estado sólido, biotecnología, química y tecnología de prueba de exploración están convergiendo en la nanoescala. Figura inspirada por (Rohrer, 1996).

Las ideas y conceptos detrás de la nanotecnología comenzaron con una plática titulada "There's Plenty of Room at the Bottom" por el físico Richard Feynman en el encuentro de la American Physical Society en el California Institute of Technology (CalTech) el 29 de Diciembre de 1959, mucho antes que los conceptos de nanotecnología fueran utilizados como tal. En esta plática, Feynman describe un proceso en el cual los científicos podrían manipular y controlar átomos individuales y moléculas. Una década más tarde, en sus exploraciones del mecanizado ultra preciso y acabado de los materiales (top-down), el profesor Norio Taniguchi adoptó el término de nanotecnología. Sin embargo, el término fue popularizado por K. Eric Drexler durante los 80's cuando introdujo el concepto de manufactura molecular. Para Drexler y sus colaboradores, este término se convierte en "nanotecnología molecular" (el acercamiento bottom-up), que implica el control preciso tridimensional de átomos individuales y moléculas.

A comienzos de 1930, los científicos pudieron observar la nanoescala utilizando instrumentos como el microscopio de escaneo por túneles, microscopio de transmisión de electrones y el microscopio de fuerza atómica. Las pruebas de exploración del microscopio de escaneo por túneles, desarrolladas a los

comienzos de los 80's, permitieron la manipulación de átomos individuales, dando origen a la nanotecnología moderna. El microscopio de escaneo por túneles (STM) está dentro de una serie de instrumentos que permiten a los científicos observar y manipular partículas nanoescalares, átomos y pequeñas moléculas. Su desarrollo permitió a sus inventores, Gerd Bining y Heinrich Rohrer, el Premio Nobel de la Física en 1986. El microscopio de fuerza atómica (AFM) recopila información al interactuar con la superficie de la muestra mediante una prueba mecánica. Gerd Bining junto con Calvin Quate y Cristoph Gerber, desarrollaron el primer AFM en 1986. La combinación de todas estas técnicas está permitiendo el crecimiento del nuevo campo de nanotecnología molecular, del que se espera, el desarrollo de máquinas artificiales moleculares.

El primer ejemplo de este tipo de procesos fue realizado por IBM el 11 de Noviembre de 1989, cuando el investigador Don Eigler y sus colegas grabaron el nombre de dicha compañía en átomos de Xenón. Él y su equipo pudieron literalmente mover 35 átomos de Xenón en el fondo de un substrato de cobre.

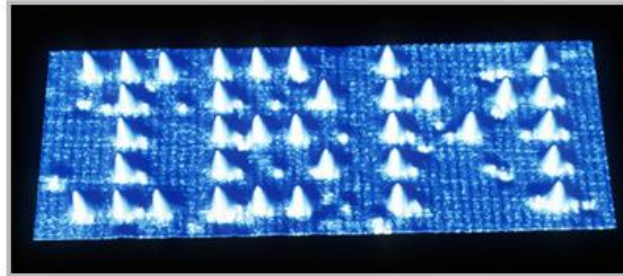


Fig.5.- Logo de IBM escrito por 35 átomos de Xenón en un substrato de cobre.

Otro estudio reciente realizado por investigadores de la Universidad de Standford, permitió la codificación de 35 bits de información por electrón y la escritura de letras tan pequeñas compuestas por bits subatómicos de un espesor de 0.3 nanómetros, o visto de otra manera, un tercio de una billonésima parte de un metro. En otras palabras, superaron el record establecido por IBM, al escribir las iniciales de la Universidad de Standford (SU) con letras más pequeñas que los átomos.

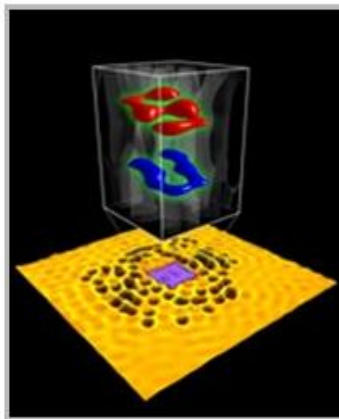


Fig.6.- Escritura de las iniciales de la Universidad de Standford (SU) con letras de un tamaño inferior al átomo.

Estos ejemplos demostraron la precisión con la que se puede manipular la materia. El hecho de que la mayoría de los procesos biológicos ocurran en la nanoescala otorga a los científicos modelos para poder imaginar y construir nuevos procesos que puedan ser mejorados mediante su trabajo. La nanotecnología no es simplemente trabajar en dimensiones cada vez más pequeñas, si no la posibilidad de utilizar propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas únicas que ocurren naturalmente en esa escala.

La ciencia y la tecnología continúan a seguir avanzando en la consecución de la fabricación de objetos y sistemas en escala micro/nano con una variedad de aplicaciones industriales, de consumo y biomédica prometiéndole avances en áreas como: materiales, manufactura, electrónica, medicina, energía, biotecnología, informática y seguridad nacional.

Las oportunidades de crecimiento dentro de la nanotecnología se localizan básicamente en tres distintas categorías:

- *Electrónicos.*- computadoras rápidas y memorias con mayor capacidad de almacenamiento.
- *Materiales.*- la nanoestructuración permite la creación de materiales con propiedades nuevas o mejoradas, con aplicaciones en varias áreas como los (opto)-electrónicos, catálisis, cosméticos, pigmentos, óptica, tecnología energética, industria automotriz, sensores, partes de alto rendimiento para la industria aeroespacial y la industria de la construcción.
- *Medicina.*- chips-ADN, sistemas de entrega de fármacos, materiales biocompatibles.

La siguiente Tabla resume los campos más importantes de la nanotecnología hasta la fecha de la realización de esta Tesis.

Tabla 1 - Campos más importantes de la nanotecnología hasta la fecha de la realización de esta Tesis		
Campo	Descripción	Tecnologías disponibles
Nanoelectrónicos	Nanoestructuración de superficies.	Litografía (incluyendo pruebas de exploración). Auto-ensamblado controlado.
Nanomateriales	Nanopartículas y nanoestructuración de materiales.	Diversas síntesis, caracterización y técnicas de procesamiento.
Nanotecnología molecular	Síntesis "bottom-up" con precisión molecular.	Química sopramolecular, asociación molecular, química biomolecular.
Microscopios de resolución molecular	Caracterización de nanoestructuras.	Microscopio de escaneo por túneles, microscopio de fuerza atómica, microscopio óptico.

La nanotecnología aún se encuentra en sus comienzos y se requieren esfuerzos en investigación antes de que se pueda alcanzar su potencial completo (Crawford, 1998)<sup>1</sup>.

El descubrimiento de nuevos materiales, procesos y fenómenos en la nanoescala y el desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas para su investigación, proveen nuevas oportunidades para la creación de nanosistemas innovativos y materiales nanoestructurados, además de originar un ímpetu para el desarrollo de herramientas experimentales y computacionales.

Cuando esto suceda, se generará la nueva ola posterior a la tecnología del estado sólido y de la biotecnología. La naturaleza de este impacto está determinada por la noción generalizada del manejo a nivel atómico ya que crea nuevas posibilidades de manufacturación. Parecería que la nanotecnología tendrá un profundo impacto en nuestra economía y sociedad durante el comienzo del siglo 21, comparable a lo resultado en su tiempo con la tecnología de los semiconductores, informática, biología molecular y celular.

---

<sup>1</sup> Crawford M. "Lucrative Nanotech Derby Still Wide Open". World Technology Evaluation Center. New Technology Week. 17 de Febrero de 1998.

### ***I.II Nanoescala: Características Únicas***

Los gases, líquidos y sólidos pueden exhibir propiedades físicas, químicas y biológicas inusuales en la nanoescala, diferenciándose de las propiedades de los materiales en escala original y de átomos y moléculas individuales. Cuando la dimensión de un material es reducida desde un tamaño mayor, las propiedades permanecen iguales inicialmente pero después pequeños cambios ocurren hasta que finalmente cuando el tamaño resulta menor a 100 nm ocurren cambios drásticos en sus propiedades.

Algunos materiales, por ejemplo, pueden convertirse extremadamente resistentes cuando se encuentran en la nanoescala, tal es el caso de los tubos de carbón nanoescalares, con un tamaño de 1/100,000 veces el diámetro de un cabello humano y son increíblemente fuertes. Actualmente están siendo utilizados para hacer bicicletas, bates de beisbol y algunas partes de automóviles. Algunos científicos piensan la posibilidad de combinar nanotubos de carbón con plásticos para realizar compuestos que fueran más ligeros y más resistentes que el acero. Los nanotubos de carbón de igual forma pueden conducir tanto el calor como la electricidad de mejor manera que cualquier metal, es por esto que pudieran ser utilizados para proteger a los aviones ante la presencia de rayos y para enfriar a los circuitos de las computadoras.

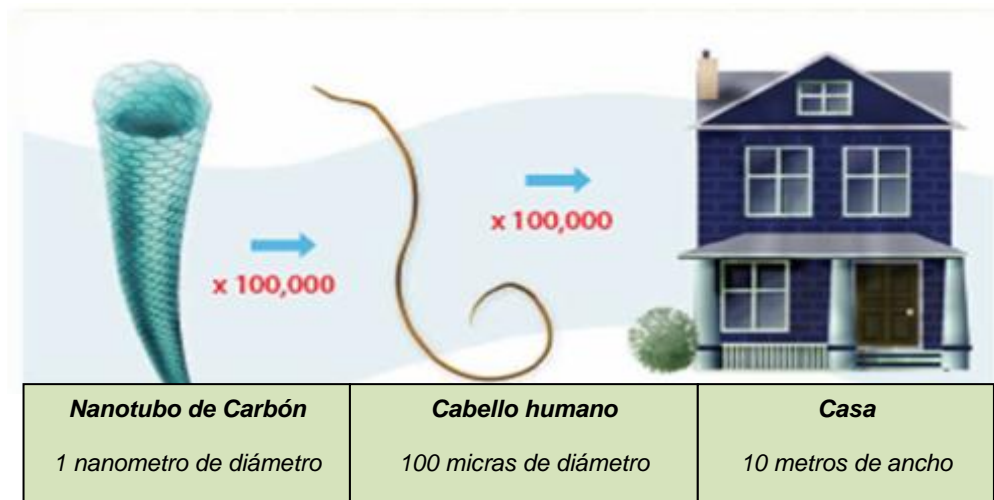


Fig.7.- Nanotubos de carbón y comparaciones escalares.

### 1.11.1 Escala en la que mucha de la biología ocurre

Por muchos milenios, la naturaleza ha perfeccionado el arte de la biología en la nanoescala, por ejemplo, muchas de las funciones internas de las células ocurren en esta escala.

Considerando la nanoescala natural de la biología, muchos investigadores médicos están trabajando en el diseño de herramientas, tratamientos y terapias que puedan ser más precisas y personalizadas de las existentes, pudiendo ser aplicadas desde el comienzo del tratamiento de una enfermedad y proporcionando menores efectos secundarios. Un ejemplo médico de la nanotecnología es el arreglo bio-barcódigo, un método relativamente de bajo costo para la detección de biomarcadores específicos de alguna enfermedad en la sangre que ha probado ser más sensible que los arreglos convencionales y que pueden ser adaptados para detectar prácticamente cualquier objetivo molecular.

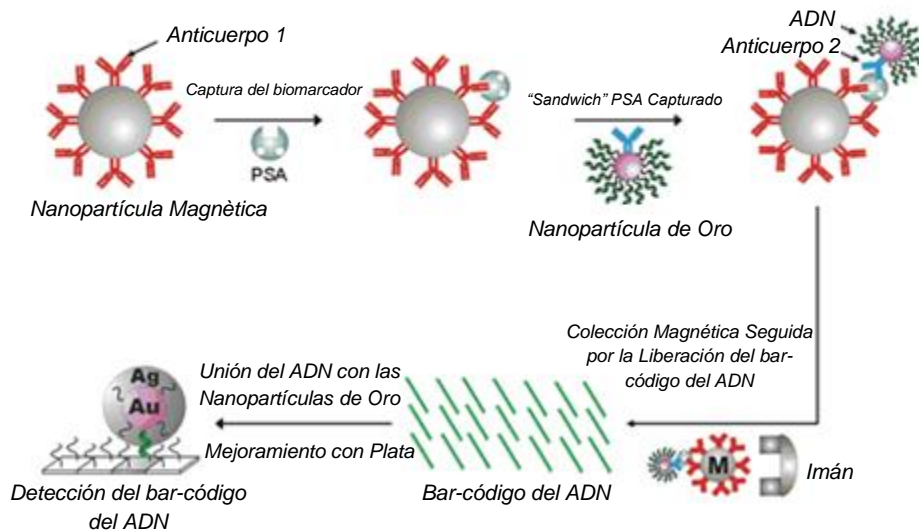


Fig.8.- Fase de trabajo para la captura de información del arreglo bar-código del ADN

El entendimiento de las estructuras biomoleculares nanoescalares muestra un impacto tanto en la medicina como en otros campos. Algunos científicos están buscando la manera de usar los principios biológicos moleculares nanoescalares del auto-ensamblaje, auto-organización y mecanismos cuánticos para desarrollar novedosas plataformas computacionales. Otros han descubierto que en la fotosíntesis, la energía de las plantas recolectada de los rayos solares es casi momentáneamente transferida a los “centros de reacción” de la planta por procesos mecánicos cuánticos con casi un 100% de efectividad (una pequeña cantidad de energía se desperdicia como calor). Además, están investigando a la fotosíntesis como modelo de nanosistemas de energía renovable para la producción y almacenamiento económico de energía solar.

### *1.II.II Escala en la que los efectos cuánticos predominan en las propiedades de los materiales*

Cuando las partículas de materiales sólidos en la escala visible son comparadas con aquellas que pueden ser vistas con un microscopio óptico regular, existe una ligera diferencia en sus propiedades. Pero cuando las partículas resultan de dimensiones de 1-100 nanómetros (en donde pueden ser únicamente vistas con microscopios poderosos especializados), las propiedades de los materiales cambian significativamente respecto de aquellas en escalas mayores. Este resulta el tamaño de escala en donde los efectos cuánticos rigen el comportamiento y propiedades de las partículas. Entonces, cuando el tamaño de la partícula entra dentro de la nanoescala, sus propiedades como el punto de fusión, fluorescencia, conductividad eléctrica, permeabilidad magnética y reactividad química cambian al encontrarse en función del tamaño de la partícula.

Por ejemplo, el oro nanoescalar ilustra las propiedades únicas que ocurren en la nanoescala, el efecto cuántico. Las partículas de oro nanoescalar no son más del color amarillo del cual estamos acostumbrados, sino que aparecen de un color rojo o púrpura. En la nanoescala, el movimiento de los electrones del oro es confinado. Como su movimiento es restringido, las nanopartículas de oro reaccionan diferente cuando se les suministra luz que aquellas partículas de oro en escalas mayores. Su tamaño y propiedades ópticas pueden ser puestas en práctica mediante la acumulación selectiva de partículas de oro nanoescalar en tumores cancerígenos, permitiendo proveer imágenes precisas que permitan enfocar algún láser con el fin de la destrucción de algún tumor sin que las células sanas sean dañadas.



*Fig.9.- Comparación del Oro en escala visible y en la nanoescala.*

Finalmente, muchas propiedades que han sido siempre consideradas como constantes materiales inaccesibles para la ingeniería, ahora se han convertido en objeto de manipulación. El manejo de las propiedades de los materiales fundamentales ha podido ser alcanzado. Esto es, al cambiar el tamaño de alguna partícula, un científico puede literalmente afinar la propiedad del material en interés (p/e: cambiar el color de la fluorescencia de una partícula). Otro efecto cuántico potente de la nanoescala es conocido como el “tunelado” el cual es un fenómeno que permite el escaneo por túneles y el almacenamiento rápido en las computadoras.



Se ejemplifican a continuación algunos cambios de las propiedades macroscópicas (electrónicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas y mecánicas) de los materiales en la nanoescala (Rittner y Abraham, 1997)<sup>2</sup>:

- Incremento de la conductividad eléctrica en nanocompuestos cerámicos y magnéticos.
- Incremento en la resistividad eléctrica de los metales.
- Incremento en la coercitividad magnética (representa la resistencia a la desmagnetización) por debajo de un tamaño crítico de la partícula en un régimen nanoescalar.
- Debajo de este tamaño crítico de partícula, se origina un decrecimiento de la coercitividad, guiado por un comportamiento superparamagnético.
- Incremento de la dureza y resistencia de los metales y aleaciones.
- Mejoramiento de la ductilidad, dureza y formabilidad de las cerámicas.
- Incremento de la eficiencia luminiscente de los semiconductores.
- Incremento de la reactividad química, reflexión de la luz o cambios de colores conforme se altera el tamaño o configuración de las nanoestructuras.



*Fig.10.- Simulación computacional del movimiento de un electrón a través de un nanocable que tiene un diámetro nanoescalar.*

---

<sup>2</sup> Rittner M.N, Abraham T. "The Nanostructured Materials Industry". The American Ceramic Society Bulletin 76, No. 6. Páginas 51-53. Junio de 1997.

*I.II.III Escala en la que las superficies e interfaces desempeñan un papel importante en las propiedades e interacción de los materiales*

Las nanoestructuras tienen mayores áreas superficiales comparándolas con masas similares de materiales en escalas mayores. Por el hecho de la gran área superficial, las propiedades originales son gobernadas por las propiedades superficiales. Cuando el área superficial por masa de un material se incrementa, una gran cantidad de material puede mantenerse en contacto con los materiales que lo rodean, afectando su reactividad. En las nanoestructuras, una fracción substancial de átomos se encuentran localizados en o cerca de la superficie. Esta superficie (o interface) que rodea a la matriz nanoestructurada, para una nanopartícula, puede estar en contacto con el aire o con el vacío en el caso de un poro o su defecto por ejemplo. El rango del tamaño de las nanopartículas, que va de 1 a 100 nm, implica que el número de átomos por partícula varíe hasta 10 millones o más. En esta nanoescala, la relación superficie-volumen se vuelve demasiado grande.

Un experimento simple demuestra el porqué las nanopartículas tienen áreas superficiales increíblemente grandes. Un cubo sólido de un material de 1 cm por lado tiene  $6 \text{ cm}^2$  de área superficial. Pero si este volumen de  $1 \text{ cm}^3$  fuera llenado con cubos de 1 mm por lado - serian entonces cubos de un tamaño de 1000 mm ( $10 \times 10 \times 10$ ), en el que cada uno tendría un área superficial de  $6 \text{ mm}^2$  - resultando un área superficial total de  $60 \text{ cm}^2$ , casi uno de los lados de dos terceras partes de una tarjeta de notas de 3"x 5". Cuando el  $\text{cm}^3$  es llenado con cubos micrométricos – un trillón de ellos, cada uno con un área superficial de  $6 \mu\text{m}^2$ - el área superficial total almacena resulta de  $6 \text{ m}^2$ , casi el área del baño principal de una casa promedio. Y si ese  $\text{cm}^3$  individual es llenado con cubos del tamaño de 1 nanómetro -  $10^{21}$  de ellos, cada uno con un área de  $6 \text{ nm}^2$  - su área superficial total se convierte en  $6000 \text{ m}^2$ . En otras palabras, un único centímetro cúbico de nanopartículas cúbicas representa un área superficial total de aproximadamente un tercio más grande que un estadio de futbol americano.

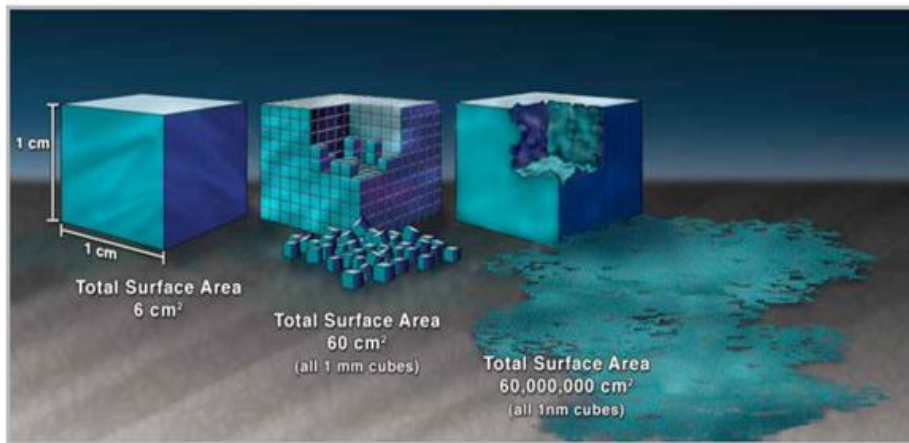


Fig. 11.- Demostración del efecto de la alta área superficial que poseen los materiales nanoestructurados.



Fig. 12.- Otra demostración del área superficial cuando se reduce la escala.

Otra forma para ilustrar y aclarar la importancia del área superficial se explica tomando como ejemplo a una goma de mascar que es masticada en forma de pelota (Fig. 12). Después, imagínese que se estira una parte para formar una capa lo más delgada posible. La superficie o área externa visible es mucho mayor para la goma estirada que para la bolita de goma. La goma estirada tenderá a secarse y fragilizarse más rápido que la bolita, debido al mayor contacto de su superficie con el aire que lo rodea.

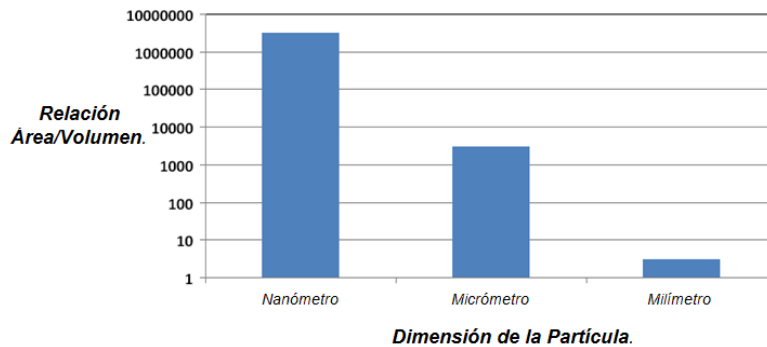


Fig.13.- Ejemplificación del aumento de la relación área/volumen conforme se reduce el tamaño del material.

Nanobaterías, celdas de combustión y catalizadores pueden potencialmente utilizar reacciones mejoradas en la nanoescala para producir y almacenar energía de un modo más limpio, seguro y confiable. En el caso de los catalizadores, una reactividad mejorada en los materiales nanoestructurados, debido a sus altas áreas superficiales, ha permitido la creación de mejores catalizadores. Como resultado, la catálisis de materiales nanoestructurados afecta actualmente casi un tercio del mercado global, resultando en ganancias de billones de dólares para la industria química y petroquímica. La alta área superficial también genera que membranas y materiales nanoestructurados sean candidatos para el tratamiento y desalinización del agua, entre otros usos. También ayuda para el soporte de la funcionalidad de la superficie de los nanomateriales (añadiendo partículas para propósitos específicos), para aplicaciones que van desde la entrega de fármacos hasta el aislamiento textil.

### I.III Nanomanufacturación

Las estructuras y propiedades de los materiales pueden ser mejoradas a través de los procesos de nanomanufacturación. La nanomanufacturación envuelve la manufactura de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas de una manera confiable, rentable y a gran escala. Dichos nanomateriales manufacturados pueden entonces ser: resistentes, ligeros, duraderos, repelentes al agua, anti-reflejantes, auto-limpiados, resistentes a la luz ultravioleta o infrarroja, antiniebla, anti-microbios, resistentes a rayaduras, conductores eléctricos, entre otros. Igualmente incluye la investigación, desarrollo e integración de procesos top-down y de los tan crecientes y complejos bottom-up o procesos autoensamblados.

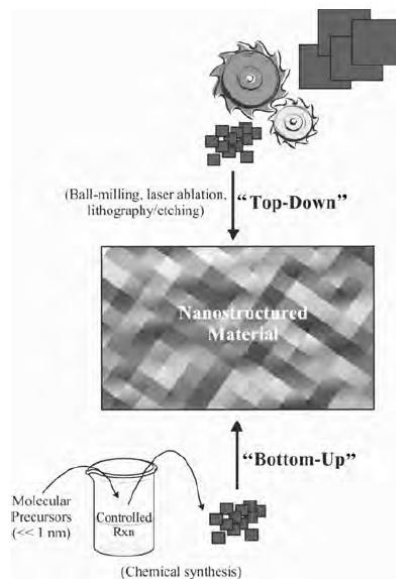


Fig. 14.-Comparación entre el acercamiento "top-down" y "bottom-up" en la síntesis de nanomateriales.

Mediante las categorías top-down y bottom-up, existe una serie creciente de nuevos procesos dentro de la nanomanufacturación. Entre estos se encuentran:

- *Disposición de vapores químicos.*- Es un proceso en el cual los químicos reaccionan para producir capas muy puras y de alto rendimiento.
- *Epitaxia por haces moleculares.*- Resulta un método de depositación de capas delgadas altamente controladas.
- *Epitaxia por estratos atómicos.*- Es un proceso utilizado para la depositación de estratos con espesor de un átomo en una superficie.
- *Litografía de escritura sumergida (dip pen).*- Es un proceso en el que la punta de un microscopio de fuerza atómica es "sumergido" dentro un fluido químico y después es utilizado para "escribir" en alguna superficie, como si

se utilizara una pluma antigua que se sumerge en la tinta para poder escribir en el papel.

- *Litografía de nanoimpresión.*- Es un proceso que permite crear características nanoescalares al “imprimirlas” o “estamparlas” dentro de una superficie.
- *Proceso Rollo-a-Rollo.*- Es un proceso de alto volumen para producir dispositivos en nanoescala a través de un rollo de plástico o metal ultradelgado.
- *Auto-ensamblado.*- Describe el proceso en el que un grupo de componentes se unen para formar una estructura ordenada de manera autónoma.



*Fig. 15.- Un producto de la nanomanufactura: un cable calibre 16 (arriba) de aproximadamente 1.3 mm de diámetro hecho con nanotubos de carbón hilados. El mismo cable en un carrete de 150 (abajo).*



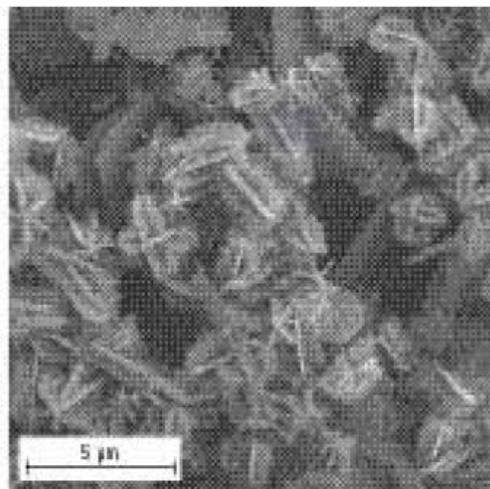
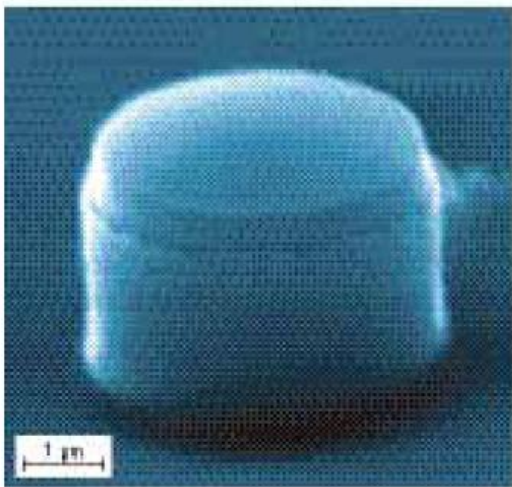
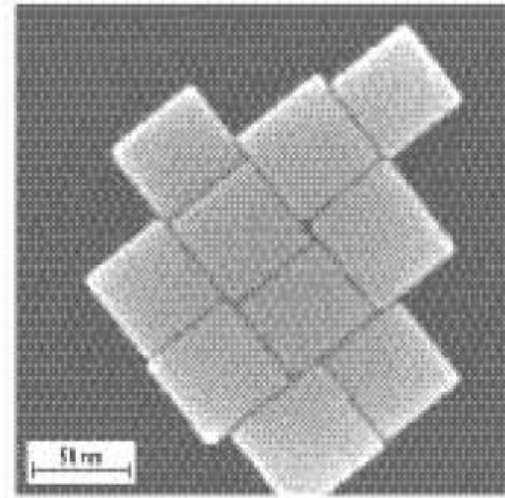
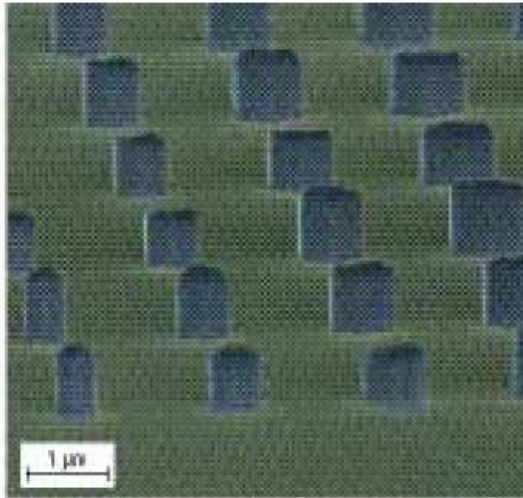


Fig.16.- Nanocables, con un gran potencial como futuros nanocircuitos (Izq. sup). Nanocubos, se ilustra la diversidad de formas en que pueden ser actualmente fabricados (Der. sup). Puntos Cuánticos, semiconductores con aplicaciones en paneles solares, láseres y rastreadores (Izq. inf). Otra forma de nanocristales, dióxido de vanadio ha sido utilizado para desarrollar obturadores ópticos de alto desempeño (Der inf).

### I.IV Nanoestructuras: Nanopartículas como Objeto de Estudio

Una nanopartícula resulta un agregado de átomos enlazados entre sí con un radio entre 1-100 nm, y que típicamente consiste de 10 a 10<sup>5</sup> átomos, exhibiendo propiedades nuevas o mejoradas comparadas con las correspondientes del material original en escala visible. Usualmente hechas de metales químicamente estables, óxidos de metal, o carbón en varias formas.

En muchas ocasiones el término nanopartícula y coloide es confundido por lo que resulta conveniente aclarar esta situación. Un coloide es utilizado para describir suspensiones sólido/líquido y sólido/gas como sucede en las pinturas, mantequilla, smog; en donde el tamaño de los coloides está más o menos definido dentro de un rango de 1-1000 nanómetros. Bajo esta consideración, las nanopartículas pudieran ser definidas como “pequeñas partículas de coloides” si no fuera por los diversos métodos y técnicas que han sido desarrollados específicamente para impulsar el estudio, caracterización y síntesis de las nanoestructuras. Sin embargo, la principal diferencia consiste en el control sobre la composición y morfología. La Tabla 2 establece una comparación clara entre estas.

<b>Tabla 2 - Comparación entre las nanopartículas y coloides</b>	
<b>Nanopartículas</b>	<b>Coloides</b>
Tamaño de 1-100 nm	Típicamente > 10 nm
Composición molecular homogénea ≤ 15% del tamaño de la dispersión	Composiciones pobremente definidas >15% en el tamaño de la dispersión
Síntesis reproducible (control sobre la forma, tamaño y composición)	No reproducibles, incontrolable morfología/composición
Propiedades físicas reproducibles y actividad catalítica	Propiedades irreproducibles (especialmente irreproducibles actividades catalíticas)
Soluble en solventes orgánicos polares/no polares (dependiendo del agente estabilizador)	Típicamente solo solubles en solventes polares
Contiene superficies limpias	Contienen especies superficiales adsorbidas tales como: OH, X, OH <sub>2</sub> , etc.

La definición de los nanomateriales según la Comisión Europea dictamina que “Representan cualquier material natural o nanomanufacturado que contiene partículas, en un estado sin consolidar o como un aglomerado, y en donde el 50% o más del tamaño de distribución de sus partículas se encuentran en dimensiones dentro del rango de 1 a 100 nm”. Por lo que se concluye que los nanomateriales están compuestos de nanopartículas, y que las nanopartículas representan la base de la materia nanoescalar.

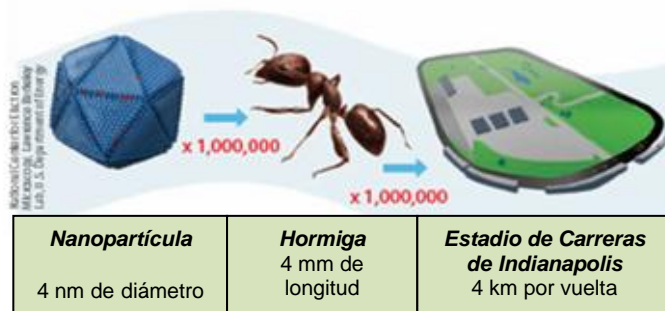


Fig. 17.- Nanopartículas y su comparación con otras escalas.

Los diferentes tipos de nanomateriales son nombrados por sus dimensiones y formas individuales. Considerándolos como simples tubos, cables, películas, etc. que tienen una o más dimensiones de tamaño nanoescalar. Ejemplos de materiales nanoestructurados resultan los nanoporos, nanocristales, nanometales, nanocompósitos y materiales híbridos. Varias micro/nanoestructuras y micro/nanocomponentes son usados en microinstrumentos y otras aplicaciones industriales como arreglos de microespejos. Los nanoporos son materiales que tienen poros en escala nano. Un material nanocristalino consiste de un dominio de muchos cristales en escala nano. Los nanocompósitos contienen dos o más componentes con fases separadas con una morfología de esferas, cilindros, o redes de nanodimensiones. Los materiales híbridos están contruidos por una combinación de componentes orgánicos e inorgánicos poliméricos o componentes cerámicos que están químicamente interconectados en un nivel molecular.

Las nanopartículas generalmente son clasificadas en cuanto a su: dimensionalidad, morfología, composición, uniformidad y aglomeración; las cuales se describen a continuación.

#### *1.IV.1 Dimensionalidad*

Como las nanopartículas de los nanomateriales tienen dimensiones comparables con la longitud de onda de los electrones, fonones y magnones, los efectos mecánicos cuánticos predominan. El término cuántico está asociado a que los cambios en las propiedades surgen de la naturaleza física de la mecánica cuántica en el dominio de lo superpequeño. Es así que una nanopartícula se convierte en un punto cuántico y el confinamiento cuántico producirá un cambio en la cantidad de los estados. Por ejemplo, los tubos de nanocarbón tienen un cierto diámetro en la nanoescala, pero pueden tener una longitud cien veces mayor a un nanómetro. Las nanopelículas pueden tener un espesor en la nanoescala, pero sus otras dos dimensiones pueden ser más largas.



*Fig.18.- Puntos Cuánticos: el color fluorescente es determinado por el tamaño de las partículas y el tipo de materiales.*

Nanomateriales en 1D (Puntos cuánticos).- Son materiales con una dimensión en escala nanométrica y que usualmente son capas delgadas o superficies revestidoras, estas van desde el circuito de algún chip hasta los revestimientos antirreflejantes de algún lente. Estas capas delgadas han sido desarrolladas y usadas por décadas en varios campos, tal como la electrónica, química e ingeniería. En donde estas pueden ser implementadas por diversos métodos y



además pueden controlarse para tener un espesor del tamaño de un átomo, conocidos como monocapa.

Nanomateriales en 2D (Cables cuánticos).- Los nanomateriales bidimensionales poseen dos dimensiones en la escala nanométrica. Estos incluyen capas nanoestructuradas, con nanoestructuras firmemente ajustadas a su sustrato, o filtros nanoporosos usados para separar y filtrar pequeñas partículas.

Nanomateriales en 3D (Cuántico).- Son aquellos materiales en la que sus tres dimensiones corresponden en la nanoescala. Estos incluyen pequeñas capas depositadas bajo condiciones que generan porosidades en escala atómica y nanopartículas libres con morfologías diversas.

#### *I.IV.II Morfología de las Nanopartículas*

Las características morfológicas más importantes que deben ser tomadas en cuenta son: esfericidad, robustez y aspecto radial. Una clasificación general existe entre los aspectos altos y bajos bajo la consideración del radio de las partículas. Altos aspectos radiales de las nanopartículas incluyen a los nanotubos y nanocables, con diversas formas, como las: hélices, zigzags, cinturones, o pudiendo ser nanocables con diámetros que varíen respecto a su longitud. Las morfologías de los aspectos radiales pequeños incluyen esferas, óvalos, cubos, prismas, etc. En donde la agrupación de las partículas existe en forma de suspensiones, polvos o coloides.

#### *I.IV.III Composición de las Nanopartículas*

Las nanopartículas pueden estar compuestas por un único material constituyente o ser un compuesto de varios materiales. Las nanopartículas encontradas en la naturaleza son comúnmente aglomeraciones de materiales de varias composiciones, en donde los materiales puros de composición única pueden ser fácilmente sintetizados por la variedad de métodos existentes.

#### *I.IV.IV Uniformidad y Aglomeración de las Nanopartículas*

Basándose en las propiedades químicas y electromagnéticas, las nanopartículas pueden existir en aerosoles, suspensiones, o en un estado aglomerado. Por ejemplo, nanopartículas magnéticas tienden a juntarse, formando un estado aglomerado a menos que sus superficies se encuentren protegidas con un material no magnético. En el estado aglomerado, las nanopartículas pueden comportarse como partículas grandes, dependiendo del tamaño del aglomerado. Por lo tanto, es evidente que la aglomeración de las nanopartículas, tamaño, forma y superficie reactiva, deben ser bases de su estudio.

Un problema con las nanopartículas ocurre cuando éstas tienden a aglomerarse y oxidarse, originando un problema substancial para su manejo. Para proteger su oxidación éstas pueden ser incrustadas, por primera instancia, en un agente

estabilizador como un polímero o vidrio, siendo manejadas en una atmósfera inerte o siendo protegidas por una capa revestidora.

Algunas condiciones deseables del agente estabilizador son:

- i. Químicamente no reactivo con la nanopartícula, convirtiendo a una superficie nanoparticulada no pasiva.
- ii. Estructuralmente bien definido (forma/tamaño), permitiendo el control de la nanopartícula encapsulada.
- iii. Compuesto por elementos ligeros (base orgánica), para que su estructura no interfiera con la caracterización de las nanopartículas. Esto también facilitará la ardua remoción de las nanopartículas por medio de la pirólisis relativamente a bajas temperaturas, si es que esta se requiere.
- iv. Superficie modificable para permitir un ajuste de solubilidad e interacciones selectivas con estímulos externos. Además, para compensar el auto ensamblaje controlable de las nanopartículas arrastradas en una variedad de superficies a través de la absorción química, si se desea.

