



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE
TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y
ARQUITECTURA



**“NANOPARTÍCULAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ COMO ADITIVOS EN FLUIDOS DE
INUNDACIÓN DE BAJA SALINIDAD PARA EL RECOBRO MEJORADO DE ACEITE”**

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. KATHERINE MACIAS COLLADO

DIRECTORA DE TESIS:
Dra. MAYRA ANGELICA ÁLVAREZ LEMUS

CO-DIRECTORA:
Dra. VIRIDIANA WENDY VELÁZQUEZ VÁZQUEZ

CUNDUACÁN TABASCO, JUNIO DEL 2026



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE
TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y
ARQUITECTURA



**“NANOPARTÍCULAS DE Al_2O_3 - SiO_2 COMO ADITIVOS EN FLUIDOS DE
INUNDACIÓN DE BAJA SALINIDAD PARA EL RECOBRO MEJORADO DE ACEITE”**

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. KATHERINE MACIAS COLLADO

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. MAYRA ANGELICA ÁLVAREZ LEMUS

CO-DIRECTORA:

Dra. VIRIDIANA WENDY VELÁZQUEZ VÁZQUEZ

CUNDUACÁN TABASCO, JUNIO DEL 2026

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 29 del mes de junio del año 2026, el que suscribe I.Q. Katherine Macías Collado alumna(o) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería con número de matrícula 242D19006, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor(a) de la Tesis presentada para la obtención del grado de Maestría y titulada “Nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad para el recobro mejorado de aceite” dirigida por Dra. Mayra Angelica Álvarez Lemus.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Villahermosa, Tabasco a 29 de junio de 2026

Katherine Macías Collado
Nombre y Firma

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2026
año de
Margarita
Maza

JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 29 de junio de 2026.

MEM/AP-DAIA/160/2026

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA

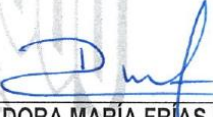
Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"Nanopartículas de $Al_2O_3-SiO_2$ como aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad para el recobro mejorado de aceite"

Desarrollado por la IQ: **KATHERINE MACIAS COLLADO**, de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL


DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
PRESIDENTE


DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
SECRETARÍA


DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS
VOCAL 1


DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 2


DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA
VOCAL 3

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Carretera Cunduacán -Jalpa de Méndez, km 1, Col. La Esmeralda,
C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
e-Mail: dirección.daia@ujat.mx

www.ujat.mx



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2026
año de
Margarita
Maza

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/712/2026
FECHA: 30 de junio de 2026
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

IQ. KATHERINE MACIAS COLLADO

PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de TESIS denominado:

“Nanopartículas de $AL_2O_3-SiO_2$ como aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad para el recobro mejorado de aceite”

Para obtener el grado de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Directora de Tesis a la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus y su Co-directora la Dra. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envió un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA

c.c.p. Archivo
DRA'DMFM / MCA'RACT



DIRECCIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

Villahermosa, Tabasco a 29 de junio del 2026.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORA en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad para el recobro mejorado de aceite.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad

COLABORADORES



Katherine Macias Collado
Egresada



Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus
Directora



Dra. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez
Co-directora

Testigos



Dr. Rosendo López González



IQ. Nestora Díaz Pulido

DEDICATORIA

A mis sobrinos Ingrid, Iker, Christian y Gael. Ustedes son mi mayor fuente de inspiración y motivación, cada cosa que hago es por y para ustedes. Gracias por siempre regalarme de su energía y frescura, los amo con todo lo que soy.

A mi novio y mejor amigo Nacho. Gracias por cada día motivarme e inspirarme a ser una mejor versión de mí. Creíste en mí desde que estaba iniciando la licenciatura y es un placer seguir compartiendo logros a tu lado. Gracias por tu amor, tu paciencia y por todo lo bueno que aportas a mi vida. Hoy, mañana y siempre, te amo.

A mis padres y hermanos. Soy fragmentos de cada uno de ustedes y no hay algo que me haga sentir más orgullosa. Gracias por siempre apoyarme, por su amor, por sus consejos y por dejarme ser lo que quiera ser. Gracias por ser mi familia. Los amo.

A mis amigos Nes, Nacho A., Fer M., Itzel, Ale, Luz, Luce y Karen. Estar rodeada de ustedes me ayuda a continuar en los días difíciles, gracias por todo lo bueno que me aportan y por formar parte de mi vida. Un agradecimiento especial a Nacho A., por apoyarme siempre en cada sentido, por motivarme, creer en mí, por darme la herramienta principal para llevar a cabo este proyecto y por ser mi amiguito todos estos años. Los amo y agradezco su amistad.

A Max, mi amiguito perruno que sigue acompañándome en las noches de estudio y sigue compartiendo de la buena música conmigo. Por más años a tu lado mi bebé perruno.

A los que de una u otra forma han formado parte de mi camino: Gracias. Este logro también les pertenece. Y finalmente, gracias a la vida por permitirme llegar hasta aquí. Que este trabajo sea solo el comienzo de todos los sueños que aún me faltan por alcanzar.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por otorgarme el espacio en el laboratorio de nanotecnología para aplicaciones en biomedicina y medio ambiente (Nanoujat) en el centro de investigación en ciencia y tecnología aplicada del estado de Tabasco (CICTAT) de la división académica de ingeniería y arquitectura.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgado bajo la convocatoria de Becas Nacionales para estudios de posgrado (2024-02).

Al laboratorio de nanotecnología por permitirme el uso de los reactivos, equipos de síntesis y equipos de caracterización. Además, por el aporte de conocimiento de cada uno de los integrantes del cuerpo académico que lo integran.

A la Universidad Autónoma del Carmen y al M.C. Fernando del Jesús Solana Neria por permitirme realizar mi estancia y enriquecer mi proyecto de manera satisfactoria. Gracias Fer por compartirme tu conocimiento y guiarme cuando fue necesario.

A mi asesora y directora de tesis, la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus por su confianza, su guía y su enseñanza cada día en el laboratorio. Gracias por siempre motivarnos a seguir cuestionando todo y a siempre tener palabras de apoyo y motivación para todos en el lab. Ha sido un placer trabajar y aprender de usted a través de los años.

A mi co-directora de tesis, la Dra. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez por su confianza, sus aportes y su paciencia. Gracias por siempre motivar a dar lo mejor, por su energía que contagia y por su pasión al enseñar.

Al cuerpo académico que integra al laboratorio de Nanoujat. Al Dr. Rosendo, Dr. Getsemaní, Dra. Cinthia, Dra. Ruth, Dr. Sergio muchas gracias por sus aportes durante el tiempo que estuve en el laboratorio y por ser excelentes maestros dentro y fuera del salón de clases y laboratorio.

A mi comité revisor, el Dr. Erik Ramírez, la Dra. Dora María Frías, el Dr. Rosendo y la Dra. Cinthia. Muchas gracias por sus aportes, cuestionamientos y observaciones para nutrir mi proyecto de investigación.

A mi amiguita y compañera de proceso Nes. Gracias amiguita por siempre motivarme y dejarme aprender de ti durante otros dos años. Espero pronto volver a compartir conocimiento contigo.

Finalmente, a cada persona que creyó y confió en mi en este proceso. ¡Gracias!

ÍNDICE DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD	3
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN.....	4
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS.....	6
DEDICATORIA.....	7
AGRADECIMIENTOS.....	8
TÍTULO.....	15
RESUMEN.....	16
ABSTRACT	17
PALABRAS CLAVES.....	18
INTRODUCCIÓN	19
Capítulo 1 GENERALIDADES.....	20
Marco teórico.....	20
1.1 Recuperación mejorada de aceite (EOR).....	20
1.2 Inyección de agua de baja salinidad (LSWF).....	21
1.3 Mecanismos fisicoquímicos involucrados en LSWF.....	21
1.4 Nanomateriales aplicados en EOR	23
1.5 Estabilidad coloidal en nanofluidos.....	27
1.6 Viscosidad aparente en procesos EOR	28
1.7 Imbibición espontanea como método de evaluación de recobro mejorado.	30
Justificación.....	32
Pregunta de investigación.....	34
Hipótesis.....	34
Objetivos.....	35
Objetivo general	35
Objetivos específicos	35
Capítulo 2 METODOLOGÍA.....	36
Síntesis de SiO ₂	36
Síntesis de Al ₂ O ₃	37

Ruta 1: γ - Al_2O_3	37
Ruta 1: γ - Al_2O_3 - SiO_2	38
Ruta 2: η - Al_2O_3	38
Ruta 2 : η - Al_2O_3 – SiO_2	39
Preparación de salmueras	39
Caracterización de los materiales.....	39
Pruebas de estabilidad.....	40
Pruebas de mojabilidad (ángulo de contacto).....	40
Análisis SARA	41
Pruebas de inundación	41
Nomenclatura de los materiales sintetizados.....	42
Capítulo 3 RESULTADOS	43
Espectroscopía Infrarroja por Transformada De Fourier (FTIR).....	43
Difracción de rayos x.....	47
Análisis termogravimétrico.....	52
Fisorción de N_2	56
Pruebas de turbidez	65
Dispersión de luz dinámica (DLS)	68
Estabilidad visual.....	69
Dispersión de Luz Dinámica (DLS) en diferentes medios.....	70
Potencial zeta	72
Análisis SARA	73
Ángulo de contacto	75
Viscosidad aparente.....	76
Capítulo 4 DISCUSIÓN	81
Influencia de la fase cristalina y la concentración Al_2O_3 a SiO_2	81
Estabilidad coloidal de los nanofluidos.....	84
Alteración en la mojabilidad y su efecto en la eficiencia del recobro mejorado	85