Entender la relación entre las nanopartículas y los nanomateriales representa una de las bases teóricas vitales para el desarrollo y delimitación de esta publicación. Se espera que bajo la información proporcionada se pueda tener una idea clara y básica respecto a lo que significan las nanopartículas y los nanomateriales.

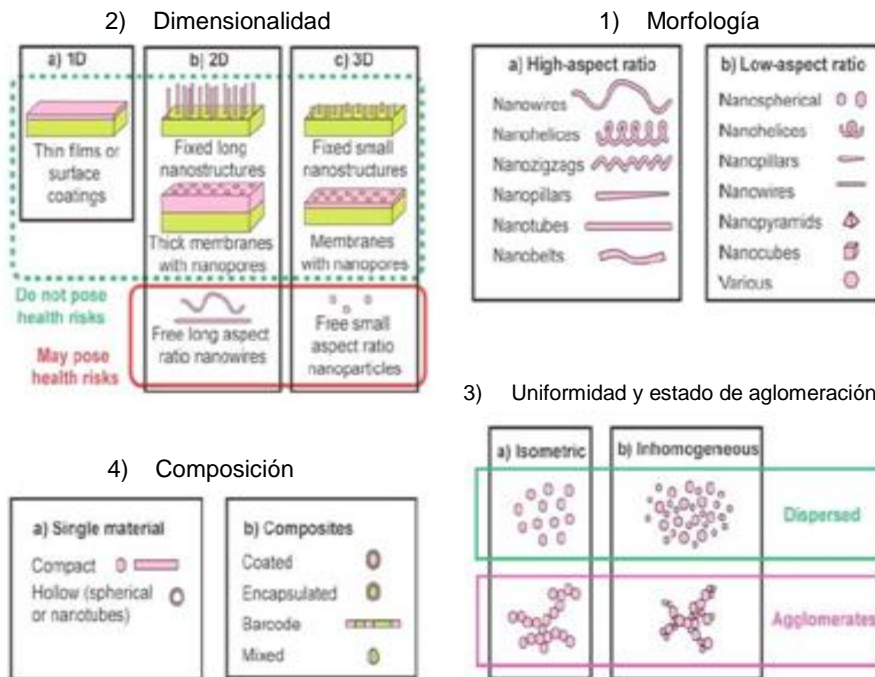


Fig.19.- Clasificación de las nanopartículas desde el punto de vista de la: dimensión nanoestructural, morfología, composición, uniformidad y estado de la aglomeración.

### I.V Nanosistemas: MEMS y NEMS

Los sistemas micro/nano-eléctrico-mecánicos (MEMS/NEMS) son referidos a sistemas miniaturizados inteligentes, procesadores, y/o funciones de accionamiento y que combinan componentes mecánicos y eléctricos.

El término MEMS (micromachines, micro-electro-mechanical systems) se refiere a aquellos dispositivos microscópicos que tienen una longitud característica inferior a 1mm pero mayor a 100 nm y que combina componentes mecánicos y eléctricos. El término NEMS (nano-electro-mechanics systems) se refiere a aquellos dispositivos nanoescalares que tiene una longitud característica inferior a 100 nm y que combina componentes mecánicos y eléctricos.

Los términos MEMS/NEMS son utilizados en un amplio sentido y que incluyen funciones eléctricas, mecánicas, de flujo, ópticas y/o biológicas.

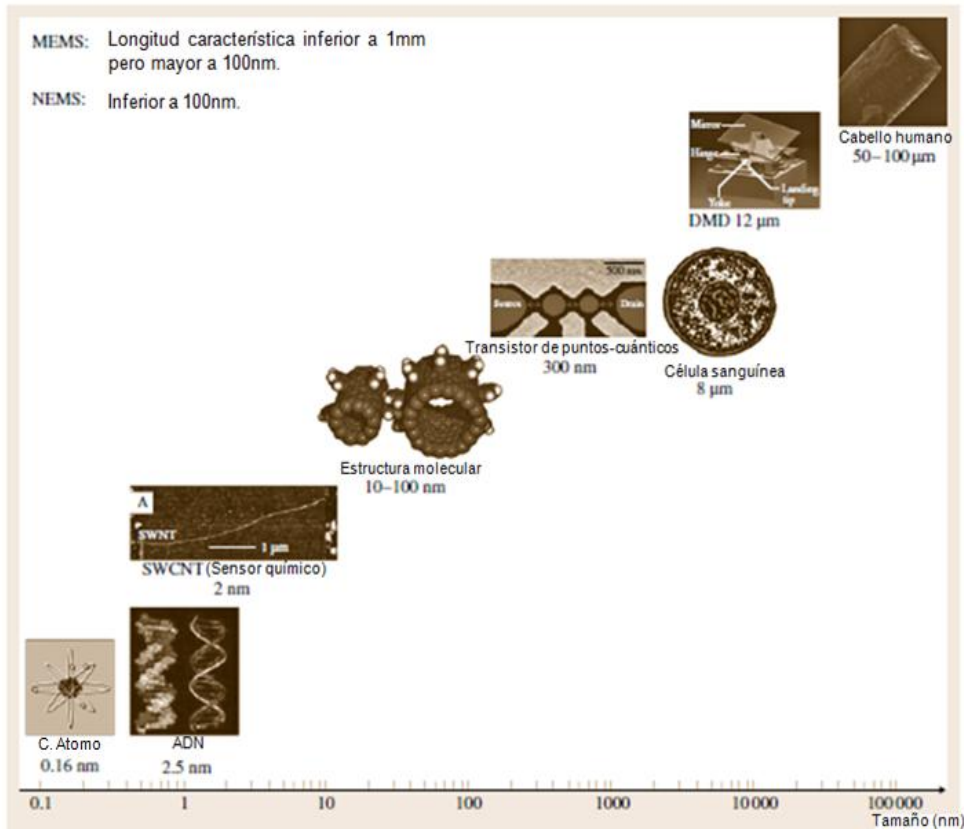


Fig.20.- Ejemplificación y comparación de los MEMS/NEMS.

<b>Tabla 3 - Dimensiones características en perspectiva</b>	
<i>NEMS longitud característica</i>	< 100 nm
<i>MEMS longitud característica</i>	< 1 mm y > 100 nm
<i>SWCNT (sensor químico)</i>	≈ 2 nm
<i>Estructura molecular</i>	≈ 10 nm
<i>Transistor de puntos-cuánticos</i>	300 nm
<i>Microventana digital</i>	12 000 nm
<i>Átomos individuales</i>	Típicamente una fracción de un nm respecto a su diámetro
<i>Moléculas AND</i>	≈ 2.5 nm de ancho
<i>Células biológicas</i>	En el rango de miles de nm de su diámetro
<b>Peso en perspective</b>	
<i>NEMS construidos con secciones cruzadas de alrededor de 10 nm</i>	Tan pequeño como $10^{-20}$ N
<i>Micromáquina de estructura de silicon</i>	Tan pequeño como 1 nN
<i>Pestaña</i>	≈ 100 nN
<i>Gota de agua</i>	≈ 10 mN

Las mejores aplicaciones de los MEMS incluyen acelerómetros, sensores de presión piezoresistivos con base de silicón para medir la presión absoluta de motores y para sensores de presión sanguínea, sensores de presión para neumáticos, cabezales de impresión térmicos, arreglos de microespejos para la proyección digital de pantallas y conexiones ópticas cruzadas en telecomunicaciones. Otras aplicaciones de los dispositivos MEMS incluyen sensores bioquímicos y de gas, microresonadores, detectores infrarrojos, arreglos focales, picosatélites para aplicaciones espaciales, y productos neumáticos e hidráulicos. Los dispositivos MEMS también están siendo estudiados para su uso como sistemas de almacenamiento magnético (unidades de disco magnéticas supercompactas y con una densidad super-rápida de almacenamiento).

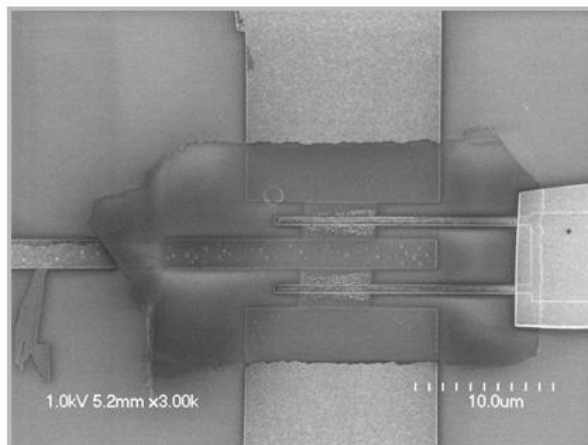


Fig.21.- Imagen de alta resolución de un transistor de grafeno con una capa de carbón de un espesor de un átomo. Este dispositivo electrónico de alta velocidad fue creado bajo procesos nanoescalares, y quizás algún día pudiera ser utilizado como chips de computadoras mejoradas.

Componentes de micro y nano sistemas son fabricados usando técnicas litográficas “top-down” y no litográficas que se encuentran dentro de un rango y tamaño de micro hasta nanómetros. Mejoras continuas en la litografía para su uso en la producción de nanocomponentes ha tenido como resultado la realización de prototipos experimentales de tamaños tan pequeños como 10 nm.

Los MEMS/NEMS para aplicaciones ópticas son conocidos como sistemas micro/nanooptoelectromecánicos (MOEMS/NOEMS). Los MEMS/NEMS para aplicaciones electrónicas son referidos como de radio-frecuencia MEMS/NEMS (RF-MEMS/RF-NEMS). Los MEMS/NEMS para aplicaciones biológicas son llamados bioMEMS/bioNEMS.

Los BioMEMS/BioNEMS están siendo mayormente utilizados para aplicaciones comerciales y de defensa. Usados para análisis químicos y bioquímicos para obtener algún diagnóstico médico (P/E., ADN, ARN, proteínas, células, presión sanguínea), ingeniería de los tejidos y en la administración implantable de drogas farmacéuticas. Los BioMEMS/BioNEMS también están siendo desarrollados en cirugías invasivas mínimas, incluyendo la cirugía endoscópica, angioplastia laser, y cirugía microscópica

Los Micro/nanoarreglos son herramientas utilizadas en la investigación biotecnológica para analizar ADN o proteínas que diagnostiquen enfermedades o descubran nuevas drogas. Además, los llamados arreglos ADN, pueden identificar miles de genes simultáneamente. Estos incluyen un microarreglo de nanocables de silicón, con un tamaño aproximadamente de unos cuantos nm, para detectar y unificar selectivamente incluso sólo a una única molécula biológica, como un ADN o proteína, por medio de la utilización de nanoelectrónicos para detectar la ligera carga eléctrica causada por dicha unión, o un microarreglo de nanotubos de carbón que eléctricamente detecten la glucosa. Otras aplicaciones incluyen dispositivos de administración de fármacos implantables (micro/nanoparticulas con moléculas de droga encapsuladas en almacenadores adaptados para aplicaciones en sitios específicos del cuerpo) y cápsulas de silicón con una membrana nanoporosa llena de fármacos con un tiempo largo de entrega.

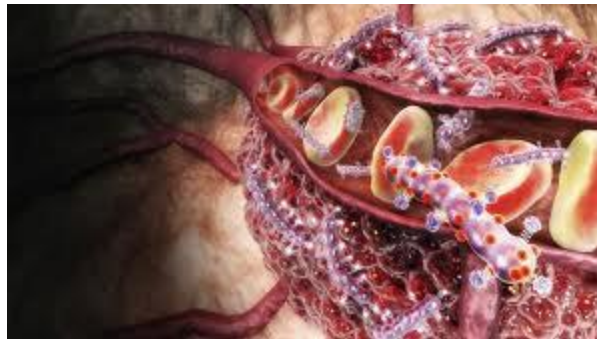
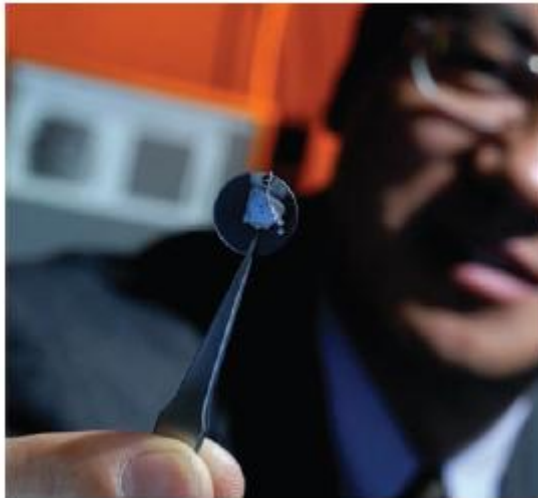


Fig.22.- Disposición de fármacos con un arreglo de BioMEMS.

Los biosensores, o comúnmente conocidos como biochips, trabajan tanto con líquidos como con gases. Hay dos tipos de biosensores, en el que la mayoría están basados en micro/nanoflujo. Los dispositivos micro/nanoflujo ofrecen la posibilidad de trabajar con pequeños volúmenes de reactivos y cortos periodos de reacción, y desarrollan análisis múltiples para un cierto tiempo. El segundo tipo son los biosensores que incluyen micro/nanoarreglos que permiten realizar un tipo de análisis miles de veces.

Los NEMS son producidos por nanomáquinas en un típico acercamiento “top-down” y “bottom-up”, íntimamente relacionado con la nanoquímica. Ejemplos de NEMS incluyen microcantiléver con nanotips inteligentes integrados para realizar microscopías de escaneo por túneles y microscopías de fuerza atómica, corrales cuánticos son formados cuando se utilizan STM al desplazar átomos uno por uno, el cantiléver del AFM permite el almacenamiento de información, existen puntas de AFM para litografía, nanocables, nanotubos de carbón, cables cuánticos, cajas cuánticas, transistores punto-cuánticos, motores biológicos (ADN), etc.

Los nanoelectrónicos pueden ser usados para construir una memoria de una computadora utilizando moléculas individuales o nanotubos para almacenar bits de información, switches moleculares, transistores moleculares o nanotubos, compuertas lógicas veloces y nanotubos como electrodos en celdas de combustibles.



*Fig.23.- Z.L Wang, un investigador del Georgia Tech, está usando nanocables para generar electricidad. Estos sistemas de nanocables, ensamblados en superficies tan pequeñas como  $2 \text{ cm}^2$ , pudieran algún día ser usados como fuente de energía de dispositivos médicos implantados.*

## **I.VI Retos de las Nanoestructuras y Nanosistemas**

Existe una creciente necesidad de una aproximación multidisciplinaria de un sistema orientado a la manufactura de nanoestructuras y nanosistemas que funcione de forma fiable. Esto solamente puede ser alcanzado a través de la germinación de ideas de diferentes disciplinas y por el flujo sistemático de información entre los grupos de investigación. Fallas potenciales comunes de los mecanismos MEMS/NEMS requieren de ciertas mejoras que necesitan ser alcanzadas para permitir el incremento de su confiabilidad y uso, estos son: adhesión, fricción, desgaste, fractura, fatiga y contaminación.

Las estructuras superficiales micro/nanomecanizadas usualmente incluyen superficies suaves y químicamente activas. Debido a la larga área superficial en relación a su volumen, los MEMS/NEMS son particularmente propensos a una alta fricción estática como parte de sus operaciones normales. Las fracturas ocurren cuando la carga en el microdispositivo es superior a la fuerza de su material. Las fracturas son un problema serio, particularmente para materiales frágiles usados en la construcción de estos componentes y que puede originar fallas catastróficas. Adicionalmente, los residuos o escombros pueden ser formados debido al fracturamiento de las microestructuras, originando otros fallos. Para materiales con menor fragilidad, al someterlos a cargas constantes por un largo periodo de tiempo puede causar fatiga que de igual forma originará la fracturación del dispositivo, este principio de fallo es relativamente fácil de observar y simple de predecir.

Sin embargo, las propiedades de los materiales con capas delgadas son difícilmente conocidas, resultando una predicción dificultosa de la fatiga. Muchos dispositivos MEMS/NEMS operan cercanos a su límite de disipación térmica. Esto puede originar que en puntos calientes existan fallos, particularmente en estructuras débiles como diafragmas o cantiléver. La expansión y contracción térmica causada por la variación térmica puede crear una delaminación del material y fatiga en el cantiléver. Cuando se exponen a cambios grandes de temperatura, como se experimenta en el ambiente espacial, los haces bimetálicos también experimentarán pandeos debido a sus coeficientes desajustados de expansión térmica. El empacamiento también ha sido un gran problema ya que la contaminación presentada durante este proceso, además de la que ocurre durante el almacenamiento, puede fuertemente influenciar la confiabilidad de los MEMS/NEMS. Por ejemplo, una partícula de polvo que aterriza en uno de los electrodos de un comb drive puede causar fallas catastróficas. No existen estándares de fabricación de los MEMS/NEMS, por lo que surge la dificultad de transferir los pasos de fabricación de los MEMS/NEMS entre los fabricantes.

Obviamente, estudios para la determinación y supresión de los mecanismos que provocan las fallas son imprescindibles para aumentar la confiabilidad de los MEMS/NEMS ya que son factores determinantes para una aplicación práctica exitosa.

Se sabe que las propiedades mecánicas exhiben una dependencia respecto al tamaño de la especie. La evaluación de las propiedades mecánicas de estructuras en la nanoescala se lleva a cabo para ayudar a diseñar sistemas fiables debido a que buenas propiedades mecánicas son de mucha importancia en tales aplicaciones. Algunas de las propiedades de interés son: Elasticidad del módulo de Young, dureza, dureza de la fractura, fuerza de enlace, y tiempo de fatiga. Modelando por elementos-finitos ha brindado la posibilidad de estudiar los efectos de la dureza superficial y rayaduras de los esfuerzos en las nanoestructuras. Como las nanoestructuras son más pequeñas de la escala longitudinal fundamental física, la teoría convencional ya no resulta válida, y un nuevo fenómeno emerge. La mecánica molecular es usada para simular el comportamiento de un nano-objeto.

El crecimiento de MEMS/NEMS de base Sílice tendrá un estancamiento mientras que los MEMS no silíceos pudieran tener un auge durante la próxima década. Se espera que en esta década (considerando el 2004) se expandan las aplicaciones biomédicas y nanomateriales, así como las nanoeléctricas o de electrónica molecular. Por ejemplo, diagnósticos miniaturizados pueden ser implantados para la detección temprana de una enfermedad. Debido a la naturaleza de estos sistemas y por el hecho de su impacto significativo, estos pueden tener aplicaciones comerciales y de seguridad, tanto la industria como los gobiernos federales han tomado especial interés en el crecimiento de este campo. Los MEMS/NEMS y BioMEMS/BioNEMS son el siguiente paso lógico en la revolución silícica.

Las implicaciones sociales, éticas, políticas y de salud de la nanotecnología tienen de igual forma suma importancia. Una de las razones primarias es evitar el escepticismo público que rodea el debate sobre los avances biotecnológicos como los alimentos genéticamente modificados, pero al mismo tiempo disipando conceptos erróneos que tiene el público en general acerca de la nanotecnología. Por ejemplo, una pregunta clave sería conocer lo que sucede a las nanopartículas (como los nanotubos) al dispersarse en el ambiente y si éstas resultan tóxicas en el cuerpo humano si son digeridas.



## ***I.VII Resumen del Panorama de la Nanotecnología en el Mundo: Condición Temporal e Inversiones Globales***

### *Desarrollo a finales de los 90's*

Se delimitaron muchas aplicaciones en la vida ordinaria que ya contuvieron nanoestructuras simples como lo son las películas delgadas. Dos ejemplos comunes son: nanómetros delgados revestidos en superficies y láseres de diodos basados en películas delgadas de nanómetros (pozos cuánticos). Un ejemplo espectacular resulta el arreglo del biochip.

### *Desarrollo esperado para la década posterior a los 90's*

Posible comercialización del microscopio óptico de exploración como un dispositivo de almacenamiento de alta capacidad. Los nanomateriales han demostrado un potencial comercial en productos resistentes a rayaduras, vidrios plásticos, celdas solares nanoestructuradas, ventanas inteligentes, cerámicas superplásticas y muchos otros para los próximos 5 a 10 años. Los procesos productivos requieren mejoras, atendiendo aspectos de salud y seguridad. La industria de los semi-conductores planea producir chips comerciales de tamaños de 100 nm para el 2006, comenzando la era de los nanoelectrónicos comerciales. La nanotecnología molecular promete la creación de fármacos y ADN que porten nuevos biosensores y materiales dentro de los próximos 10 a 20 años.

### *Desarrollo probable para la década posterior a los 90's*

Electrónicos moleculares, biochips, inteligencia artificial, conductores mejorados o inteligentes (calor, electricidad, sonido, luz o moléculas), textiles auto-limpiados, alimentos mejorados o artificialmente diseñados por la nanotecnología molecular, implantes electrónicos biocompatibles, máquinas moleculares, etc.

### *Tal vez, si se llegase: La era diamante*

Un futuro con ensamblajes universales moleculares, justo como lo predicho por el futurólogo K. Eric Drexler, lo que brindaría una revolución en la fabricación tecnológica y que pudiera guiar a la humanidad hacia una nueva era, la era Diamante. En el que una industria molecular dedicada al ensamblaje molecular pudiera producir en largas cantidades a muy bajos costos.

### I.VII.I Panorama Global de la Nanotecnología para 1997

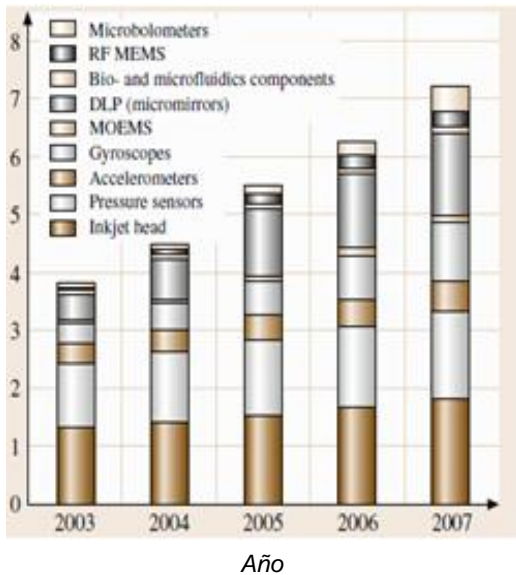
La cantidad de dinero que los gobiernos gastaron en Nanotecnología (cerca de \$430 millones de dólares anuales) muestran un panorama variado: \$125 millones de dólares en Europa, \$120 millones de dólares en Japón (1996), \$115 millones de dólares en los EUA y \$70 millones en otros países (Roco, 1997)<sup>3</sup>.

Tabla 4 - "Medallero Olímpico" en el Desarrollo Nanotecnológico para 1997			
Desarrollo Nanotecnológico	Oro	Plata	Bronce
Síntesis y ensamblaje	EUA	Europa	Japón
Aplicaciones y acercamientos biológicos	EUA / Europa	Japón	
Materiales de grande área superficial	EUA	Europa	Japón
Dispersores y revestidores	EUA / Europa	Japón	
Otros nanomateriales consolidados	Japón	EUA / Europa	
Dispositivos nanoelectrónicos	Japón	Europa	EUA

### I.VII.II Panorama Global de la Nanotecnología para el 2004

La industria de los MEMS en el 2004 costó cerca de \$ 4.5 billones de dólares, con un crecimiento anual proyectado del 17%. La industria de los NEMS costó cerca de \$ 10 billones de dólares en el 2004, de manera notable en los nanomateriales.

a) Segmento global del mercado de los MEMS  
US \$ (billones)



b) Segmento global del mercado de la Nanotecnología  
US \$ (billones)

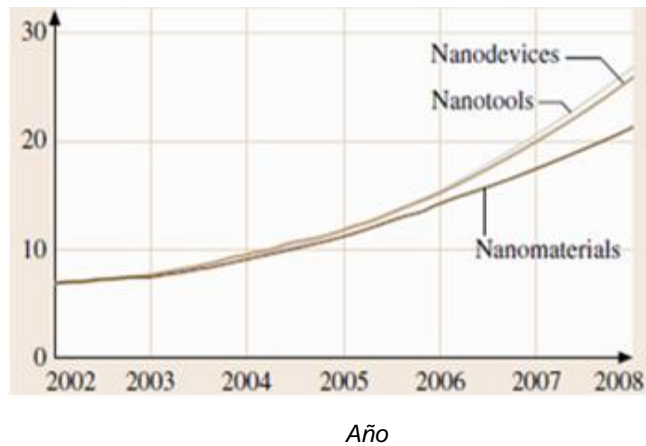
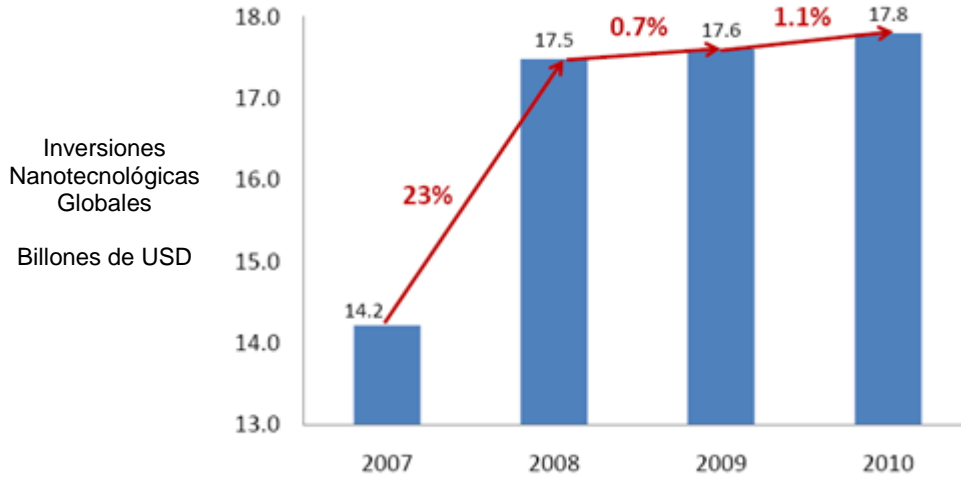


Fig.24.- a) Representa las Inversiones realizadas y esperadas en el mercado global de los MEMS desde el 2003-2007. b) Establece la relación entre las Inversiones en el mercado global de los Nanomateriales, Nanoherramientas y Nanodispositivos desde el 2002-2008.

<sup>3</sup> Roco M.C. "Review of U.S. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices". World Technology Evaluation Center. Loyola University. Baltimore, Maryland. 1997.

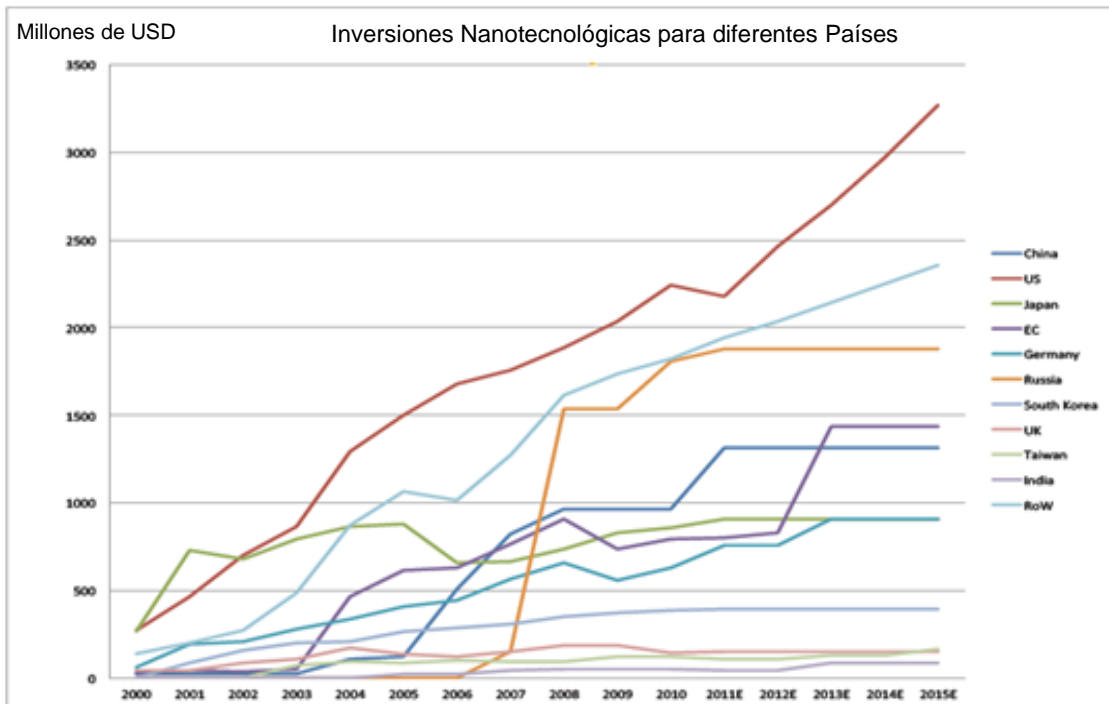
### I.VII.III Panorama Global de la Nanotecnología para el 2011

Debido a la Crisis Mundial se redujeron las Inversiones Globales en Nanotecnología mas se mantuvo en \$ 17.8 billones de dólares. Los EUA siguieron en la cima del desarrollo nanotecnológico, sin embargo surgió un empuje considerable de esfuerzos en Nanotecnología por parte de Rusia y China.



Fuente: Lux Research Analysis

Fig.25.- Comparación Global de la Inversión en Nanotecnología desde el 2007-2010.



Fuente: Cientifica Ltd. 2011

Fig.26.- Inversión en Nanotecnología en diversos países del mundo y su avance a lo largo del tiempo.

**Tabla 5 - Diferentes esquemas de financiamiento de los países que destacan en Nanotecnología, indicando sus tipos de programas de investigación y su inversión (representados en Euros).**

País	Programas de Investigación	Condición Nanotecnológica	Periodo	Costo de la Inversión
<b>Brasil</b>	Departamento de Ciencia y Tecnología	No	Anual estimado	R\$ 11.87 millones (€ 4.9 millones)
<b>China</b>	Plan de Desarrollo a Mediano y Largo Plazo	Sí	2006-2008	US\$ 38.2 millones (€ 29.1 millones)
<b>Unión Europea</b>	Estructura de Trabajo 7	No	2007-2013	€ 3.5 billones
<b>Francia</b>	Programa Nano 2012	Sí	2008-2012	€ 500 millones
<b>Alemania</b>	Nano Iniciativa – Plan de Acción 2012	Sí	2008-2013	€ 370 millones
<b>India</b>	Nano Misión	Sí	2007-2012	€ 144.8 millones
<b>Japón</b>	MEXT	No	Anual Estimado	€ 470 millones
<b>Rusia</b>	Desarrollo de Infraestructura Nanotecnológica en la Federación Rusa 2008-2011	Sí	2008-2011	€ 693.3 millones
<b>Reino Unido</b>	Asamblea Estratégica de Investigación Tecnológica	No	Anual Estimado	€ 256 millones
<b>EUA</b>	Iniciativa Nacional Nanotecnológica	Sí	2012	\$ 2.1 billones (€ 1.6 billones)

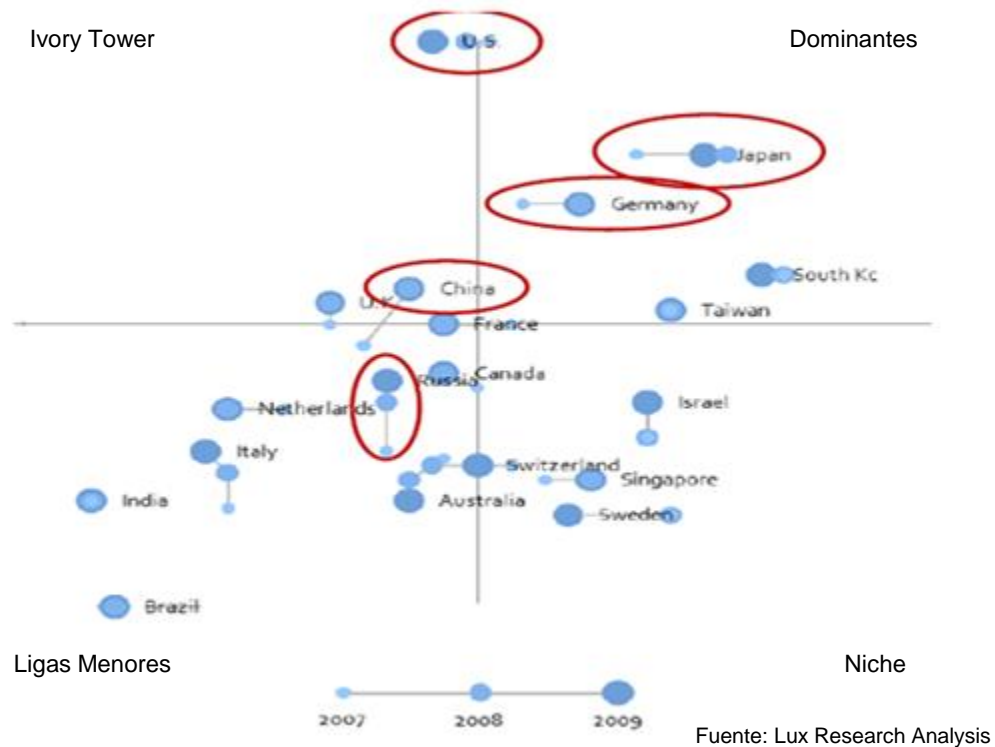


Fig.27.- Clasificación y Crecimiento Nanotecnológico desde el 2007-2009 para países que destacan en la Investigación y Desarrollo de Nanotecnología.

## **Capítulo II. Nanotecnología: Aplicación dentro de la Ingeniería Petrolera**

Bajo las predicciones del reporte *World Energy Outlook Factsheet 2012* de la International Energy Agency (IEA), se considera que el consumo energético global seguirá incrementándose para los próximos 22 años, en donde el rol principal de las fuentes energéticas alternativas (como la nuclear y eólica) será para complementar antes que reemplazar el uso de hidrocarburos. Por lo que este objetivo puede ser alcanzado mediante dos maneras: encontrando nuevos yacimientos de hidrocarburos o mejorando la recuperación de hidrocarburos de los yacimientos a disposición.

El descubrimiento de yacimientos de hidrocarburos “fáciles” se está reduciendo rápidamente al igual que las reservas provenientes de dichos yacimientos. Según Shihab-Eldin et al. (2002)<sup>4</sup>, el promedio entre los descubrimientos de tierra y costa-afuera ha declinado desde 220 MM bpce descubiertos en 1960 hasta menos de 50 MM bpce en la década de los 90's. Esto ha dado como resultado que la Ingeniería Petrolera este cambiando su posición en la explotación de yacimientos petroleros, pasando de la explotación de recursos convencionales a los no convencionales con los cuales se han tenido mayores retos técnicos y riesgos económicos.

Además, bajo los esquemas de explotación actuales, se están enfrentando grandes retos técnicos debido a cambios operacionales tanto en profundidad, naturaleza de los riesgos geológicos sub-superficiales, desplazamiento horizontal para maximizar la producción, complejidad de las operaciones de perforación, forma de los perfiles de los pozos o realización de macroperas para maximizar el contacto con el yacimiento, etc.; que bajo la aplicación de la tecnología convencional no han podido ser completamente resueltos.

Los yacimientos no convencionales, sobre todo los gasíferos (Shale gas), contienen una cantidad importante de reservas en el mundo. En años recientes, la producción gasífera de estos recursos se ha incrementado debido a su gran disposición global y por el desarrollo de nuevos métodos que han mejorado su producción (destacando en los Estados Unidos), se prevé bajo la consideración de la IEA que el futuro de la explotación de gas natural de este tipo de yacimientos pudiera sobreponer al suministro de carbón para el 2035. Sin embargo, aún quedan por resolverse muchos desafíos técnicos y económicos que permitan desarrollar su potencial.

Ya que los océanos ocupan tres cuartas partes de la Tierra, tienen entonces una alta prospección para el descubrimiento de recursos de hidrocarburos en adición

---

<sup>4</sup> Shihab-Eldin A. et al. "Oil Outlook to 2020". OPEC Review Vol. 25, No. 4. Páginas 291-313. Diciembre del 2001.

de otros marinos (Amanullah & Ashraf, 2009)<sup>5</sup>, en el que actualmente se ha percatado un incremento de las actividades costa-afuera, sobretodo, en la perforación de aguas profundas. La producción de pozos en aguas profundas, además de resultar difícil y caro, presenta muchos problemas técnicos como la reducida ventana operativa dando origen a problemas potenciales incluyendo la pérdida de circulación, limpieza pobre del agujero, atascamiento de la tubería, inestabilidad del agujero y problemáticas ambientales.

Por otra parte, para la recuperación de hidrocarburos de los yacimientos disponibles, la importancia del mejoramiento de la eficiencia de las Técnicas de Recuperación Mejorada (EOR) representa un elemento crítico ya que además de sus altos costos, en la mayoría de los yacimientos del mundo, casi 2/3 partes del hidrocarburo remanente no ha podido ser recuperado bajo la aplicación de las técnicas de EOR convencionales.

Otro punto relevante resulta el incremento en la rigidez de la regulación ambiental impuesta en muchos países, generando como consecuencia en la Ingeniería Petrolera el desarrollo de nuevas prácticas y estándares.

Es por esto que para que estos objetivos sean alcanzados es necesario un avance revolucionario en la Ingeniería Petrolera para proveer soluciones que sean tanto económica como técnicamente rentables, en donde la nanotecnología tiene el potencial para generar un cambio drástico en diversas áreas de la Ingeniería Petrolera, tal como en: exploración, perforación, producción, recuperación mejorada y distribución en términos de: materiales, técnicas y operaciones ambientales seguras.

*“La nanotecnología no ha sido reconocida como una ciencia o campo separado de la química, sino como una serie de técnicas y tecnologías que permitirán a la Ingeniería Petrolera la solución de muchos problemas que no han podido ser resueltos bajo los esfuerzos en Ingeniería y Química convencional”, según Ullo et al. 2008<sup>6</sup>.*

*“Específicamente, avances en nanotecnología permitirían el desarrollo significativo de materiales mejorados, herramientas, y dispositivos con propiedades y características que no pudieran obtenerse con la tecnología convencional. La investigación y desarrollo en nanotecnología ha permitido combinaciones únicas de propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas en una escala nano”, según Krishnamoorti, 2006<sup>7</sup>.*

---

<sup>5</sup> Amanullah M, Ashraf M.A-T. “Nano-Technology-Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Application”. SPE 126102. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium, AlKhobar, Saudi Arabia. 9-11 de Mayo del 2009.