Capítulo 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	88
Conclusiones	88
Recomendaciones	90
REFERENCIAS	91
Capítulo 6 ANEXOS	95
Anexo 1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	95
Anexo 2, Prueba de Recobro	97
Anexo 3. Análisis FWHM	98
Anexo 4. Alojamiento de la tesis en el repositorio institucional	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Nomenclatura de todos los materiales sintetizados y evaluados.....	42
Tabla 3-1 Tamaño de cristalito de los materiales sintetizados a partir de los planos cristalográficos (440) y (400) de las fases cristalina eta y gamma, respectivamente.	52
Tabla 3-2 Propiedades texturales de los materiales.	58
Tabla 3-3 Tamaños hidrodinámicos obtenidos para los materiales sintetizados empleando agua como dispersante a temperatura ambiente.....	68
Tabla 3-4 Tamaños hidrodinámicos de los materiales con mejor dispersión en sus respectivas soluciones salinas.....	71
Tabla 3-5 Potencial Zeta de los materiales seleccionados en diferentes medios dispersantes.	72
Tabla 3-6 Propiedades del hidrocarburo empleado.	74
Tabla 6-1 Análisis EDS de las muestras.....	96
Tabla 6-2 Porcentaje de recuperación Amott obtenida de acuerdo a la imbibición espontanea de Amott.....	97
Tabla 6-3 Análisis de intensidad y anchura de los picos (400) y (440) de los materiales a 600 °C	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Técnicas de recobro de aceite	20
Figura 1.2 Modificación de mojabilidad durante el proceso de recobro mejorado	21
Figura 1.3 Fases de transición de los hidróxidos de aluminio hacia los óxidos de aluminio.	25
Figura 2.1 Proceso de síntesis de SiO_2	36
Figura 2.2 Proceso de síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
Figura 2.3 Síntesis de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
Figura 3.1 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 1 previo a la calcinación.	43
Figura 3.2 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 1 después de ser calcinado a 600°C	45
Figura 3.3 (a) Espectro FTIR de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} correspondiente a: A 110, AS1 110, AS3 110, y AS5 110. (b) Espectro FTIR de los materiales de 1500 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	46
Figura 3.4 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 2 después de ser calcinado a 300°C	47
Figura 3.5 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra A 100.	48
Figura 3.6 Difractograma de rayos X correspondiente a A 600, AS1 600, AS3 600 y AS5 600.	49
Figura 3.7 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra A 110.	50
Figura 3.8 Difractograma de rayos X correspondiente a las muestras A 400, AS1 400, AS3 400 y AS5 400.	51
Figura 3.9 Análisis termogravimétrico del material A 100.	53
Figura 3.10 Análisis termogravimétrico de A110.	54
Figura 3.11 Análisis termogravimétrico de S.	55
Figura 3.12 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196.15°C de los materiales tratados térmicamente a 300°C	57
Figura 3.13 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados a 300°C	60
Figura 3.14 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados a 600°C	61
Figura 3.15 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados a 600°C	63
Figura 3.16 Propiedades texturales de S (a) Isotherma de adsorción-desorción, (b) distribución de tamaño de poro.	64
Figura 3.17 Prueba de turbidez de los materiales en diferentes medios: (a) agua, (b) NaCl , (c) MgCl_2 , (d) MgSO_4 a temperatura ambiente.	66
Figura 3.18 Prueba visual de estabilidad de las muestras en diferentes medios acuosos en el tiempo inicial y 24 h a temperatura ambiente.	69

Figura 3.19 Ángulo de contacto de los materiales en diferentes medios acuosos.	75
Figura 3.20 Viscosidad aparente del (i) crudo + NaCl + A 300, (ii) crudo + NaCl, (iii) crudo a temperaturas de (a) 60 °C y (b) 25 °C.....	77
Figura 3.21 Viscosidad aparente del (i) crudo, (ii) crudo + MgSO ₄ , (iii) crudo + MgSO ₄ + AS1 300, a temperaturas de (a) 60 °C y (b) 25 °C.	78
Figura 6.1 Microscopía Electrónica de Barrido de a) η -Al ₂ O ₃ (A 300), b) SiO ₂ (S), c) AS1 300 y d) AS5 300.	95

TÍTULO

**“NANOPARTÍCULAS DE Al_2O_3 - SiO_2 COMO ADITIVOS EN FLUIDOS DE INUNDACIÓN
DE BAJA SALINIDAD PARA EL RECOBRO MEJORADO DE ACEITE”**

RESUMEN

En los últimos años, las técnicas de recobro mejorado de aceite (EOR, por sus siglas en inglés “Enhanced oil recovery”) han cobrado relevancia debido a la progresiva disminución de producción en los reservorios maduros. Dentro de estas técnicas, la inyección de fluidos de baja salinidad (LSWF, por sus siglas en inglés “Low salinity waterflooding”) ha demostrado gran potencial debido a su capacidad para alterar la interacción roca-fluido y mejorar la mojabilidad del crudo. Sin embargo, su eficiencia se puede ver limitada debido a la estabilidad del sistema y las condiciones del reservorio. En este contexto, el uso de nanopartículas como aditivos en la inyección de fluidos ha cobrado relevancia como una prometedora alternativa para mejorar los mecanismos de recobro.

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de nanopartículas de Al_2O_3 , también conocido como alúmina y nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en procesos de LSWF, considerando la influencia de la fase cristalina, la modificación superficial y la composición iónica del medio. Para ello, se sintetizaron materiales mediante dos rutas químicas, obteniendo fases cristalinas como bayerita, boehmita, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante tratamientos térmicos controlados. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC), así como fisisorción de nitrógeno (BET/BJH), con el fin de determinar su estructura, composición y propiedades texturales.

La estabilidad coloidal de los nanofluidos se evaluó mediante pruebas de turbidez, dispersión de luz dinámica (DLS), dispersión de luz electroforética (ELS) y análisis visual, en diferentes medios acuosos (H_2O , NaCl , MgCl_2 y MgSO_4). Asimismo, se realizaron pruebas de mojabilidad mediante ángulo de contacto sobre pastillas de CaCO_3 envejecidas en crudo. Además, se realizaron pruebas de viscosidad aparente en sistemas crudo-agua-nanopartículas y la composición del crudo fue evaluada mediante un análisis SARA.

Los resultados mostraron que los materiales en fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, particularmente aquellos modificados con bajas concentraciones de sílice, presentaron mayor densidad de grupos hidroxilo, mayor área superficial específica y mejor estabilidad coloidal. Estas características favorecieron una mayor interacción con la superficie mineral y una modificación más eficiente de la mojabilidad hacia condiciones mojadas por agua. En contraste, los materiales en fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron menor estabilidad debido a la reducción de grupos superficiales activos.

Las suspensiones más estables, especialmente en medios con NaCl y MgCl_2 , presentaron mayores reducciones en el ángulo de contacto, lo que evidencia una relación directa entre estabilidad coloidal y alteración de mojabilidad. Asimismo, se observó un incremento moderado en la viscosidad aparente en presencia de nanopartículas, atribuido a interacciones con las fracciones pesadas del crudo, lo cual puede contribuir a mejorar la relación de movilidad durante el desplazamiento.

En conjunto, los resultados demuestran que la combinación de fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con bajo contenido de sílice representa una configuración favorable para la formulación de nanofluidos en procesos de LSWF. El control de la fase cristalina, la modificación superficial y la composición iónica del medio resulta fundamental para maximizar la eficiencia del recobro, posicionando a los nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como una alternativa viable y prometedora para aplicaciones en recuperación mejorada de petróleo.

ABSTRACT

In recent years, enhanced oil recovery (EOR) techniques have gained increasing relevance due to the progressive decline in production from mature reservoirs. Among these techniques, low salinity water flooding (LSWF) has shown great potential to modify rock–fluid interactions and improve oil mobilization. However, its efficiency may be limited by factors such as system stability and reservoir conditions. In this context, the use of nanoparticles as additives in injection fluids has emerged as a promising alternative to enhance recovery mechanisms.

The aim of this study was to evaluate the effect of alumina nanoparticles and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites in LSWF processes, considering the influence of crystalline phase, surface modification, and ionic composition of the dispersing medium. The materials were synthesized through two chemical routes, obtaining bayerite, boehmite, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases by controlled thermal treatments. Structural, chemical, and textural properties were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TGA/DSC), and nitrogen physisorption (BET/BJH) techniques.

Colloidal stability was evaluated by turbidity measurements, dynamic light scattering (DLS), electrophoretic light scattering (ELS), and visual inspection in different aqueous media (H_2O , NaCl, MgCl_2 , and MgSO_4). Wettability alteration was assessed through contact angle measurements on CaCO_3 pellets aged in crude oil. In addition, apparent viscosity tests were

performed on crude oil–water–nanoparticle systems, and crude oil composition was determined by SARA analysis.

The results showed that η - Al_2O_3 -based materials, particularly those modified with low silica contents, exhibited higher hydroxyl group density, larger surface area, and improved colloidal stability. These properties favored stronger interactions with the mineral surface and promoted a more effective wettability alteration toward water-wet conditions. In contrast, γ - Al_2O_3 materials displayed lower stability due to the reduction of active surface groups.

More stable suspensions, especially in MgCl_2 and NaCl -based systems, exhibited greater reductions in contact angle, demonstrating a direct relationship between colloidal stability and wettability modification. Furthermore, a moderate increase in apparent viscosity was observed in the presence of nanoparticles, attributed to interactions with heavy crude fractions, which may contribute to improving the mobility ratio during displacement processes.