<sup>6</sup> Ullo J. et al. “Big Things in Small Packages”. Oilfield Review. Vol. 22. Páginas 38-49. Otoño del 2010.

<sup>7</sup> Krishnamoorti R. “Extracting the Benefits of Nanotechnology for the Oil Industry”. Journal of Petroleum Engineering. Páginas 24-26. Noviembre del 2006.

Parecería que para la Ingeniería Petrolera la Nanotecnología fuera ajena, pero en la última década, científicos e investigadores se han dedicado a su estudio para permitir su realidad bajo la aplicación de nanoestructuras y nanosistemas que pudieran ser utilizados en los diversos campos de la Ingeniería Petrolera.

Acorde con la IEA, podría realizarse una inversión de \$11.8 trillones de dólares para la obtención de nuevas tecnologías para el 2035, en donde se espera que la nanotecnología ocupe un lugar privilegiado.

En la Tabla 6 se muestra el progreso reciente en investigación y desarrollo en áreas de importancia significativa para la Ingeniería Petrolera, así como su posible solución bajo la aplicación de la nanotecnología.

Área	Necesidades de la Ingeniería Petrolera	Soluciones nanotecnológicas
<i>Exploración</i>	<p>Métodos exploratorios menos invasivos, sensores remotos.</p> <p>Métodos para “olfatear” nuevos yacimientos de aceite.</p> <p>Mejoramiento de la resolución de escáneres sub-superficiales y técnicas computacionales.</p> <p>Incremento del rango de temperatura y presión en pozos profundos y ambientes hostiles.</p> <p>Mejoras en los instrumentos para evitar la adsorción del gas.</p> <p>Mejoras en la resolución sísmica 1, 2, 3 y 4-D.</p>	<i>Nanosensores e imágenes</i>
<i>Administración del Yacimiento</i>	<p>Mejoramiento del registro remoto; monitoreo continuo en tiempo real del flujo, presión u otros parámetros durante la producción, telemetría wireless, sensores químicos in-situ.</p> <p>Detección precisa de eventos peligrosos y localización de fugas (prevención de problemas ambientales).</p> <p>Mejoras en la caracterización e identificación del yacimiento, incluyendo la relación de la señal-ruido de domos salinos, modelado del conteo por velocidad para ubicar anisotropías.</p>	<i>Nanosensores</i>
	Exclusión mejorada de las arenas y movilidad del	

<sup>8</sup> Kong X, Ohadi M. “Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry – An Overview of the Recent Progress”. SPE 138241. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference held in Abu Dhabi, UEA. 1-4 de Noviembre del 2010.

	<p>fluido inyectado. Control de partículas aglomeradas. Habilidad de capturar y almacenar <math>CO_2</math>.</p>	<i>Nanomembranas</i>
	<p>Mejoras en la estabilidad, integridad de la presión y de la eficiencia de la transferencia de calor. Habilidad para reducir el daño a la formación en plataformas costa-afuera, reduciendo sus requerimientos de peso y disminuir su robustez.</p>	<i>Nanomateriales, fluidos y revestidores</i>
<i>Perforación</i>	<p>Incremento de la efectividad y longevidad de los componentes de perforación, realizando barrenas y tuberías de perforación con costos reducidos, ligeros y resistentes. Extender el tiempo de vida y mejorar los equipos ante la corrosión, desgaste y adhesión. Mejora de la relación resistencia-peso para un rango en expansión de dispositivos geológicos. Tubulares expandibles para pozos profundos sin la necesidad de telescopiar los pozos, para pozos sin revestimiento. Integridad mejorada del cemento, ligereza y resistencia aumentada; calidad del agujero y disposición en el pozo, sellos herméticos. Motores de perforación innovativos que puedan ser colocados de manera profunda en el eje, elastómeros mejorados. Habilidad para prevenir bio-incrustaciones.</p>	<i>Nanomateriales y revestidores</i>
	<p>Fluidos de perforación mejorados y conductividad térmica. Remoción de metales tóxicos (mercurio, cadmio). Habilidad para prevenir la invasión del lodo de perforación, separando al lodo filtrado del agua de la formación</p>	<i>Nanofluidos y nanomembranas</i>
<i>Producción</i>	<p>Control y monitoreo in-situ de los esfuerzos en tiempo real. Habilidad de direccionar las fracturas y permanecer a altas temperaturas para afrontar recursos desafiantes de la lectura de la interface aceite-agua en pozos profundos. Detección química sin el uso de algún componente activo. Mejoramiento en la medición dentro del agujero (presión, temperatura, composición, conductividad) Detección precisa y localización de fugas (tubería, agujero). Mejorar el entendimiento de la matriz, fractura, propiedades de los fluidos y retos relacionados a la producción.</p>	<i>Nanosensores</i>



	<p>Incrementar la resistencia al desgaste. Materiales auto-regenerables. Integridad de la presión, aumentar la robustez. Mejoramiento del comportamiento hidrofóbico o hidrofílico para aplicaciones de inyección de agua.</p>	<p><i>Nanomateriales y revestidores</i></p>
	<p>Mejorar la filtración del agua (para uso industrial, agrícola o potable). Filtración de impurezas de aceites pesados. Desulfurización, inhibición del <math>H_2S</math> por medio de bacterias. Costo efectivo del secuestro del <math>CO_2</math>. Exclusión de arenas. Taponamiento efectivo del agua. Remoción de parafinas. Separación facilitada de la emulsión de agua/aceite en el separador.</p>	<p><i>Nanomembranas</i></p>
	<p>Apuntalantes ligeros y de alta resistencia. Fluidos ambientalmente amigables. Recuperación mejorada de aceite, mejorando la viscosidad del fluido y modificaciones moleculares. Aumento del gasto de producción y disposición del agua. Empacadores reversibles/reusables. Habilidad para manipular las características interfaciales del sistema roca-fluidos. Creación y rompimiento reversible y controlado de una emulsión o espumante. Combustión mejorada y prevención de incrustaciones y corrosión.</p>	<p><i>Nanofluidos</i></p>

En esta divulgación se delimita de manera primordial dos perspectivas de aplicación de la Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera, la primera se relaciona con aquellas nanoestructuras que han sido desarrolladas para ser suministradas en el medio poroso de alguna formación petrolera: estableciendo como ejemplos base a los nanofluidos y nanosensores. Por lo que resulta necesario comprender la manera en que estas nanoestructuras interactúan dentro del medio poroso, en cuanto a su difusión y retención. Identificando además un modelo de flujo de nanopartículas en una corriente bifásica (aceite/agua). La otra perspectiva resulta el estudio del flujo de gas en rocas que por su naturaleza poseen poros de tamaño nanoescalar, en donde de manera particular se estudia a los yacimientos de Lutitas gasíferas. Es por esto que para el modelado del flujo en estas condiciones ya no es posible implementar de manera directa la ecuación de Darcy, por lo que se identificó un modelo matemático que se consideró apropiado para definir el flujo de gas en las Lutitas. Condición que bajo los modelos de simulación ordinarios es fundamentada superficialmente, afectando, tanto el cálculo del volumen original de gas a condiciones del yacimiento como la predicción de la producción esperada.

## **II.1 Casos Específicos de Aplicación dentro de la Ingeniería Petrolera**

### *II.1.1 Nanofluidos (Fluidos Inteligentes)*

La inquietud para resolver los problemas que han permanecido por años o sólo para desarrollar productos que puedan utilizarse de manera efectiva y eficiente ha motivado a los investigadores a enfocarse hacia el uso de nanofluidos, verificando los beneficios que puede brindar en áreas como la reología, pérdida de fluidos y recuperación mejorada. Aplicaciones emergentes de la nanotecnología en la Ingeniería Petrolera han involucrado nuevos tipos de fluidos inteligentes con varias aplicaciones, particularmente para la recuperación mejorada (EOR). Experimentos recientes han mostrado algunos nanofluidos prometedores con propiedades sorprendentes como fluidos con mejoras en la reducción del arrastre, puenteadores para consolidar arenas, geles, productos que alteran la mojabilidad y revestidores anticorrosivos (Chaudhury, 2003;<sup>9</sup> Wasan y Nikolov, 2003<sup>10</sup>; Zhang, 2001<sup>11</sup>). Además de estos, existen nuevas nanoformulaciones de surfactantes/polímeros, geles coloidales dispersantes y espumas bi-líquidas.

Los macro/micromateriales convencionales para perforación, terminación y estimulación y otros tienen un éxito limitado para resolver diversos problemas debido al efecto de la concentración y el tamaño de los materiales implementados, además de las funciones restringidas que presentan las macro/micropartículas. Sin embargo, ante la necesidad de requerimientos de bajas concentraciones, partículas ultra-finas y acceso sin restricciones a las superficies internas y externas o acercamiento a las formaciones; la investigación en la fabricación de nanopartículas mejoradas con funciones especiales puede ejercer un rol potencial para prever estos problemas o controlarlos. Esto establece la gran importancia de la nanotecnología para el desarrollo de fluidos inteligentes que puedan superar los retos operacionales, ambientales y técnicos presentes y futuros en la perforación y producción.

Los nanofluidos para las aplicaciones de la Ingeniería Petrolera son definidos como fluidos utilizados en la perforación, terminación, estimulación y otros que contienen al menos un aditivo con partículas que tienen un tamaño que va desde 1-100 nanómetros. En otras palabras, se conforman de nanopartículas suspendidas en la fase líquida en pequeñas fracciones volumétricas, en donde la fase líquida puede ser cualquier líquido como el aceite, agua y mezclas de fluidos convencionales.

El tamaño de las nanopartículas les proporciona características únicas a estos fluidos, incluyendo el incremento de la transferencia energética, momento y masa.

---

<sup>9</sup> Chaudhury M.K. "Complex Fluids: Spread the World about Nanofluidics". Nature Vol.423 No.10. Páginas 131-132. 2003

<sup>10</sup> Wasan D.T, Nikolov A.D. "Spreading of Nanofluids on Solids". Nature Vol. 423 No. 10. Páginas 156-159. 2003.

<sup>11</sup> Zhang L.D. "Preparation and Application Technology for Ultrafine Powder". Editorial Sinopec. Páginas 22-30. 2001.

Además de las características de las nanopartículas, las propiedades de los fluidos como la densidad, viscosidad, conductividad térmica y calor específico pueden ser modificadas a niveles óptimos (Zhang et al., 2005)<sup>12</sup>.

Las nanopartículas usadas en el diseño de dichos fluidos son preferentemente inorgánicas con propiedades que no se disolucianan o agregan en el ambiente líquido. Estos fluidos inteligentes pueden ser diseñados para ser compatibles con los fluidos del yacimiento y que sean ambientalmente amigables.

Cuando las nanopartículas son apropiadamente seleccionadas y dispersadas en un fluido base, los principales beneficios observados resultan los siguientes:

- a) Mejor eficiencia para la transferencia de calor, buena estabilidad del fluido.
- b) Transporte mejorado a través de microcanales.
- c) Erosión reducida y menores requerimientos de bombeo.
- d) Reacciones controladas ante la presencia de otros químicos en el sistema.
- e) Reducción de la tasa de sedimentación de las partículas suspendidas.

Debido a las dimensiones nanoescalares de las partículas que lo conforman, los aditivos de los nanofluidos tienen una inhibición potencial externa e interna y una reducción drástica de la concentración presuponiendo la obtención de fluidos con propiedades superiores. Basándose en la cantidad de aditivos en nanoescala de los fluidos estos pueden ser clasificados como nanofluidos simples o nanofluidos avanzados. Los nanofluidos con un aditivo en nanotamaño son definidos como nanofluidos simples y los nanofluidos con más de un aditivo en nanotamaño se definen como nanofluidos avanzados. Desde el punto de vista funcional un nanoaditivo puede ser funcional o multifuncional. Un nanoaditivo multifuncional puede desarrollar diversos trabajos en el fluido para completar varias labores, con una reducción drástica del contenido sólido y/o químico de un lodo y de los costos del fluido. El incremento significativo de sus funciones y la reducción de los costos, en vez de utilizar aditivos individuales de alto precio, proporciona una ventaja para el uso de los nanofluidos inteligentes.

Generalmente los diámetros de los poros de los yacimientos convencionales (areniscas, calizas) son del orden de micras, como se muestra en la Fig. 27, y es por esto que las nanopartículas no sólo se adentran en la formación sino que presentan un efecto de penetración exaltado por la energía térmica y dinámica ofreciendo como resultado los cambios deseados en las localizaciones planeadas del yacimiento.

Como consecuencia, la difusión de los materiales dentro del espacio poroso es mejorado, las interfaces de los fluidos de los canales en escala micro son alterados, las fuerzas de cohesión entre el aceite y las rocas se reduce, la mojabilidad de la roca cambia, se reduce el daño al evitar el movimiento

---

<sup>12</sup> Zhang et al. "Experimental Study on the Effective Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Nanofluids". Noviembre del 2005.

indeseado de algunas partículas y fluidos dentro del yacimiento, y eventualmente la eficiencia de recuperación del aceite aumenta.

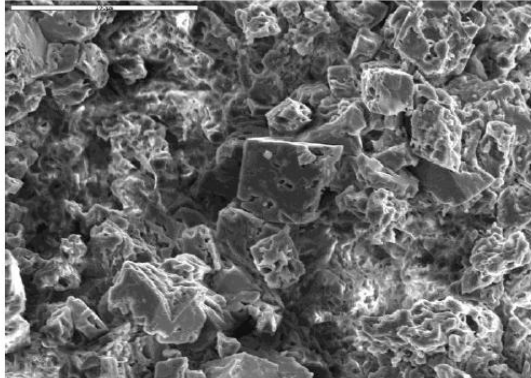


Fig.27.- Imagen de la roca del Yacimiento amplificada por el SEM.

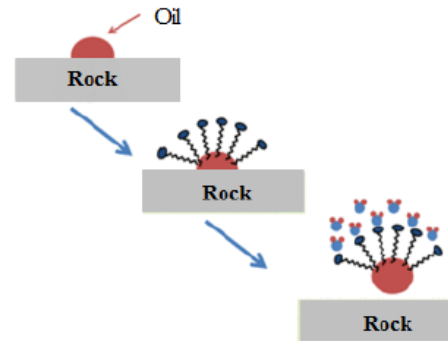


Fig.28.- Alteración de la mojabilidad en un proceso de EOR.

Con la implementación de las nanopartículas tanto las propiedades de los fluidos convencionales como la densidad, viscosidad, conductividad térmica, calor específico, tensión interfacial, emulsificación, así como las propiedades del sistema roca-fluidos (alteración de la mojabilidad y del coeficiente de transferencia de calor) cambian críticamente. Estas propiedades mejoradas son muy importantes para los ingenieros petroleros que lidian con estructuras porosas microescalares y con los fluidos (aceite, gas y agua) que saturan a las rocas para optimizar la producción de hidrocarburos en las etapas primarias o para incrementar la eficiencia de recuperación cuando el yacimiento se vuelve maduro.

La viscosidad de un fluido inyectado para desplazar aceite en los procesos de EOR, como agua,  $CO_2$  o un surfactante resulta a veces inferior a la viscosidad del mismo aceite. En esta situación, la adición de nanopartículas puede afinar la viscosidad del fluido inyectado a un nivel óptimo que permita proveer el efecto de movilidad, por lo tanto, la recuperación del aceite. Muchos estudios han reportado que con la adición de nanopartículas, las propiedades del fluido base como la densidad, viscosidad, conductividad térmica y calor específico pueden ser incrementados.

Pruebas de laboratorio (Rusheet, 2009)<sup>13</sup> mostraron que la viscosidad del  $CO_2$  combinado con 1% de nanopartículas de  $CuO$  y una pequeña cantidad de un dispersante resulta casi 140 veces mayor que la del  $CO_2$  convencional. Por lo que, al dispersar estas nanopartículas cuando se utilizan fluidos con base de  $CO_2$ , un radio de movilidad favorable y una mayor eficiencia de barrido puede ser obtenida, los resultados de su experimentación mostraron que el desplazamiento de aceite

<sup>13</sup> Rusheet D.S. "Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils". SPE 129539. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA. 4-7 de Octubre del 2009.

pesado con nanopartículas permitió recuperar el 71.30% de aceite en el núcleo, 13.30% mayor que con la inyección convencional de  $CO_2$ .

Binshan Ju y Tailiang Fan 2009<sup>14</sup> reportaron que bajo la inyección de nanopartículas liofóbicas e hidrofílicas de polysilicón (LHPN, en inglés) se produjeron cambios en la mojabilidad de la roca almacenadora (arenisca) de una preferencia al aceite a una preferencia al agua, mediante la adsorción de dichas nanopartículas en las paredes porosas. Para verificar los cambios de la mojabilidad de la superficie de la arenisca durante la prueba se realizó la medición de los ángulos de contacto con la superficie rocosa.

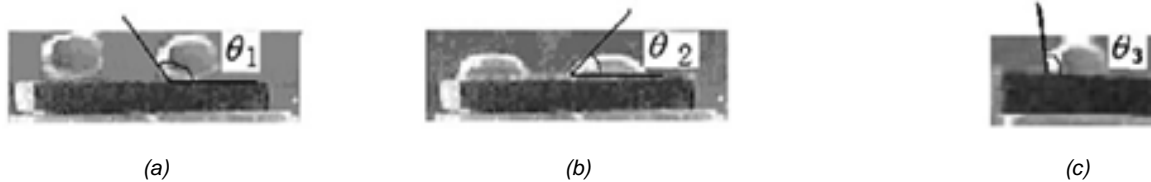


Fig.29.- (a) indica que ángulo de contacto ( $\theta_1$ ) es mayor a  $\pi/2$ . (b) muestra que el ángulo de contacto ( $\theta_2$ ) cambió y fue menor a  $\pi/2$ . El cambio en los ángulos de la gota con la superficie de contacto establece que la mojabilidad puede ser cambiada desde una preferencia al aceite hasta una preferencia al agua al adsorber los LHPN. La imagen (c) de un ángulo de contacto ( $\theta_3$ ) de la roca sumergida en agua pura por 2 hrs, muestra que  $\theta_3$  es ligeramente mayor a  $\pi/2$ , esto indica que la mojabilidad en este caso es débilmente mojable al aceite.

Como la preferencia de la mojabilidad al aceite puede ser cambiada a la del agua en las paredes porosas, entonces la permeabilidad relativa al aceite se incrementa y la permeabilidad relativa al agua decrece por lo que la recuperación del aceite es mejorada utilizando nanopartículas de LHPN.

Los parámetros de los núcleos de las rocas y los resultados experimentales mostrados en la Tabla 7, señalan que la permeabilidad efectiva al agua después de la prueba utilizando HLPN fue mejorada entre 1.627-2.136 veces para los cuatro núcleos.

Nombre del núcleo	Área de sección transversal ( $cm^2$ )	Longitud de la muestra (cm)	Permeabilidad efectiva medida antes de la prueba con HLPN, $k_{wb}, (\mu m^2) \times 10^{-3}$	Permeabilidad efectiva medida después de la prueba con HLPN, $k_{wa}, (\mu m^2) \times 10^{-3}$	$\frac{k_{wa}}{k_{wb}}$
N1	4.91	7.91	4.434	9.471	2.136
M1	4.91	7.23	2.133	4.212	1.975
M2	4.91	7.62	4.345	8.783	2.021
M3	4.91	7.14	1.162	1.891	1.627

<sup>14</sup> Binshan Ju, Tailiang Fan. "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media". Powder Technology, No.192. Páginas 195–202. 2009.

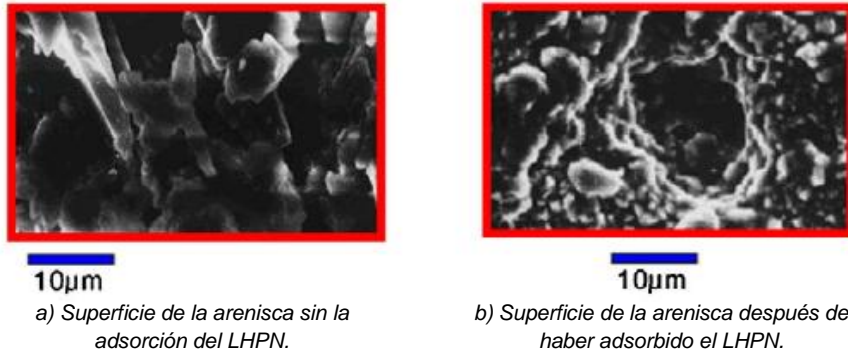


Fig.30.- Imágenes de las superficies de las areniscas adquiridas con el Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM).

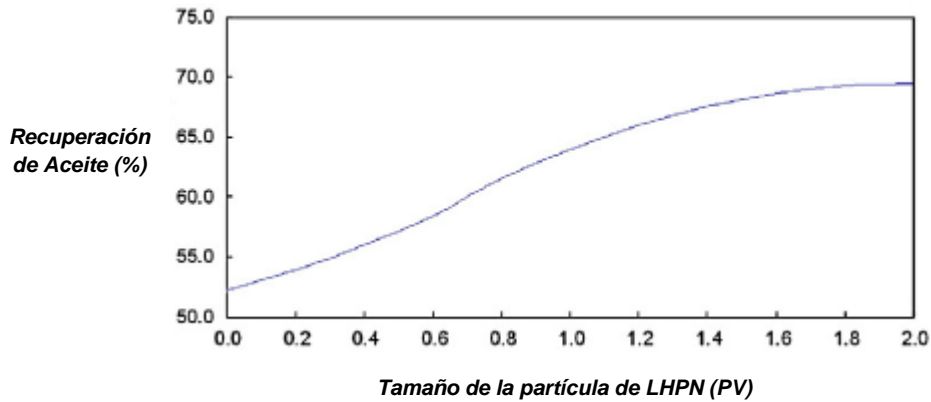


Fig.31.- Relación entre el Factor de Recuperación y el Volumen inyectado de HLPN.

El modelo de simulación realizado en una dimensión demostró que la recuperación de un yacimiento de aceite en areniscas sería mejorada del 7.04 – 10.56 % bajo la implementación de las nanopartículas de LHPN.

Acorde al trabajo de Zhang T. et al. 2009<sup>15</sup>, emulsiones estabilizadas de nanopartículas pueden permanecer a las condiciones de temperatura del yacimiento para periodos extensos, pudiendo expandir el rango de los yacimientos en donde el EOR puede ser aplicado.

Nanoemulsiones emergentes como agua-en-aceite (W/O) y aceite-en-agua (O/W) han generado un gran interés para las aplicaciones de recuperación de aceite (Morales et al. 2003<sup>16</sup>, del Gaudio et al. 2007<sup>17</sup>, Porrás et al. 2004<sup>18</sup>).

<sup>15</sup> Zhang T, Roberts M.R, Bryant S.L, Huh C. "Foams and Emulsions Stabilized With Nanoparticles for Potential Conformance Control Applications". SPE 121744. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas. 20-22 de Abril del 2009.

<sup>16</sup> Morales D. et al. "A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsions formation". Langmuir, Vol. 19. Páginas 7196-7200. 2003.

<sup>17</sup> Del Gaudio L, Bortolo R, Lockhart T. Nanoemulsions: A New Vehicle for Chemical Additive Delivery. SPE 106016. International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, EUA. 28 de Febrero al 2 de Marzo del 2007.

<sup>18</sup> Porrás M. et al. "Studies of Formation of W/O Nano-emulsions". Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects, Vol. 249. Páginas 115-118. 2004.

Estas nanoemulsiones, con gotas entre 1-200 nm, poseen una buena penetración sin filtración. En adición, estas nanoemulsiones permanecen estables en el tiempo, resistentes a la coalescencia y ante el cambio de la fase entre las gotas. Todas estas características contribuyen a compensar su gran capacidad para EOR.

Además, nanopartículas de sílice permitieron estabilizar emulsiones supercríticas de  $CO_2$ -en-agua (Dickson y Binks, 2004)<sup>19</sup> y emulsiones supercríticas agua-en- $CO_2$ , estudiado por Adkins et al. (2007)<sup>20</sup>. Esta habilidad es de particular importancia para mejorar los procesos de recuperación de aceite. Estas emulsiones hechas con nanopartículas han mostrado ser muy estables, pudiendo formar un arreglo compacto de nanopartículas en la interface de las gotas. También, han demostrado un potencial para superar muchas limitantes encontradas con las emulsiones estabilizadas por sólidos coloidales o surfactantes, como las inestabilidades a altas temperaturas y altas salinidades. Estas emulsiones pueden ser de igual manera usadas para el secuestro de  $CO_2$ , ya que pueden permanecer estables bajo las condiciones del yacimiento.

Todas estas propuestas dejan una base sólida para poder establecer que un proceso de EOR novedoso bajo la aplicación de nanofluidos puede ser técnica y económicamente rentable.

Condiciones históricas en perforación indican la existencia de problemas frecuentes al perforar formaciones poco consolidadas usando un lodo de perforación con base de micro y macro materiales como la bentonita, polímeros, químicos o una combinación de estos. Estos lodos usualmente no pueden prevenir la migración de arenas, colapso del agujero, lavado, fracturación, etc. debido a su inhabilitación para generar cohesiones inter-partículas efectivas y a su cementación para reforzar a las paredes del pozo y extender la ventana operativa del lodo.

<b>Tabla 8 - Características de la Formación y Materiales Efectivos para controlar la Inestabilidad.</b>			
<b>Formación</b>	<b>Permeabilidad (Darcys)</b>	<b>Tamaño del poro</b>	<b>Materiales Efectivos</b>
<i>Lutitas</i>	$10^{-9}$	< 1 micra	Nanomateriales
<i>Limo</i>	$10^{-6}$	1 – 10 micras	Nano y Micromateriales
<i>Arenas consolidadas</i>	$10^{-3}$	10 – 100 micras	Nano y Micromateriales
<i>Arenas poco consolidadas</i>	1	> 100 micras	Nano, Micro y Macromateriales

<sup>19</sup> Dickson J.L, Binks P.B. "Stabilization of Carbon Dioxide-in-Water Emulsions with Silica Nanoparticles". Langmuir Vol. 20. Páginas 7976-7983. 2004.

<sup>20</sup> Adkins S. et al. "Water-in-Carbon Dioxide Emulsions Stabilized with Hydrophobic Silica Particles". Phys.Chem.Chem.Phys Vol. 9. Páginas 6333-6343. 28 de Diciembre del 2007.

Los finos pobremente cementados a la superficie porosa se encuentran en equilibrio junto a los fluidos dentro de los poros, sin embargo por el efecto de la perforación, producción o por la inyección de algún agente de EOR; estos finos comienzan a fluir conforme la condición de equilibrio es disturbada pudiendo originar una reducción de la permeabilidad del medio poroso. En donde el taponamiento de la garganta de los poros dentro del medio poroso ocurre por la separación de partículas finas de las superficies arenosas; es por esto que el estudio entre la interacción de los finos y la superficie de los poros e investigando las fuerzas que gobiernan este flujo son importantes para describir el mecanismo que permite la liberación o migración de finos.

Debido al tamaño ultrafino de las nanopartículas, se espera que estas accedan a los poros y después a las superficies de los contactos intergranulares de las partículas de arena poco consolidadas. Entonces, con nanomateriales hechos a la medida con propiedades cementantes y aglomerantes se espera formar cadenas unificadas de partículas dentro de la matriz de la formación creando un anillo integrado de masa rocosa alrededor de las paredes del agujero.

La Figura 32 muestra una región hipotética nano inducida alrededor de las paredes del agujero. La zona cercana a la cara del pozo nano mejorada puede tolerar mayores esfuerzos in-situ para evitar el colapso, así como la fracturación de la formación. Por lo tanto, un fluido con nanopartículas suspendidas con características funcionales específicas pudiera eliminar o reducir los problemas relacionados a formaciones poco consolidadas, reduciendo la inestabilidad del pozo y otros problemas durante la perforación como las pegaduras de la tubería, pobre limpieza del pozo, desgaste del equipo e inestabilidad del aparejo de perforación.

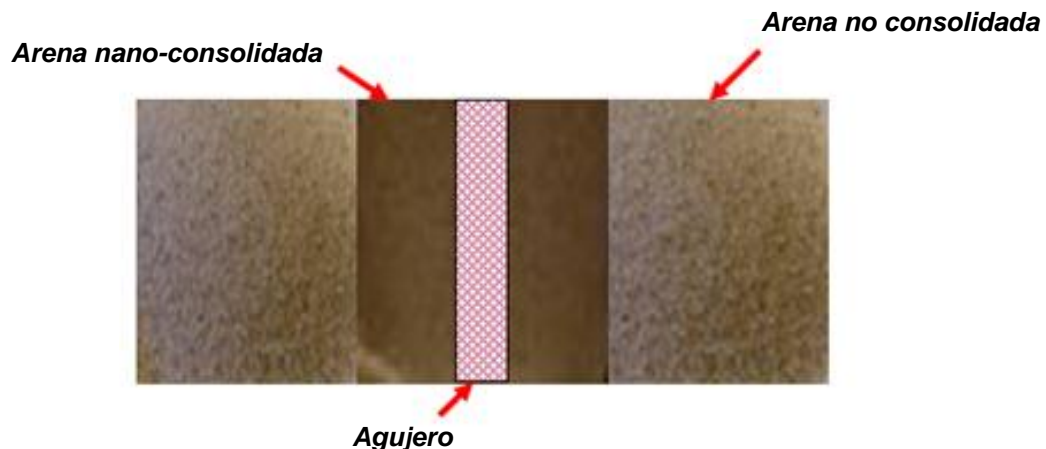


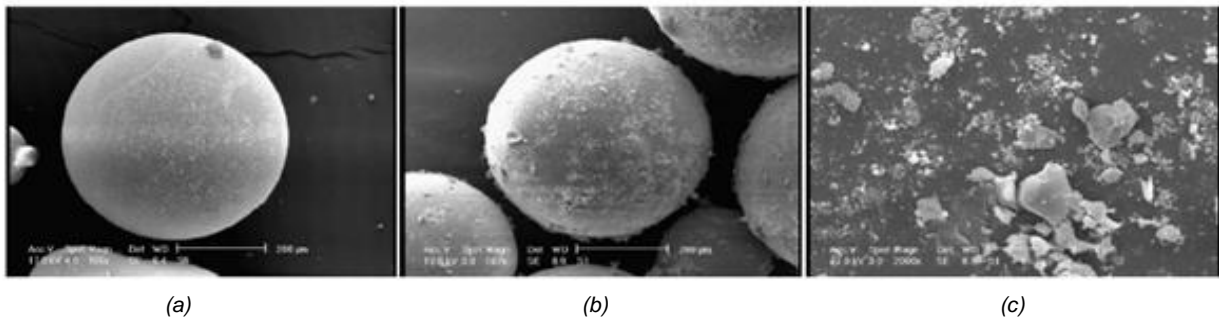
Fig.32.- Diagrama hipotético de una formación nano inducida alrededor de la cara del pozo.

Debido a las grandes fuerzas superficiales de las nanopartículas como las fuerzas de van de Waals y electrostáticas, la magnitud de la repulsión del arreglo doble eléctrico (EDL) en comparación con las de atracción de London-van der Waals entre los finos y los granos de partícula media, fueron considerablemente



reducidos cuando nanopartículas de  $MgO$  fueron usadas para proteger al medio poroso dando como resultado la fijación de los finos (Ahmadi et al, 2011)<sup>21</sup>.

Nanofluidos que contienen nanopartículas ( $MgO$ ,  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ ) muestran propiedades específicas como una alta tendencia a la adsorción, dejándolos como buenos candidatos para su inyección en regiones cercanas al pozo debido a su tamaño diminuto (Ahmadi et al, 2011)<sup>21</sup>.



(a) Gota de vidrio, (b) Gotas de vidrio tratadas con Np, (c) Finos atrapados por las gotas de vidrio tratadas)

Fig.33.- Imagen SEM de gotas de vidrio cubiertas con nanopartículas de  $MgO$  con finos adsorbidos (Habibi et al. 2011)

Espin et al. 2003<sup>22</sup> describieron el fortalecimiento y sello de una formación productora mediante la aplicación de nanopartículas para mejorar la estabilidad de la formación.

Resultados recién publicados muestran que la retención mejorada de nanopartículas Ca-Diethylenetriaminepentakis (DTPMP), proporcionadas en una pequeña disolución resulta extremadamente ventajosa para reducir la liberación de fosfonatos del medio poroso.

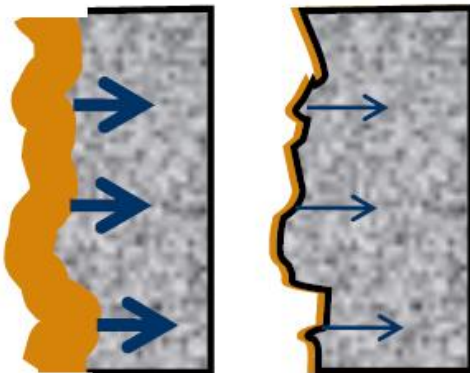
En el caso de formaciones de Lutitas una enorme cantidad de dinero se invierte debido a problemas de inestabilidad asociada a este tipo de formaciones pobremente consolidadas y/o reactivas bajo la acción de esfuerzos in-situ cercanos a las paredes del pozo. La fineza granular de este tipo de formaciones causa severos problemas de estabilidad en la formación durante las operaciones de perforación, en donde la inestabilidad encontrada en las zonas reactivas de Lutitas se debe al resultado de la combinación de acciones mecánicas y químicas.

<sup>21</sup> Ahmadi M. et al. "Zeta Potential Investigation and Mathematical Modeling of Nanoparticles Deposited on the Rock Surface to Reduce Fine Migration". SPE 142633. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held in Manama, Bahrain. 25-28 de Septiembre del 2011.

<sup>22</sup> Espin D. et al. "Methods for Treating Drilling Fluid Using Nanoparticles". United States Patent 6579832. 17 de Junio del 2003.

Los principales problemas relacionados a la perforación de formaciones de Lutitas son: estabilidad del pozo, inhibición de las lutitas, limpieza del agujero y tasa de penetración. Por la mineralogía y las características petrofísicas de este tipo de formaciones se requiere de fluidos de perforación de alta calidad y económicamente rentables para el desarrollo exitoso de estos recursos.

Las formaciones de Lutitas cuentan con permeabilidades del orden de nanodarcys, asociado a la condición nanoporosa en este tipo de rocas, en donde el método de perforación convencional basado en la generación de un enjarre que permita reducir las pérdidas de fluido y controlar la presión de la formación, en este tipo de formaciones no puede ser implementado ya que debido a la baja permeabilidad de las Lutitas impide que el enjarre sea generado, dejando la oportunidad a que surjan incrementos en la presión de poro cerca del agujero. Consecuentemente, esto crea un agujero menos estable, una condición que puede ser devastadora. Esto es especialmente importante en la perforación horizontal, que es ampliamente utilizada por su habilidad para drenar los recursos de Lutitas que pertenecen a un área geológica extensa, además de representar comúnmente el mayor costo de capital asociado para el desarrollo de estos yacimientos.



*Fig.34.- El espesor del enjarre es dependiente de las pérdidas del fluido dentro de la formación. En formaciones de Lutitas de baja permeabilidad, virtualmente no se forma ningún enjarre dentro del pozo.*

Actualmente, inhibidores químicos de Lutitas son utilizados tanto en lodos base aceite/sintéticos como en lodos base agua para mantener la estabilidad del pozo durante las operaciones de perforación. Los inhibidores de Lutitas son requeridos para minimizar la interacción con las arcillas/lutitas, ya que de otra forma, el agua pudiera difundirse en la matriz de las Lutitas y causar una: hinchazón, delaminación, fracturamiento de las arcillas y una solubilización parcial del carbonato de calcio, sales de aluminio, y otros minerales contenidos en las Lutitas.

Los fluidos de base aceite/sintética son comúnmente preferidos debido a su desempeño durante la perforación, además de su baja reactividad con las formaciones de Lutitas, ya que la mayoría de los fluidos de perforación con base agua pueden tener efectos indeseados en la estabilidad de las arcillas/lutitas. Sistemas saturados de sales pueden proporcionar algunas ventajas, pero los requerimientos para el manejo del agua desechada incrementan el impacto ambiental y los costos debido al manejo de sólidos.

Agencias ambientales como la EPA (en los EUA) y otras autoridades, están asegurándose de que los operadores regulen sus operaciones de perforación, enfocándose en el desarrollo de fluidos de perforación, inhibidores de lutitas y fluidos de terminación ambientalmente amigables; además de condicionarse a ciertos protocolos y actividades. Por ejemplo, los lodos de perforación de agua fresca representan una opción viable en vez de utilizar agua salada para operaciones terrestres que permitan el control del contenido de cloruros.

Desgraciadamente, los sistemas actuales de fluidos base agua tienen una baja tasa de penetración y pueden originar inestabilidades en el pozo debido a su interacción con las formaciones de Lutitas. La dificultad para mantener la estabilidad del pozo en las formaciones de Lutitas recala en el control de la interacción del agua con la roca. El agua entra a las Lutitas a través de los poros, los cuales varían dentro de un rango de 3-100 nanómetros (Sensoy, 2009)<sup>23</sup>, ocasionando la inducción de microfracturas y como consecuencia reduciendo la estabilidad del pozo. La estabilidad cuando se usa un lodo base agua en formaciones de Lutitas puede ser alcanzada mediante dos formas: minimizando la filtración del lodo o taponando físicamente la formación.



Fig.35.- Foto microscópica de una muestra de una lutita gasífera.

El acercamiento actual para permitir la estabilización del pozo se basa en interacciones químicas con la formación de Lutitas. Los fluidos base sintética y aceite representan un acercamiento sencillo para remediar la invasión de agua hacia la formación, pero resultan muy costosos y originan problemas ambientales. Cuando los fluidos de base agua comunes son utilizados, el alto contenido de sal en el fluido reduce la cantidad del intercambio de cationes entre el fluido de perforación y la formación. Un nuevo acercamiento respecto a la estabilidad del pozo ha sido considerado a través de la implementación de nanopartículas, sin tomar en cuenta las interacciones previamente mencionadas.

<sup>23</sup> Sensoy T. "Use of Nanoparticles for Maintaining Shale Stability". Tesis de Maestría. The University of Texas at Austin, Austin, 2009.

Nanopartículas especialmente diseñadas adicionadas en lodos de perforación base agua pueden ejercer un rol importante para el control de estas inestabilidades y reducir el impacto ambiental al no usar químicos tóxicos o cloruros en el lodo de perforación. Las nanopartículas tendrían la función específica de taponar físicamente a los poros nanoescalares de las Lutitas en formaciones poco consolidadas, en vez de una inhibición química, que permita mejorar las propiedades geomecánicas de la zona reactiva de Lutitas mientras se perfora reduciendo el riesgo al colapso. En donde el taponamiento físico resulte duradero y sostenible.

Las nanopartículas por su cuenta pueden taponar de manera efectiva a los nanoporos de las Lutitas sin generar microfracturas, pero no pueden taponar por completo a las microfracturas naturales. Combinaciones de lodos formulados apropiadamente junto con nanopartículas de un tamaño y concentración pertinente, representa la clave para prevenir la invasión de agua dentro de las Lutitas con o sin microfracturas.

Se ha determinado que los lodos de perforación con base agua adicionados con nanopartículas resultan estables a elevadas condiciones de presión y temperatura, además de ofrecer un amplio rango de propiedades reológicas. Estos lodos también presentan una buena lubricidad, resultando por lo tanto, apropiados para la perforación de formaciones de Lutitas (Zhang R. et al. 2012)<sup>24</sup>. Los fluidos de perforación adicionados con nanopartículas tienen el potencial para reducir de una manera significativa los costos de perforación y de eliminación de desechos, al igual que ofrecer beneficios ambientales significativos.

Para entender de una manera más clara la estabilidad del pozo en formaciones de Lutitas y su interacción con los fluidos de perforación se presenta el estudio realizado en núcleos de la formación Marcellus, demostrando como las Lutitas se hinchan y fracturan (Riley et al. 2012)<sup>25</sup>.

Las muestras fueron sumergidas en agua fresca y en una solución con cloruro de sodio (109 ppb) a 150 °F por doce días. Imágenes de la muestra fueron tomadas antes de la prueba, seis y doce días después de la exposición a los fluidos.

La Figura 36 muestra los resultados de la muestra sometida a la exposición de agua fresca durante seis días. La muestra con cloruro de sodio obtuvo resultados similares. Realizando un estudio detallado de las fracturas, se encontró que en las muestras se formaron fracturas con espesores de 5-45  $\mu\text{m}$ . Fracturas intersecadas fueron comunes y siempre paralelas al plano de estratificación. Aun con un alto contenido de sal en el fluido o con aceite sintético, las Lutitas se encuentran

---

<sup>24</sup> Zhang R. et al. "A New Family of Nanoparticles Based Drilling Fluids". SPE 160045. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio Texas, USA. 8-10 de Octubre del 2012.

<sup>25</sup> Riley M. et al. "Wellbore Stability in Unconventional Shale – The Design of a Nano-particle Fluid". SPE 153729. SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition held in Mumbai, India. 28-30 de Marzo del 2012.

sujetas a generar microfracturas, originando un decrecimiento de la estabilidad del pozo.

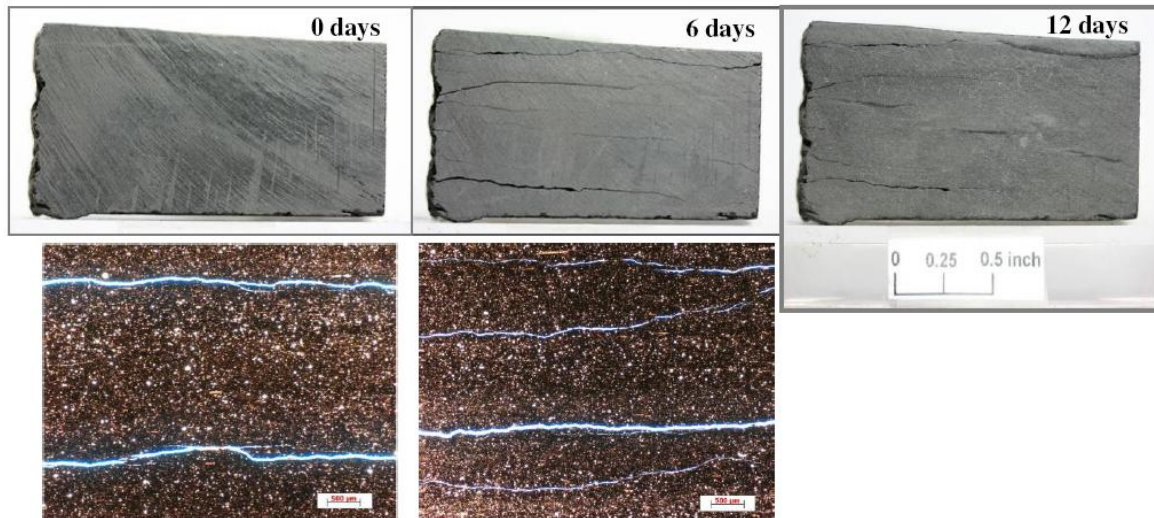


Fig.36.- Núcleo preservado de la formación Marcellus que fue expuesto a agua a 150°F. Después de algunos días, fracturas con un ancho entre 5-45  $\mu\text{m}$  fueron observadas, paralelas al plano del estrato. Estos resultados mostraron como las Lutitas de Marcellus son reactivos al agua por lo que son propensos a inducir fracturas que pueden originar la inestabilidad del pozo, especialmente en pozos horizontales.

Coveney et al. 2004<sup>26</sup> presentaron un nuevo método para fortalecer y estabilizar las formaciones de Lutitas a través de un proceso de polimerización in-situ. El método envuelve el uso de aditivos (ambos monómeros y polímeros) que reaccionen en el pozo para formar materiales de nanocompósitos. En los nanopolímeros yace la observación de que bajo la dispersión de una cantidad relativamente pequeña de estas partículas se puede mejorar significativamente las propiedades del fluido, que dramáticamente mejoran las propiedades mecánicas de la formación. Por ejemplo, en un fluido de perforación con una base de nanopolímeros las nanopartículas pueden acumularse dentro del enjarre disminuyendo su permeabilidad y reduciendo las pérdidas del lodo de perforación.

Riley et al. 2012<sup>25</sup> implementaron el uso de nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en lodos de base agua como herramientas para taponar o reducir la penetración del agua dentro de los nanoporos en muestras de la formación Mancos. Estas nanopartículas de sílice son inhibidores potenciales no-reactivos de Lutitas que físicamente taponan los nanoporos y microfracturas naturales para reducir la invasión de agua, por lo tanto, se reduce la hinchazón de las lutitas y la inducción de microfracturas, manteniendo la estabilidad de la formación. En donde el tamaño ideal de las nanopartículas es delimitado una vez que el tamaño de la garganta de poro haya sido evaluado.

Pruebas de presión en núcleos fueron desarrolladas para evaluar el desempeño de estas nanopartículas en fluidos de perforación base agua y estudiar el impacto

<sup>26</sup> Coveney P.V. "Stabilizing Clayey Formations". United States Patent 6787507. 7 de Septiembre del 2004.

del fluido de perforación adicionado con nanopartículas en la actividad del agua y estabilidad de las Lutitas.

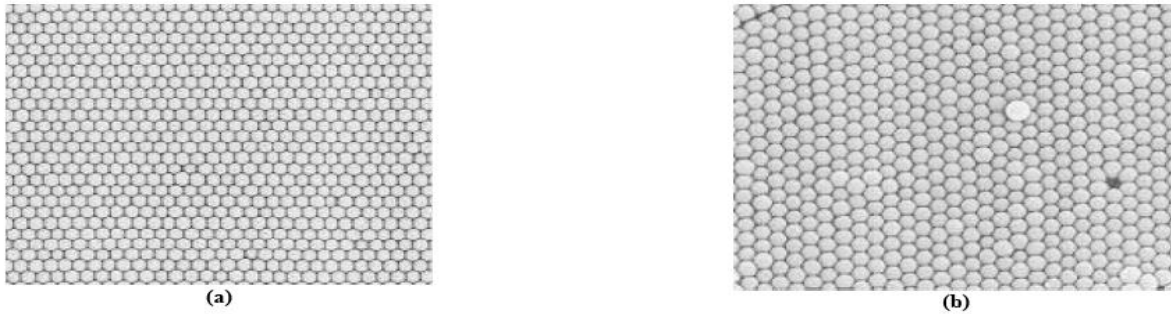


Fig.37.- Imagen obtenida por un Microscopio de escaneo electrónico de un paquete cerrado de nanoesferas (415 nm) de  $SiO_2$ . **a)** arreglo cuadrado **b)** arreglo triangular

Las propiedades reológicas de los fluidos utilizados en su experimentación son mostradas en la Tabla 9. El lodo A representa un lodo base agua sin alguna concentración de nanopartículas. Los lodos B y C están conformados por la base del lodo A. La concentración de nanopartículas en el lodo C es un tercio de la del lodo B.

<b>Tabla 9 – Propiedades del Lodo Base Agua</b>				
		<b>Fluido</b>		
		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Solución de Nanopartículas	Unidad		3	1
Densidad	lb/gal	11.99	11.89	11.95
<b>Reología</b>				
10-seg Esfuerzo Gel	lb/100 $ft^2$	7	6	5
10- min Esfuerzo Gel	lb/100 $ft^2$	10	8	7
Viscosidad Plástica	Cp	19	28	28
Punto de Cedencia	lb/100 $ft^2$	36	18	12
Ph		9.65	8.7	9
Filtración API	MI	2.4	2.2	2.2
Filtro API de 100-nm	MI	3.0	2.4	2.9
<b>Filtración HTHP</b>				
Temperatura	°F	250		
Filtración HPHT (30 min)	MI	13.6	8.8	11.2

La Figura 38 representa la gráfica de las pruebas de incremento de presión con los lodos A, B y C para muestras de Lutitas de la formación Mancos. Se verifica claramente que las nanopartículas contenidas en los lodos B y C redujeron significativamente el incremento de presión, indicando una reducción de la invasión de agua al taponar físicamente los poros de las Lutitas, cuestión que se

comprueba al compararse con el lodo base sin nanopartículas adicionadas (lodo A).

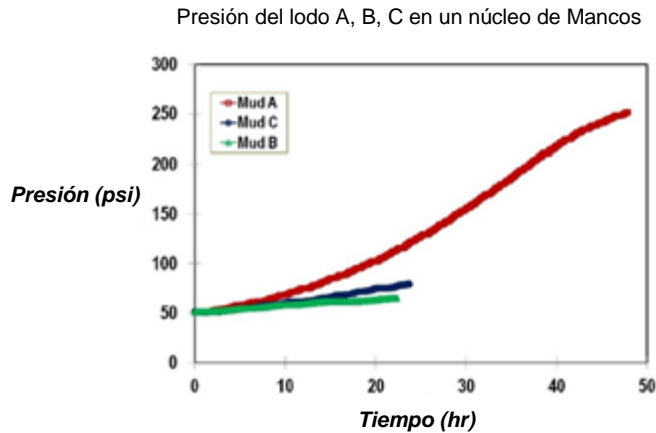


Fig.38.- Prueba de incremento de presión para los lodos A, B y C.

Entre mayor fue la concentración de nanopartículas mejor fue el taponamiento, esto bajo la comparación entre los lodos B y C. La permeabilidad por medio de la inyección de fluidos base agua adicionados con nanopartículas (Lodos B y C) fue reducida en casi dos órdenes de magnitud.

**Tabla 10 – Reducción de la Permeabilidad bajo la aplicación de Nanopartículas en muestras de la formación de Lutitas “Mancos”**

Fluido de Prueba	Permeabilidad bajo la inyección de Salmuera (nD)	Permeabilidad bajo la inyección del Lodo (nD)	Reducción de la Permeabilidad (%)
Lodo A	0.506	0.035	94
Lodo B	0.118	0.0018	98
Lodo C	0.153	0.0042	97

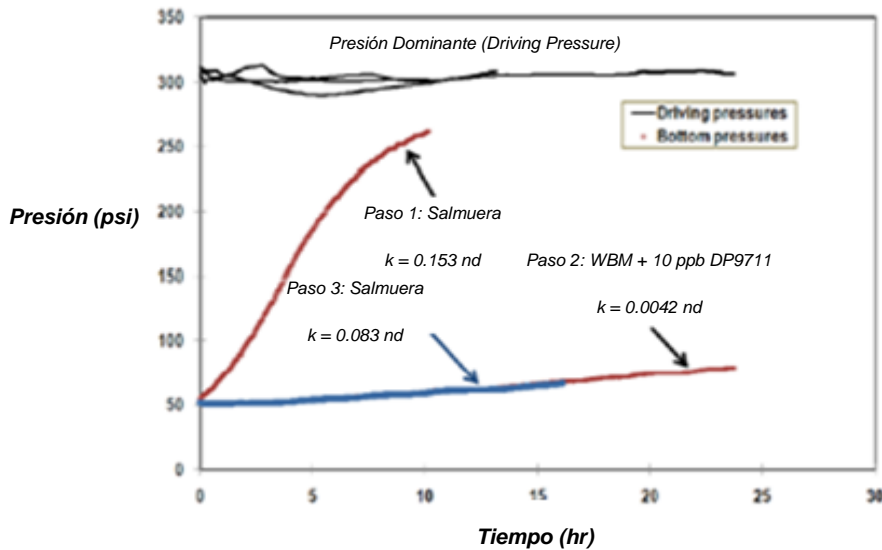


Fig.39.- Prueba de presión vs tiempo para la obtención de la permeabilidad de la roca bajo la inyección del Lodo C y Salmuera en una muestra de la Formación Mancos

Los resultados de la prueba concluyeron que la permeabilidad se disminuyó un 97 % respecto a la original mediante la implementación de un lodo de perforación base agua con una concentración de nanopartículas de sílice al 3% sin la presencia de sales o aminas adicionadas. Por lo tanto, la estabilidad de las Lutitas puede ser efectivamente mantenida durante la perforación bajo la inyección de bajas concentraciones de nanopartículas de sílice en un fluido de perforación base agua, en donde muy poca agua invade a las Lutitas previniendo problemas como la hidratación en la formación, además de ser ambientalmente amigable y económicamente rentable.

Se espera que la siguiente ronda de experimentos se enfoque hacia la prueba de Lutitas naturalmente fracturadas, para brindar la posibilidad de asesorar la habilidad de los fluidos de perforación adicionados con nanopartículas para impedir el movimiento del fluido en una formación naturalmente fracturada.

Los ejemplos de aplicación anteriores presuponen las grandes posibilidades del uso de nanomateriales en fluidos inteligentes para la reducción de algunos de los retos en perforación y producción enfrentados por la Ingeniería Petrolera. Además, existen numerosas aplicaciones nanotecnológicas resistentes a alta presión y temperatura que están siendo desarrolladas para uso aeroespacial, automovilístico y militar que pudieran ofrecer un amplio rango de beneficios a la Ingeniería Petrolera, pudiendo satisfacer otras necesidades latentes.

### *II.1.II Nanosensores*

Diversos tipos de fluidos y estructuras rocosas muy complejas persuadieron a los científicos a proveer sensores instalados en el pozo para monitorear regímenes de flujo, composición del fluido y propiedades del yacimiento. Además, existe una serie de herramientas por implementar en los yacimientos para escanear, muestrear y probar a la roca y fluidos a condiciones del yacimiento para poder delimitar el escenario óptimo de producción para incrementar el gasto y la eficiencia de recuperación.

Se tienen entonces grandes esperanzas de que al inyectar sensores novedosos en los yacimientos petroleros, se puedan obtener mapas precisos en 3-D, incrementar la recuperación de hidrocarburos y minimizar los impactos al medio ambiente. La nanotecnología puede ayudar a alcanzar este objetivo a través de nuevas técnicas de sondeo con sensores diminutos para proveer mejor información de los yacimientos petroleros.

Debido a las alteraciones significativas en las propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas (en comparación con sus análogos en tamaño real), además de su habilidad para formar (eléctricamente y/o geoméricamente) estructuras percolantes de bajas fracciones volumétricas, los nanomateriales se convierten en excelentes herramientas para el desarrollo de sensores de la formación que verifiquen el escaneo-contraste. Adicionalmente, usando la naturaleza anisotrópica



de varias nanopartículas, considerando a la percolación como una función importante de la orientación, para materiales apropiadamente procesados fuertes propiedades anisotrópicas eléctricas y mecánicas son observadas en diferentes direcciones. Cuando los nanomateriales se combinan con nanofluidos, estos pueden ser utilizados para desarrollar sensores de alta resolución y extremadamente sensibles para medir la temperatura, presión y esfuerzos dentro del pozo bajo condiciones extremas. Estos nuevos sensores son de dimensiones nanométricas, trabajan de manera segura bajo la presencia de campos electromagnéticos, permiten su uso en ambientes de alta presión y alta temperatura y pueden ser cambiados sin interferir en el proceso exploratorio a un bajo costo; además de tener el tamaño justo y compatibilidad con la distribución y geometría de los poros del yacimiento.

En resumen, el uso de sensores en escala nano pudiera permitir lo siguiente:

- Rastrear al aceite almacenado, saturación, localización con respecto del espacio poroso y fuerzas asociadas necesarias para recuperar el aceite con un método EOR.
- Monitorear el espacio poroso de las rocas en micro escala para obtener mapas digitales de la garganta de poro para modelar la inyección/producción de fluidos.
- Asesoramiento en heterogeneidades, específicamente para yacimientos naturalmente fracturados.
- Verificación de las fronteras, contacto de los fluidos, conexión con yacimientos aledaños para poder realizar una sísmica 3D/4D precisa de la formación.
- Corroboración del éxito de alguna técnica de alivio, la nanotecnología a través de sensores en nano escala pudieran ser utilizados para revisar si han sido satisfactoriamente usados o no

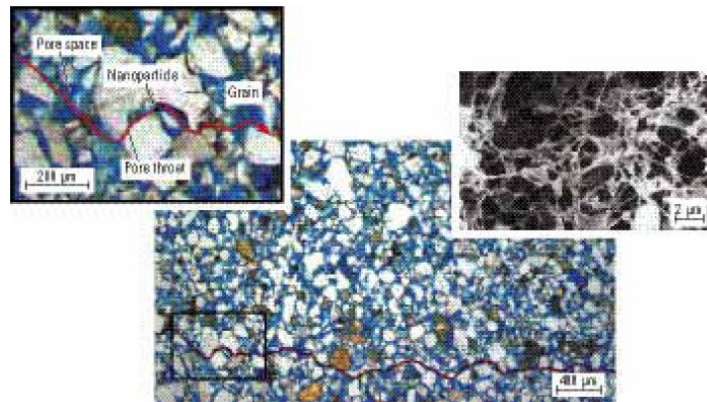


Fig.40.- Los poros de los yacimientos convencionales son cavidades microescalares (áreas azules) entre los granos (áreas blancas y amarillas) de las rocas que contienen hidrocarburos o agua. Agentes contrastantes o nanosensores tienen la capacidad de atravesar (línea roja) una formación sin dañar la permeabilidad del yacimiento. Una visualización compleja en 3D de poros y gargantas en el medio poroso es demostrada en la figura superior a la derecha.

Hay grandes oportunidades reales para adaptar métodos y técnicas usadas en la investigación médica, que por primera instancia servirían para contrastar agentes y partículas super-paramagnéticas, además de dar una base firme para avanzar en la aplicación de la nanotecnología en el escaneo del yacimiento.

Un proyecto pionero de esta aplicación nanotecnológica comenzó en Saudi Aramco en el 2007 para desarrollar nanosensores que pudieran ser utilizados en los yacimientos carbonatados árabes. En la primera mitad del 2010, científicos dispersaron nanopartículas de 10 nm mediante la inyección de 250 bbl de agua. La solución nanoenriquecida (100 ppm) fue entonces bombeada en la formación Arab-D del campo Ghawar. Posteriormente fue inyectada salmuera para conducir la mezcla en una distancia estimada de 15 a 20 ft por detrás de las paredes del pozo. El pozo inyector fue entonces cerrado por tres días antes de que el yacimiento fuera producido. Los ingenieros condujeron un extenso muestreo de los fluidos producidos por dos días, determinando la presencia de nanopartículas usando la técnica de espectroscopia fluorescente.

Al comparar las concentraciones de las nanopartículas de las muestras de agua producidas y del agua inyectada, los investigadores de Saudi Aramco confirmaron un alto factor de permanencia en la formación de aproximadamente 86%, que demostró la habilidad de las nanopartículas para permanecer estables a altas condiciones de temperatura y salinidad. Esto además indicó que las nanopartículas pudieron atravesar las gargantas de poros sin ser atraídas a la formación carbonatada. Estudios de laboratorio acelerados y mediciones de la presión de la cabeza del pozo durante las pruebas de campo no demostraron algún signo en la reducción del flujo y de la permeabilidad del yacimiento.

Otro ejemplo de utilización de este tipo de nanopartículas contrastantes, nanosensores, resulta para la detección de los apuntalantes durante la fracturación hidráulica debido a que después de haber realizado la fractura y haber desplazado a los apuntalantes existe la posibilidad de que estos no llenen enteramente la fractura realizada o fluyan de vuelta al agujero antes de que puedan estabilizarse en formaciones de Lutitas Gasíferas.

Esto brinda como resultado la inducción de fracturas muy pequeñas que serán ineficientes para incrementar la permeabilidad a niveles comerciales dentro de la formación productora. La identificación de estas fracturas perdidas resulta muy difícil antes de ejercer la prueba del pozo dado que la información a alta resolución cercana a las paredes del pozo, como los NMR o registros de resistividad, no pueden determinar la extensión completa de las fracturas. Sin embargo, para visualizar de una manera más profunda la formación, los operadores pueden escuchar las fracturas utilizando monitores microsísmicos.

Aún este último método no presenta el nivel de resolución necesario para definir de manera precisa a las fracturas y por lo tanto calcular sus volúmenes. Partículas super-paramagnéticas poseen una mayor susceptibilidad magnética que cualquier

material natural dentro del yacimiento, y cuando su localización se encuentra en un espacio reducido, pueden ser utilizadas para verificar las fracturas de la formación. Para visualizar los volúmenes de las fracturas, los investigadores planean añadir estas nanopartículas a los apuntalantes. Esto para permitir la detección de los apuntalantes y delimitar el cálculo del volumen de la fractura inducida.

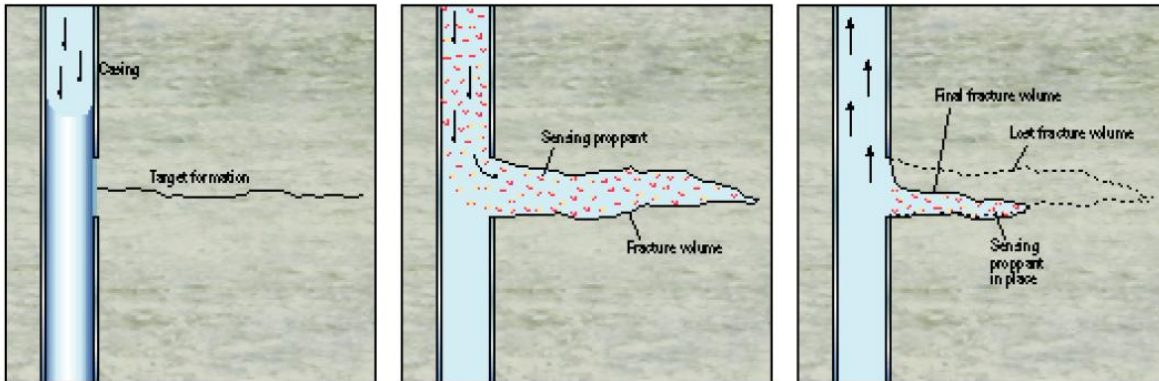


Fig.41.- Apuntalantes revestidos con nanosensores sensibles son inyectados dentro de la formación objetivo usando los métodos tradicionales (izq). Cuando la fractura comienza a cerrarse, los apuntalantes sensibles permanecen para mantener a la fractura abierta (centro). Los apuntalantes se estabilizan bajo las condiciones de presión de la fractura cerrada hasta que se detiene su encogimiento. Los apuntalantes pueden ser identificados utilizando mediciones de susceptibilidad magnética.

Combinando nanoantenas con técnicas de exploración tradicional como la sísmica RF, EM podrían permitir el escaneo subsuperficial a alta resolución a niveles de resolución de 0.1-1 m que representarían mejores niveles de escaneo de los que se tiene a disposición (10-100 m).

Los sensores auto-ensamblados, los famosos “smart dust”, han sido desarrollados e implementados en la industria electrónica. Esencialmente, cada partícula contiene una fuente de poder, y una combinación de un receptor y emisor de información. Cuando se despliega, las partículas detectan la presencia de otras y automáticamente se conectan para formar una red. Otras funcionalidades como la sensibilidad sísmica pueden ser incorporadas para formar una red de sensores extendidos y autosuficientes. Esta tecnología abre las puertas para un cambio en la manera en la cual se monitorea y se controla al yacimiento.

Sensores fijos, por instancia basados en la plataforma de la fibra óptica para el monitoreo, pueden ser fácilmente colocados. Nanopuntos y cristales cromotrópicos de alta resistencia al  $CO_2$ ,  $H_2S$ , agua, metano y otras moléculas han sido desarrolladas y probadas en laboratorio. La excitación y principio de respuesta es similar al de la química luminiscencia, el cual está bien establecido en la química analítica. Estos sensores pudieran incorporarse en sensores de fibra-ópticos y utilizados para el monitoreo continuo y distribuido de los fluidos del yacimiento.

Científicos de la universidad de Northeastern Boston, Massachusetts, desarrollaron un chip que incorpora nanosensores para detectar pequeñas

concentraciones de  $H_2S$  en el aire, nitrógeno, vapor de agua y gas licuado de petróleo. En condiciones de laboratorio, los científicos demostraron que el chip puede ser usado para detectar  $H_2S$  en muy bajas concentraciones y en diferentes ambientes. Para que este chip pueda ser comercialmente viable en aplicaciones petroleras, el chip necesita ser desarrollado para reducir el costo de su nanofabricación y probarse a condiciones del yacimiento.



Fig.42.- Nanosensor implantado en una roca.

En el campo de la EOR, la idea de la nanomineralogía está siendo discutida para crear nanosistemas que examinen poros y canales individuales, tracen el aceite acumulado y agentes de EOR, monitoreen el flujo de hidrocarburos en el yacimiento, proporcionen información en la superficie, y que determinen zonas de riesgo o restringidas durante cualquier proceso EOR.

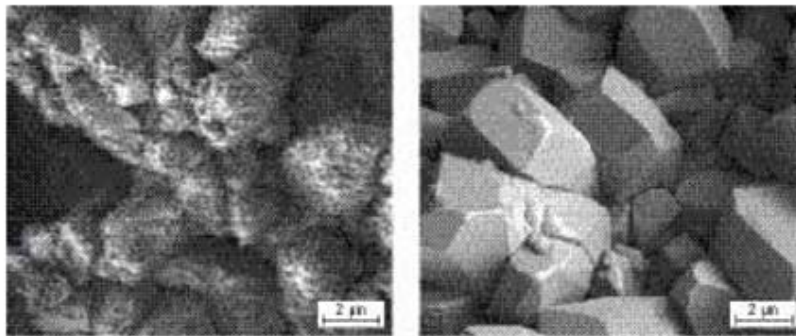
Estos ejemplos dan muestra del camino en el que muchas tecnologías siendo combinadas pueden proporcionar una imagen más consistente del yacimiento, a escalas desde cm a km. El mayor reto ingenieril resulta la forma de proteger la degradación de los sensores mientras que al mismo tiempo permita a los fluidos del yacimiento (agua, aceite y gas) interactuar con los sensores. Una vez que este problema sea resuelto, otras técnicas ópticas, como la espectroscopia Raman; podrán proveer un amplio descubrimiento de análisis químicos de los fluidos del yacimiento.

### Capítulo III- Flujo de Nanopartículas en Medios Porosos: Objeto de estudio

A partir de la ejemplificación de la aplicación de nanoestructuras en medios porosos, uno de los puntos críticos a delimitar resulta la comprensión del fenómeno de transporte y retención dentro de las rocas del yacimiento por parte de las nanopartículas.

Como los componentes nanoescalares de los nanofluidos y nanosensores son del orden de 1-500 nm, éstos pueden fluir fácilmente dentro de la estructura porosa de la roca que usualmente es mayor a 10 micras, esto para yacimientos convencionales (areniscas, calizas). En el medio poroso los espacios vacíos pueden ser divididos en: gargantas de poro y canales de poro. Por ejemplo el tamaño de las gargantas de poro de las areniscas se encuentran en un rango entre 0.5 – 5.0  $\mu\text{m}$ , y el tamaño de los canales de poro en el orden de 5.0 – 50.0  $\mu\text{m}$ .

Se plantean diversos retos bajo la utilización de nanopartículas en el yacimiento debido a las complejas condiciones locales, tales como: alta salinidad, baja permeabilidad y propiedades heterogéneas de las rocas; además de la reducción de los costos de inyección. Sin embargo, el reto más importante para el flujo de nanopartículas en el medio poroso resulta la conservación de la permeabilidad de la formación, ya que pudiera originarse un taponamiento.



*Fig.43.- En esta figura se muestra la inadecuada inyección de nanopartículas, grandes cantidades de nanopartículas permanecieron en las superficies de los granos de la roca (Izq). Este evento ciertamente redujo la permeabilidad de la formación, fue entonces que los científicos buscaron formas para alterar la superficie química de las nanopartículas. Habiendo conseguido esto, las superficies de las rocas permanecieron limpias (Der).*

El método de “inyección en polvo” resulta el método sugerido para la inyección de nanopartículas en formaciones saturadas de aceite, esto para proveer una variedad de cambios que van desde las propiedades de los fluidos hasta sus propiedades interfaciales, entre las interfaces fluido-fluido y fluido-sólido. El principal problema posterior al transporte de las nanopartículas (como con las partículas metálicas) dentro del yacimiento resulta el aseguramiento de la distribución homogénea con el fin de obtener la máxima eficiencia. Bajo la experimentación, se ha demostrado que nanopartículas de forma esférica con

cargas superficiales compatibles a aquellas esperadas en el medio poroso demuestran un transporte exitoso a través de las rocas de la formación sin ser atrapadas debido a esfuerzos físicos y efectos químicos o electrostáticos.

La inyección y propagación de las nanopartículas en el yacimiento se encuentra gobernado por diferentes fuerzas, tales como: van der Waals, gravedad, electrostáticas (EDL), difusión Browniana, inerciales, hidrodinámicas y tensiones superficiales (Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2011)<sup>27</sup>.

En cuanto a la caracterización del transporte a través de las rocas del yacimiento esta tiene dos componentes principales:

- ✓ La retención de las nanopartículas, ya que cuantifica (con una buena aproximación) la cantidad de nanopartículas inyectadas que sobrevivirán y alcanzarán la zona objetivo.
- ✓ La movilidad de la dispersión de nanopartículas, ya que define las condiciones de operación (p/e presión de inyección o gasto) para permitir que las nanopartículas inyectadas prosigan por el camino y tiempo deseado hacia la zona objetivo.

### **III.I Retención de las Nanopartículas en Medio Porosos**

Bajo la experiencia de algunos experimentos realizados para entender la retención de las nanopartículas en el medio poroso, se asume que la distancia de la interacción entre los finos (de la matriz rocosa) y la superficie porosa es mayor a 1 nanómetro, por lo que la repulsión de Born puede ser despreciada (Bhattacharjee et al. 1997<sup>28</sup>; Khilar et al. 1998<sup>29</sup>). En adición, acorde con la calidad del agua destilada utilizada, las interacciones ácidas-básicas resultan inferiores respecto a las atracciones de van der Waals (Khilar et al. 1998)<sup>29</sup>. Además, si el flujo del fluido bajo las fuerzas gravitacionales se encuentra a una baja velocidad, las fuerzas hidrodinámicas resultan despreciables, dando lugar a que las únicas fuerzas envueltas en la interacción total de energía sean las de EDL (Electrical Double Layer) y de van der Waals.

Para entender apropiadamente la retención de las nanopartículas dentro de las rocas del yacimiento, en las que su superficie generalmente tiene cargas iónicas, las fuerzas electrostáticas tienen que ser completamente comprendidas.

---

<sup>27</sup> Hamedi Shokrlu Y, Babadagli T. "Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil". SPE 146661. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA. 30 de Octubre al 2 de Noviembre del 2011.

<sup>28</sup> Bhattacharjee S, Elimelech M. "Surface Element Integration: A Novel Technique for Evaluation of DLVO Interaction between a Particle and a Flat Plate". Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 193. Páginas 273–285. 1997.

<sup>29</sup> Khilar K.C, Fogler H.S. "Migrations of Fines in Porous Media (Theory and Application of Transport in Porous Media)". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston. 171 Páginas. 1998.

Las fuerzas electrostáticas entre las nanopartículas y la superficie rocosa, gobiernan las condiciones en las cuales las nanopartículas se agregan o añaden a las superficies de las rocas del yacimiento. Las fuerzas electrostáticas son altamente dependientes de la fuerza iónica. Altas fuerzas iónicas reducen o comprimen el tamaño de las partículas eléctricas de doble capa (EDL), ocasionando la reducción de las fuerzas repulsivas entre las partículas. Como las fuerzas repulsivas provienen de la agregación y adhesión de las partículas a las superficies, grandes fuerzas iónicas, por lo tanto, permitirán que las fuerzas atractivas de van der Waals resulten dominantes (Saleh et al. 2008<sup>30</sup>). En las suspensiones con nanopartículas, las partículas tienden a agregarse rápidamente a altas fuerzas iónicas. Por lo tanto, en ambientes salinos como en la mayoría de los yacimientos de hidrocarburos se espera un incremento en la depositación y adhesión de nanopartículas.

Las fuerzas de van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas (o entre partes de una misma molécula) distintas de aquellas debidas al enlace covalente o a la interacción electrostática de iones o con moléculas neutras, en donde estas interacciones ocurren cuando las moléculas se encuentran muy próximas. En general, un potencial intermolecular tiene un componente repulsivo, que evita el colapso de las moléculas debido a que al acercarse las entidades unas con otras las repulsiones dominan. Las fuerzas intermoleculares tienen cuatro contribuciones importantes: Orientación, Inducción, Dispersión y Repulsión.

Considerando a las rocas del yacimiento como una superficie y que con la ausencia de fuerzas gravitacionales que influyeran a las nanopartículas, las interacciones entre estas se convierten más pronunciadas. Debido a la superficie fija cargada de la interface sólida (roca), una región con carga opuesta contrarresta el desarrollo de dicha carga en el líquido para mantener la electro-neutralidad de la interface sólida-líquida. Esta región mencionada se denomina como la región eléctrica de Doble-Capa (EDL) debido a que idealmente consiste de cargas opuestas, en donde algunas se encuentran confinadas y otras son móviles. Esta distribución potencial resulta en una redistribución de iones y cargas de las nanopartículas introducidas, pudiendo ser consideradas como la teoría gobernante para predecir y diseñar las interacciones deseadas. Las interacciones eléctricas de doble capa son relevantes para una serie de fenómenos, en donde estos pueden ser los responsables para la estabilización de suspensiones nanoparticulares y para la prevención de la agregación de nanopartículas altamente cargadas en suspensiones acuosas. Dichas fuerzas repulsivas pudieran inducir el bloqueo de las superficies durante la depositación de las partículas.

---

<sup>30</sup> Saleh, N. et al. "Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe<sub>0</sub> Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns." *Environmental Science & Technology*, Vol. 42. Páginas 3349-3355. 2008.

Para simplificar la obtención de la interacción total energética, resulta viable la utilización de la teoría DLVO (Derjaguin & Landau, 1941<sup>31</sup>; Verwey & Overbeek, 1948<sup>32</sup>) cuando se estudian las energías de interacción entre una placa plana (superficie del medio poroso) y una esfera (nanopartícula). La teoría DLVO muestra que cuando dos partículas se acercan, la estabilidad de las partículas se ve afectada por la energía total de dichas interacciones. Esta energía total de interacciones está constituida en términos de atracción y repulsión como la repulsión eléctrica de Doble-Capa, atracción de van der Waals, repulsión de Born, interacción ácido-básica y fuerzas hidrodinámicas (Khilar et al. 1998)<sup>29</sup>. La teoría DLVO también puede ser utilizada para simular las interacciones de las nanopartículas, sea entre ellas (agregación), con partículas presentes en el medio (finos, nano-asfaltenos, iones, etc.) y también con la superficie rocosa (adsorción) para cambios de mojabilidad.

Debido a la importancia de las interacciones del DLVO al interpretar las mediciones de retención en el laboratorio, resulta esencial conocer el estado de las cargas de las paredes de los poros y la superficie de las nanopartículas bajo las condiciones de experimentación. Además, los métodos y condiciones usadas para preparar las suspensiones con nanopartículas pueden fuertemente influenciar el comportamiento de agregación y retención debido a que las características de las nanopartículas como las cargas superficiales o el tamaño pudieran ser afectados (Espinasse et al. 2007).

Para la derivación de la teoría DLVO, diferentes condiciones deben ser tomadas en cuenta y diversas ecuaciones pueden ser obtenidas. Algunas suposiciones pueden simplificar el proceso, que resultan acordes a condiciones ordinarias. La forma más simple para derivarla resulta dividiéndola y juntándola en dos partes.

Las fuerzas de van der Waals representan el total de las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-inducidas, dipolares y de dispersión; en las que las fuerzas de dispersión resultan las más importantes ya que se encuentran siempre presentes. Asumiendo que el par potencial entre dos átomos o pequeñas moléculas es puramente atractivo y de la forma  $w = -\frac{C_{ie}}{r_m^n}$ , en donde  $C_{ie}$  es una constante para la interacción energética en función de la propiedad de las moléculas,  $r_m$  es el radio de la molécula y  $n = 6$  para la atracción de van der Waals. Y mediante otra suposición respecto a la aditividad, la energía de interacción neta entre una molécula y una superficie plana será la suma de la energía de interacción entre la molécula y cada una de las moléculas que se encuentren en dicha superficie.

Por lo que la interacción neta energética entre una molécula (esfera de radio  $R_e$ ) a una distancia  $Dis$  de una superficie plana puede ser calculada como:

---

<sup>31</sup> Derjaguin B.V, Landau L. "Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes". Acta Physicochim, Vol. 14. Páginas 633-662. 1941.

<sup>32</sup> Verwey E.J.W, Overbeek J.Th.G. "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam, 1948.



$$W(Dis)_A = -2\pi C_{ie}\rho_s \int_{z=Dis}^{\infty} dz \int_{x=0}^{\infty} \frac{x dx}{(z^2+x^2)^3} = \frac{2\pi C_{ie}\rho_s}{4} \int_{Dis}^{\infty} \frac{dz}{z^4} = \frac{-\pi C_{ie}\rho_s}{6Dis^3} \quad (1)$$

y

$$W(Dis)_A = -\frac{2\pi C_{ie}\rho_s\rho_e}{12} \int_{z=0}^{z=2R_e} \frac{(2R_e-z)z dz}{(Dis+z)^3} \approx -\frac{\pi^2 C_{ie}\rho_s\rho_e R_e}{6Dis} \quad (2)$$

en donde,

- $W(Dis)_A$  es la energía de interacción entre la molécula y la superficie
- $\rho_s$  es el valor de la densidad de la superficie
- $\rho_e$  es el valor de la densidad de la esfera
- $z$  es el eje perpendicular de la superficie y pasa a través de la molécula,  $z = 0$  en el punto inicial en donde la molécula se encuentre y  $z = Dis$  en la superficie.
- $x$  es el eje perpendicular al eje  $z$ ,  $x = 0$  en la intersección.