Overall, the results demonstrate that the combination of η - Al_2O_3 with low silica content represents a favorable configuration for nanofluid formulation in LSWF applications. The control of crystalline phase, surface modification, and ionic composition is essential to maximize recovery efficiency, positioning Al_2O_3 – SiO_2 nanocomposites as a viable and promising alternative for enhanced oil recovery processes.

PALABRAS CLAVES

Al_2O_3 , SiO_2 , LSWF, Recobro mejorado, mojabilidad.

INTRODUCCIÓN

La inundación de fluidos de baja salinidad (LSWF, por sus siglas en inglés “Low salinity waterflooding”) es un método químico que pertenece al conjunto de técnicas empleadas en el recobro mejorado de aceite (EOR, por sus siglas en inglés “Enhanced oil recovery”). Esta técnica es capaz de modificar algunas propiedades del yacimiento para facilitar y optimizar la extracción adicional del aceite crudo. Los mecanismos asociados con LSWF son generalmente clasificados en dos categorías: interacción roca-fluido e interacción fluido-fluido.

En general, el objetivo de estas interacciones es alterar la mojabilidad de la roca en el reservorio y reducir la tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés “Interfacial tension”) entre el medio acuoso y la fase oleosa. Dentro de este contexto, las nanopartículas se han evaluado como aditivos en LSWF debido a su tendencia a alterar la mojabilidad y reducir la tensión interfacial.

Los óxidos metálicos, principalmente, el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el dióxido de silicio (SiO_2) han mostrados resultados prometedores debido a sus propiedades de alta superficie reactiva, su estabilidad química y su fase anfótera los cuales le permiten interactuar con las soluciones salinas y el crudo. Sin embargo, uno de los principales retos en su aplicación es su estabilidad coloidal y la transportación a través de medios porosos debido a problemas de aglomeración y sedimentación.

Las nanopartículas de alúmina han cobrado relevancia en los últimos años debido a sus propiedades como bajo costo, alta estabilidad térmica, alta área superficial específica y baja toxicidad. Todas estas propiedades son posibles debido a que la alúmina es metaestable y contiene varias estructuras cristalinas, considerándose como un material polimorfo. Estas estructuras son llamadas alúminas de transición tales como theta (Θ), gamma (γ), eta (η), delta (δ), chi (χ), kappa (κ) y alfa (α), las cuales derivan de hidróxidos y oxi-hidróxidos de alúmina como bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) y boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) (Busca, 2014).

Por otro lado, un óxido metálico que ha cobrado significativo interés en las últimas décadas debido a sus múltiples aplicaciones como biomedicina, catálisis, aparatos electrónicos e industria farmacéutica es el óxido de silicio. Las nanopartículas de sílice también se utilizan en nanocompuestos, donde mejoran las propiedades mecánicas y térmicas del material. Además, en la industria de petróleo, las nanopartículas de SiO_2 se usan para mejorar la recuperación de petróleo al alterar la mojabilidad de las rocas y reducir la tensión interfacial entre los hidrocarburos y el agua (Dubey et al., 2015; Rahimzadeh et al., 2022).

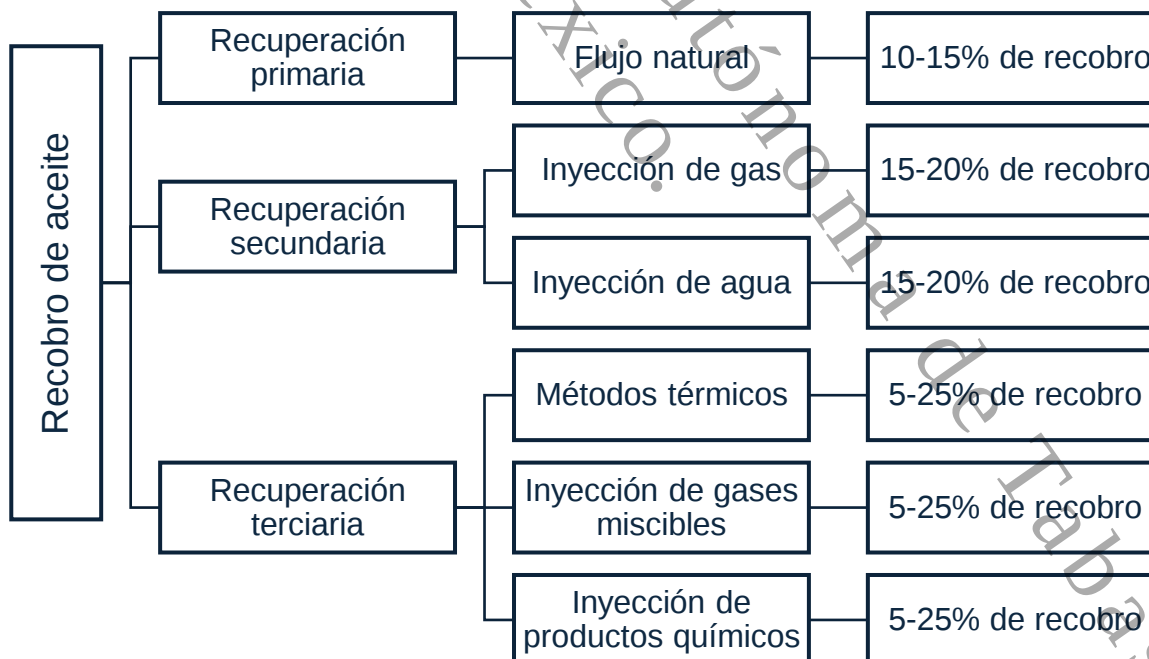
Capítulo 1 GENERALIDADES

Marco teórico

1.1 Recuperación mejorada de aceite (EOR)

La recuperación terciaria o el recobro mejorado de aceite (EOR), es un conjunto de técnicas diseñadas para la extracción adicional del crudo en el yacimiento después de la recuperación primaria y secundaria. Aproximadamente, entre el 10-15% del crudo es extraído durante la recuperación primaria, donde se aprovecha la presión natural del yacimiento para extraer el crudo. Cuando la presión decae, se implementa la recuperación secundaria encargada de utilizar métodos externos de inyección de agua o gas para mantener la presión del yacimiento por encima del punto de burbuja. Durante esta etapa, se recupera el 15-20% adicional del crudo en el yacimiento. Finalmente, se recurre a las técnicas de EOR para recobrar entre el 5-25% del aceite original en el lugar (OOIP, por sus siglas en inglés "Original oil in place") adicional (Derkani et al., 2018; Massoud et al., 2023). Los procesos de EOR pueden clasificarse en tres ramas tal como se observa en la figura 1.1: métodos térmicos, inyección de gases miscibles e inyección de productos químicos.

Figura 1.1 Técnicas de recobro de aceite



Nota i Elaboración propia (Mumbere et al., 2025)

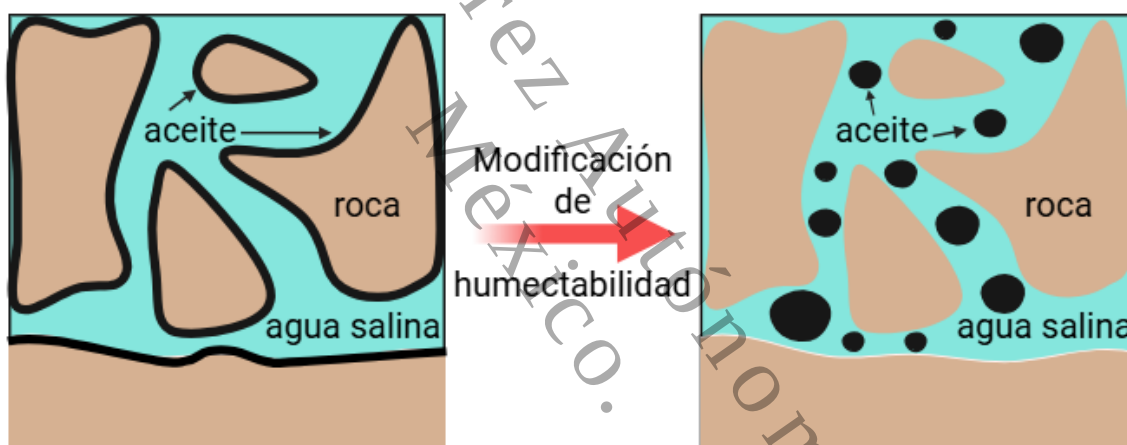
La inyección de productos químicos consta de la inyección de agua combinado con concentraciones bajas de aditivos químicos como polímeros, surfactantes o fluidos alcalinos para

incrementar el recobro reduciendo la tensión interfacial entre agua-crudo o incrementando la mojabilidad del agua dentro del yacimiento (Al-Asadi et al., 2022). Dentro de esta rama, sobresale la inyección de fluidos de baja salinidad (LSWF), el cual ha cobrado relevancia en los últimos años.

1.2 Inyección de agua de baja salinidad (LSWF)

La LSWF también conocida como inyección de agua inteligente (SWF, por sus siglas en inglés “Smart waterflooding”) es una técnica de inyección de salmuera con concentración iónica controlada que va desde 1000 ppm hasta 5000 ppm (Arain et al., 2024). El mecanismo de acción de LSWF se divide en dos: (i) interacción roca-fluido la cual envuelve la alteración en la mojabilidad (Figura 1.2) y (ii) la interacción fluido-fluido, la cual consiste en la reducción de tensión interfacial (IFT) y la formación de micro dispersión (Arain et al., 2024; Katende & Sagala, 2019).

Figura 1.2 Modificación de mojabilidad durante el proceso de recobro mejorado



Nota ii Imagen adaptada de Mumbere (2025)

Aunque el LSWF ha sido ampliamente estudiado durante las últimas dos décadas, todavía no existe consenso sobre cuál es el mecanismo dominante responsable del incremento en la recuperación de aceite. Mientras algunos autores atribuyen este efecto principalmente a la alteración de la mojabilidad, otros sugieren contribuciones importantes de mecanismos asociados a interacciones fluido-fluido, incluyendo cambios en la tensión interfacial, viscoelasticidad interfacial y formación de microemulsiones (Villero-Mandon et al., 2024).

1.3 Mecanismos fisicoquímicos involucrados en LSWF

A pesar de que el proceso de inyección LSWF ha demostrado su capacidad para incrementar la recuperación de hidrocarburos en distintos tipos de yacimientos, el mecanismo responsable de este comportamiento continúa siendo objeto de debate. Diversos estudios han propuesto que

el incremento en la recuperación no puede atribuirse a un único fenómeno, sino a la interacción simultánea de procesos que involucran las fases roca-salmuera-crudo (Al-Asadi et al., 2022; Foroozesh & Kumar, 2020). Entre los mecanismos más ampliamente aceptados se encuentran la alteración de la mojabilidad, la expansión de la doble capa eléctrica, el intercambio iónico multicomponente, la migración de finos, el incremento local del pH y la reducción de la tensión interfacial. Sin embargo, la importancia relativa de cada uno de estos mecanismos depende de factores como la mineralogía de la roca, la composición química de la salmuera, las características del crudo y las condiciones del yacimiento, lo que explica la diversidad de resultados reportados en la literatura. Por esta razón, el estudio de los mecanismos asociados al LSWF continúa siendo un área activa de investigación para comprender y optimizar su aplicación en procesos de recuperación mejorada de aceite.

La mojabilidad está definida como la tendencia de un fluido a extenderse sobre una superficie, en este caso de la roca del yacimiento en presencia de más fluidos. Por esta definición, la roca puede considerarse mojada por aceite, mojada mixto y mojada por agua. El ángulo de contacto es un método usado generalmente para medir la mojabilidad de la roca. Si el ángulo de contacto se encuentra entre $0-75^\circ$ se considera mojado por agua, entre $76-120^\circ$ se considera mojado mixto y ≥ 121 es considerado mojado por aceite (Han & Lee, 2025; Mumbere et al., 2025).

La alteración de la mojabilidad es el resultado de una variedad de mecanismos como la expansión de la doble capa eléctrica, la migración de finos, efecto del pH o el intercambio iónico multicomponente. Este fenómeno está influenciado principalmente por las fuerzas electrostáticas de los materiales (Arain et al., 2024).

La doble capa eléctrica es el conjunto entra la capa Stern y la capa difusa. La capa Stern se genera con los contraiones alrededor de la superficie coloidal, mientras que la capa difusa son los iones positivos atraídos por el coloide negativo, pero rechazados por la capa Stern. Durante el proceso de recobro se forma una doble capa en la superficie de la roca, la cual se ve modificada debido a la inyección de agua salina inyectada. El agua salina de baja concentración altera las cargas eléctricas de las interfaces crudo-roca-salmuera promoviendo la alteración de mojabilidad hacia estados más hidrofílicos (Arain et al., 2024; Mumbere et al., 2025).

Por otro lado, el incremento del pH se ve dado por la transferencia de los iones de hidrogeno entre las moléculas de agua y los iones de la sal y los minerales presentes. Debido a la interacción química entre los ácidos o bases en la superficie de la roca o de sus poros, los minerales de carbonato se disuelven y provocan el aumento del pH del medio. Como efecto de

este incremento, la mojabilidad se ve afectada cambiando de mojado-crudo a mojado-agua (Arain et al., 2024; Katende & Sagala, 2019).

El intercambio iónico multicomponente es el mecanismo en el cual se remueven las moléculas orgánicas con cargas positivas y negativas en la superficie de la roca. La mojabilidad se ve favorecida durante este proceso al intercambiar los iones en la interfase tanto de la roca como de la salmora, causando que el crudo se separe de la superficie de la roca (Arain et al., 2024; Mumbere et al., 2025).

Por otro lado, la presión de disociación es una fuerza adicional que se desarrolla en películas delgadas de fluido confinadas entre la superficie sólida de la roca y la fase oleosa. En presencia de nanopartículas hidrofílicas, la acumulación de estas en la interfase sólido-líquido genera fuerzas repulsivas que favorecen la separación del crudo de la superficie de la roca. Este mecanismo ha sido identificado como uno de los principales responsables de la alteración de la mojabilidad y del incremento en la estabilidad de películas acuosas en procesos de LSWF asistido con nanopartículas (Alomair et al., 2014; Jiang et al., 2023).

Además de la mojabilidad, otro parámetro importante a modificar, como ya se ha mencionado es la reducción de IFT. Este fenómeno se da en la interacción fluido-fluido y se busca reducirlo para ayudar a movilizar el crudo atrapado en los poros decreciendo la presión capilar. Las nanopartículas adicionadas en los fluidos salinos, pueden absorber la interfase crudo-agua y minimizar la energía entre las fases para lograr esta reducción de la tensión interfacial (Jiang et al., 2023) (Derkani et al., 2018).

1.4 Nanomateriales aplicados en EOR

Los nanomateriales son todos aquellos materiales que contengan al menos una de sus dimensiones en escala de 1 a 100 nm. En los últimos años, los nanomateriales han recibido atención en diversas áreas como fotocátalisis, medicina, industria alimentaria, farmacéutica y petrolera debido a sus propiedades. Dentro del área petrolera, estudios recientes han demostrado una amplia variedad de aplicaciones de los nanomateriales debido a su tamaño, morfología, alta energía superficial y su alta relación superficie-volumen (Jiang et al., 2023). Estas características le confieren ventajas específicas dentro del campo, como la alteración en la mojabilidad, presión de disociación, reducción de la viscosidad del gas y reducción de la tensión interfacial (Dabiri & Honarvar, 2020) (Massoud et al., 2023).

En la industria petrolera se ha iniciado un interés por los nanofluidos, los cuales están definidos por nanomateriales dispersos en medios acuosos (Jiang et al., 2023). Este interés se debe a la

mejora del recobro incluso con bajas concentraciones de los materiales dispersos. Aunque numerosos estudios han reportado mejoras en la recuperación de aceite mediante la incorporación de nanopartículas a sistemas LSWF, la magnitud del efecto observado depende fuertemente de las características específicas del yacimiento y del nanomaterial utilizado. Por ello, no existe un mecanismo único que explique el comportamiento de todos los sistemas reportados en la literatura (Jiang et al., 2023).

En conjunto, la inyección de agua de baja salinidad asistida con nanopartículas involucra una sinergia de mecanismos fisicoquímicos, incluyendo la alteración de la mojabilidad, la reducción de la tensión interfacial, el incremento de la presión de disociación y la modificación de la doble capa eléctrica (Habibi et al., 2020a; Rezvani et al., 2020). La interacción entre estos fenómenos permite una movilización más eficiente del crudo atrapado en el medio poroso, posicionando a los nanofluidos como una alternativa prometedora para el EOR.

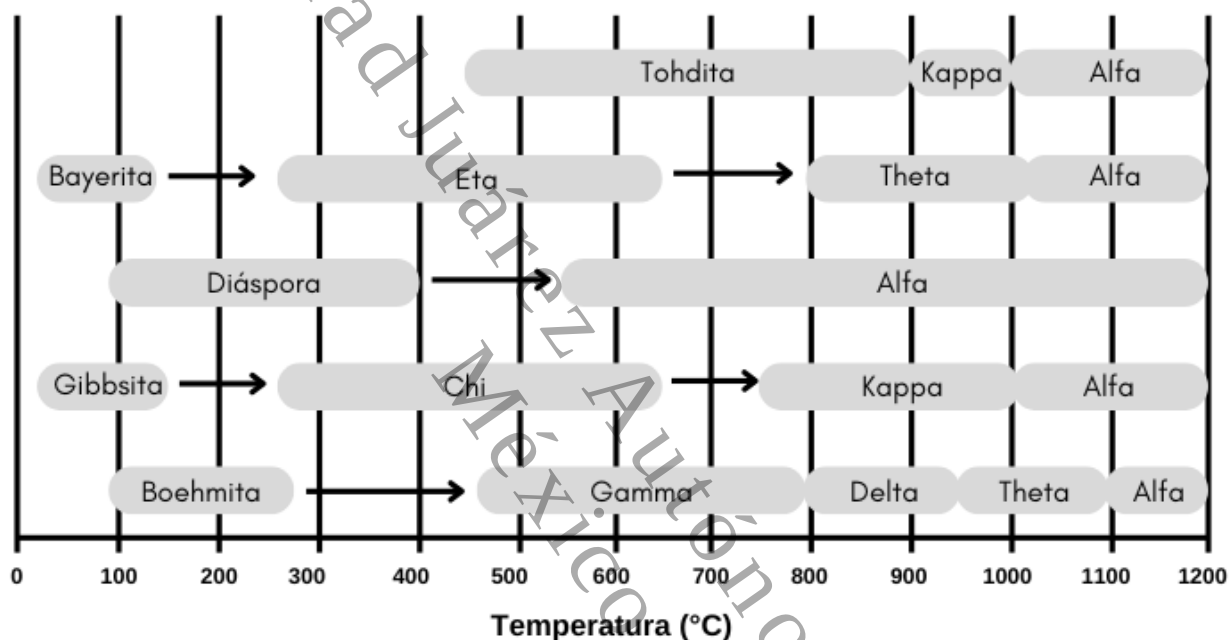
La eficiencia de los nanofluidos depende en gran medida de su estabilidad coloidal. Fenómenos como la aglomeración y sedimentación limitan el transporte de las nanopartículas a través del medio poroso (Khajeh Kulaki et al., 2024; Shidong Li et al., 2020). Factores como la salinidad, el tipo de catión presente y la carga superficial de las nanopartículas influyen directamente en la estabilidad del sistema (Derkani et al., 2018) (Al-Asadi et al., 2022). Por ello, se ha investigado el uso de diferentes óxidos metálicos como aditivos de LSWF, tales como óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), etc. (Al-Asadi et al., 2022; Al-Samhan & Al-Fadhli, 2020; Khajeh Kulaki et al., 2024).