Por conveniencia, la constante de Hamaker ( $C_H$ ) se define como:

$$C_H = (\pi^2 C_{ie}\rho_s\rho_e) \quad (3)$$

Y la ecuación se convierte en

$$W(Dis)_A = -\frac{C_H R_e}{6Dis} \quad (4)$$

Mediante un método similar y acorde a la aproximación de Derjaguin, la interacción energética de las fuerzas de van der Waals entre partículas con diferentes formas puede ser calculada, como una energía entre:

$$\text{Dos esferas} \quad W(Dis)_A = -\frac{C_H}{6Dis} \frac{R_{e1}R_{e2}}{(R_{e1}+R_{e2})} \quad (5)$$

$$\text{Esfera – superficie} \quad W(Dis)_A = -\frac{C_H R_e}{6Dis} \quad (6)$$

$$\text{Dos superficies} \quad W(Dis)_A = -\frac{C_H}{12\pi Dis^2} \quad (7)$$

Una superficie en un líquido puede estar cargada por la disociación de grupos superficiales o por la adsorción de moléculas cargadas. Esto provoca el desarrollo de una pared potencial superficial que atraerá contraiones de la solución que lo rodea y repelerá iones. Durante el equilibrio, las cargas superficiales se encuentran balanceadas por cargas opuestas de contraiones en la solución. La región cercana a la superficie con una concentración de contraiones mejorados es llamada como la región eléctrica de Doble-Capa (EDL). La EDL puede ser aproximada mediante una sub-división entre dos regiones. Los iones en la región cercana a la pared superficial cargada (partícula) se encuentran altamente

enlazados a la superficie. Esta capa inmóvil es denominada como la capa de Stern o de Helmholtz. La región adyacente a la capa de Stern, que además se encuentra alejada de las partículas, es conocida como la capa difusiva y contiene iones pobremente asociados que son comparativamente móviles. Al mismo tiempo, si las partículas se encuentran a una proximidad muy cercana, las fuerzas atractivas de van der Waals tenderán a juntar a las partículas. Este es un pequeño rango de fuerza entre las partículas que se originan debido a la fluctuación de su dipolo eléctrico entre partículas vecinas. La capa eléctrica doble total debido a la formación de las capas de contraiones, resulta en la proyección electrostática de la pared cargada y minimiza la energía libre de Gibbs.

La forma más común para obtener la EDL se realiza al resolver la ecuación de Poisson-Boltzman para condiciones de frontera y geometría definida, que además resulta la ecuación gobernante para la distribución de las cargas interfaciales (Schoch et al. 2008).

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dz^2} = - \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_i^\infty z_i \exp(-z_i e\psi(z)/k_B T) \quad (8)$$

Sin embargo para fines de la consecución de la ecuación de la EDL se propone su derivación bajo las siguientes suposiciones, representando otra forma válida y simple para obtenerla.

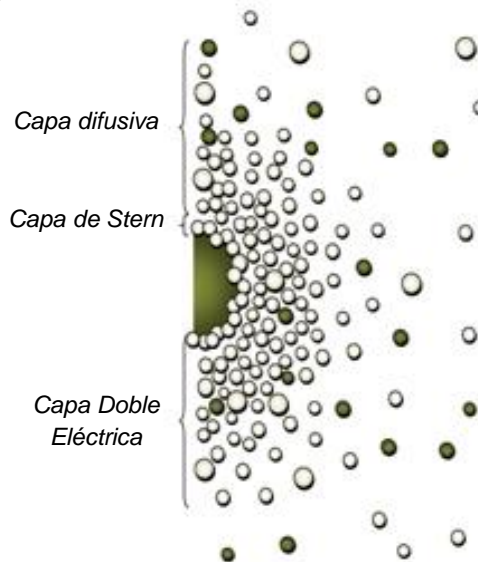


Fig.44.- Representación de la región eléctrica de Doble-Capa (EDL).

El espesor de la capa difusiva doble eléctrica, es conocido como la proyección longitudinal de Debye =  $1/\kappa$ . A una distancia de dos proyecciones longitudinales de Debye la energía potencial eléctrica es reducida al dos por ciento en la pared de la superficie.

$$\kappa = (\sum_i \rho_i^\infty e^2 z_i^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T)^{1/2} \quad (9)$$

en donde

$\rho_i^\infty$  es el valor de la densidad del ion  $i$  en la solución.

$z_i$  es la valencia del ion. Por ejemplo,  $H^+$  tiene una valencia de +1 y  $Ca^{2+}$  tiene una valencia de +2.

$\epsilon_0$  es la constante eléctrica,  $\epsilon_r$  es la permitividad estática relativa.

$k_B$  es la constante de Boltzmann

La energía repulsiva libre por unidad de área entre dos superficies planas se muestra como:

$$W(Dis)_R = \left( \frac{64k_B T \rho_i^\infty \gamma^2}{\kappa} \right) e^{-\kappa Dis} \quad (10)$$

en donde

$\gamma$  es la superficie potencial reducida

$$\gamma = \tanh \left( \frac{ze\varphi_0}{4k_B T} \right) \quad (11)$$

$\varphi_0$  es el potencial en la superficie

La interacción de energía libre entre dos esferas de radio  $R_e$  es:

$$W(Dis)_R = \left( 64\pi k_B T R_e \rho_i^\infty \gamma^2 / \kappa^2 \right) e^{-\kappa Dis} \quad (12)$$

Combinando las interacciones energéticas de van der Waals y las de la capa doble eléctrica, la interacción entre dos partículas o dos superficies en un líquido puede ser expresado como:

$$W(Dis) = W(Dis)_A + W(Dis)_R \quad (13)$$

En donde  $W(Dis)_R$  es la energía de interacción repulsiva debido a la repulsión eléctrica y  $W(Dis)_A$  es la energía de interacción atractiva debido a las interacciones de van der Waals.

### **III.II Difusión de las Nanopartículas en Medios Porosos**

El transporte de las nanopartículas resulta ser muy dependiente del grado de la interacción entre las nanopartículas, iones de sal en la solución y la superficie del medio poroso; generando como afectación la retención y la retardación del flujo.

La frecuencia de la coalición entre las partículas fluyentes y las paredes del poro se encuentran afectadas por el movimiento Browniano, que adquiere mayor importancia conforme el tamaño de la partícula se reduce. Debido al tamaño nanoescalar de dichas partículas, el efecto Browniano resulta dominante para el deslizamiento de las nanopartículas cercanas a la frontera sólida, dando como resultado el transporte mejorado de las nanopartículas dentro del medio poroso. Esto origina otra manifestación del transporte mejorado, en donde un gradiente de presión pequeño es requerido para permitir el flujo de la dispersión en vez del flujo de un fluido ordinario con la misma viscosidad nominal. Este fenómeno se puede describir de diversas formas como “reducción de la fricción”, “permeabilidad mejorada” o “aparente reducción de la viscosidad”; dependiendo del contexto. El acercamiento teórico de este fenómeno usualmente envuelve la reducción de la condición de frontera de no deslizamiento.

El movimiento browniano es el movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un fluido. El movimiento aleatorio de estas partículas se debe a que su superficie es bombardeada incesantemente por las moléculas (átomos) del fluido sometido a una agitación térmica. Este bombardeo en escala atómica no es siempre completamente uniforme y sufre variaciones estadísticas importantes. Así, la presión ejercida sobre los lados de las partículas puede variar ligeramente con el tiempo, y de esta forma se genera el movimiento observado.

*“Las moléculas del líquido se mueven aleatoriamente. Así, una pequeña partícula suspendida en el líquido recibe un número aleatorio de impactos de intensidad aleatoria y desde direcciones aleatorias en cualquier período corto de tiempo. Este bombardeo aleatorio por parte de las moléculas del líquido ocasiona el movimiento browniano de las partículas suspendidas”, según Albert Einstein.*

Propiedades del movimiento browniano:

- El movimiento es altamente irregular y la trayectoria de las partículas no tiene tangente (no es diferenciable).
- Aunque dos partículas se acerquen a una distancia menor de su tamaño, parecen moverse independientemente una de la otra.
- El movimiento es más intenso mientras más pequeñas sean las partículas.

- La composición y densidad de las partículas, la intensidad de la iluminación o la presencia de un fuerte campo electromagnético NO tienen efecto alguno sobre el movimiento.
- El movimiento es más intenso mientras menos viscoso sea el líquido en el cual están suspendidas las partículas.
- El movimiento es más intenso mientras más alta sea la temperatura.

El movimiento Browniano depende del radio de la partícula,  $r_p$ , acorde a la ecuación de Stokes-Einstein,

$$Dif_B = \frac{1}{6} k_B T \pi \mu r_p \quad (14)$$

en donde  $Dif_B$  es el coeficiente de difusión Browniano,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\mu$  es la viscosidad del fluido circundante y  $r_p$  representa al radio de la partícula. Por lo tanto, partículas pequeñas tendrán mayores coeficientes de difusión, confiriéndoles una mayor movilidad.

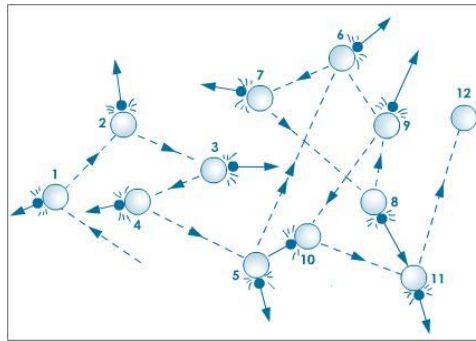


Fig.45.- Representación del Movimiento Browniano de una nanopartícula.

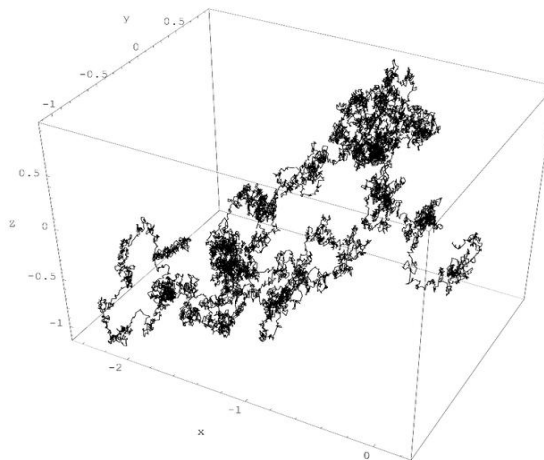


Fig.46.- Representación del Movimiento Browniano de una nanopartícula en tres dimensiones.

### III.III Modelo Matemático del Transporte de Nanopartículas en un Flujo de Dos Fases a través de Medios Porosos Convencionales

Binshan Ju y Tailiang Fan (2009)<sup>33</sup> realizaron investigaciones experimentales para estudiar tanto las propiedades físicas de las nanopartículas como las características de los poros de las areniscas. Presentaron un modelo matemático en 1D para describir el transporte de las nanopartículas en una corriente de flujo bifásico (agua/aceite) dentro de un medio poroso convencional (areniscas).

Su modelo de simulación de transporte bifásico está basado en las siguientes suposiciones:

- 1) El flujo ocurre en una dimensión bajo condiciones isotérmicas. La roca y los fluidos tienen que ser considerados como incompresibles.
- 2) El medio poroso es homogéneo.
- 3) El flujo de aceite y agua en el medio poroso se rige bajo la ley de Darcy y la fuerza de gravedad es despreciada.
- 4) Las nanopartículas son discretizadas en intervalos de tamaño  $n$ .
- 5) La viscosidad y la densidad de los fluidos son constantes, en donde tanto el aceite como el agua son considerados como fluidos Newtonianos.

Este trabajo sentó las bases para que El-Amin et al. (2012)<sup>34</sup> ampliaran este modelo matemático incluyendo la capilaridad y la difusión Browniana. El modelo matemático modificado de El-Amin et al. (2012)<sup>34</sup> fue aquel que se acercó de mejor manera a los propósitos de esta publicación, por lo que es explicado a continuación.

#### III.III.I Modelo de Flujo

En esta sección, las ecuaciones que controlan el proceso de flujo en dos fases dentro del medio poroso son presentadas. Considerando que existe un flujo en dos fases inmiscibles e incompresibles en un medio poroso homogéneo que se encuentra gobernado por la ley de Darcy y la ecuación de conservación de masa para cada fase como:

$$v_w = - \frac{Kk_{rw}}{\mu_w} \nabla p_w \quad (15)$$

$$v_o = - \frac{Kk_{ro}}{\mu_o} \nabla p_o \quad (16)$$

<sup>33</sup> Binshan Ju, Tailiang Fan. "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media". Powder Technology, No.192. Páginas 195–202. 2009.

<sup>34</sup> El-Amin M.F, Salama A, Sun S. "Modeling and Simulation of Nanoparticles Transport in a Two-Phase Flow in Porous Media". SPE 154972. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands. 12–14 Junio del 2012.

$$\phi \frac{\partial S_w}{\partial t} + \nabla \cdot v_w = 0 \quad (17)$$

$$\phi \frac{\partial S_o}{\partial t} + \nabla \cdot v_o = 0 \quad (18)$$

La saturación de las fases está definida por:

$$S_w + S_o = 1 \quad (19)$$

en donde los subíndices  $w$  y  $o$  son designados para la fase mojante (agua) y a la no-mojante (aceite), respectivamente,  $p$  es la presión,  $v$  es el vector velocidad de la ecuación de Darcy,  $S$  es la saturación,  $k_r$  es la permeabilidad relativa y es generalmente una función de la saturación; definida posteriormente en las Ecs. (28)-(29) y  $\mu$  es la viscosidad.

La suma de las velocidades de la fase mojante y no-mojante es:

$$v_t = v_w + v_o = - \frac{Kk_{rw}}{\mu_w} \nabla p_w - \frac{Kk_{ro}}{\mu_o} \nabla p_o \quad (20)$$

Sumando las Ecs. (15) y (16) y conjuntándose con la Ec. (19), se obtiene que:

$$\nabla \cdot v_t = 0 \quad (21)$$

O,

$$\nabla \cdot \left( \frac{Kk_{rw}}{\mu_w} \nabla p_w + \frac{Kk_{ro}}{\mu_o} \nabla p_o \right) = 0 \quad (22)$$

La presión capilar  $p_c$  está definida como la diferencia entre la presión de la fase no-mojante respecto a la mojante, tal como:

$$p_c = p_o - p_w \quad (23)$$

Por lo tanto, la Ec. (22) puede ser reescrita como:

$$\nabla \cdot K \left( \left( \frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right) \nabla p_w + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \nabla p_c \right) = 0 \quad (24)$$

Las funciones de la presión capilar son dependientes de la geometría del poro, propiedades físicas del fluido y la saturación de fases. La presión capilar en dos fases puede ser expresada por la función adimensional  $J(S)$  de Leverett, como una función de la saturación  $S$  normalizada:

$$p_c = \gamma \left( \frac{\phi}{K} \right)^{1/2} J(S) \quad (25)$$

y

$$S = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{or} - S_{wi}}, 0 \leq S \leq 1 \quad (26)$$

donde  $S_{wi}$  es la saturación inicial de agua, y  $S_{or}$  es la saturación de aceite residual.

Asumiendo un medio poroso homogéneo ( $\phi$  y  $K$  son constantes), se tiene que:

$$\nabla p_c = \gamma \left( \frac{\phi}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(S)}{dS} \nabla S \quad (27)$$

La relación entre las permeabilidades relativas y la saturación de la fase normalizada  $S$ ,  $k_{rw}^0 = k_{rw}(S = 1)$ , representa el punto final de la permeabilidad relativa al agua, y  $k_{ro}^0 = k_{ro}(S = 0)$ , es el punto final de la permeabilidad relativa al aceite.

Por lo tanto,

$$\nabla \cdot K \left( (m_w + m_o) \nabla p_w + m_o \gamma \left( \frac{\phi}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(S)}{dS} \nabla S \right) = 0 \quad (28)$$

donde  $m_w = \frac{k_{rw}}{\mu_{rw}}$  y  $m_o = \frac{k_{ro}}{\mu_{ro}}$  son las movilidades de la fase mojante y la no-mojante, respectivamente. De igual forma,  $m_{w0} = \frac{k_{rw}^0}{\mu_w}$  y  $m_{o0} = \frac{k_{ro}^0}{\mu_o}$  representan a los puntos finales de movilidad de la fase mojante y no-mojante, respectivamente.

### III.III.II Modelo del Transporte de Nanopartículas

En esta sección, un modelo matemático es desarrollado para describir el transporte de nanopartículas en un flujo bifásico dentro del medio poroso. Fundamentándose en el trabajo de Binshan Ju y Tailiang Fan (2009)<sup>33</sup>, los tamaños de las nanopartículas considerados se encontraron en un rango entre 10 y 500 nm, por lo tanto, la difusión Browniana es tomada en cuenta. Asumiendo que se tiene un número  $h$  de tamaños del intervalo de nanopartículas en la fase acuosa, la ecuación de transporte para cada tamaño del intervalo  $i$  de las nanopartículas dentro de la fase acuosa puede ser escrita como,

$$\frac{\partial(\phi S_w C_{i,w})}{\partial t} + v_w \cdot \nabla C_{i,w} = \nabla \cdot (\phi S_w D_{i,w} \nabla C_{i,w}) + R_{i,w} \quad (29)$$

en donde  $i = 1, 2, \dots, h$ . También, para un número  $n$  de tamaño del intervalo de las nanopartículas en la fase aceite, la ecuación de transporte para cada intervalo de tamaño  $j$  de las nanopartículas en la fase aceite puede ser escrita como,

$$\frac{\partial(\phi S_o C_{j,o})}{\partial t} + v_o \cdot \nabla C_{j,o} = \nabla \cdot (\phi S_o D_{j,o} \nabla C_{j,o}) + R_{j,o} \quad (30)$$



en donde  $j = 1, 2, \dots, n$ .  $C_{i,w}$  y  $C_{j,o}$  son las concentraciones volumétricas de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  en la fase acuosa y del intervalo de tamaño  $j$  en la fase aceite, respectivamente.  $D_{i,w}$  y  $D_{j,o}$  son los coeficientes de dispersión de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  en la fase acuosa y del intervalo de tamaño  $j$  en la fase aceite, respectivamente. La tasa neta de pérdida de nanopartículas puede ser escrita de la siguiente forma,

$$R_{i,w} = \frac{\partial(\delta\phi)_{i,w}}{\partial t} \quad (31)$$

$$R_{j,o} = \frac{\partial(\delta\phi)_{j,o}}{\partial t} \quad (32)$$

en la que  $(\delta\phi)_{i,w} = vol_{i,w} + vol_{i,w}^*$  representa los cambios de porosidad debido a la liberación o retención de las nanopartículas del intervalo  $i$  en la fase acuosa y  $(\delta\phi)_{j,o} = vol_{j,o} + vol_{j,o}^*$  representa los cambios de porosidad debido a la liberación o retención de las nanopartículas del intervalo  $j$  en la fase aceite.  $vol_{i,w}$  representa al volumen de nanopartículas de tamaño del intervalo  $i$  en contacto con la fase acuosa disponible en la superficie de los poros por unidad másica volumétrica de roca (areniscas).  $vol_{i,w}^*$  es el volumen de nanopartículas de tamaño del intervalo  $i$  atrapado en las gargantas de poro de la fase acuosa por unidad másica volumétrica de la roca (areniscas) debido al taponamiento y puenteo.  $vol_{j,o}$  representa al volumen de nanopartículas del intervalo de tamaño  $j$  en contacto con la fase aceite disponible en la superficie porosa por unidad másica volumétrica rocosa.  $vol_{j,o}^*$  es el volumen de nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  atrapadas en las gargantas porosas de la fase aceite por unidad másica volumétrica rocosa debido al taponamiento y puenteo.

A la velocidad crítica de la depositación superficial ocurre únicamente la retención de la partícula, mientras que debajo de esta velocidad, la retención y atrapamiento de las nanopartículas sucede de manera simultánea (Gruesbeck & Collins, 1982)<sup>35</sup>. Un modelo modificado de Gruesbeck & Collins para la depositación superficial puede ser expresado como,

$$\frac{\partial vol_{i,w}}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,i,w} |v_w| C_{i,w} & \text{cuando } v_w \leq v_{wc} \\ \alpha_{d,i,w} |v_w| C_{i,w} - \alpha_{c,i,w} v_{i,w} |v_w - v_{wc}| & \text{cuando } v_w > v_{wc} \end{cases} \quad (33)$$

$$\frac{\partial vol_{j,o}}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,j,o} |v_o| C_{j,o} & \text{cuando } v_o \leq v_{oc} \\ \alpha_{d,j,o} |v_o| C_{j,o} - \alpha_{c,j,o} v_{j,o} |v_o - v_{oc}| & \text{cuando } v_o > v_{oc} \end{cases} \quad (34)$$

en la que  $\alpha_{d,i,w}$  y  $\alpha_{d,j,o}$  son coeficientes de la retención superficial de las nanopartículas en el intervalo  $i$  y  $j$  en la fase acuosa y aceite, respectivamente.

<sup>35</sup> Gruesbeck C, Collins R.E. "Entrainment and Deposition of Fines Particles in Porous Media". SPE Journal Vol. 22, No. 6. Páginas 847–856. Diciembre de 1982.

$\alpha_{c,i,w}$  y  $\alpha_{c,j,o}$  son coeficientes del entrapamiento de las nanopartículas en el intervalo  $i$  y  $j$  en la fase acuosa y aceite, respectivamente.  $v_{wc}$  y  $v_{oc}$  son las velocidades críticas para la fase acuosa y aceite, respectivamente. Similarmente, la relación de entrapamiento de las nanopartículas en el intervalo  $i$  y  $j$  en la fase acuosa y aceite, respectivamente, son:

$$\frac{\partial vol_{i,w}^*}{\partial t} = \alpha_{pt,i,w} |v_w| C_{i,w} \quad (35)$$

$$\frac{\partial vol_{j,o}^*}{\partial t} = \alpha_{pt,j,o} |v_o| C_{j,o} \quad (36)$$

donde  $\alpha_{pt,i,w}$  y  $\alpha_{pt,j,o}$  son las constantes del bloqueo de las gargantas de poro.

La porosidad puede ser modificada debido a la depositación de las nanopartículas en las superficies porosas o por el bloqueo de las gargantas porosas. La variación de la porosidad puede ser dada por:

$$\phi = \phi_0 - \{(\delta\phi)_{i,w} + (\delta\phi)_{j,o}\} \quad (37)$$

en donde  $\phi_0$  es la porosidad inicial. De igual forma, la variación de la permeabilidad debido a la depositación de las nanopartículas en las superficies porosas o por el bloqueo de las gargantas de poro puede ser expresada como:

$$K = K_0 \left( (1-f)k_f + \frac{f\phi}{\phi_0} \right)^l \quad (38)$$

donde  $K_0$  es la permeabilidad absoluta inicial,  $k_f$  es una constante para la filtración de los fluidos permitido por los poros taponados,  $f$  es la fracción del área de sección transversal original abierta al flujo, y el valor del exponente  $l$  esta un rango entre 2.5 y 3.5. Para el transporte de las nanopartículas acarreadas por la corriente de flujo en el medio poroso, la depositación en las superficies porosas y el bloqueo de las gargantas de poro pueden ocurrir. Las partículas retenidas en las superficies porosas pueden desorberse por fuerzas hidrodinámicas, y después posiblemente adsorberse en otros sitios del poro o entraparse en otras gargantas de poro.

La permeabilidad relativa puede ser modificada por la retención de las nanopartículas en el medio poroso. En orden para definir la variación de las permeabilidades relativas causada por las nanopartículas, primero se deben definir las siguientes condiciones. Tomando en cuenta un núcleo de areniscas, su área específica puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación empírica,

$$a_{sp} = 7000\phi \sqrt{\frac{\phi}{K}} \quad (39)$$

Por otra parte, es importante definir el área total superficial en contacto con los fluidos para todos los tamaños de los intervalos de las nanopartículas por unidad másica volumétrica, definida en la siguiente ecuación:

$$a_{tot} = 6\beta \left[ \sum_{i=1}^m \frac{(\delta\phi)_{i,w}}{d_i} + \sum_{j=1}^n \frac{(\delta\phi)_{j,o}}{d_j} \right] \quad (40)$$

Si  $a_{tot} \geq a_{sp}$ , entonces la superficie total por unidad másica volumétrica del medio poroso se encontrará completamente cubierta por las nanopartículas adsorbidas en las superficies porosas o atrapadas en las gargantas de poro, mientras que si  $a_{tot} < a_{sp}$ , las superficies por unidad másica volumétrica del medio poroso se encontrarán parcialmente cubiertas por las nanopartículas. Por lo tanto, las permeabilidades relativas al agua y al aceite pueden ser expresadas como una función lineal de la superficie cubierta por las nanopartículas, p/e  $0 < a_{tot} < a_{sp}$ , resultando:

$$k_{rw,p} = k_{rw} + \frac{a_{tot}}{a_{sp}} (k_{rw,c} - k_{rw}) \quad (41)$$

$$k_{ro,p} = k_{ro} + \frac{a_{tot}}{a_{sp}} (k_{ro,c} - k_{ro}) \quad (42)$$

donde  $k_{rw,c}$  y  $k_{ro,c}$  son las permeabilidades relativas del agua y aceite cuando las superficies por unidad másica volumétrica están completamente ocupadas por las nanopartículas. Binshan Ju y Tailiang Fan (2009)<sup>33</sup>, reportaron que la permeabilidad efectiva  $k_{cw} = Kk_{rw,c}$  al agua posterior al tratamiento de las nanopartículas fue mejorada 1.627 - 2.136 veces respecto de la permeabilidad efectiva anterior al tratamiento. Por lo tanto, se puede definir que  $k_{rw,c} = \theta_w k_{rw}$ , siendo  $\theta_w$  una constante que considera los cambios de la permeabilidad relativa debido a la suspensión de las nanopartículas en la fase acuosa. Entonces, se puede reescribir la Ec. (41) como:

$$k_{rw,p} = [1 + r_a(\theta_w - 1)]k_{rw} \quad (43)$$

en donde  $r_a = \frac{a_{tot}}{a_{sp}}$ . Similarmente, para la fase aceite, la Ec. (42) puede ser reescrita como:

$$k_{ro,p} = [1 + r_a(\theta_o - 1)]k_{ro} \quad (44)$$

en la que  $\theta_o$  es una constante que considera los cambios de la permeabilidad relativa debido a la suspensión de las nanopartículas en la fase aceite.

Según Binshan Ju y Tailiang Fan (2009)<sup>33</sup> la adaptación de su modelo matemático a un simulador de yacimientos permitió la comprobación de su experimentación a escala del yacimiento, dando como resultado, el incremento de la recuperación de aceite remanente por medio de la inyección de nanopartículas en una formación

de areniscas, aunque según estos autores, el modelo funciona para cualquier tipo de formación convencional.

**Tabla 11 - Parámetros utilizados para la simulación de Binshan Ju y Tailang Fan**

Número de mallas	40
Tamaño de la malla, $dx/m$	0.025
Área de sección transversal / $10^{-4} m^2$	5.100
Porosidad original	0.254
Permeabilidad original / $um^2$	0.300
Saturación original de aceite	0.730
Viscosidad del aceite / $mPa \cdot s$	5.100
Viscosidad del agua inyectada / $mPa \cdot s$	0.515
Gasto de inyección de agua / $10^{-8} m^3 \cdot s^{-1}$	1.500
Gasto de producción del fluido / $10^{-8} m^3 \cdot s^{-1}$	1.500

Mayores esfuerzos para la comprensión del flujo de las nanopartículas dentro de medios porosos convencionales se requieren para poder establecer un modelo matemático que tenga una mejor precisión de aquellos disponibles. El modelo identificado no debe ser considerado como el único existente, pero sí como aquel que representa una de las mejores aproximaciones ante la justificación de este fenómeno físico.

## Capítulo IV. Flujo de Fluidos en Medios Porosos Nanoescalares: Objeto de Estudio

Los yacimientos no convencionales están adquiriendo una notable relevancia para solventar la producción de hidrocarburos a nivel global. Como objetivo de esta Tesis se plantea únicamente el estudio de las Lutitas Gasíferas, rocas que por su naturaleza poseen poros de tamaño nanoescalar.

Los yacimientos de Lutitas Gasíferas son yacimientos de gas no convencional contenido en partículas granulares muy finas (arcillas), ricas en materia orgánica y que contiene otros minerales como el cuarzo y calcita. Además, estas rocas compuestas de granos finos resultan micro y nano porosas, originando la presencia de bajas permeabilidades. En general, sedimentos granulares muy finos (<62.5  $\mu\text{m}$ ) son colectivamente referidos como rocas sedimentarias y muestran ninguna fisibilidad; aquellas que muestran fisibilidad son comúnmente clasificadas como Lutitas (Folk, 1974)<sup>36</sup>.

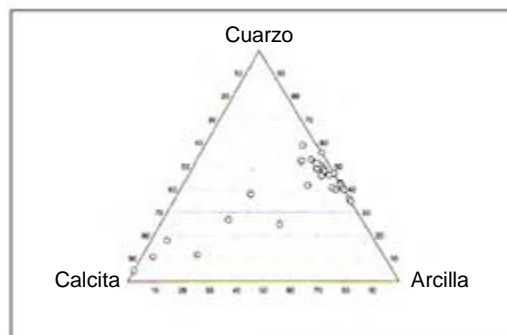


Fig.47.- Diagrama ternario mineralógico de la Formación Marcellus

Estos yacimientos cumplen en su conjunto al play petrolero ya que representan tanto a la roca generadora, almacenadora y sello. El volumen original de las Lutitas Gasíferas *in situ* es de mayor magnitud comparado con los yacimientos convencionales, debido a que la mayor parte de los hidrocarburos generados son retenidos por la roca respecto a los hidrocarburos expulsados. Los yacimientos de Lutitas Gasíferas no tienen ninguna trampa estructural como los yacimientos convencionales gasíferos ni tampoco algún acuífero asociado. Dependiendo del tipo y características del fluido almacenado en el yacimiento, se requieren de capacidades de flujo naturales además del fracturamiento hidráulico masivo. Las Lutitas han sido rocas generadoras para una gran mayoría de yacimientos de hidrocarburos convencionales.

<sup>36</sup> Folk R.L. "Petrology of Sedimentary Rocks". Hemphill Publishing Company. Austin Texas. 1974.

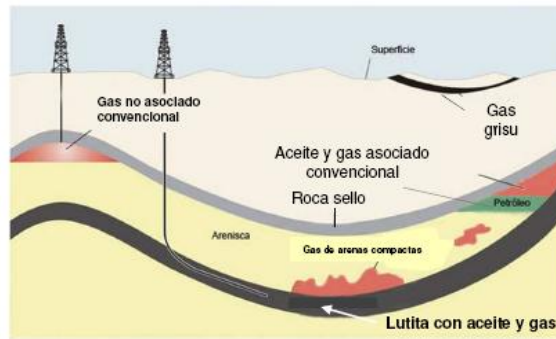


Fig.48.- Diferencia entre los yacimientos convencionales y los no convencionales, ejemplificación de los yacimientos de Lutitas Gasíferas.

El paradigma ha cambiado, revertiendo la tendencia para la explotación de este tipo de yacimientos. La clave para su explotación resulta en encontrar a la formación de Lutitas en donde el hidrocarburo remane, es decir, que no fue expulsado o migrado en formaciones convencionales y que proporcionará la mejor recuperación considerando su rentabilidad económica (Jenkins & Boyer, 2008)<sup>37</sup>.

Cabe destacar que no sólo los yacimientos de Lutitas Gasíferas varían de formación a formación sino que también lo hacen dentro del mismo campo (Economides & Martin, 2007)<sup>38</sup>. Estos yacimientos representan acumulaciones continuas de gas, y persisten a lo largo de grandes áreas geográficas.

El Gas de Lutitas puede ser tanto de origen biogénico, formado por la acción de organismos biológicos que transforman la materia orgánica contenida, como de origen termogénico, relacionado con las condiciones de presión, temperatura y profundidad en el momento de la diagénesis. El gas termogénico ocurre como resultado del craqueo térmico primario de la materia orgánica en una fase gaseosa, en donde el craqueo térmico secundario de los líquidos remanentes también ocurre. La madurez térmica de estos yacimientos determina el tipo de hidrocarburo que será generado en función del tipo de materia orgánica (kerógeno) almacenada. El gas producido en un ambiente termogénico será relativamente seco (Economides & Martin, 2007)<sup>38</sup>. La mayoría de los pozos productores de Gas de Lutitas únicamente producen gas seco (90% metano) y esencialmente sin agua. Casi la totalidad de los yacimientos productores de Gas de Lutitas en los EUA provienen de sistemas termogénicos.

Para tomar en consideración a un play no convencional de Lutitas Gasíferas se deben cumplir al menos las siguientes características de la roca:

<sup>37</sup> Jenkins C.D, Boyer C. "Coalbed- and Shale-Gas Reservoirs". SPE 103514. Schlumberger Journal of Petroleum Technology, Vol. 60, No. 2. Páginas 92-99. Febrero del 2008.

<sup>38</sup> Economides M.J, Martin T. "Modern Fracturing Enhancing Natural Gas Production". BJ Services Company. Houston, Texas. 2007.

- Contenido Orgánico Total: COT > 1%, kerógeno tipo II y III.
- Rangos de madurez térmica: Ro > 0.9%, Tmax > 440°C.
- Litología arcillosa intercalada con calizas o rocas clásticas con propiedades mecánicas favorables para el fracturamiento hidráulico.
- Gas libre en los espacios porosos (micro, nanoporosidad) y fracturas.
- Gas adsorbido en el kerógeno y en las partículas arcillosas.

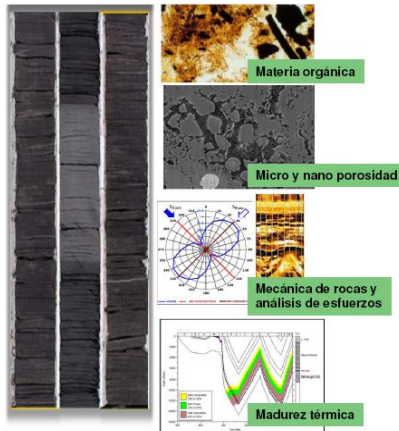


Fig.49.- Condiciones Diagenéticas que atraen la factibilidad de la explotación de las Lutitas Gasíferas.

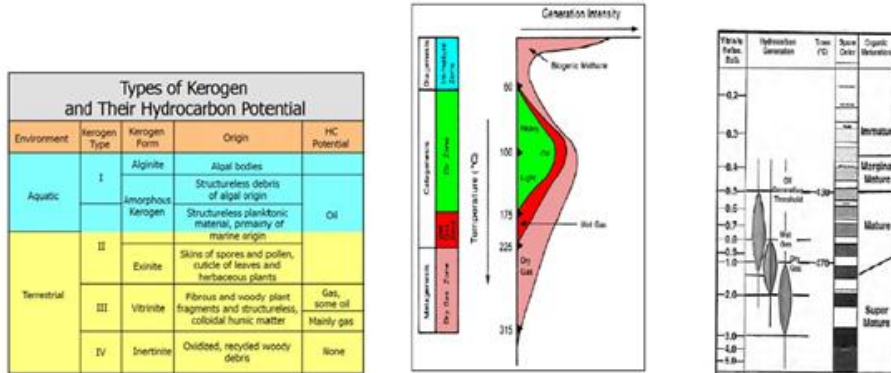


Fig.50.- Tipos de Kerógeno y su potencial generador de HC's (izq). Rangos de Temperatura Típica en la que el aceite y gas son generados (centro). Escala de Maduración Térmica (der).

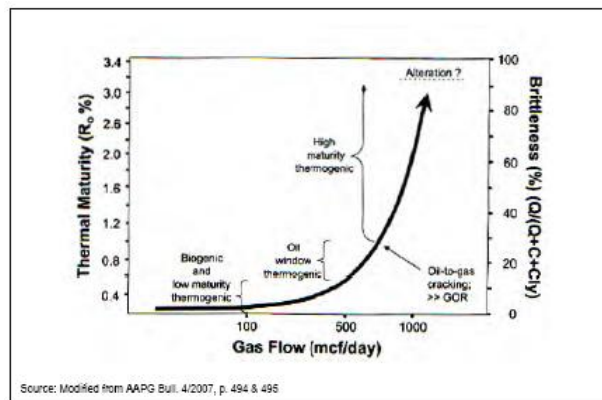


Fig.51.- Relación Mineralógica de las Lutitas (Cuarzo, Calcita y Arcillas) con la Madurez Térmica para el Flujo de Gas

En el caso de los EUA, el desarrollo de las Lutitas Gasíferas se ha convertido en un impulsor del mercado de gas natural, en donde la proliferación de la actividad de la explotación de este tipo de formaciones se ha visto incrementada desde 0.39 Tpc para el año 2000 hasta 4.80 Tpc en el 2010, o visto de otra manera, 23% de la producción de gas seco en los EUA. Las reservas de gas natural de este país se encuentran en sus más altos niveles desde 1971. Se estima que los recursos de Lutitas Gasíferas en los EUA son de alrededor de 706 Tpc, que representa aproximadamente un tercio del las reservas totales de gas natural (IEA). Como resultado, el gas de Lutitas representa el mayor contribuidor para el crecimiento proyectado en producción, que para el año 2035 según la IEA, simbolizará el 46% de la producción total de gas natural en los EUA, permitiendo que los EUA se conviertan en un país exportador de gas natural.

Respecto al panorama global para la explotación de este recurso, se cree que una gran cantidad existe en países con un suministro limitado de gas proveniente de yacimientos convencionales o en donde el suministro de gas se ha visto reducido, tal es el caso de: China, Sudáfrica y Europa. Sin embargo, su negocio aún se encuentra en sus años formativos con incertidumbre en muchos países acerca de la extensión y calidad de este recurso, aunado a preocupaciones ambientales debido al impacto de su producción. China, Canadá, Alemania, México, entre otros países; se encuentran desarrollando programas para estudiar y extraer el gas de las Lutitas.