El óxido de aluminio, también conocido como alúmina, es un material cerámico que debido a su dureza, baja conductividad eléctrica y alto punto de fusión ha sido estudiado en los últimos años. A causa de sus propiedades, ha recibido varias aplicaciones tecnológicas en electrónica, óptica, biomedicina, ingeniería, etc. (Prins, 2020).

En el contexto de la industria petrolera, la alúmina ha despertado un interés creciente como aditivo en procesos de recobro mejorado, principalmente por su estabilidad térmica, resistencia química y elevada afinidad por superficies minerales del yacimiento (Habibi et al., 2020b; Khajeh Kulaki et al., 2024). Dependiendo de las condiciones de síntesis y tratamientos térmicos, la alúmina puede presentarse en diferentes estructuras cristalinas (Tafreshi & Khanghan, 2015; Vasile et al., 2021).

La fase cristalina más estable es la fase cristalina alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) obtenida a temperaturas mayores a 1000 °C (Farrokhnemoun et al., 2024; Lamouri et al., 2017), pero para llegar a ella es necesario pasar primero por otras fases de transición como se observa en la figura 1.3. Estas fases se originan a partir de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio, como la bayerita, la gibbsita y la bohemita que presentan propiedades fisicoquímicas particulares que resultan de gran interés para aplicaciones en EOR (Farrokhnemoun et al., 2024; Lukić et al., 2015).

Figura 1.3 Fases de transición de los hidróxidos de aluminio hacia los óxidos de aluminio.



Nota iii Imagen adaptada de Smith (2013)

La fase eta de la alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) es una fase de transición que se forma generalmente a partir de la deshidroxilación de precursores como la bayerita, a temperaturas relativamente bajas, típicamente en el intervalo de 250 a 400 °C. Esta fase se caracteriza por ser una estructura cristalina altamente defectuosa, una elevada área superficial específica y una alta densidad de grupos hidroxilos en su superficie (Jraba et al., 2018).

Desde el punto de vista de aplicaciones en recobro mejorado de aceite, estas características hacen que la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente una fuerte afinidad por la fase acuosa y por las superficies minerales del yacimiento. La abundancia de grupos -OH superficiales favorece la hidratación de las nanopartículas y su adecuada dispersión en salmueras de baja salinidad, promoviendo interacciones electrostáticas con la superficie de la roca (Al-Asadi et al., 2022; Arain et al., 2024).

Como consecuencia, la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede contribuir de manera significativa a la alteración de la mojabilidad hacia estados más mojados por agua, mediante la expansión de la doble capa eléctrica y el incremento de la presión de disociación en la interfase roca-fluido.

La fase gamma de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es otra fase de transición ampliamente estudiada, la cual se obtiene comúnmente por la deshidroxilación de la boehmita en un rango de temperaturas aproximado de 400 a 700 °C. La fase gamma cuenta con una fase cubica de espinela con vacantes catiónicas con una elevada área superficial específica y porosidad (Jraba et al., 2018).

En aplicaciones de EOR, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha demostrado un comportamiento favorable debido a su equilibrio entre la estabilidad y actividad superficial. Sin embargo, la menor densidad de grupos hidroxilos respecto a la fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede limitar parcialmente su interacción electrostática con salmueras de baja salinidad.

Por otro lado, el dióxido de silicio (SiO_2) es uno de los nanomateriales más utilizados en la formulación de nanofluidos para aplicaciones de recobro mejorado de aceite, debido a su naturaleza altamente hidrofílica, elevada estabilidad coloidal y facilidad de funcionalización superficial (Afifi et al., 2021; Khajeh Kulaki et al., 2024; Rezvani et al., 2020). Las nanopartículas de sílice presentan una superficie rica en grupos silanol (Si-OH), los cuales confieren una carga superficial negativa en medios acuosos, particularmente a pH neutro o ligeramente alcalino.

Esta carga negativa favorece la expansión de la doble capa eléctrica y la generación de fuerzas repulsivas en la interfase roca-fluido, contribuyendo de manera significativa a la alteración de la mojabilidad hacia estados mojados por agua (Arain et al., 2024; Jiang et al., 2023). Además, la sílice ha demostrado una alta capacidad para estabilizar películas acuosas delgadas sobre la superficie de la roca, incrementando la presión de disociación y facilitando la separación del crudo atrapado en los poros del medio rocoso.

Otro aspecto relevante del SiO_2 en procesos de LSWF es su elevada estabilidad coloidal, incluso en salmueras de baja a moderada salinidad. Esta propiedad reduce los problemas de aglomeración y sedimentación, permitiendo un transporte más eficiente de las nanopartículas a través del medio poroso. Asimismo, la sílice puede emplearse como modificador superficial en nanocompuestos con otros óxidos metálicos, como la alúmina, mejorando la dispersión, la estabilidad y el desempeño global del nanofluido en aplicaciones de EOR.

La combinación de Al_2O_3 y SiO_2 en forma de nanocompuestos ha surgido como una estrategia para integrar las ventajas individuales de ambos materiales (Jiang et al., 2023). Sin embargo, los

estudios sobre sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ en procesos de inyección de agua de baja salinidad siguen siendo limitados, particularmente cuando se consideran diferentes fases cristalinas de la alúmina. Por ello, resulta relevante evaluar la influencia de la composición y estructura cristalina de estos nanocompuestos sobre parámetros como la estabilidad coloidal, la alteración de la mojabilidad y el comportamiento reológico del sistema, debido a su impacto potencial en la eficiencia del recobro mejorado de aceite.

1.5 Estabilidad coloidal en nanofluidos

La estabilidad coloidal constituye uno de los factores más importantes para la aplicación de nanofluidos en procesos de EOR, ya que determina la capacidad de las nanopartículas para permanecer dispersas y transportarse eficientemente a través del medio poroso. Una adecuada estabilidad favorece la interacción entre las nanopartículas, la roca y los fluidos del yacimiento, mientras que fenómenos como la agregación, floculación y sedimentación reducen su movilidad y limitan su efectividad en el reservorio (Jiang et al., 2023; Khajeh Kulaki et al., 2024). Debido a ello, la estabilidad coloidal es considerada uno de los principales desafíos para la implementación de nanofluidos en aplicaciones petroleras.

Desde un punto de vista fisicoquímico, la estabilidad de una dispersión coloidal depende del equilibrio entre fuerzas atractivas y repulsivas presentes entre las partículas suspendidas. Este comportamiento es comúnmente descrito mediante la teoría DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek), la cual establece que la estabilidad resulta de la interacción entre las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas repulsivas asociadas a la doble capa eléctrica. Cuando las fuerzas repulsivas predominan, las partículas permanecen dispersas; por el contrario, cuando las fuerzas atractivas superan la barrera electrostática, aumenta la tendencia a la agregación y sedimentación del sistema (Khajeh Kulaki et al., 2024).

Uno de los parámetros más empleados para evaluar la estabilidad coloidal es el potencial zeta, definido como el potencial eléctrico existente en la superficie de deslizamiento de una partícula suspendida. Este valor proporciona información sobre la magnitud de las interacciones electrostáticas entre partículas y permite estimar su tendencia a permanecer dispersas o agregarse. Sin embargo, la interpretación del potencial zeta no debe realizarse mediante un valor universal, ya que depende de la naturaleza química del material, el pH, la fuerza iónica del medio, el tipo de dispersante y la presencia de iones mono o divalentes. Por ello, en sistemas complejos como los nanofluidos para EOR, el potencial zeta debe analizarse de manera comparativa entre

muestras preparadas bajo condiciones similares y complementarse con técnicas como DLS, turbidez y observación visual (Arain et al., 2024; Derkani et al., 2018).

La composición química del medio también desempeña un papel fundamental en la estabilidad de los nanofluidos. El incremento de la salinidad provoca una compresión de la doble capa eléctrica que rodea a las nanopartículas, disminuyendo la repulsión electrostática entre ellas y favoreciendo su agregación. Este fenómeno es especialmente pronunciado en presencia de cationes divalentes como Mg^{2+} y Ca^{2+} , los cuales poseen una mayor capacidad para neutralizar cargas superficiales en comparación con cationes monovalentes como Na^+ (Al-Asadi et al., 2022). Como consecuencia, numerosos estudios han reportado una disminución de la estabilidad coloidal al incrementar la concentración salina del sistema.

En aplicaciones de EOR, la estabilidad coloidal adquiere una importancia adicional debido a que condiciona directamente la eficiencia de los mecanismos asociados a los nanocompuestos. Una adecuada dispersión favorece su transporte a través del medio poroso y permite que fenómenos como la alteración de la mojabilidad, la expansión de la doble capa eléctrica, la presión de disociación y la modificación de las propiedades reológicas ocurran de manera más efectiva. Por ello, la evaluación conjunta de parámetros como potencial zeta, tamaño hidrodinámico, turbidez y estabilidad visual constituye una etapa indispensable en el desarrollo de nanofluidos para procesos de recuperación mejorada de aceite (Arain et al., 2024; Jiang et al., 2023).