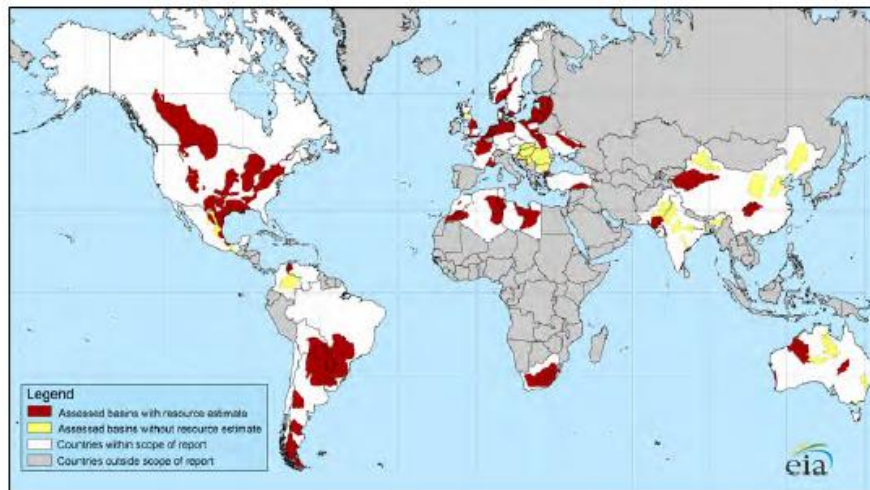


Fig.52.- Mapa de las 48 cuencas más importantes de Lutitas Gasíferas a lo largo de 32 países alrededor del mundo.



**Tabla 12 – Gas de Lutitas técnicamente recuperable para cuencas específicas repartidas en 32 países del mundo, comparadas con las reservas existentes, producción y consumo para el 2009. Fuente: Energy Information Administration**

	Mercado del Gas Natural en el 2009 (Tpc)			Reservas de Gas Natural Probadas (Tpc)	Recursos de Gas de Lutitas Técnicamente Recuperables (Tpc)
	Producción	Consumo	Importaciones (Exportaciones)		
<b>Europa</b>					
Francia	0.03	1.73	98%	0.2	180
Alemania	0.51	3.27	84%	6.2	8
Holanda	2.79	1.72	(62%)	49.0	17
Noruega	3.65	0.16	(2,156%)	72.0	83
Reino Unido	2.09	3.11	33%	9.0	20
Dinamarca	0.30	0.16	(91%)	2.1	23
Suecia	-	0.04	100%		41
Polonia	0.21	0.58	64%	5.8	187
Turquía	0.03	1.24	98%	0.2	15
Ucrania	0.72	1.56	54%	39.0	42
Lituania	-	0.10	100%		4
Otros	0.48	0.95	50%	2.71	19
<b>Norte América</b>					
Estados Unidos	20.6	22.8	10%	272.5	862
Canadá	5.63	3.01	(87%)	62.0	388
México	1.77	2.15	18%	12.0	681
<b>Asia</b>					
China	2.93	3.08	5%	107.0	1,275
India	1.43	1.87	24%	37.9	63
Paquistán	1.36	1.36	-	29.7	51
<b>Australia</b>	1.67	1.09	(52%)	110.0	396
<b>África</b>					
Sudáfrica	0.07	0.19	63%	-	485
Libia	0.56	0.21	(165%)	54.7	290
Túnez	0.13	0.17	26%	2.3	18
Algeria	2.88	1.02	(183%)	159.0	231
Marruecos	0.00	0.02	90%	0.1	11
Sahara Occidental	-	-		-	7
Mauritania	-	-		1.0	0
<b>Sudamérica</b>					
Venezuela	0.65	0.71	9%	178.9	11
Colombia	0.37	0.31	(21%)	4.0	19
Argentina	1.46	1.52	4%	13.4	774
Brasil	0.36	0.66	45%	12.9	226
Chile	0.05	0.10	52%	3.5	64
Uruguay	-	0.00	100%		21
Paraguay	-	-			62
Bolivia	0.45	0.10	(346%)	26.5	48
<b>Total de las áreas anteriores</b>	<b>53.1</b>	<b>55.0</b>	<b>(3%)</b>	<b>1,274</b>	<b>6,622</b>
<b>Total a nivel mundial</b>	<b>106.5</b>	<b>106.7</b>	<b>0%</b>	<b>6,609</b>	

México destaca a nivel mundial al representar al cuarto país con mayores reservas de Lutitas Gasíferas, según la EIA (Energy Information Administration). Rocas de Lutitas pertenecientes al Jurásico y Cretácico de gran espesor, ricas en materia orgánica y térmicamente maduras se localizan al noreste y este central de México, específicamente, a un costado de la porción terrestre de la Cuenca del Golfo de México. Estas Lutitas se encuentran a su vez correlacionadas con las Lutitas productoras de los EUA, incluyendo a las formaciones: Eagle Ford, Haynesville, Bossier y Pearsall.

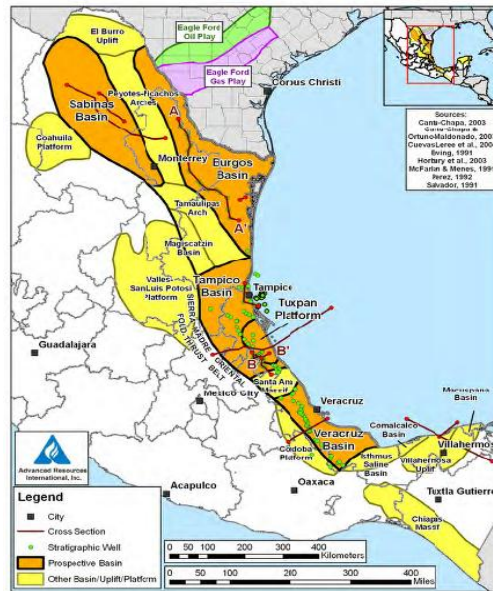


Fig.53.- Formaciones terrestres de Lutitas Gasíferas en la cuenca del Golfo de México.

**Tabla 13 - Tabulación Detallada de los Recursos de Lutitas Gasíferas en México, según el documento *World Shale Resources: An Initial Assesment of 14 Regions Outside the United States.***

Cuenca	Formación	Gas Estimado a C.Y (Tpc)	Recursos Técnicamente Recuperables (Tpc)
Burgos	Eagle Ford	1514	454
	Tithonian	272	82
Sabinas	Eagle Ford	218	44
	Tithonian La Casita	56	11
Tampico	Pimienta	215	65
Tuxpan	Tamaulipas	25	8
	Pimienta	28	8
Veracruz	U.K Maltrata	38	9
Total		2366	681

Petróleos Mexicanos (PEMEX) inició los trabajos exploratorios de Lutitas Gasíferas-Aceite a principios del año 2010. Identificó 5 provincias geológicas con potencial para producir hidrocarburos: 1) Tampico-Misantla, 2) Burgos MZ, 3) Burro-Picachos, 4) Sabinas, 5) Veracruz, 6) Chihuahua.

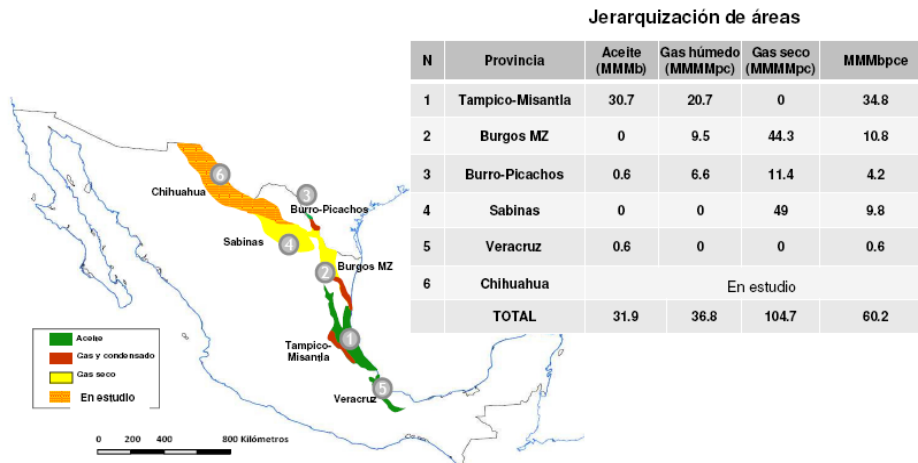


Fig.54.- Jerarquización de áreas en donde pudiese producirse Gas de Lutitas comercial según los análisis de Pemex (2012)

En el 2011, PEMEX estimó un potencial, considerando principalmente los recursos de gas natural, en un rango de 150 a 459 Tpc, con un recurso medio de 297 Tpc, equivalente a 60 MMMbpce.

Bajo la predicción de la IEA para el 2035, los recursos de gas no convencionales (entre ellos las Lutitas Gasíferas) representarán casi la mitad del crecimiento global de la producción gasífera y que provendrá principalmente de: China, EUA y Australia. Se espera que al reforzar y diversificar las fuentes de suministro de hidrocarburos, en donde la demanda de países sea en importación (como en China) y el fomento a la exportación (como EUA) permitirán que los yacimientos de Lutitas Gasíferas contribuyan en el mercado internacional para satisfacer la demanda, además de ejercer presión a los proveedores de gas convencional y a los precios del mercado.

#### **IV.I Condiciones Nanoescalares de los Yacimientos de Lutitas Gasíferas y su Relevancia**

La permeabilidad de la matriz de estas rocas es extremadamente baja (54 nanoDarcys). En este ambiente de baja permeabilidad, el flujo de gas a través de la matriz es extremadamente limitado e insuficiente para la producción comercial. Las porosidades de las Lutitas son también relativamente bajas, dentro del rango del 6-12%, asociado a la presencia de nano y microporos. Por lo tanto, los yacimientos de Lutitas Gasíferas requieren de un fracturamiento hidráulico para poder producir gas de manera comercial.

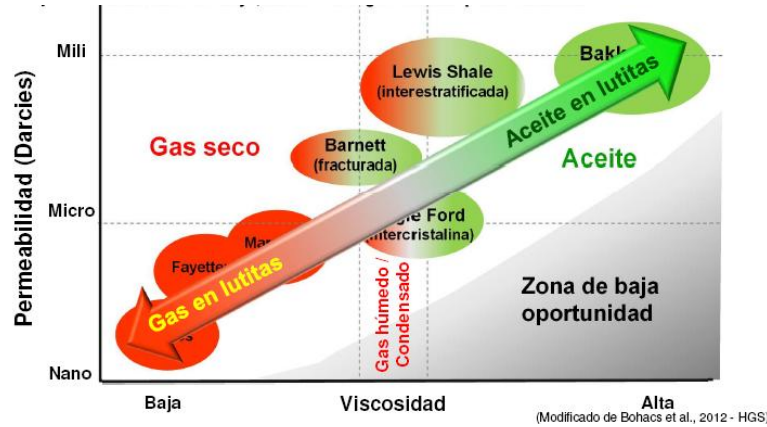


Fig.55.- Relación entre la viscosidad y de la permeabilidad para yacimientos de Lutitas Gasíferas en los EUA.

El fenómeno del almacenamiento del gas y el flujo en los sedimentos de las Lutitas proviene de una combinación de diferentes procesos. El gas es almacenado como gas comprimido en los poros, adsorbido en las paredes de los materiales sólidos orgánicos (kerógeno) y soluble en materiales sólidos orgánicos (kerógeno). El gas fluye a través de una red de poros con diferentes diámetros que varían en un rango de nanómetros ( $nm = 10^{-9} m$ ) hasta micrómetros ( $\mu m = 10^{-6} m$ ), en donde predominan los poros de tamaño nanoescalar. Altas condiciones de madurez térmica también originan la presencia de nanoporos, los cuales contribuyen a brindar una porosidad adicional a la matriz de las Lutitas.

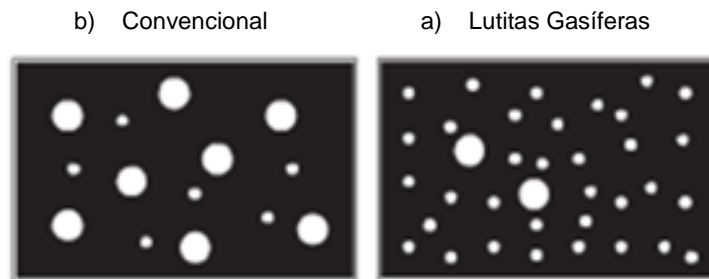


Fig.56.- Comparación de la distribución de poros en (a) yacimientos convencionales y (b) no convencionales (Lutitas). El número de nanoporos es mayor en los sedimentos de Lutitas Gasíferas.

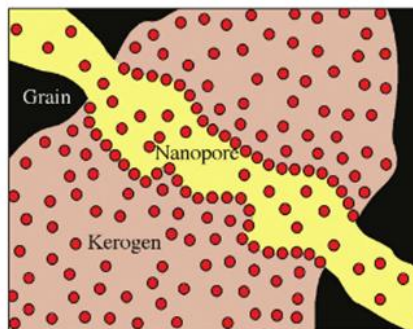


Fig.57.- Dibujo esquemático de la localización de las moléculas de gas en una pequeña sección del sistema poroso granular del kerógeno de una roca sedimentaria.

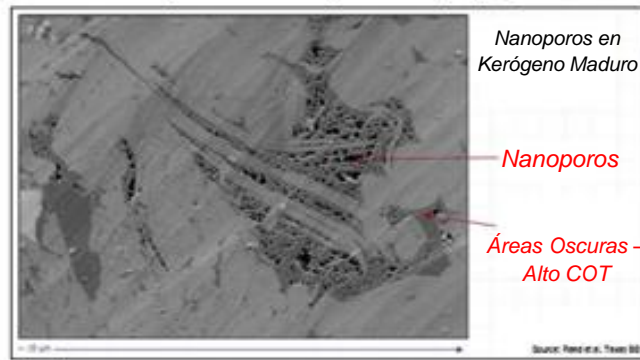


Fig.58.- Madurez Térmica y Capacidad de Almacenamiento de Gas. Ilustración de la relación entre la madurez térmica y el desarrollo de nanoporos en la matriz de la roca.

La comprobación de la existencia de nanoporos en las rocas sedimentarias ha sido revelada recientemente por medio de inyecciones de mercurio a alta presión, con el microscopio de escaneo de electrones y con el microscopio de fuerza atómica; pudiendo identificar tamaños de poro de hasta  $\approx 4$  nm. Los análisis han mostrado que una combinación de una red de nanoporos conectada con otra de microporos controlan el flujo de gas en las Lutitas.

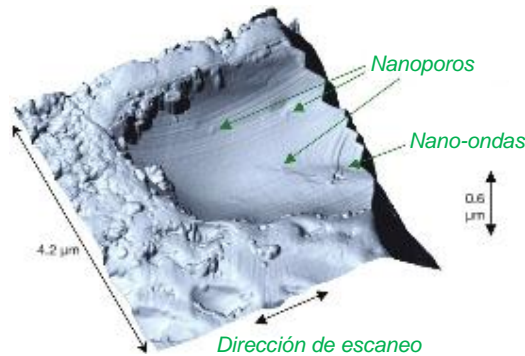


Fig.59.- Imagen de nanoporos obtenida con el AFM de una roca lutítica.

En los sistemas de Lutitas Gasíferas, los nanoporos tienen dos roles importantes: Primero, para el mismo volumen poroso, el área superficial expuesta de los nanoporos es mayor a la de los microporos. Esto se debe a que su área superficial es proporcional a  $4/d$ , en donde  $d$  es el diámetro del poro. Esta gran área expuesta permite que grandes cantidades de gas puedan desorberse de la superficie del kerógeno hacia los nanoporos. Consecuentemente, una alta transferencia másica de moléculas de gas soluble ocurre dentro del kerógeno. Por segunda cosa, el flujo de gas en los nanoporos es diferente al flujo Darciano.

La Figura 60 ilustra la secuencia de la producción de gas a diferentes escalas, según Javadpour et al., 2007<sup>39</sup>. La producción de un nuevo pozo perforado sucede a través de grandes poros como consecuencia del fracturamiento hidráulico (a), y después en poros más pequeños originados por los esfuerzos de las rocas (b).

<sup>39</sup> Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. "Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments". Journal of Canadian Petroleum Technology Vol 46, No. 10. Páginas 55-61. Octubre del 2007.

Durante la depleción de la presión del yacimiento el equilibrio termodinámico entre el kerógeno/arcillas y la fase gaseosa en los espacios porosos cambia (c). Por lo tanto, el gas se desorbe desde la superficie del kerógeno/arcillas (d). Estos procesos de desequilibrio originan que moléculas de gas se difundan desde el interior del kerógeno hacia su superficie expuesta a la red de poros. Una vez que las moléculas de gas de la superficie del kerógeno se desorben hacia el espacio poroso, la diferencia de la concentración del gas en la masa del kerógeno y la superficie del kerógeno controla la difusión del gas en el kerógeno sólido (e). Se encuentra bien documentado que ciertas cantidades de gas pueden ser almacenadas como fase disuelta en hidrocarburos líquidos o como fase adsorbida en otros materiales dentro de las Lutitas, como el kerógeno y ciertas formas de ilita. Sin embargo, para simplificar este estudio, los mecanismos de liberación del gas no son analizados.

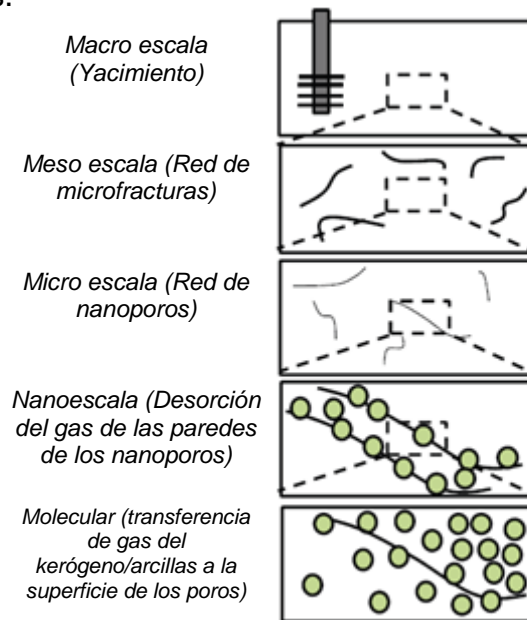


Fig.60.- Ilustración del impacto de la escala en el mecanismo de transporte en los yacimientos de Lutitas Gasíferas. El flujo en el pozo comienza desde la macroescala, seguido por un flujo progresivo en escalas inferiores, incluyendo al transporte molecular a través de los nanoporos en el kerógeno.

Debido a las características nanoescalares del medio, las inclusiones orgánicas (kerógeno) no permanecen intactas. Sus elementos (p/e. poros, canales) se extienden, mueven e incluso pueden destruirse. Este proceso ocasiona que exista un incremento notable en la permeabilidad de la capa límite formada en las fronteras de las inclusiones. El espesor de esta capa límite es pequeño, al menos durante la fase inicial del proceso.

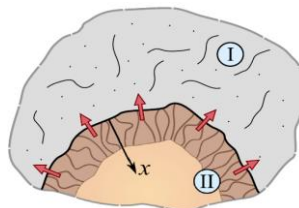


Fig.61 .- El esquema muestra una pequeña región dentro de la roca lutítica, constituida de (I) una matriz porosa fracturada con una permeabilidad suficiente para ser considerada con la mecánica de fluidos clásica, y (II) una inclusión de kerógeno con muy baja permeabilidad. Durante la explotación, una capa límite de flujo se forma en el kerógeno, mostrado por la franja café, con un movimiento del fluido saliendo de la inclusión, como se indica por las flechas rojas.

La necesidad para establecer una estimación del volumen de gas en muestras representativas de Lutitas resulta el objetivo primario para la estimación de reservas, ya que el valor de un yacimiento está relacionado con la cantidad de gas recuperable a condiciones estándar en base de lo que se encuentre a condiciones del yacimiento.

Las Lutitas pueden resultar difíciles de evaluar usando técnicas convencionales de laboratorio. Una gran parte de esta dificultad se debe a que las arcillas presentes pueden tener agua asociada, sea como parte de su matriz o pobremente enlazada en cantidades que fluctúan entre el 75-80%. Otro reto resulta la medición precisa de la permeabilidad in situ, al encontrarse en la nanoescala.

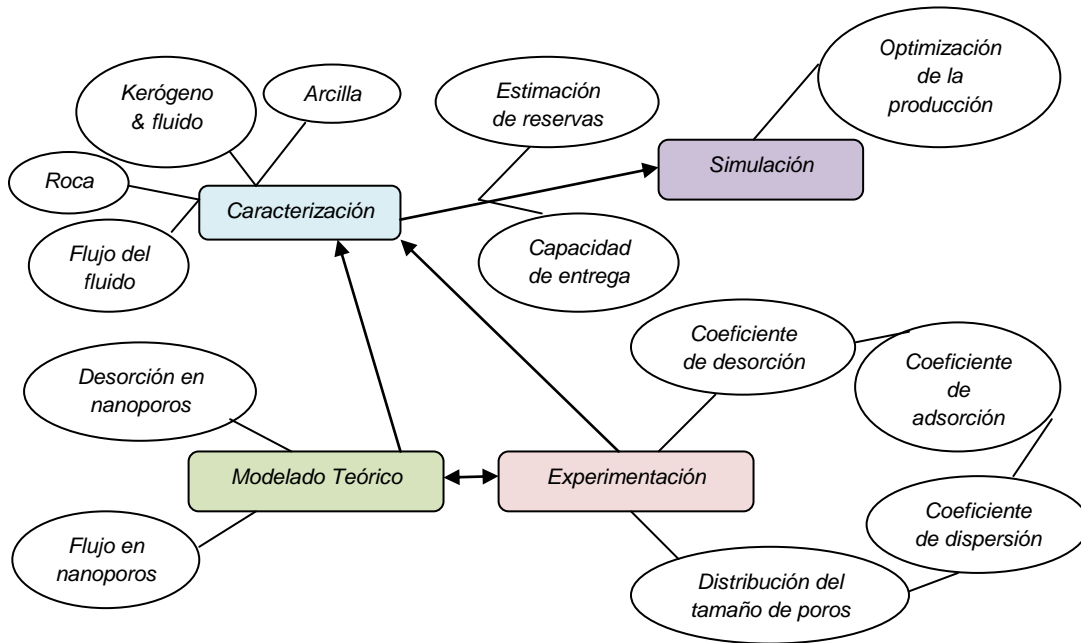


Fig.62.- Diagrama de araña del proceso de investigación de las Lutitas Gasíferas.

De los experimentos, la distribución del tamaño de poro y los coeficientes característicos como la permeabilidad y los coeficientes de dispersión pueden ser determinados. Con el modelado teórico, el flujo en los nanoporos y la desorción del gas pueden ser analizados. La combinación de los experimentos con los modelos teóricos brinda como resultado la caracterización de los sedimentos de las Lutitas para la estimación de reservas y el análisis de la capacidad de producción. Además, esta información obtenida es utilizada para el desarrollo de simuladores del yacimiento con el fin de administrarlo integralmente.

En cuanto a las técnicas de laboratorio utilizadas para caracterizar a este tipo de rocas, el Contenido Orgánico Total (COT) es un elemento clave que representa la medición potencial para la generación de gas en una formación de Lutitas. De manera general, el COT de una zona prospectiva debe ser igual o mayor al 1% para ser considerado relevante. Se ha puesto mucha atención en la cuantificación

del Contenido Orgánico Total (COT) en el laboratorio para las Lutitas correlacionando las mediciones de adsorción con el COT, pudiendo existir un error considerable si el COT no es el único factor causante de la adsorción del gas contenido en la roca.

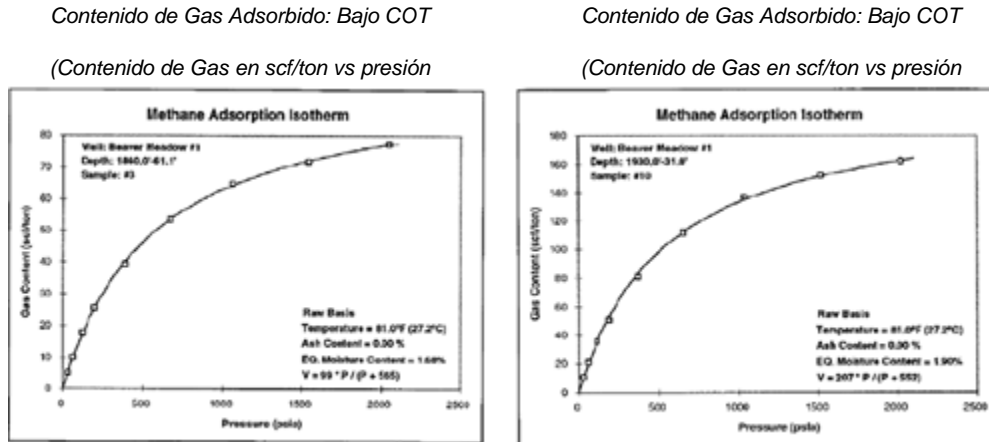


Fig.63.- Medición del Contenido Orgánico Total en el pozo Beaver Meadow #1 de la formación Marcellus.

Debido a la compleja naturaleza de la porosidad y distribución típica de los tamaños de poro, así como de sus formas; las mediciones en laboratorio pueden resultar un reto complicado. Si son apropiadamente desarrolladas, las mediciones de porosidad combinadas con las de saturación, resultan útiles para estimar el gas libre almacenado y la distribución del tamaño de poro puede ser usada para asesorar el mecanismo de almacenamiento del gas (libre vs adsorbido), infiriendo los mecanismos de transporte y asistiendo al establecimiento del flujo de fluido (p/e. tamaño dominante de la garganta de poro).

Otra consideración para las mediciones de la porosidad y de la distribución del tamaño de poro es que estos yacimientos son muy heterogéneos, y por lo tanto, un gran número de muestras pueden ser requeridas para caracterizar estadísticamente al yacimiento, a veces, los tamaños de la muestras son mayores a la escala de la medición por lo que se tiene que realizar un promedio.



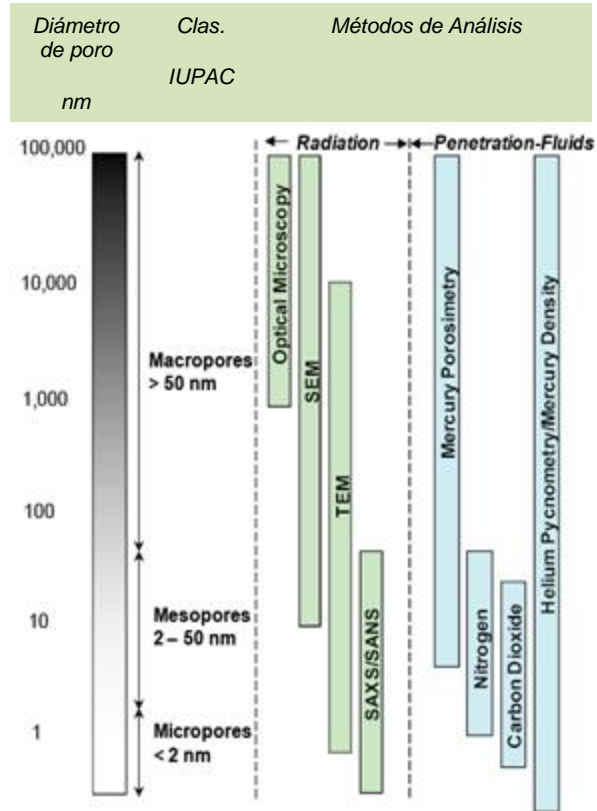


Fig.64.- Métodos utilizados para estimar la porosidad y el tamaño de la distribución del poro para yacimientos no convencionales, Lutitas Gasíferas.

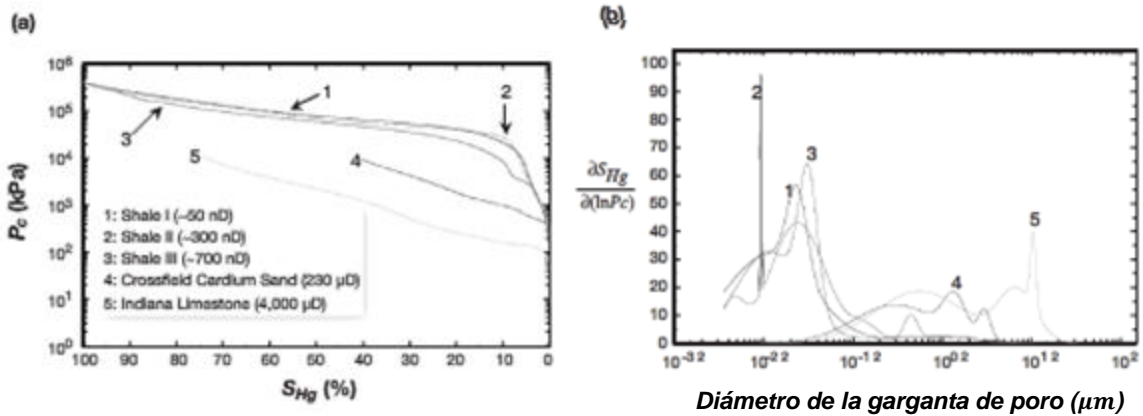


Fig.65.- (a) Presión capilar contra la saturación de mercurio para 3 muestras de Lutitas (1,2,3), una muestra de arenisca (4) y otra de caliza (5). (b) Pseudo Flujo determinado a partir de la presión capilar en donde diámetros de gargantas de poros dentro del rango de 4-200 nm resultan los canales dominantes de flujo.

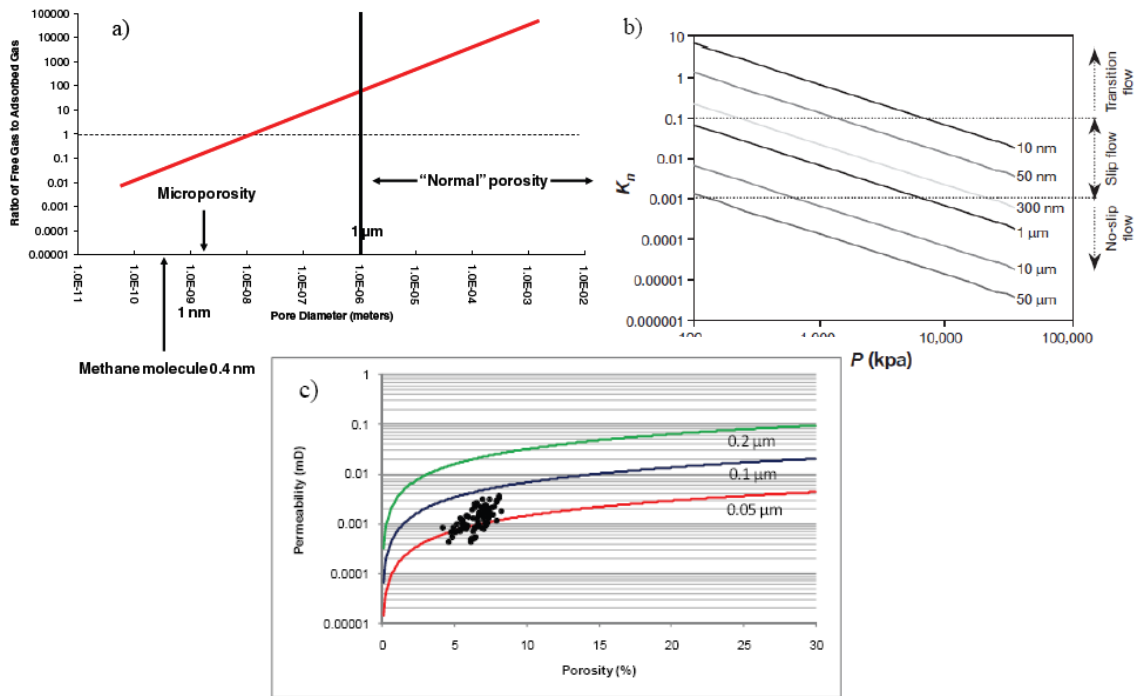


Fig.66.-Distribución del tamaño de poro para la caracterización de yacimientos de Lutitas Gasíferas: a) inferencia del mecanismo de almacenamiento de gas, b) inferencia del mecanismo de transferencia de gas) y c) Identificación de la garganta de poro dominante utilizando una gráfica estilo Winland.

Resumiendo, la permeabilidad absoluta (medida con un gas en laboratorio) es función de la presión, temperatura y composición del gas (afectado por el flujo no Darciano), presión de confinamiento y la distribución del tamaño de poro/garganta de poro. La composición del contenido orgánico (kerógeno) que rige la estructura porosa afecta de igual forma a la permeabilidad (Clarkson & Bustin, 1997)<sup>40</sup>.

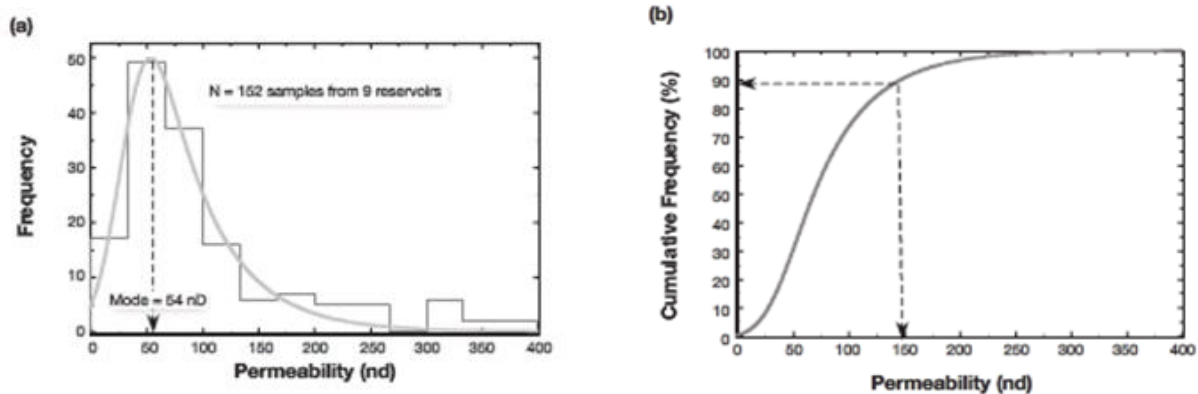


Fig.67.- Frecuencia vs permeabilidad de 152 muestras de nueve yacimientos de Lutitas Gasíferas. (a) distribución de permeabilidad, (b) distribución de frecuencia acumulativa

<sup>40</sup> Clarkson C.R, Bustin R.M. "Variation in Permeability with Lithotype and Maceral Composition of Cretaceous Coals of the Canadian Cordillera". The International Journal of Coal Geology, Vol. 33. Páginas 135-151. 1997.

La Figura 68 presenta diferentes tasas de producción de gas en una muestra de Lutitas a partir de experimentos en laboratorio. Cada sección de la curva representa un tipo específico de flujo de gas con intervalos de tiempo característicos entre cada uno.

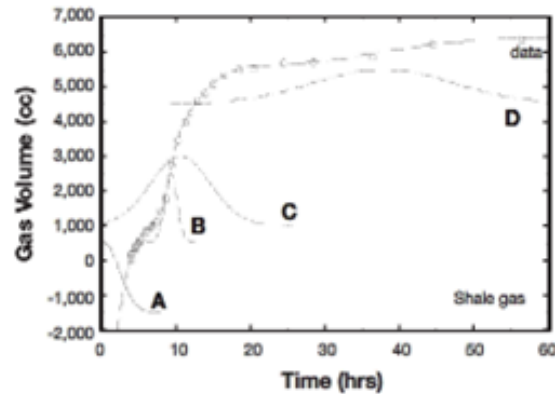


Fig.68.- Evolución y producción de gas para una muestra de Lutitas usando gráficas de desviación estándar Gaussiana.

El proceso A, corresponde al flujo de gas en microporos el cual sucede durante el al inicio del flujo de gas de la muestra. Este puede ser descrito por la difusión Fickiana o con la ecuación de Darcy dependiendo de la presión original en el sistema. El proceso B, resulta el flujo de gas en nanoporos en donde la difusión de Knudsen es válida. El proceso C describe la desorción del gas de la superficie del kerógeno/arcillas hacia la red porosa. Finalmente, el proceso D describe la difusión molecular de gas desde el interior del kerógeno o arcillas hacia las superficies expuestas. Este proceso es muy lento y se puede percibir que todos los procesos se superponen entre sí.

Información geológica y del yacimiento detallada es ensamblada para establecer tanto el gas libre como el adsorbido a condiciones de yacimiento para el área en estudio, que en su conjunto generan el volumen original de gas a condiciones de yacimiento. El gas libre representa al flujo inicial de gas producido que ocurre en la etapa primaria, durante los primeros años de vida del pozo productor. El gas libre se convierte en el recurso dominante para yacimientos de Lutitas Gasíferas a altas profundidades y con un alto contenido clástico. El volumen del gas adsorbido es significativamente mayor al gas libre almacenado en la matriz porosa, el contenido gasífero puede exceder al gas libre aparente almacenado en los poros de 6 – 8 veces en yacimientos de Lutitas Gasíferas en donde el contenido orgánico sea alto (Warlick International, 2010)<sup>41</sup>. El gas adsorbido puede ser el recurso dominante para yacimientos de Lutitas Gasíferas someros y con un alto contenido de materia orgánica.

Los pozos de Lutitas Gasíferas disponen de un perfil de declinación único. Los gastos productivos iniciales de la explotación de este tipo de yacimientos son relativamente bajos, en el margen de 2-10 MMpcd (pozos horizontales), y con una

<sup>41</sup> Warlick International. "North American Unconventional Gas Market Report 2010". Edition 1 of 2. 2010.

declinación rápida. Durante el primer año, los gastos pueden declinar en el orden del 65-80%, mientras que en el segundo año la declinación es del 35-45%; y en el tercero se declina en un 20-30%. Después de ese periodo, los niveles de producción declinan cerca del 5% anual. En donde, esta tendencia pudiera durar hasta 25-30 años. Sin embargo, pareciera que un pozo que produzca menos de 100 Mpcd estaría acercándose a su límite económico (Nome & Johnston, 2008)<sup>42</sup>.

No obstante del acuerdo de la importancia del flujo en los nanoporos de los yacimientos de Lutitas Gasíferas, ningún modelo matemático lo ha incorporado explícitamente en su formulación. Muchos atribuyen a que el gas adsorbido es producido por difusión/desorción y que ocurre hasta las últimas etapas de la vida productiva de algún pozo, representando un efecto despreciable en el balance económico de los campos de Lutitas. Por lo tanto, el desarrollo en gran escala de depósitos de Lutitas Gasíferas, que comenzó en décadas pasadas, requiere de un modelo matemático completo del flujo de gas en estas rocas.

La realidad de los yacimientos no convencionales de Lutitas Gasíferas, se refleja en que los mecanismos de almacenamiento y transporte son pobremente comprendidos. Ahora, habiendo comprobado la existencia de nanoporos en estas rocas sedimentarias, existe el reto para entenderlos y desarrollar ecuaciones que describan el flujo del gas en estas condiciones nanoescalares.

Cabe destacar que no solamente es necesario caracterizar la condición nanoescalar de este tipo de formaciones sino que también se requiere delimitar a la red de fracturas hidráulicas inducidas, que tienen un gran impacto en el desempeño del flujo, en donde métodos y modelos matemáticos para evaluar las propiedades de las fracturas hidráulicas se encuentran también en sus inicios. Por lo que la modelación de los mecanismos de almacenamiento y difusión de flujo del Lutitas Gasíferas, brindarán un aporte un trascendental para la naciente explotación de estos recursos en nuestro país.

#### ***IV.II Modelo Matemático del Flujo de Gas en la Matriz Porosa Nanoescalar de las Lutitas***

El modelado matemático del flujo en rocas nanoporosas (Lutitas Gasíferas) se convierte en una importante nueva ramificación de la mecánica de fluidos. El acercamiento clásico que fue exitosamente usado en el desarrollo tecnológico de los yacimientos de gas convencionales se vuelve insuficiente para aquellos de Lutitas Gasíferas.

Debido a la capacidad adsorbente de ciertos constituyentes de las Lutitas, incluyendo al Contenido Orgánico Total, modelos de Coalbed Methane han sido usualmente aplicados para modelar y simular el comportamiento de la producción

---

<sup>42</sup> Nome S, Johnston P. "From Shale to Shining Shale A Primer on North American Shale Gas Plays", Deutsch Bank. 22 de Julio del 2008.

de los yacimientos de Lutitas Gasíferas. Alternativamente, los modelos convencionales de flujo de Darcy son aplicados a este tipo de yacimientos.

Sin embargo, por la condición de la matriz porosa ultra fina para la mayoría de los yacimientos de Lutitas Gasíferas, el flujo de gas a través de los nanoporos no puede ser descrito usando los modelos anteriormente mencionados, que bajo su aplicación se obtienen predicciones y evaluaciones erróneas. La principal diferencia entre la mecánica de fluidos en los microporos y nanoporos puede ser clasificada en dos áreas: efectos nanocontinuos y fuerzas interactivas dominantes superficiales. Estos dos efectos son despreciables en casos en donde el tamaño de los poros sea mayor (microporos). Por lo que, una ecuación simplificada, como la ecuación de Darcy, resulta razonable para la predicción de dichos yacimientos. Procesos como la difusión Knudsen y flujo por deslizamiento en la matriz sólida, clarifica el comportamiento del flujo de gas ante el flujo de Darcy para los nanoporos.

Como objetivo fundamental de esta publicación, se identificó un modelo descriptivo de la dinámica de flujo en estructuras que tienen una red compleja de poros en la nanoescala, en base del trabajo de Javadpour et al. (2009)<sup>43</sup>, y que puede ser aplicado para comprender el flujo de Lutitas Gasíferas a través de los nanoporos. La idea es que la red de nanoporos en las Lutitas se comporta diferente del flujo Darciano. En donde el flujo de gas a través de los microporos resulta similar al de los yacimientos convencionales de gas, por lo que la ecuación de Darcy resulta adecuada para modelar el flujo en este tipo de poros.

El modelado matemático del flujo de gas en los nanoporos de las Lutitas resulta difícil debido a que la suposición estándar de la condición de no-deslizamiento (slip) en la frontera establecida en la ecuación de Navier-Stokes no se cumple en la escala nanométrica.

El flujo de gas en los nanoporos de las Lutitas puede ser modelado mediante un régimen de transporte difusivo con un coeficiente constante de difusión y efectos viscosos despreciables. El coeficiente de difusión obtenido es consistente con la difusión de Knudsen que soporta la condición de deslizamiento en la frontera de la superficie de los nanoporos. Este modelo puede ser utilizado para la optimización de la evaluación y producción de gas de las Lutitas.

De manera general, el flujo de fluidos a través de nanoporos es modelado usando tanto el acercamiento molecular o el de continuidad. El acercamiento de continuidad resuelve las propiedades macroscópicas del fluido en función de la coordinación espacial y es usada ampliamente para las aplicaciones del flujo de fluidos. Conforme la longitud escalar de un sistema físico decrece, la validez del acercamiento de continuidad estándar sin condiciones de frontera de no-deslizamiento disminuye.

---

<sup>43</sup> Javadpour F. "Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks (Shales and Siltstones)". Journal of Canadian Petroleum Technology Vol 48, No. 8. Páginas 16-21. Agosto del 2009.

La siguiente figura ilustra las condiciones de frontera de no-deslizamiento y deslizamiento para la superficie interna de un poro. La Figura 69 (a) ilustra el perfil de la velocidad parabólica de Poiseuille en un poro con una velocidad igual a cero, es decir, de no-deslizamiento en las paredes del poro. (b) Esta imagen representa la condición de deslizamiento, en donde las moléculas del gas pueden libremente deslizarse en la superficie de los poros y chocar con la pared u otras moléculas de gas. Un parámetro ampliamente reconocido que determina el grado de oportunidad para la aplicación de un modelo de continuidad ante estas condiciones resulta el número de Knudsen.

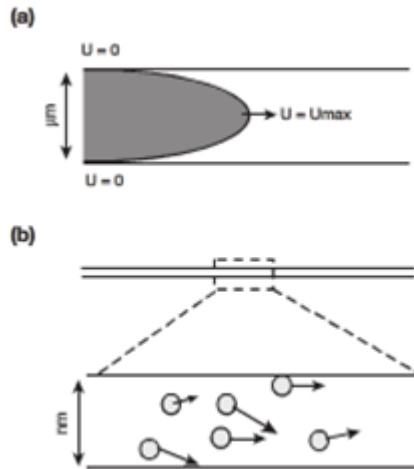


Fig.69.- Comparación del flujo de gas (a) en microporos en donde el flujo no se desliza y (b) en nanoporos en donde el flujo se desliza.

El número de Knudsen se define como la relación entre la trayectoria libre de paso del gas y el diámetro del poro.

$$K_n = \frac{\tau}{d} \quad (45)$$

En donde  $\tau$  se define como:

$$\tau = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\delta^2 p}} \quad (46)$$

En la que  $k_B$  representa la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $p$  es la presión y  $\delta$  es el diámetro de colisión de la molécula de gas. La Tabla 14 presenta las propiedades del gas de una típica muestra de Lutitas Gasíferas.

En la Figura 70, se verifica el promedio de la trayectoria libre de paso del gas presentado en la Tabla 14 que es graficada contra la presión a tres diversas temperaturas. El promedio de la trayectoria libre de paso de la mezcla de gases decrece al incrementarse la presión o al reducir la temperatura.

**Tabla 14 - Fracción molar, masa molar, y diámetro de colisión ( $\delta$ ) para cada componente en sedimentos típicos de muestras de Lutitas Gasíferas.**

Componentes del Gas	Moles (%)	Diámetro de la Colisión ( $\delta$ , nm)	Masa Molar (kg/kmol)
$CH_4$	87.4	0.4	16.0
$C_2H_6$	0.12	0.52	30.0
$CO_2$	12.48	0.45	44.0
Promedio		0.41	19.5

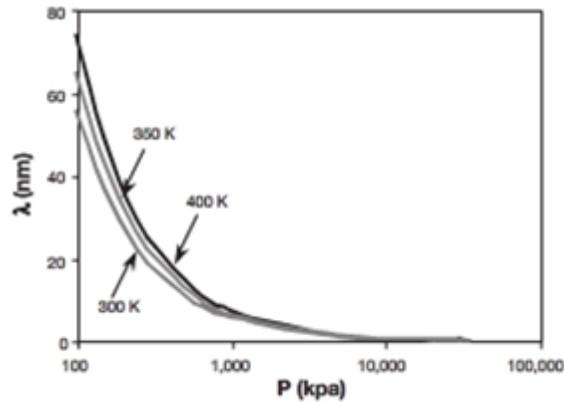


Fig.70.- Promedio de la trayectoria libre de paso  $\tau$  para una mezcla de gas en función de la presión y la temperatura.

La Ecuación (46) no es muy precisa a altas presiones. Es por esto que en la gráfica se predice una trayectoria de paso libre inferior al diámetro de colisión

El número de Knudsen es una medición del grado de rarefacción de los gases encontrados durante el flujo de gas a través de pequeños poros. La Tabla 15 describe diferentes regímenes de flujo dependientes del número de Knudsen. A un bajo número de Knudsen ( $K_n < 0.001$ ) la condición de frontera de no-deslizamiento en el régimen de flujo continuo resulta válida. Para un régimen de flujo con un alto número de Knudsen ( $0.001 < K_n < 0.1$ ), el efecto de rarefacción se vuelve más pronunciado y eventualmente el acercamiento de continuidad ya no se cumple. La Figura 71 presenta el número de Knudsen como una función de la presión para diferentes tamaños de poro dentro de un rango de 10 nm a 50  $\mu$ m. El número de Knudsen decrece al aumentar la presión y también es menor en poros más grandes.

**Tabla 15 - Condiciones del régimen de flujo basado en el número de Knudsen.**

Ecuación de Navier-Stokes	
Sin Deslizamiento	Deslizamiento
Flujo continuo ( $K_n < 0.001$ )	Flujo por deslizamiento ( $0.001 < K_n < 0.1$ )
Flujo Darciano	Difusión de Knudsen

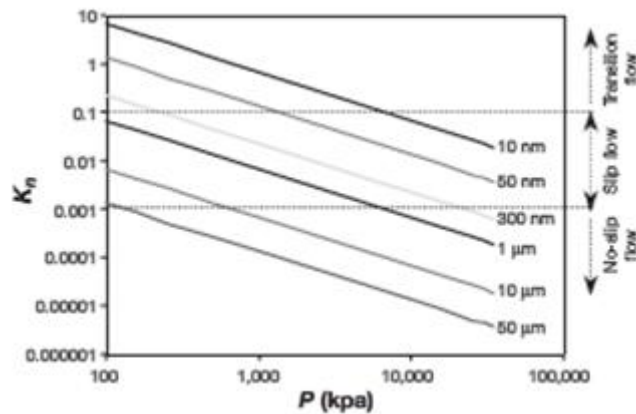


Figura.71.- Número de Knudsen para una mezcla de gases en función de la presión para diferentes tamaños de poros a 350 K.

Un acercamiento apropiado para describir un cierto régimen de flujo con un alto  $K_n$  resulta el modelo molecular, ya que este reconoce al fluido como una multitud de partículas discretizadas. En este modelo, la posición, inercia y estado de todas las partículas individuales son calculadas tanto determinísticamente como probabilísticamente para cualquier tiempo. El acercamiento molecular considera la dinámica de partículas individuales basadas en la distribución de Boltzmann a la temperatura de interés. La interacción entre dos partículas está dada por el potencial energético de dos cuerpos y la evaluación transitoria de la posición de las partículas que se encuentran determinadas por una integración de la ecuación de movimiento de Newton. A pesar de la apropiada relación teórica de los modelos de dinámica molecular con el propósito de la captura de las interacciones en pequeña escala, resulta imaginario simular de manera práctica el flujo en la red nanoescalar de los sedimentos de las Lutitas, aún usando las computadoras actuales.

La ecuación de balance de materia de las moléculas de gas en un elemento de rocas productoras de Lutitas Gasíferas sugiere la ecuación de advectividad-difusión-desorción siguiente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U \cdot \nabla c - D_k: \nabla^2 c - \kappa c = 0 \quad (47)$$

El primer término de la ecuación se refiere a los cambios temporales de la concentración, el segundo a la advección, el tercero a la difusión de Knudsen y el último término se refiere a la desorción.

En los sistemas convencionales, rocas con poros de tamaño micrométrico, la permeabilidad de Darcy ha sido utilizada por muchos años para calcular  $U$ , el término de advección de la Ecuación (47).

Por muchos años, la ecuación de Darcy ha sido aceptada como aquella a implementar para los estudios de los yacimientos, debido a su simplicidad. En



donde modificaciones de la ecuación de Darcy, como la permeabilidad relativa, han sido habituales, a pesar de que estas modificaciones dejen de considerar algunas de las suposiciones fundamentales que rigen a la ecuación de Darcy. Al contrario de la permeabilidad de Darcy, que es una característica exclusiva de la roca, en las Lutitas la permeabilidad depende de: la roca, tipo de gas y condiciones de operación.

Bajo lo establecido anteriormente, Javadpour et al. (2009)<sup>43</sup> lidiaron con una situación similar en el que por la física del problema sugirieron un riguroso acercamiento teórico para describir el flujo de gas en los nanoporos de estas rocas y posteriormente delimitar una formulación compatible con la ecuación de Darcy, esto para facilitar su utilización en simuladores del yacimiento comerciales. En el que dicha compatibilidad se realiza en término de una permeabilidad aparente.

#### IV.II.1 Flujo Macroscópico de Gas en Medios Porosos

La ecuación de continuidad o de conservación másica para un fluido que fluye a través de un arreglo de poros es:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -(\nabla \cdot v\rho) \quad (48)$$

En donde  $\rho$  es la densidad,  $t$  es el tiempo y  $v$  es la velocidad. Para fluidos con una baja densidad, como los gases, el efecto gravitacional es despreciable. Por lo tanto, la ecuación de Darcy simplificada, puede ser utilizada para el término de velocidad en los poros que se encuentren dentro de un rango de decenas a centenas de micras:

$$v = -\frac{K}{\mu}(\nabla p) \quad (49)$$

En el que  $K$  es la permeabilidad absoluta de Darcy,  $\mu$  es la viscosidad del fluido y  $p$  es la presión. Substituyendo la Ecuación (49) en la Ecuación (48) se tiene que:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \left[ \nabla \rho \left( \frac{K}{\mu} (\nabla p) \right) \right] \quad (50)$$

La Ecuación (50) representa a la ecuación general de flujo para un fluido compresible que fluye en un medio poroso con poros en el rango de decenas a centenas de micras. La Ecuación (50) ha sido ampliamente utilizada para modelar el flujo de hidrocarburos en yacimientos convencionales. Sin embargo, para el flujo de gas en nanoporos, la permeabilidad de Darcy no resulta válida. Diversos modelos, como el de dinámica molecular (DM), Simulación Directa de Monte Carlo (SDMC), ecuación de Burnett y Lattice-Boltzmann (LB) pueden ser utilizados para modelar el flujo de gas en los nanoporos. Sin embargo, estos esquemas de modelación resultan computacionalmente exorbitantes y no pueden ser empleados para formaciones con poros superiores a unas cuantas micras. Por lo que ante una solución a este problema, se presenta una ecuación derivada a partir de

ciertas bases teóricas, como la de DM, pero escrita en un formato compatible con la ecuación de Darcy y que se denomina como la Permeabilidad Aparente. Pudiendo ser fácilmente implementada en simuladores de yacimientos convencionales.

#### IV.II.II Flujo de Gas en los Nanoporos

El flujo total másico de gas a través de un nanoporo es el resultado de una combinación de la difusión de Knudsen y gradientes de presión, como se presenta en la ecuación (5):

$$J = J_a + J_D \quad (51)$$

En donde  $J$  representa al flujo másico total. El primer término hacia la derecha representa al flujo advectivo debido al gradiente de presión, el segundo término es la difusión de Knudsen, como fue propuesto por Javadpour et al. (2007)<sup>44</sup> para yacimientos de Lutitas Gasíferas.

$$J_a = U \cdot \nabla_c \quad (52)$$

$$J_D = -D_k \cdot \nabla \nabla_c \quad (53)$$

en la que  $U$  es la velocidad advectiva promedio a través de un poro y  $D_k$  es el coeficiente de difusión de Knudsen,  $c$  se refiere a la concentración.

#### IV.II.III Flujo de Gas debido a la Difusión de Knudsen para un Nanoporo

Roy et al. (2003)<sup>45</sup> mostraron que la difusión de Knudsen en los nanoporos puede ser escrita en la forma de un gradiente de presión. El flujo másico de gas por difusión con efectos viscosos despreciables puede ser descrito como:

$$J_D = \frac{MD_k}{10^3 RT} \quad (54)$$

En el que  $M$  es la masa molar,  $D_k$  es la constante de difusión de Knudsen,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. La constante de difusión de Knudsen es definida como:

$$D_k = \frac{2r}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \quad (55)$$

<sup>44</sup> Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. "Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments". Journal of Canadian Petroleum Technology Vol 46, No. 10. Páginas 55-61. Octubre del 2007.

<sup>45</sup> Roy S, Raju R, Chuang H.F, Cruden B.A, Meyyappan M. "Modeling Gas Flow through Microchannels and Nanopores". Journal of Applied Physics, Vol. 93, No. 8. Páginas 4870-4879. 2003

#### IV.II.IV Flujo de Gas debido al Gradiente de Presión para un Nanoporo

El flujo másico de gas  $J_a$  para un gas ideal en flujo laminar dentro de un tubo circular con efectos despreciables por la longitud de entrada puede ser derivada de la ecuación de Hagen-Poiseuille's como:

$$J_a = \frac{\rho r^2}{8\mu} \nabla p \quad (56)$$

Aplicando la ley ideal de los gases para relacionar la densidad con la presión, se puede escribir:

$$J_a = \frac{r^2 \rho_1}{8\mu p_1} p \nabla p \quad (57)$$

En donde  $\rho_1$  y  $p_1$  resultan la densidad y la presión en la entrada de un poro, respectivamente. Integrando la Ecuación (57) respecto a la longitud del poro y definiendo  $\rho_{avg} = 0.5(\rho_1 + \rho_2)$  y  $p_{avg} = 0.5(p_1 + p_2)$ , en la que el prefijo 2 hace referencia a la salida del poro, resulta en:

$$J_a = \frac{r^2 \rho_{avg}}{8\mu \cdot L_p} \Delta p \quad (58)$$

Para poros muy pequeños que se encuentren en la nanoescala, la condición de frontera de no-deslizamiento es algunas veces inválida. La velocidad de deslizamiento en la superficie de un nanoporo facilita el flujo de gas. Brown et al. (1946)<sup>46</sup> introdujeron el coeficiente teórico adimensional  $F$  para corregir la velocidad de deslizamiento en tuberías:

$$F = 1 + \left( \frac{8\pi RT}{M} \right)^{0.5} \frac{\mu}{p_{avg} r} \left( \frac{2}{\xi} - 1 \right) \quad (59)$$

En donde  $\xi$  es el coeficiente de acomodación del momento tangencial, o simplemente, la sección de moléculas de gas que se reflejan difusamente por las paredes del tubo, relativo a la reflexión especular. El valor de  $\xi$  varía teóricamente dentro del rango entre 0-1, dependiendo de: la suavidad de la pared de la superficie, tipo de gas, temperatura y presión. Mediciones experimentales se necesitan para determinar el valor específico de  $\xi$  para las rocas de Lutitas.

A pesar de que el modelo que Brown et al. (1946)<sup>46</sup> fue desarrollado para el flujo en tuberías con presiones extremadamente bajas (vacío), mientras que el objetivo de este estudio se concentra en el flujo de gas a altas temperaturas a través de nanoporos, la física dominante resulta la misma ya que el radio del diámetro de los

<sup>46</sup> Brown G.P, Dinardo A, Cheng G.K, Sherwood T.K. "The Flow of Gases in Pipes at Low Pressures". Journal of Applied Physics, Vol 17. Páginas 802-813. Octubre de 1946.

principales canales libres del gas hacia el tubo (poros), el cual define el criterio del régimen de flujo por deslizamiento para obtener el número de Knudsen, se encuentra en el mismo rango para ambos sistemas.

El flujo total másico a través de un nanoporo mediante la combinación de la difusión de Knudsen y el flujo por deslizamiento es:

$$J = - \left[ \frac{2rM}{3 \times 10^3 RT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + F \frac{r^2 \rho_{avg}}{8\mu} \right] \frac{(p_2 - p_1)}{L_p} \quad (60)$$

En donde  $R$  es la constante universal de los gases y  $r$  es el radio del poro. La Ecuación (60) muestra que entre menor sea el tamaño del poro mayor será el valor del multiplicador  $F$ . Bajas condiciones de presión resultan también en altos valores de  $F$ .

#### IV.II.V Permeabilidad Aparente

La Ecuación (61) permite obtener el flujo volumétrico basado en la ecuación de Darcy para gases compresibles.

$$\frac{q}{A} = - \left( \frac{k_D \rho_{avg}}{\mu} \right) \frac{(p_2 - p_1)}{L_p} \quad (61)$$

en donde  $k_D$  es la permeabilidad de Darcy,  $A$  es el área de sección transversal y  $L_p$  es la longitud del medio poroso. La ecuación (61) puede ser usada para sistemas convencionales. Similarmente, el flujo de gas volumétrico de la ecuación (60) a través de nanoporos es presentada en la ecuación (62):

$$\frac{q}{A} = - \left[ \frac{2rM}{3 \times 10^3 RT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + F \frac{r^2 \rho_{avg}}{8\mu} \right] \frac{(p_2 - p_1)}{L_p} \quad (62)$$

La Ecuación (62) expresa a la ecuación de Darcy cuando se incrementa el tamaño de los poros o se incrementa la presión en el sistema. Comparando la Ecuación (61) con la (62), un nuevo término denominado como permeabilidad aparente,  $k_{ap}$ , para el flujo de gas en Lutitas es obtenido como:

$$k_{ap} = \frac{2r\mu M}{3 \times 10^3 RT \rho_{avg}^2} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + F \frac{r^2}{8\rho_{avg}} \quad (63)$$

Se percibe que la permeabilidad en este sistema no solamente es propiedad del sistema rocoso, sino que también depende de las propiedades del gas que fluye a condiciones específicas de presión y temperatura. Esta dependencia fue esperada desde un principio debido a que las interacciones de diferentes gases con la matriz sólida de la roca fue uno de los parámetros incluidos en el modelo. También, la difusión de Knudsen, que es despreciable para los sistemas convencionales, representa un papel importante para los yacimientos compuestos por rocas de granos finos como las Lutitas.

Uno de los problemas intrigantes de la producción de gas en este tipo de formaciones es que se produce una mayor cantidad de hidrocarburos de aquella esperada. Para resolver este problema, se dividió la permeabilidad aparente  $k_{ap}$  respecto a la permeabilidad de Darcy  $k_D$  en la Ecuación (64):

$$\frac{k_{ap}}{k_D} = \frac{2\mu M}{3 \times 10^3 RT \rho_{avg}^2} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \frac{8}{r} + \left[ 1 + \left( \frac{8\pi RT}{M} \right)^{0.5} \frac{\mu}{p_{avg} r} \left( \frac{2}{\xi} - 1 \right) \right] \frac{1}{\rho_{avg}} \quad (64)$$

La Ecuación (64) sugiere que entre menor sea el tamaño de los poros, mayores serán las diferencias entre la permeabilidad aparente respecto a la permeabilidad de Darcy. Esta ecuación también demuestra que la desviación entre la permeabilidad aparente y la permeabilidad de Darcy es mayor cuando se presentan bajas presiones. La contribución de la difusión de Knudsen para el flujo de gas total es mayor cuando existen bajas presiones. La Ecuación (64) revela que la permeabilidad aparente en formaciones de granos muy finos (Lutitas Gasíferas) siempre será mayor que la permeabilidad de Darcy. La relación entre la  $k_{ap}$  y la  $k_D$  se aproxima siempre y cuando el tamaño del poro o la presión se incrementa.

La Figura 72 representa la relación entre la  $k_{ap}$  y la  $k_D$  para el medio poroso con diferentes tamaños promedio de poros

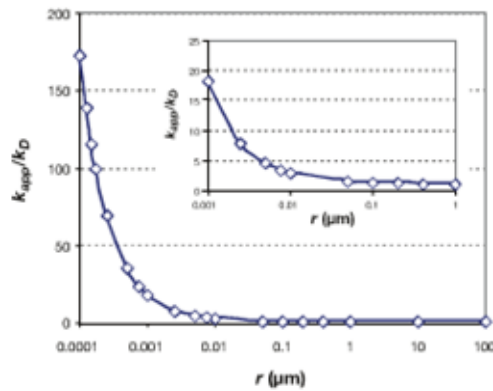


Fig.72.- Relación entre la  $k_{ap}$  y la  $k_D$  como una función del tamaño promedio del radio de los poros.

En la imagen anterior se puede percibir una distribución de poros de  $1\mu\text{m} > r > 1\text{nm}$ , en donde los poros del tamaño de  $1\mu\text{m}$  no mostraron diferencia alguna entre la permeabilidad aparente y la de Darcy. Estos resultados mostraron cambios de uno o dos órdenes de magnitud en la permeabilidad y explican la producción inusual de gas de estas formaciones compuestas por granos muy finos.

#### IV.II.VI Contribución de la Difusión de Knudsen al Flujo Total de Gas

La Ecuación (54) utiliza al gradiente de presión para describir la difusión de Knudsen, la cual permite la suma aritmética junto con la fuerza impulsada por la

presión para el flujo del fluido. El flujo debido a la difusión de Knudsen, el primer término en el paréntesis que se encuentra en el lado derecho de la Ecuación (62), es dividido entre el flujo total y graficado como una función del radio del poro en la Figura 73. Esta figura muestra que la contribución de la difusión de Knudsen es despreciable para poros mayores a 100  $\mu\text{m}$ . Por lo que en sistemas convencionales la difusión de Knudsen no es considerada. La reducción del tamaño del poro incrementa la contribución de la difusión de Knudsen, alcanzando una importancia cercana al 50%, como se muestra en la figura siguiente. La curva de la Figura 73 muestra una gráfica lineal de la contribución de la difusión para el rango del tamaño del poro de interés para formaciones compuestas de rocas finamente granuladas. La mayor contribución del efecto de difusión fue alcanzado para poros dentro del rango de 1 a 100 nm de radio.

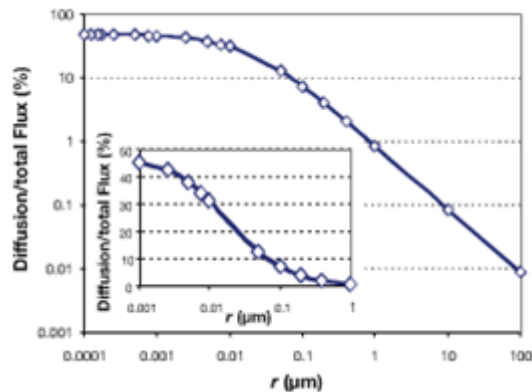


Fig.73.- Contribución de la difusión de Knudsen en el flujo total como función del tamaño promedio de poro.

#### IV.II.VII Efectos de la Presión y Temperatura

La figura siguiente muestra el efecto de la presión y temperatura en la relación entre la  $k_{ap}$  y  $k_D$ , en donde la temperatura muestra los menores efectos. La relación  $k_{ap}$  y  $k_D$  es sensible a la presión y, a bajas presiones, el principal canal de flujo de las moléculas de gas se incrementa, como ocurre con el flujo de Darcy. Esta gráfica muestra que la permeabilidad debe ser ajustada durante la explotación de un yacimiento. Por otro lado, las mediciones en laboratorio deben ser desarrolladas a condiciones del yacimiento, así como a diferentes presiones que permitan generar un archivo de datos de permeabilidad contra presión.

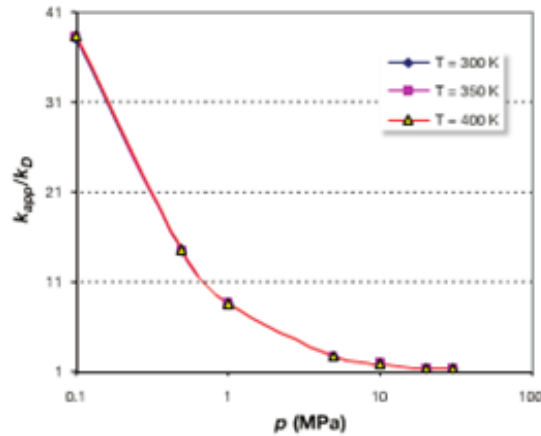


Fig.74.- Efectos de la presión y temperatura en la relación entre  $k_{ap}$  y  $k_D$ . El radio del poro elegido fue de 10 nm.

La Figura 75 muestra el efecto de la presión y temperatura para la contribución de la difusión de Knudsen para el flujo total. Esta figura sugiere que la contribución de la difusión del flujo es mayor a altas condiciones de presión y temperatura.

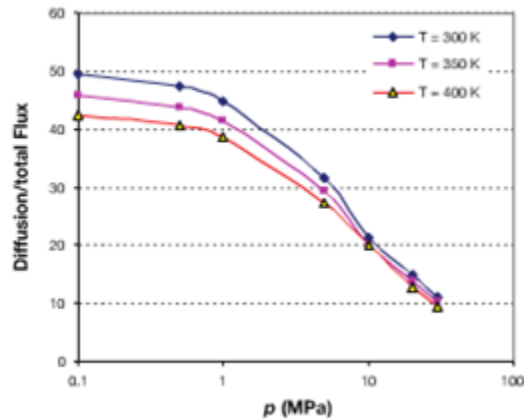


Fig.75.- Efectos de la presión y temperatura en la difusión: relación de flujo total. El radio del poro elegido fue de 10 nm.

#### IV.II.VIII Efectos de la Masa Molar de Gas ( $M$ )

Los efectos de la Masa Molar de Gas ( $M$ ) para la relación entre:  $k_{ap}$  y  $k_D$  y la difusión: radio total de flujo son graficadas en las figuras posteriores, respectivamente. La Figura 76 presenta que la masa molar de gas tiene un efecto mínimo en la relación entre  $k_{ap}$  y  $k_D$ , con un ligero incremento a bajos valores de masa molar. La Figura 77 muestra que las contribuciones para el flujo difusional son mayores para gases con mayor masa molar a las mismas condiciones de presión, temperatura y tamaño del poro. Esto se debe a que la masa molar cambia tanto la difusión del flujo como al coeficiente de deslizamiento.

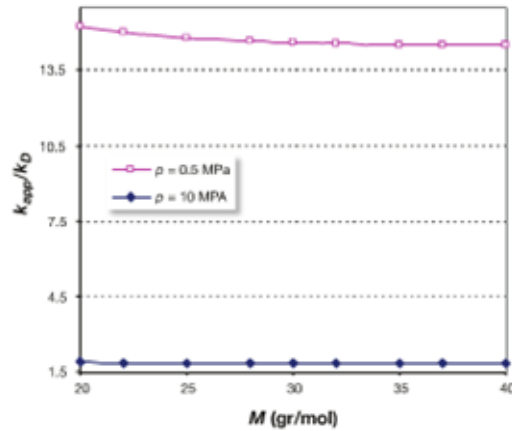


Fig.76.- Efectos de masa molar en la relación entre  $k_{ap}$  y  $k_D$ . Radio del poro igual a 10 nm,  $T= 300$  K.

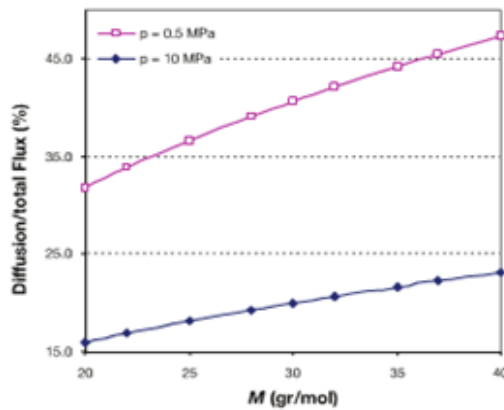


Fig.77.- Efectos de masa molar en la difusión: radio total de flujo. Radio del poro igual a 10 nm,  $T= 300$  K.

#### IV.II.IX Verificación del Modelo

Roy et al. (2003)<sup>47</sup> reportaron información experimental considerando el flujo en medios porosos homogéneos consistentes de nanoporos relativamente cilíndricos y rectos ( $\approx 200$  nm de diámetro) dentro de una membrana delgada de  $60 \mu\text{m}$  (Alumina filters-Anodise 13). La porosidad estimada para las muestras fue de 0.2 a 0.3. Gas de Argón ( $M = 39.948$  g/mol) fue inyectado bajo diversos gradientes de presión y el flujo másico fue medido, tal como se presenta en la figura siguiente. En este estudio se utilizó la ecuación (14) para modelar estos experimentos con un valor fijo de  $\xi = 0.80$ . Los resultados del modelo y datos de experimentación mostraron un ajuste razonable con un porcentaje de error del 4.5 %, como se muestra en la Figura 78.

<sup>47</sup> Roy S, Raju R, Chuang H.F, Cruden B.A, Meyyappan M. "Modeling Gas Flow through Microchannels and Nanopores". Journal of Applied Physics, Vol. 93, No. 8. Páginas 4870-4879. 2003.



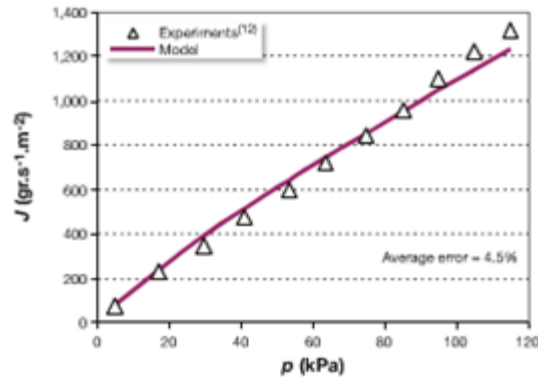


Fig.78.- Comparación de los datos experimentales de Roy et al. (2003) con el modelo propuesto.

A pesar de que Javadpour et al. (2009)<sup>48</sup> hayan analizado muestras de Lutitas comprobando la existencia de los nanoporos y proponiendo un modelo matemático de flujo de gas a través de estos poros nanoescalares, estos autores no presentaron pruebas de inyección de fluidos en el laboratorio para muestras de Lutitas Gasíferas que justificaran por completo su investigación. Sin embargo, este modelo de flujo resultó básico para otros estudios recientes en los que se demuestra su efectividad, además de representar una de las bases teóricas más importantes para el modelado del flujo de Gas en medios porosos nanoescalares.

<sup>48</sup> Javadpour F. "Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks (Shales and Siltstones)". Journal of Canadian Petroleum Technology Vol 48, No. 8. Páginas 16-21. Agosto del 2009.

## **Conclusiones y Recomendaciones**

Resulta impresionante el gran trabajo de investigación por parte de científicos para el desarrollo de aplicaciones de la Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera, en el que las propuestas y estudios han sido vastos y muy diversos. No obstante, aún se encuentra en sus inicios por lo que mayores esfuerzos en el ámbito teórico y experimental deben ser desarrollados.

De la información analizada, se observó que el uso de las nanopartículas en formaciones petroleras a escala del yacimiento ha sido escasa, únicamente se encontró en la literatura el ejemplo de los nanosensores en el campo Gharwar de Arabia Saudita, esto último para comprobar la efectividad de las aplicaciones desarrolladas y corroborar los experimentos realizados en el laboratorio.

Considerando que la difusión y retención de las nanopartículas en medios porosos resultan tópicos vitales para la comprensión del flujo de las mismas, se delimita que ulteriores investigaciones respecto a la retención de las nanopartículas en medios porosos se requieren ya que en los experimentos realizados en el laboratorio las fuerzas predominantes resultan únicamente las eléctricas.

Se espera que en un futuro se expanda la aplicación de las nanopartículas en medios porosos a escala del yacimiento, en la que otros cuestionamientos asociados a su implementación tienen que ser definidos, por ejemplo: si durante la interacción con las nanopartículas por parte del personal ocurre alguna intoxicación u otro efecto negativo, si estas se dispersan en el aire, etc. Por lo que la Ingeniería Petrolera tendría que establecer normas y procedimientos de aplicación rigurosos.

Los yacimientos de gas de Lutitas Gasíferas representan un recurso no convencional con una gran prospectiva de explotación a nivel global y nacional. Por lo que la caracterización precisa de este tipo de rocas, especialmente por la condición nanoescalar de sus poros, es requerida para poder delimitar correctamente las propiedades petrofísicas de estas rocas, condición vital para su comprensión.

Se concluye que a pesar de que el flujo de gas a través de las redes nanoporosas ocurre durante el periodo tardío de la explotación de los yacimientos de gas de Lutitas, no existe razón alguna para no ser considerado dentro del modelo de simulación del yacimiento ya que esto afecta tanto el cálculo del volumen original de gas a condiciones del yacimiento como la predicción de la producción esperada, originando de igual forma un impacto en la evaluación económica. Lo anterior con un énfasis especial para los yacimientos de Lutitas Gasíferas ricos de materia orgánica, en donde existe una gran cantidad de gas almacenada tanto en las redes nanoporosas como en el kerógeno.

Es así que se infieren dos razonamientos fundamentales respecto a la producción de las Lutitas Gasíferas:

- La utilización de los simuladores numéricos de yacimientos convencionales para la evaluación del volumen original de yacimientos de Lutitas Gasíferas resultan en predicciones erróneas debido a que no consideran el efecto del flujo de gas en sus redes nanoporosas, es por esto que bajo la aplicación del modelo matemático identificado se delimita con una mayor aproximación el volumen original a condiciones del yacimiento, definiendo de esta forma el rumbo para la administración integral del yacimiento.
- Si se sabe que en los yacimientos ricos de materia orgánica se encuentra almacenado una mayor cantidad de gas adsorbido en relación con el gas libre, entonces mayores investigaciones en la materia deben realizarse para permitir que desde el comienzo de la explotación del yacimiento pueda producirse tal cantidad de gas, o en dado caso, implementar alguna técnica de recuperación que permita la producción de estos hidrocarburos remanentes.

Así como se evaluó la presencia de nanoporos en formaciones de Lutitas Gasíferas, otras formaciones no convencionales como el Tight Gas y yacimientos como el Paleocanal de Chicontepec pudieran mostrar una semejanza en cuanto a esta condición, pudiéndose implementar la misma metodología de investigación de los yacimientos de Lutitas Gasíferas y en el caso que las condiciones de flujo se adecuen al modelo identificado, este pueda ser utilizado ampliando su margen de implementación.

Aún queda mucho camino por recorrer, por lo que se espera que en los próximos años se especialicen las técnicas del laboratorio, se desarrollen simuladores matemáticos completos, y sobre todo, se cambien los paradigmas.

Esta publicación representa una de las primeras relacionadas a la Ingeniería Petrolera de la UNAM que incluye el concepto de la Nanotecnología, es por esto que se trató de que las definiciones fueran accesibles a la comprensión del lector, sin embargo, se requiere de un mayor esfuerzo para ampliar dichos conceptos. De manera especial se aconseja a posteriores investigadores del tema el trabajo en conjunto con gente especializada, ya que se recurre en materias complejas como la Física Cuántica y Química Molecular.