1.6 Viscosidad aparente en procesos EOR

La viscosidad es una de las propiedades reológicas más importantes en los procesos de EOR, ya que influye directamente en la movilidad de los fluidos dentro del medio poroso y en la eficiencia de desplazamiento del petróleo. En términos generales, la relación entre la viscosidad del fluido desplazante y la viscosidad del crudo determina la relación de movilidad del sistema, parámetro que controla la estabilidad del frente de desplazamiento y la eficiencia de barrido del yacimiento (Alomair et al., 2015; Gbadamosi et al., 2022).

Cuando el fluido inyectado presenta una viscosidad significativamente menor que la del petróleo, pueden generarse fenómenos de canalización preferencial o “viscous fingering”, donde el agua avanza rápidamente a través de trayectorias de menor resistencia sin desplazar eficientemente el crudo atrapado. Por esta razón, diversos métodos EOR buscan incrementar la viscosidad del fluido desplazante mediante polímeros, surfactantes o nanomateriales con el fin de mejorar la relación de movilidad y aumentar la eficiencia volumétrica de barrido (Castro et al., 2024).

Sin embargo, en sistemas que contienen nanopartículas, el comportamiento viscoso puede ser considerablemente más complejo. Diversos estudios han demostrado que la incorporación de nanopartículas puede incrementar la viscosidad aparente del sistema debido a la formación de estructuras tridimensionales entre partículas y moléculas del fluido, así como por el aumento de las interacciones fluido-partícula y partícula-partícula. Estas interacciones generan una resistencia adicional al flujo y modifican el comportamiento reológico de la suspensión (Alomair et al., 2014; Castro et al., 2024).

Por otro lado, también se ha reportado que determinadas nanopartículas pueden inducir una reducción de la viscosidad del petróleo, especialmente en crudos con alto contenido de asfaltenos. Este comportamiento ha sido atribuido a la capacidad de las nanopartículas para interactuar con los agregados de asfaltenos, modificando su estructura y favoreciendo su dispersión. Como consecuencia, disminuye la resistencia interna al flujo y se facilita la movilidad del crudo dentro del medio poroso (Taleb et al., 2020).

Los asfaltenos constituyen la fracción más pesada y polar del petróleo y presentan una marcada tendencia a formar agregados supramoleculares debido a interacciones π - π , fuerzas de Van der Waals y asociaciones ácido-base. Diversos autores han propuesto que la presencia de nanopartículas puede alterar el equilibrio de estas estructuras mediante fenómenos de adsorción superficial e interacciones electrostáticas, promoviendo la fragmentación de agregados y reduciendo la viscosidad aparente del sistema. Este efecto resulta particularmente relevante en crudos pesados y extrapesados, donde la viscosidad constituye uno de los principales factores limitantes para la producción (Taleb et al., 2020).

Adicionalmente, algunos estudios han sugerido que la carga superficial de las nanopartículas desempeña un papel importante en la interacción con los componentes polares del crudo. Dependiendo de la naturaleza del nanomaterial y del medio dispersante, las fuerzas electrostáticas pueden favorecer la desestabilización de agregados de asfaltenos o modificar su comportamiento interfacial, afectando indirectamente las propiedades reológicas del sistema (Taleb et al., 2020).

A pesar de la gran cantidad de investigaciones realizadas, actualmente no existe consenso respecto al efecto universal de las nanopartículas sobre la viscosidad. Mientras algunos sistemas muestran incrementos de viscosidad asociados a una mejora de la relación de movilidad del fluido desplazante, otros presentan reducciones de viscosidad relacionadas con una mayor movilidad del petróleo. Por ello, el efecto reológico de las nanopartículas debe analizarse

conjuntamente con otros mecanismos de recuperación, tales como la alteración de la mojabilidad, la reducción de la tensión interfacial, la estabilidad coloidal y la eficiencia de recobro obtenida experimentalmente (Arain et al., 2024; Jiang et al., 2023).

En consecuencia, la evaluación de la viscosidad aparente en sistemas crudo-salmuera-nanopartículas no debe interpretarse únicamente como un incremento o una disminución de esta propiedad, sino como una propiedad para comprender las interacciones fisicoquímicas en el comportamiento del sistema y su potencial contribución a los mecanismos de recuperación mejorada de aceite.

1.7 Imbibición espontánea como método de evaluación de recobro mejorado.

La imbibición espontánea constituye uno de los mecanismos de desplazamiento más importantes en yacimientos naturalmente fracturados y en sistemas donde predominan las fuerzas capilares. Este proceso ocurre cuando una fase mojante invade de manera natural el medio poroso y desplaza a una fase no mojante previamente retenida en la roca. Debido a su estrecha relación con la mojabilidad y las interacciones interfaciales roca-fluido, las pruebas de imbibición espontánea son ampliamente utilizadas para evaluar el potencial de diferentes tecnologías de recobro mejorado de aceite (Tarek, 2015).

La eficiencia de la imbibición depende de diversos factores fisicoquímicos, entre los que destacan la mojabilidad de la roca, la tensión interfacial entre los fluidos, las fuerzas capilares y las características del medio poroso. En sistemas originalmente mojados por aceite, el petróleo permanece fuertemente adherido a la superficie mineral, limitando su movilización. Sin embargo, cuando la superficie de la roca se modifica hacia condiciones más mojadas por agua, las fuerzas capilares favorecen la entrada de la fase acuosa y el desplazamiento progresivo del crudo atrapado. Por esta razón, la alteración de la mojabilidad es considerada uno de los mecanismos más relevantes en procesos de recuperación mejorada basados en salmueras de baja salinidad y nanofluidos (Abe et al., 2023; Arain et al., 2024).

En los últimos años, diversos estudios han demostrado que la incorporación de nanopartículas puede incrementar significativamente la recuperación obtenida mediante imbibición espontánea. A diferencia de los métodos convencionales, las nanopartículas no actúan únicamente modificando una propiedad del sistema, sino que pueden intervenir simultáneamente en varios mecanismos responsables de la movilización del petróleo residual. Entre ellos destacan la alteración de la mojabilidad, la expansión de la doble capa eléctrica, la reducción de la tensión interfacial, la generación de presión de disociación y la modificación de las interacciones entre

los componentes polares del crudo y la superficie de la roca (Arain et al., 2024; Jiang et al., 2023; Katende & Sagala, 2019)

Abe y colaboradores (2023) estudiaron el efecto del tamaño y la concentración de nanopartículas de SiO_2 sobre la recuperación de aceite mediante pruebas de imbibición espontánea y observaron que partículas de menor tamaño promovieron recuperaciones significativamente mayores. Los autores atribuyeron este comportamiento a una alteración más eficiente de la mojabilidad y a un incremento de la presión de disociación mecanismo que favorece la separación del crudo de la superficie mineral mediante la formación de películas acuosas estables entre ambas fases. Estos resultados evidencian que la eficiencia de un nanofluido no depende únicamente de la presencia de nanopartículas, sino también de sus propiedades superficiales y de su capacidad para mantenerse dispersas durante el proceso.

De manera similar, estudios realizados con nanofluidos de sílice reportaron incrementos importantes en la recuperación de hidrocarburos asociados a cambios simultáneos en la mojabilidad y en las interacciones interfaciales. Zhang y colaboradores (2023) demostraron que la presencia de nanopartículas favorece la formación de películas acuosas más estables sobre la superficie de la roca, facilitando el desprendimiento del crudo residual y aumentando la eficiencia de imbibición. Estos resultados sugieren que los mecanismos responsables de la recuperación no actúan de manera independiente, sino que existe una interacción entre estabilidad coloidal, alteración de la mojabilidad y fenómenos interfaciales que finalmente determinan la cantidad de aceite recuperado.

Otro aspecto importante es que la efectividad de las nanopartículas durante la imbibición espontánea depende de su capacidad para transportarse a través del medio poroso sin experimentar procesos severos de aglomeración o sedimentación. En consecuencia, propiedades como el potencial zeta, la estabilidad coloidal y la textura superficial adquieren una relevancia fundamental, ya que determinan el grado de interacción que las nanopartículas pueden alcanzar con la roca y con los componentes polares presentes en el crudo (Al-Asadi et al., 2022; Derkani et al., 2018). Por esta razón, la evaluación de la estabilidad coloidal constituye un paso previo indispensable para interpretar adecuadamente los resultados de recuperación obtenidos mediante imbibición espontánea.

Bajo este contexto, la prueba de imbibición espontánea mediante celda Amott representa una metodología adecuada para evaluar el desempeño de los nanofluidos desarrollados en este trabajo. A diferencia de otras técnicas de desplazamiento, este ensayo permite analizar

directamente la respuesta del sistema ante cambios en la mojabilidad y en las fuerzas capilares, proporcionando evidencia experimental sobre la capacidad de las nanopartículas para movilizar petróleo residual.

Justificación

La recuperación mejorada del petróleo es un método para maximizar la producción de petróleo en yacimientos donde los métodos de extracción convencionales ya no son efectivos. Dentro de las técnicas de EOR, el uso de fluidos de inyección de baja salinidad ha alcanzado relevancia al modificar la interacción entre el petróleo y el agua en la roca del yacimiento, mejorando la movilización del crudo (Salem et al., 2024). Sin embargo, los aditivos convencionales en estos fluidos representan limitaciones en cuanto a su estabilidad y capacidad de reducir la tensión interfacial, lo cual limita su eficiencia (Afifi et al., 2021).

La inyección de agua de baja salinidad o inyección de agua inteligente es una técnica de inyección de agua perteneciente a la fase terciaria o recuperación mejorada de petróleo. Donde se inyecta agua con composiciones ajustadas y otros aditivos que alteran el equilibrio entre la roca y los fluidos (Al-Asadi et al., 2022; Villero-Mandon et al., 2024).

Esta técnica, ha cobrado relevancia en los últimos años llevando a las investigaciones como la reportada por Salem (2024) quién combinó nanopartículas comerciales de SiO_2 , Al_2O_3 , y ZrO_2 con el polímero Poliacrilamida Hidrolizada (HPAM) el cual evaluó su tensión interfacial y su mojabilidad con respecto a cada una de ellas. Se obtuvo que el compuesto de HPAM- SiO_2 obtuvo los mejores resultados, mejorando la viscosidad del polímero en un 73%, siguiendo por HPAM- Al_2O_3 con un 48% y finalmente, HPAM- ZrO_2 con un 12%. De igual manera, se confirmó una recuperación del 17.4%, 15.3% y 13.6% respectivamente del petróleo original en sitio (OOIP por sus siglas en inglés).

A pesar de los avances reportados en el uso de nanopartículas para procesos de LSWF, la mayoría de los estudios se han centrado principalmente en el uso de sílice debido a su elevada estabilidad coloidal. Sin embargo, existe una limitada comprensión sobre el efecto de otros óxidos metálicos, particularmente la alúmina, así como del impacto que tiene su fase cristalina sobre el desempeño del fluido de inyección. Esta falta de información representa una brecha en el entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos que gobiernan la eficiencia de los nanofluidos en EOR.

Por otro lado, Fakir (2023) reportó nanopartículas de sílice a partir de cascara de arroz, en conjunto con un surfactante catiónico y agua de mar diluida. Este conjunto redujo la tensión

interfacial significativamente, demostrando además por medio del potencial z la estabilidad del material.

La mayoría de nanopartículas reportadas para LSWF han sido de SiO_2 , abriendo una brecha de investigación hacia partículas como Al_2O_3 , ZrO_2 o TiO_2 las cuales ya han sido reportada como aditivos de surfactantes o espumas para la EOR (Jiang et al., 2023).

Si bien la sílice ha demostrado un comportamiento favorable en procesos de LSWF, su uso exclusivo limita la exploración de materiales con diferentes propiedades superficiales y estructurales. Óxidos metálicos como Al_2O_3 , ZrO_2 o TiO_2 representan características distintivas, con mayor afinidad por superficies minerales y diferentes densidades de sitios activos, lo que podría traducirse en mecanismos adicionales de alteración de mojabilidad e IFT. No obstante, estos materiales han sido menos estudiados en el contexto de LSWF.

Las nanopartículas de alúmina modificadas con sílice presentan un interés especial, ya que la combinación de estos materiales mejora la interacción en el sistema de inyección y podría incrementar la eficiencia de la recuperación.

Este estudio se enfoca en evaluar el efecto de dos fases cristalinas de alúmina (η -eta y γ -gamma), modificadas con diferentes concentraciones de sílice, tomando la alúmina como base en cada una de las muestras. La fase cristalina y la proporción de los materiales pueden influir significativamente en la estabilidad de los aditivos y viscosidad del fluido de inyección. **objetivo**

La identificación de una combinación óptima entre la fase cristalina de alúmina y su modificación con sílice tiene el potencial de ofrecer una nueva metodología para el diseño de fluidos de inyección en EOR. Esto contribuiría a hacer los procesos de recuperación más eficientes y rentables, reduciendo costos y aumentando la productividad en la industria petrolera.

La fase cristalina de la alúmina desempeña un papel fundamental en su comportamiento interfacial, ya que determina propiedades como el área superficial específica, la densidad de grupos hidroxilo y la estabilidad coloidal. Las fases de transición $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan diferencias estructurales significativas que pueden influir directamente en su interacción con la salmuera, la roca y el crudo. Sin embargo, el efecto comparativo de estas fases cristalinas en procesos de LSWF ha sido escasamente abordado en la literatura, lo que justifica su evaluación en el presente estudio.

Además, el uso de fluidos de baja salinidad y nanopartículas de alúmina-sílice representan una alternativa sustentable en comparación con otros métodos de EOR, ya que minimiza la salinidad de los efluentes y reduce el uso de aditivos químicos más agresivos.

Pregunta de investigación

¿De qué manera modifica el contenido de sílice en materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ la viscosidad y la estabilidad coloidal de nanofluidos de baja salinidad aplicados a EOR?

Hipótesis

La fase cristalina de alúmina (gamma y eta) contribuye a modificaciones superficiales debido a la presencia de diferencias electrónicas asociadas a la coordinación de los átomos de aluminio, modificando de esta forma las interacciones con sistemas acuosos, lo que en conjunto con modificaciones en relación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ alterará la mojabilidad y tensión interfacial de los nanofluidos de inyección de baja salinidad.

Objetivos

Objetivo general

Determinar el efecto de la fase cristalina (γ y η) y la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ en la eficiencia del recobro mejorado de aceite (EOR).

Objetivos específicos

1. Evaluar la influencia de la fase cristalina y la concentración Al_2O_3 en relación a SiO_2 en la estabilidad de los aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad.
2. Evaluar la estabilidad de las nanopartículas en fluidos de baja salinidad para determinar: dispersión, capacidad de suspensión y posibles efectos de aglomeración o sedimentación.
3. Determinar la relación entre la fase cristalina y la concentración de alúmina en la alteración de mojabilidad de los fluidos de EOR y su efecto en la eficiencia de recuperación mejorada de petróleo.

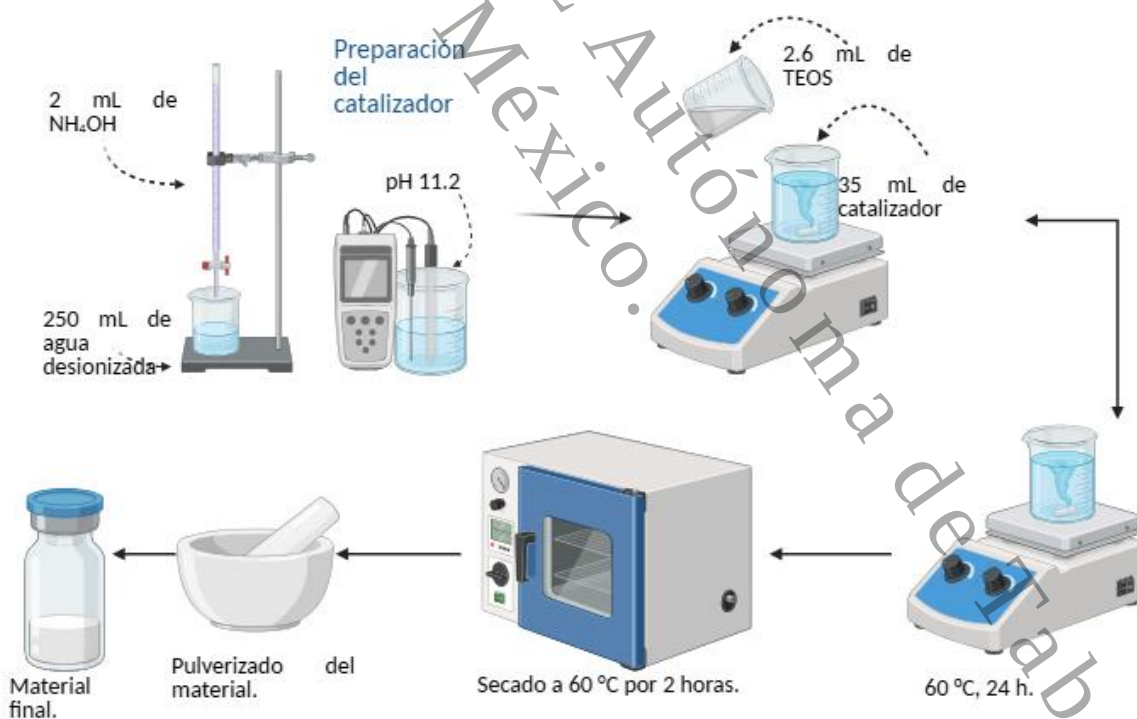
Capítulo 2 METODOLOGÍA

Síntesis de SiO_2

La síntesis de SiO_2 se llevó a cabo por el método Stöber, según lo reportado por Wang y colaboradores (2011) tal como se muestra en la figura 2.1. Como primer paso, se preparó una solución catalizadora agregando 2 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH , Meyer, 28-30%) a 250 mL de agua desionizada, ajustando el pH a 11.2. Posteriormente, se añadieron 2.6 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, Aldrich Chemistry, 98%) a 35 mL de la solución catalizadora, manteniendo una agitación constante a 500 rpm.

Seguidamente, se añadió la solución homogénea a un baño María a 60°C y se dejó en agitación por 24 horas a 500 rpm. Una vez transcurrido el tiempo se obtuvo una solución transparente que se llevó al horno de secado a 60°C por 24 horas para eliminar el exceso de agua. De este paso se obtuvieron cristales transparentes que posteriormente se molieron con ayuda de un mortero de Agatha hasta obtener un polvo fino y blanco.