## Glosario

*Aditividad – Capacidad de alguna sustancia para agregarse a otras con el fin de darles cualidades que carecen o para mejorar las que poseen.*

*Adsorción – Capacidad para atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.*

*Advección - Acción y efecto de llevar o arrastrar algo.*

*Anisotrópica - Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un agente.*

*Apuntalantes - Partículas de determinado tamaño mezcladas con fluido de fracturamiento para mantener las fracturas abiertas después de un fracturamiento hidráulico. Además de los granos de arena que aparecen naturalmente, también se pueden utilizar agentes de sostén o apuntalantes artificiales o de diseño especial, como arena cubierta con resina o materiales cerámicos cande alta resistencia, como la bauxita sinterizada. Los materiales de los agentes de sostén o apuntalantes se clasifican cuidadosamente por su tamaño y esfericidad para brindar un conducto eficiente para la producción de fluido desde el yacimiento hasta el pozo.*

*Átomo – Menor cantidad de un elemento químico que tiene existencia propia y que es considerado indivisible. Se compone de un núcleo, con protones y neutrones, y de electrones orbitales, en número característico para cada elemento químico.*

*Bits - Unidad de medida de información equivalente a la elección entre dos posibilidades igualmente probables.*

*Bottom-up: Acercamiento en el cual se realizan objetos diminutos, es decir, existe una manufactura en nanoescala. Permite entonces la creación de productos al construir sus componentes en escalas atómicas o moleculares, la idea es que al juntar ciertas moléculas estas puedan auto-ensamblarse para formar estructuras ordenadas. La desventaja es que requiere de una gran precisión por lo que el tiempo de trabajo puede demorarse.*

*Cantiléver - Representa a la estructura más ubicua en el campo de los sistemas microelectromecánicos (MEMS). Un ejemplo de un cantiléver de un MEMS es el Resonistor, un resonador monolítico electromecánico. Estas estructuras son comúnmente fabricadas de Silicón (Si), nitruro de silicón ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), o polímeros.*

*Cargas iónicas - Es la carga real sobre un ion. La carga iónica de un elemento que se encuentra combinado indica cuántos electrones perdió (positiva) o ganó (negativa) al combinarse, comparando con el elemento en estado libre o sin combinar (número de oxidación igual a cero).*

*Catálisis - Transformación química motivada por sustancias que no se alteran en el curso de la reacción.*

*Cationes - Ion con carga positiva.*

*Chips - Pequeño circuito integrado que realiza numerosas funciones en ordenadores y dispositivos electrónicos.*

*Coalbed Methane - Es una forma de gas natural extraído de estratos de carbón.*

*Coloides – Es un material sólido dividido finamente que cuando se dispersa en un medio líquido esparce un haz de luz y no sedimenta por gravedad; tales partículas tienen normalmente menos de 2 micras de diámetro. Algunos materiales de fluidos de perforación se tornan coloidales cuando se utilizan en un lodo, tal como la bentonita, las partículas de almidón y muchos polímeros. Los lodos a base de aceite contienen gotas de emulsión, arcillas organófilas y micelas de jabón de ácido graso.*

*Cristales cromotrópicos - Son cristales de ácido cromotrópico, los cuales se presentan en colorantes que tienen la capacidad de cambiar de un color rojizo a uno azul.*

*Cuanto - Salto que experimenta la energía de un corpúsculo cuando absorbe o emite radiación. Es proporcional a la frecuencia de esta última.*

*Cuántico - Perteneciente o relativo a los cuantos de energía. Se dice de la teoría formulada por el físico alemán Max Planck y de todo lo que a ella concierne.*

*Delaminación – Proceso en el cual se divide algo en láminas.*

*Desorción - Emisión de un fluido previamente absorbido por un material.*

*Dipolo - Conjunto formado por dos entes físicos de caracteres contrarios u opuestos y muy próximos.*

*Ductilidad - Es una propiedad que presentan algunos materiales, como las aleaciones metálicas o materiales asfálticos, los cuales bajo la acción de una fuerza, pueden deformarse sosteniblemente sin romperse, permitiendo obtener alambres o hilos de dicho material.*

*Electrodo - Extremo de un conductor en contacto con un medio, al que lleva o del que recibe una corriente eléctrica.*

*Electrón - Partícula elemental más ligera que forma parte de los átomos y que contiene la mínima carga posible de electricidad negativa.*

*Emulsión - Dispersión de un líquido inmiscible en otro mediante el uso de una sustancia química que reduce la tensión interfacial entre los dos líquidos para lograr estabilidad. Se utilizan dos tipos de emulsión como lodos: (1) emulsión de aceite en agua (o directa), conocida como "lodo de emulsión" y (2) emulsión de agua en aceite (o inversa), conocida como "lodo de emulsión inversa". La primera se clasifica como lodo a base de agua y la segunda como lodo a base de aceite.*

*Emulsificación - Proceso en el que se preparan las emulsiones.*

*Enjarre – Capa de lodo de perforación que se forma en la pared del agujero y que tiene la característica de ser impermeable.*

*Enlace covalente - Un enlace covalente entre dos átomos o grupos de átomos se produce cuando estos, para alcanzar el octeto estable, comparten sus electrones correspondientes del último nivel.*

*Epitaxia - Crecimiento de la superficie de un cristal por capas de su misma materia y estructura.*

*Esfuerzo Gel – Esfuerzo que tiene un fluido para mostrarse en forma gelificada, relacionado con sus propiedades tixotrópicas.*

*Estructura - Distribución de las partes del cuerpo o de otra cosa.*

*Espectroscopia - Estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. Tiene aplicaciones en astronomía, física y química, entre otras disciplinas científicas.*

*Fisibilidad - Es la tendencia de las rocas a romperse en planos muy poco espaciados y paralelos, es decir, se rompe en láminas.*

*Fonón - Es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido. El estudio de los fonones es una parte importante en la Física del estado sólido debido a que desempeñan una función muy importante en muchas de sus propiedades físicas, incluidas las conductividades térmica y eléctrica.*

*Haces - Conjunto de partículas o rayos luminosos de un mismo origen, que se propagan sin dispersión.*

*Super-paramagnéticas - Representa el comportamiento magnético con algunas características del ferromagnetismo y otras del paramagnetismo. Su origen se debe a partículas mesoscópicas, con interacciones ferromagnéticas lo bastante intensas en su interior como para lograr un ordenamiento magnético por debajo de cierta temperatura crítica, pero con interacciones muy débiles entre ellas, con lo que el ordenamiento magnético no puede extenderse a todo el sistema.*

*Inhibidores – Elementos que tienen la capacidad de impedir o reprimir el ejercicio de facultades o hábitos.*

*Ion - Átomo o agrupación de átomos que por pérdida o ganancia de uno o más electrones adquiere carga eléctrica.*

*Kerógeno - Es una mezcla sólida de componentes químicos orgánicos que forma parte de la porción de materia orgánica en las rocas sedimentarias. Este es insoluble en solventes orgánicos debido al alto peso molecular de sus componentes. La porción soluble del kerógeno es mejor conocida como bitumen. Al ser calentados dentro de la corteza terrestre, (ventana del petróleo a aprox. 60°-120 °C, ventana del gas natural a aprox. 120°-150 °C) algunos tipos de kerógeno desprenden petróleo crudo o gas natural. Existen básicamente cuatro tipos de kerógeno, en donde solamente tres de ellos tienen la capacidad para generar hidrocarburos. El tipo I genera aceite, el Tipo II genera gas húmedo y el tipo III genera gas seco.*

*Litografía - Arte de dibujar o grabar en piedra preparada al efecto, para reproducir, mediante impresión, lo dibujado o grabado.*

*Macropera* – Superficie de terreno no mayor a una hectárea en donde se ubica la plataforma de perforación, las presas de lodo, el equipo de bombeo, el almacén de materiales y la zona para maniobra de vehículos, en donde se puede perforar en una misma posición hasta 21 pozos.

*Madurez térmica* - Hace referencia respecto al grado en que una formación ha sido expuesta a altas condiciones de temperatura, siendo un fenómeno necesario para romper la materia orgánica (kerógeno) y generar los hidrocarburos.

*Magnones*- Son excitaciones coherentes de los espines de los electrones en un material.

*Manufactura* - Obra hecha a mano o con auxilio de una máquina.

*Masa Molar* - Es la masa de una sustancia por unidad de cantidad de sustancia. Su unidad de medida en el SI es kilogramos por mol ( $\text{kg/mol}$  o  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sin embargo, por razones históricas, la masa molar es expresada casi siempre en gramos por mol ( $\text{g/mol}$ ).

*Mojabilidad* – Representa la preferencia de un sólido por el contacto con un líquido o un gas, conocido como la fase mojante, en vez de otro. La fase mojante tenderá a dispersarse sobre la fase sólida y un sólido poroso tenderá a absorber la fase mojante, desplazando en ambos casos la fase no mojante. Las rocas pueden ser humedecidas con agua, humedecidas con petróleo o con una mojabilidad intermedia.

*Mol* - Es la unidad con que se mide la cantidad de sustancia, una de las siete magnitudes físicas fundamentales del Sistema Internacional de Unidades.

*Molécula* - Unidad mínima de una sustancia que conserva sus propiedades químicas. Puede estar formada por átomos iguales o diferentes.

*Obturador óptico* - Dispositivo que controla el tiempo durante el que llega la luz al dispositivo fotosensible (película en la Fotografía química o sensor en la fotografía digital).

*Partícula* – Para un cuerpo, una partícula es la menor porción de materia de ese cuerpo que conserva sus propiedades químicas. Pueden ser átomos, iones, moléculas o pequeños grupos de las anteriores especies químicas.

*Percolación* - Dicho de un líquido: Movimiento a través de un medio poroso

*Piezoresistivos* – Se refiere a los materiales conductores y semiconductores, cuya resistencia eléctrica cambia cuando se los somete a un esfuerzo o estrés mecánico (tracción o compresión) que los deforma.

*Ph* – Medida de acidez o alcalinidad de una disolución

*Pirolisis*- Descomposición de un compuesto químico por acción del calor.

*Reología* - Parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.

*Salmuera* - Líquido salino utilizado generalmente en las operaciones de terminación de pozos y, cada vez con más frecuencia, cuando se penetra una zona productiva. Existe preferencia por las salmueras porque poseen densidades más altas que el agua dulce, pero carecen de las partículas sólidas que podrían dañar las formaciones producibles.

Entre las diferentes clases de salmueras se encuentran las salmueras a base de cloruro (calcio y sodio), los bromuros y los formiatos.

Sílice - Mineral formado por silicio y oxígeno. Si es anhidro, forma el cuarzo y, si está hidratado, el ópalo.

Solventes orgánicos no polares - En general son sustancias de tipo orgánico y en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es simétrica; por lo tanto, estas sustancias carecen de polo positivo y negativo en sus moléculas. No pueden considerarse dipolos permanentes. Esto no implica que algunos de sus enlaces sean polares. Todo dependerá de la geometría de sus moléculas.

Solventes orgánicos polares - Son sustancias en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es asimétrica; por lo tanto, la molécula presenta un polo positivo y otro negativo separados por una cierta distancia. Hay un dipolo permanente. El ejemplo clásico de solvente polar es el agua.

Smart dust (polvo inteligente) - Es una red inalámbrica de minúsculos sensores microelectromecánicos (MEMS), robots o dispositivos que pueden detectar señales de luz, temperatura, vibraciones, etc. Los dispositivos también se llaman motas (motes en inglés: de remote sensing) y se trabaja en disminuir su tamaño hasta el de un grano de arena, o incluso de una partícula de polvo. Cada dispositivo contiene sensores, circuitos que computan, tecnología de comunicaciones sin hilos bidireccional y una fuente de alimentación. Los motes recopilarían datos, realizarían cómputos y se comunicarían por radio con otros en distancias que se acercan a 1.000 pies (300 metros).

Switch - Es un dispositivo digital lógico de interconexión de redes de computadoras que opera en la capa de enlace de datos del modelo OSI. Su función es interconectar dos o más segmentos de red, de manera similar a los puentes de red, pasando datos de un segmento a otro de acuerdo con la dirección MAC de destino de las tramas en la red.

Telemetría - Sistema de medida de magnitudes físicas que permite transmitir esta a un observador lejano.

Top-down: Proceso de manufactura que tiene la característica de iniciar con una gran cantidad de materiales y finaliza con el desecho del material sobrante. La fabricación top-down implica la reducción de grandes piezas hasta alcanzar la nanoescala, como si alguno intentara producir un avión de juguete a partir del tallado de un pedazo de madera.

Transistor - Semiconductor provisto de tres o más electrodos que sirve para rectificar y amplificar los impulsos eléctricos. Sustituye ventajosamente a las lámparas o tubos electrónicos por no requerir corriente de caldeo, por su tamaño pequeñísimo, por su robustez y por operar con voltajes pequeños y poder admitir corrientes relativamente intensas.

Tunelado - El efecto túnel es un fenómeno nanoscópico por el que una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial o impedancia mayor que la energía cinética de la propia partícula. Una barrera, en términos cuánticos aplicados al efecto túnel, se trata de una cualidad del estado energético de la materia análogo a una "colina" o pendiente clásica, compuesta por crestas y flancos alternos, que sugiere que el camino más corto de un móvil entre dos o más flancos debe atravesar su correspondiente cresta intermedia. Si el objeto no dispone de energía mecánica suficiente



como para atravesar la barrera, la mecánica clásica afirma que nunca podrá aparecer en un estado perteneciente al otro lado de la barrera.

*Yacimientos Convencionales* - Los yacimientos convencionales son todos aquellos yacimientos que producirán volúmenes económicos de hidrocarburos sin tratamientos mayores de estimulación, procesos especiales de recuperación o el uso de tecnología de punta. En donde ocurren como acumulaciones discretas en trampas estratigráficas y/o estructurales.

*Yacimientos No Convencionales* – Son todos aquellos yacimientos que no producen a tasas económicas de flujo y que no podrán ser producidos rentablemente sin la aplicación de tratamientos intensivos de estimulación, fracturamiento y recuperación (Holditch, 2003; Naik, 2006). Además se presentan como acumulaciones predominantemente regionales extensas, la mayoría de las veces independientes de trampas estratigráficas o estructurales (Law & Curtis, 2002).

*Punto de Cedencia* - Es definido en la ingeniería y ciencia de los materiales como el esfuerzo en el cual un material comienza a deformarse plásticamente. Antes de que se alcance el punto de cedencia, el material se deformará elásticamente y regresará a su forma original cuando el esfuerzo aplicado es removido. Una vez que el punto de cedencia sea pasado, una fracción de la deformación permanecerá permanente e irreversible.

*Valencia* - Número que expresa la capacidad de combinación de un átomo o radical con otros para formar un compuesto. La unidad se atribuye al hidrógeno.

#### *Abreviaturas*

*ADN – Ácido Desoxirribonucleico*

*AFM - Microscopio de Fuerza Atómica*

*API – American Petroleum Institute*

*ARN – Ácido Ribonucleico*

*bioMEMS/bioNEMS - MEMS/NEMS para aplicaciones biológicas*

*CalTech - California Institute of Technology*

*COT - Contenido Orgánico Total*

*DLVO – Teoría de Derjaguin – Landau - Verwey – Overbeek*

*DM - Dinámica molecular*

*DTPMP- Ca-Diethylenetriaminepentataxis*

*EDL – Electrical Double Layer (región eléctrica de Doble-Capa)*

*EIA - Energy Information Administration*

*EM – Electromagnetic Measurement*

*EOR - Técnicas de Recuperación Mejorada*

*EPA – Environmental Protection Agency (Agencia para la Protección Ambiental)*

*EUA – Estados Unidos de Norte América*

*HLPN – Nanopartículas hidrofóbicas e lipofílicas de polysilicón*

*HTHP – High Pressure High Temperature (Alta Presión Alta Temperatura)*

*IBM - International Business Machines*

*IEA - International Energy Agency*

*IUPAC – Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*

*LB - Lattice-Boltzmann*

*LHPN - Nanopartículas lipofóbicas e hidrofílicas de polysilicón*

*MEMS – Sistemas Micro Eléctrico Mecánicos*

*MEXT – Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology*

*MOEMS/NOEMS - Micro/nanooptoelectromecánicos*

*NEMS – Sistemas Nano Eléctrico Mecánicos*

*NMR - Registros de resistividad*

*RF - Radiofrecuencia*

*RF-MEMS/RF-NEMS - MEMS/NEMS radiofrecuencia*

*SDMC - Simulación Directa de Monte Carlo*

*STM - Microscopio de Escaneo por Túneles*

*SU - Universidad de Stanford*

## **Bibliografía**

- Adkins S. et al. "Water-in-Carbon Dioxide Emulsions Stabilized with Hydrophobic Silica Particles". *Phys.Chem.Chem.Phys* Vol. 9. Páginas 6333-6343. 28 de Diciembre del 2007.
- Ahmadi M. et al. "Zeta Potential Investigation and Mathematical Modeling of Nanoparticles Deposited on the Rock Surface to Reduce Fine Migration". SPE 142633. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held in Manama, Bahrain. 25-28 de Septiembre del 2011.
- Amanullah M, Ashraf M.A-T. "Nano-Technology-Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Application". SPE 126102. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium, AlKhobar, Saudi Arabia. 9-11 de Mayo del 2009.
- Ayatollahi S, Zerafat M. "Nanotechnology – Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges". SPE 157094. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands. 12-14 de Junio del 2012.
- Bhattacharjee S, Elimelech M. "Surface Element Integration: A Novel Technique for Evaluation of DLVO Interaction between a Particle and a Flat Plate". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 193. Páginas 273–285. 1997.
- Bhushan Barat. "Handbook of Nanotechnology". Editorial Springer. 3a edición. Alemania. Páginas 1-384. 2010.
- Binshan Ju, Tailiang Fan. "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media". *Powder Technology*, No.192. Páginas 195–202. 2009.
- Brown G.P, Dinardo A, Cheng G.K, Sherwood T.K. "The Flow of Gases in Pipes at Low Pressures". *Journal of Applied Physics*, Vol 17. Páginas 802-813. Octubre de 1946.
- Buzea C, Pacheco Blandino I.I, Robbie K. "Chapter: Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity". *Biointerphases* Vol. 2, No. 4 .Páginas 1-103. 2007.
- Caldelas F. et al. "Factors Governing Distance of Nanoparticle Propagation in Porous Media". SPE 142305. Production and Operations Symposium held in Oklahoma City, Oklahoma, USA. 27–29 de Marzo del 2011.
- Chaudhury M.K. "Complex Fluids: Spread the World about Nanofluidics". *Nature* Vol.423 No.10. Páginas 131-132. 2003.
- Científica Ltd. "Global Funding of Nanotechnologies & its Impact July 2011". Global Funding. UK. Julio del 2011.
- Clarkson C.R, Bustin R.M. "Variation in Permeability with Lithotype and Maceral Composition of Cretaceous Coals of the Canadian Cordillera". *The International Journal of Coal Geology*, Vol. 33. Páginas 135-151. 1997.

- Clarkson C.R, Jensen J.L, Blasingame T.A. "Reservoir Engineering for Unconventional Gas Reservoirs: What Do We Have to Consider?". SPE 145080. SPE North American Unconventional Gas Conference and Exhibition held in The Woodlands, Texas, USA. 14–16 de Junio del 2011.
- Coveney P.V. "Stabilizing Clayey Formations". United States Patent 6787507. 7 de Septiembre del 2004.
- Crawford M. "Lucrative Nanotech Derby Still Wide Open". World Technology Evaluation Center. New Technology Week. 17 de Febrero de 1998.
- Del Gaudio L, Bortolo R, Lockhart T. Nanoemulsions: A New Vehicle for Chemical Additive Delivery. SPE 106016. International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, EUA. 28 de Febrero al 2 de Marzo del 2007.
- Derjaguin B.V, Landau L. "Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes". Acta Physicochim, Vol. 14. Páginas 633-662. 1941.
- Dickson J.L, Binks P.B. "Stabilization of Carbon Dioxide-in-Water Emulsions with Silica Nanoparticles". Langmuir Vol. 20. Páginas 7976-7983. 2004.
- Economides M.J, Martin T. "Modern Fracturing Enhancing Natural Gas Production". BJ Services Company. Houston, Texas. 2007.
- El-Amin M.F, Salama A, Sun S. "Modeling and Simulation of Nanoparticles Transport in a Two-Phase Flow in Porous Media". SPE 154972. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands. 12–14 Junio del 2012.
- El-Amin M.F, Sun S, Salama A. "Modeling and Simulation of Nanoparticle Transport in Multiphase Flows in Porous Media: CO<sub>2</sub> Sequestration". SPE 163089. Mathematical Methods in Fluid Dynamics and Simulation of Giant Oil and Gas Reservoirs held in Istanbul, Turkey. 3–5 de Septiembre del 2012.
- Energy Information Administration (EIA). "World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States". Abril del 2011.
- Escalera Alcocer J.A. "Potencial de Recursos No Convencionales Asociado a Plays de Aceite y Gas de Lutitas en México". Expo Foro Pemex 2012. 37 Páginas. 01 de Agosto del 2012.
- Esmaeili. "Applications of Nanotechnology in Oil and Gas Industry". Presented at Petrotech 2009 Conference, New Delhi, India. 11-15 de Enero del 2009.
- Espin D. et al. "Methods for Treating Drilling Fluid Using Nanoparticles". United States Patent 6579832. 17 de Junio del 2003.

- Espinasse B, Hotze E.M, Wiesner, M.R. "Transport and Retention of Colloidal Aggregates of  $C_{60}$  in Porous Media: Effects of Organic Macromolecules, Ionic Composition and Preparation Method". *Environ. Sci. Technol*, Vol. 41. Páginas 7396-7402. 2007.
- Fahlman B.D. "Chapter 6: Nanomaterials". *Materials Chemistry*. Editorial Springer. Páginas 235-356. 2007.
- Folk R.L. "Petrology of Sedimentary Rocks". Hemphill Publishing Company. Austin Texas. 1974.
- Friedheim J. et al. "Nanotechnology for Oilfield Applications – Hype or Reality?". SPE 157032. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands. 12-14 de Junio del 2012.
- Gruesbeck C, Collins R.E. "Entrainment and Deposition of Fines Particles in Porous Media". *SPE Journal* Vol. 22, No. 6. Páginas 847–856. Diciembre de 1982.
- Hamedi Shokrlu Y, Babadagli T. "Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil". SPE 146661. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA. 30 de Octubre al 2 de Noviembre del 2011.
- Holditch S.A, Cheng K, Wu W. "Integrated Management and Visualization of Unconventional Resource Evaluation Data". SPE 143822. SPE Digital Energy Conference and Exhibition, The Woodlands, Texas, USA. 19-21 de Abril del 2011.
- International Energy Agency (IEA). "World Energy Outlook 2012 Factsheet". *World Energy Outlook 2012*. Editorial Corlet. Noviembre del 2012.
- Jaideep R. "Commercialisation of Nanotechnology: Global Overview and European Position". *Euro Nano Forum*. Budapest, Hungría. 14 Páginas. 30 de Mayo del 2011.
- Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. "Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments". *Journal of Canadian Petroleum Technology* Vol 46, No. 10. Páginas 55-61. Octubre del 2007.
- Javadpour F. "Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks (Shales and Siltstones)". *Journal of Canadian Petroleum Technology* Vol 48, No. 8. Páginas 16-21. Agosto del 2009.
- Jenkins C.D, Boyer C. "Coalbed- and Shale-Gas Reservoirs". SPE 103514. *Schlumberger Journal of Petroleum Technology*, Vol. 60, No. 2. Páginas 92-99. Febrero del 2008.
- Kennedy R.L, Knecht W.N, Georgi D.T. "Comparisons and Contrasts of Shale Gas and Tight Gas Developments, North American Experience and Trends". SPE 160855. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia, 8–11 Abril del 2012.

- Khilar K.C, Fogler H.S. "Migrations of Fines in Porous Media (Theory and Application of Transport in Porous Media)". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston. 171 Páginas. 1998.
- Kong X, Ohadi M. "Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry – An Overview of the Recent Progress". SPE 138241. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference held in Abu Dhabi, UEA. 1-4 de Noviembre del 2010.
- Krishnamoorti R. "Extracting the Benefits of Nanotechnology for the Oil Industry". Journal of Petroleum Engineering. Páginas 24-26. Noviembre del 2006.
- Monteiro P.J.M, Rycroft C.H, Isaakovich B.G. "A Mathematical Model of Fluid and Gas Flow in Nanoporous Media. PNAS Vol. 109, No. 50. Páginas 20309–20313. 11 de Diciembre del 2012.
- Morales D. et al. "A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsions formation". Langmuir, Vol. 19. Páginas 7196-7200. 2003.
- National Nanotechnology Initiative. "Manufacturing at the Nanoscale". <http://nano.gov/nanotech-101/what/manufacturing#content#content#content>.
- National Nanotechnology Initiative. "Seeing at the Nanoscale". <http://nano.gov/nanotech-101/what/seeing-nano#content#content#content>.
- National Nanotechnology Initiative. "Size of the Nanoscale". <http://nano.gov/nanotech-101/what/nano-size#content#content#content>.
- National Nanotechnology Initiative. "What is Nanotechnology?". <http://nano.gov/nanotech-101/what/definition#content#content#content>.
- National Nanotechnology Initiative. "What's So Special about the Nanoscale". <http://nano.gov/nanotech-101/special#content#content>.
- National Nanotechnology Initiative. "Working at the Nanoscale". <http://nano.gov/nanotech-101/what/working-nanoscale#content#content#content>.
- Nome S, Johnston P. "From Shale to Shining Shale A Primer on North American Shale Gas Plays", Deutsch Bank. 22 de Julio del 2008.
- O'Rourke E, Morrison M. OECD/NNI International Symposium on Assessing the Economic Impact of Nanotechnology. "Background paper 1: Challenges for Governments in Evaluating Return of Investment from Nanotechnology and its broader Economic Impact". Páginas 9-10. Marzo del 2012.
- Porras M. et al. "Studies of Formation of W/O Nano-emulsions". Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects, Vol. 249. Páginas 115-118. 2004.

- Riley M. et al. "Application of Nanotechnology in Drilling Fluids". SPE 157031. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands. 12–14 Junio del 2012.
- Riley M. et al. "Wellbore Stability in Unconventional Shale – The Design of a Nano-particle Fluid". SPE 153729. SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition held in Mumbai, India. 28-30 de Marzo del 2012.
- Rittner M.N, Abraham T. "The Nanostructured Materials Industry". The American Ceramic Society Bulletin 76, No. 6. Páginas 51-53. Junio de 1997.
- Roco M.C. "Review of U.S. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices". World Technology Evaluation Center. Loyola University. Baltimore, Maryland. 1997.
- Rodriguez E. et al. "Enhanced Migration of Surface-Treated Nanoparticles in Sedimentary Rocks". SPE 124418. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana. USA. 4–7 de Octubre del 2009.
- Roy S, Raju R, Chuang H.F, Cruden B.A, Meyyappan M. "Modeling Gas Flow through Microchannels and Nanopores". Journal of Applied Physics, Vol. 93, No. 8. Páginas 4870-4879. 2003.
- Rusheet D.S. "Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils". SPE 129539. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA. 4-7 de Octubre del 2009.
- Saleh, N. et al. "Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe<sub>0</sub> Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns." Environmental Science & Technology, Vol. 42. Páginas 3349-3355. 2008.
- Schoch R.B. et al. "Transport Phenomena in Nano-fluidics". Review of Modern Physics. Vol. 80. Páginas 839- 883. Julio-Septiembre del 2008.
- Sensoy T. "Use of Nanoparticles for Maintaining Shale Stability". Tesis de Maestria. The University of Texas at Austin, Austin, 2009.
- Shihab-Eldin A. et al. "Oil Outlook to 2020". OPEC Review Vol. 25, No. 4. Páginas 291-313. Diciembre del 2001.
- Subodh S, Ramadan A. "Vital Role of Nanopolymers in Drilling and Stimulation Fluid Applications". SPE 130413. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Florence, Italy. 19-22 de Septiembre del 2010.
- ten Wolde Arthur. "Nanotechnology Towards a Molecular Construction Kit". Netherlands Study Centre for Technology Trends. Holanda. Páginas 28-149. 1998.
- Ullo J. et al. "Big Things in Small Packages". Oilfield Review. Vol. 22. Páginas 38-49. Otoño del 2010.
- Verwey E.J.W, Overbeek J.Th.G. "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam, 1948.

- Warlick International. "North American Unconventional Gas Market Report 2010". Edition 1 of 2. 2010.
- Wasan D.T, Nikolov A.D. "Spreading of Nanofluids on Solids". Nature Vol. 423 No. 10. Páginas 156-159. 2003.
- Yu J. et al. "Study of Adsorption and Transportation Behavior of Nanoparticles in Three Different Porous Media". SPE 153337. Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA. 14–18 Abril del 2012.
- Zhang et al. "Experimental Study on the Effective Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Nanofluids". Noviembre del 2005.
- Zhang L.D. "Preparation and Application Technology for Ultrafine Powder". Editorial Sinopec. Páginas 22-30. 2001.
- Zhang R. et al. "A New Family of Nanoparticles Based Drilling Fluids". SPE 160045. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio Texas, USA. 8-10 de Octubre del 2012.
- Zhang T, Roberts M.R, Bryant S.L, Huh C. "Foams and Emulsions Stabilized With Nanoparticles for Potential Conformance Control Applications". SPE 121744. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas. 20-22 de Abril del 2009.



## Nomenclatura

$A$  - área de sección transversal

$C_H$  - constante de Hamaker

$C_{ie}$  - constante para la interacción energética en función de la propiedad de las moléculas

$C_{i,w}$  - concentración volumétrica de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  en la fase acuosa

$C_{j,o}$  - concentración volumétrica de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $j$  en la fase aceite

$D$  - coeficiente de dispersión

$Dis$  - distancia

$D_k$  - coeficiente de difusión de Knudsen

$Dif_B$  - coeficiente de difusión Browniano

$D_{i,w}$  - coeficiente de dispersión de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  en la fase acuosa

$D_{j,o}$  - coeficiente de dispersión de las nanopartículas del intervalo de tamaño  $j$  en la fase aceite

$F$  - coeficiente teórico adimensional

$J$  - flujo total másico de gas a través de un nanoporo

$J_D$  - flujo debido a la difusión de Knudsen

$J_a$  - flujo advectivo debido al gradiente de presión

$K$  - permeabilidad absoluta

$K_0$  - permeabilidad absoluta inicial

$K_n$  - número de Knudsen

$L_p$  - longitud del poro

$M$  - masa molar

$MMM$  - miles de millones

$N$  - newtons

$R$  - constante universal de los gases (8.314 J/mol/K)

$R_e$  – radio de la esfera

$R_{i,w}$  - tasa neta de pérdida nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  en la fase acuosa

$R_{j,o}$  - tasa neta de pérdida nanopartículas del intervalo de tamaño  $j$  en la fase aceite

$S_o$  - saturación de aceite

$S_{or}$  - saturación de aceite residual.

$S_w$  - saturación de agua

$S_{wi}$  - saturación inicial de agua

$T$  - temperatura absoluta en Kelvin

$Tpc$  - trillones de pies cúbicos

$U$  - velocidad advectiva promedio a través de un poro

$W(Dis)$  - energía de interacción total entre la esfera y la superficie

$W(Dis)_A$  - energía de interacción atractiva debido a las interacciones de van der Waals.

$W(Dis)_R$  - energía de interacción repulsiva debido a la repulsión eléctrica de la capa eléctrica doble

$a_{sp}$  - área específica para una muestra de rocas

$a_{tot}$  - área total superficial en contacto con los fluidos para todos los tamaños de los intervalos de las nanopartículas por unidad másica volumétrica

$bbl$  - barriles

$c$  - concentración

$cm$  - centímetro

$cmm$  – centimilímetro

$cp$  - centipoises

$c\mu m$  – centimicrómetro o centimicra

$d$  - diámetro del poro

$dm$  - decímetro

$dmm$  - decimilímetro

$d\mu m$  – decimicrómetro o decimicra

$e$ - energía

$f$  - fracción del área de sección transversal original abierta al flujo

$ft$  - pies

$gal$  - galones

$h$  - número de tamaños del intervalo de nanopartículas en la fase acuosa

$k_B$  - constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23} J/K$ )

$k_D$  - permeabilidad de Darcy

$k_{ap}$  - permeabilidad aparente

$k_f$  - constante para la filtración de los fluidos permitidos por los poros taponados

$k_{ro}$  - permeabilidad relativa al aceite

$k_{rw}$  - permeabilidad relativa al agua

$k_{ro,p}$  - permeabilidad relativa al aceite pueden expresada como una función lineal de la superficie cubierta por las nanopartículas

$k_{rw,c}$  - permeabilidad relativa al agua cuando las superficies por unidad másica volumétrica están completamente ocupadas por nanopartículas

$k_{rw,o}$  - permeabilidad relativa al aceite cuando las superficies por unidad másica volumétrica están completamente ocupadas por nanopartículas

$k_{rw,p}$  - permeabilidad relativa al agua pueden expresada como una función lineal de la superficie cubierta por las nanopartículas

$k_{wa}$  - permeabilidad efectiva medida después de la prueba con HLPN

$k_{wb}$  - permeabilidad efectiva medida antes de la prueba con HLPN

$l$  – constante dentro de un rango entre 2.5 y 3.5

$lb$  - libras

$m$  – metro

$ml$  - mililitros

$min$  - minutos

$mN$  – milinewtons

$mm$  - milímetro

$m_o$  - movilidad de la fase no-mojante (aceite)

$m_{o0}$  – movilidad final de la fase no-mojante (aceite)

$m_w$  - movilidad de la fase mojante (agua)

$m_{w0}$  – movilidad final de la fase mojante (agua)

$n$  - número de tamaño del intervalo de las nanopartículas en la fase aceite

$nD$  - nanoDarcys

$nN$  – nanonewtons

$nm$  – nanómetro/s

$p_1$  - presión en la entrada de un poro

$p_2$  - presión en la salida de un poro

$p_{avg}$  - presión promedio entre la entrada y salida de un poro

$pc$  - pies cúbicos

$p_c$  – presión capilar

$p_o$  - presión de la fase aceite

$p_w$  - presión de la fase agua

$ppb$  - partes por billón

$q$  – gasto de flujo

$r$ - radio del poro

$r_a$  – relación entre el área específica y el área total

$r_m$  - radio de la molécula

$r_p$ - radio de la partícula.

$seg$ - segundos

$t$  – tiempo

$v$  – velocidad del fluido

$v_o$  – vector velocidad de la ecuación de Darcy de la fase aceite

$v_{oc}$  - velocidad crítica para la fase aceite

$v_w$  – vector velocidad de la ecuación de Darcy de la fase agua

$v_{wc}$  - velocidad crítica para la fase acuosa

$vol_{i,w}$  - volumen de nanopartículas de tamaño del intervalo  $i$  en contacto con la fase acuosa disponible en la superficie de los poros por unidad másica volumétrica de roca

$vol_{i,w}^*$  - volumen de nanopartículas de tamaño del intervalo  $i$  atrapado en las gargantas de poro de la fase acuosa por unidad másica volumétrica de la roca (arenisca) debido al taponamiento y puenteo

$vol_{j,o}$  - volumen de nanopartículas del intervalo de tamaño  $j$  en contacto con la fase aceite disponible en la superficie porosa por unidad másica volumétrica rocosa

$vol_{j,o}^*$  - volumen de nanopartículas del intervalo de tamaño  $i$  atrapadas en las gargantas porosas de la fase aceite por unidad másica volumétrica rocosa debido al taponamiento y puenteo

$w$  – par potencial

$x$  - eje perpendicular al eje  $z$

$z$  - eje perpendicular de la superficie y pasa a través de la molécula

$z_i$  – valencia del ión  $i$

$\alpha_{d,i,w}$  - coeficiente de la retención superficial de las nanopartículas en el intervalo  $i$  de la fase acuosa

$\alpha_{d,j,o}$  - coeficiente de la retención superficial de las nanopartículas en el intervalo  $j$  de la fase aceite

$\alpha_{c,i,w}$  - coeficiente del atrapamiento de las nanopartículas en el intervalo  $i$  de la fase acuosa

$\alpha_{c,j,o}$  - coeficiente del atrapamiento de las nanopartículas en el intervalo  $j$  de la fase aceite

$\alpha_{pt,i,w}$  - constante de bloqueo en la garganta de poro de las nanopartículas en el intervalo  $i$  de la fase acuosa

$\alpha_{pt,j,o}$  - constante de bloqueo en la garganta de poro de las nanopartículas en el intervalo  $j$  de la fase aceite

$\beta$  - coeficiente del área superficial

$\emptyset$  - porosidad

$\emptyset_0$  - porosidad inicial

$(\delta\emptyset)_{i,w}$  - cambios de porosidad debido a la liberación o retención de las nanopartículas del intervalo  $i$  en la fase acuosa

$(\delta\emptyset)_{j,o}$  - cambios de porosidad debido a la liberación o retención de las nanopartículas del intervalo  $j$  en la fase aceite

$\theta_w$  - constante de los cambios de la permeabilidad relativa debido a la suspensión de las nanopartículas en la fase acuosa

$\theta_o$  - constante de los cambios de la permeabilidad relativa debido a la suspensión de las nanopartículas en la fase aceite

$\rho$  – densidad del fluido

$\rho_1$  - densidad del fluido en la entrada de un poro

$\rho_2$  - densidad del fluido en la salida de un poro

$\rho_{avg}$  - densidad promedio entre la entrada y salida de un poro

$\rho_s$  - densidad de la superficie

$\rho_e$  - densidad de la esfera

$\rho_{\infty i}$  - densidad del ion  $i$  en la solución

$\mu$  - viscosidad del fluido circundante

$\mu_w$  - viscosidad del agua

$\mu_o$  – viscosidad del aceite

$\mu_{rw}$  – viscosidad relativa al agua

$\mu_{ro}$  – viscosidad relativa al aceite

$\mu m$  – micrómetro o micra

$\xi$  - coeficiente de acomodación del momento tangencial

$\tau$  - trayectoria libre de paso del gas

$\delta$  - diámetro de colisión de la molécula de gas

$\kappa$  – constante de desorción

$\psi$  – potencial eléctrico debido a la densidad de carga de la capa difusora

$\varepsilon_0$ - constante eléctrica

$\varepsilon_r$ - permitividad estática relativa

$n_i^\infty$  - densidad volumétrica neta

$\kappa$  - espesor de la capa difusiva doble eléctrica o proyección longitudinal de Debye

$\gamma$  - superficie potencial reducida

$\varphi_0$  - potencial en la superficie

$^\circ F$  – grados Fahrenheit