Figura 2.1 Proceso de síntesis de SiO_2



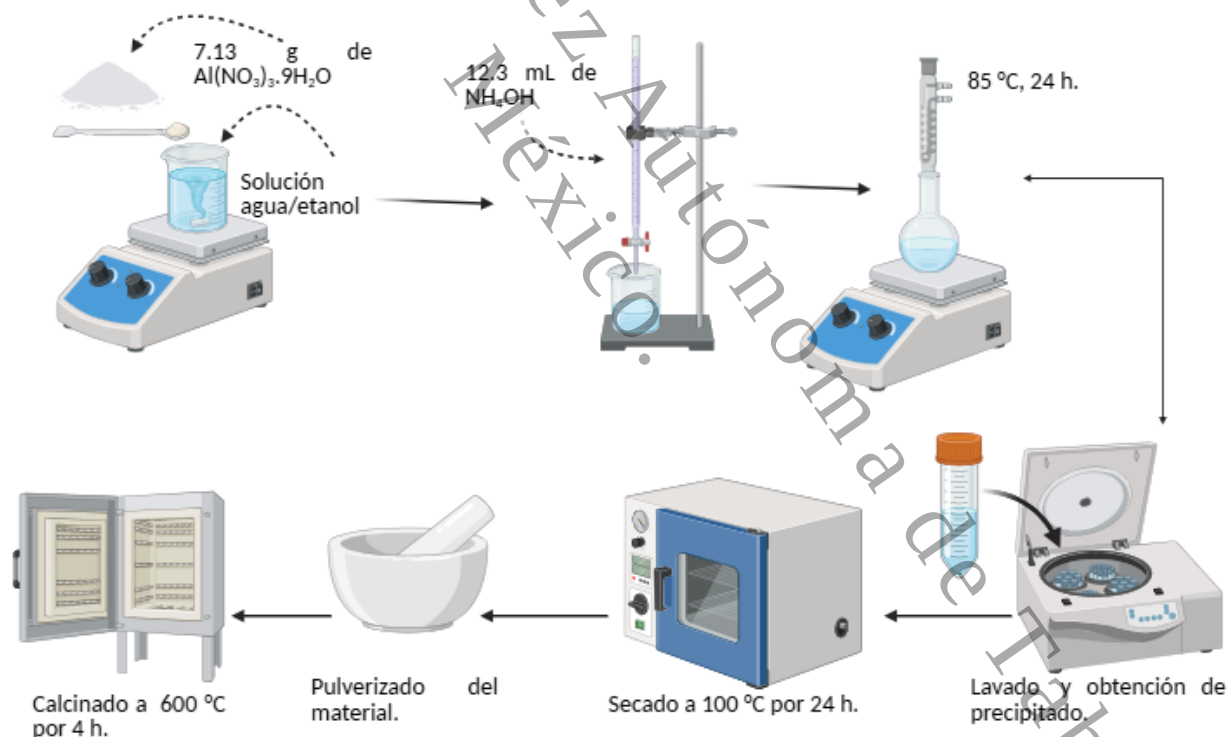
Síntesis de Al_2O_3

La alúmina existe en numerosas fases cristalinas reportadas, tales como la Θ , γ , η , δ , α , χ , κ , las cuales derivan de los hidróxidos bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) o de los oxihidróxidos tohdita o bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) (Smith et al., 2013; Ullah & Akhtar, 2024). Con el fin de obtener bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), se realizaron 2 síntesis de Al_2O_3 .

Ruta 1: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para la ruta 1, se siguió lo reportado por (Tavakolian et al., 2021) y se observa en la figura 2.2. Inicialmente se agregaron 7.13 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a una solución agua/etanol con 8 mL y 22.5 mL respectivamente. Posteriormente, se agitó durante 5 minutos a 700 rpm para una dispersión uniforme y consecuentemente se agregaron 12.3 mL de NH_4OH gota a gota con agitación constante a 1100 rpm.

Figura 2.2 Proceso de síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Una vez que se agregó todo el hidróxido, se agitó por 15 minutos para homogenizar la reacción y posteriormente se pasó a un baño de aceite a 85 °C por 24 horas. Para evitar la evaporación de la reacción se dejó en reflujo todo el tiempo que estuvo en el baño de aceite. Pasado el tiempo,

se lavó 2 veces con agua destilada y una con etanol en centrifuga para eliminar impurezas en el material. Una vez lavado se obtuvo un precipitado que se secó a 100 °C por 24 horas en un horno de secado y el material obtenido fue nombrado como A 100. Finalmente, se obtuvo un material blanco que se molió con un mortero de Agatha y se calcinó a 600 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento a 2 °C/min. El material final fue nombrado como A 600.

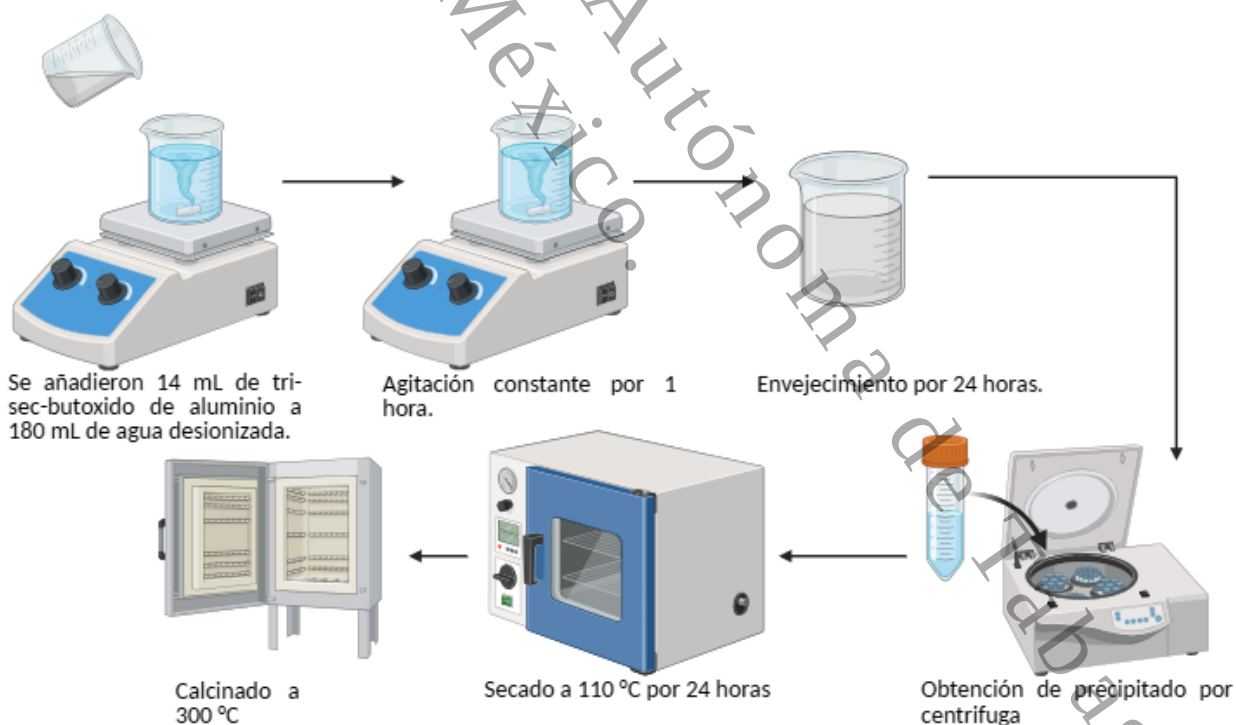
Ruta 1: γ - Al_2O_3 - SiO_2

Para la incorporación de sílice, se siguió la misma síntesis por la ruta 1, pero se agregó el 1, 3 y 5% en masa de la sílice previamente sintetizada antes de agregar el hidróxido de amonio, los compuestos previos a la calcinación fueron nombrados como AS1 100, AS3 100 y AS5 100 respectivamente y AS1 600, AS3 600 y AS5 600 después de ser calcinados.

Ruta 2: η - Al_2O_3

Adicionalmente, para la síntesis de alúmina por la ruta 2 se siguió la metodología reportada por (Seo et al.) e ilustrada en la figura 2.3.

Figura 2.3 Síntesis de η - Al_2O_3



Para esta síntesis se inició añadiendo 14 mL de tri-sec-butoxido de aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$, Sigma-Aldrich, 97%) a 180 mL de agua desionizada y se agitó por una hora. Una vez finalizada la agitación, se selló el vaso de precipitado y se dejó añejando por 24 horas para posteriormente centrifugar y obtener un precipitado. Ya que se obtuvo el precipitado color blanco, se secó a 110 °C y se molió con un mortero de Agatha hasta obtener un polvo fino, el material obtenido fue nombrado como A 110. Finalmente, se calcinó a 300 °C por 4 horas con una rampa de calcinación de 2 °C/min y el material obtenido fue nombrado como A 300.

Ruta 2 : η - Al_2O_3 – SiO_2

Para obtener η - Al_2O_3 - SiO_2 se siguió el mismo método de síntesis 2, agregando la sílice en 1, 3 y 5% en masa después de agregar el tri-sec-butoxido. Los compuestos obtenidos en esta síntesis previo a la calcinación fueron nombrados como AS1 110, AS3 110 y AS5 110 respectivamente y AS1 300, AS3 300 y AS5 300 para los calcinados.

Preparación de salmueras

Se prepararon 3 soluciones salinas para la evaluación de la estabilidad de las partículas. Todas las soluciones se prepararon a una concentración de 1500 ppm. Para evaluar el efecto de los iones catiónicos monovalentes y divalentes, se prepararon soluciones de cloruro de sodio (NaCl, CTR scientific, 99.22%), cloruro de magnesio ($MgCl_2$, Meyer, 99%), y sulfato de magnesio ($MgSO_4$, Mayer, 98%).

Caracterización de los materiales

Para confirmar las fases cristalinas de los materiales sintetizados fueron evaluados mediante difracción de rayos-X (DRX) usando un Difractómetro de rayos X (D2Phaser, Bruker) con una radiación $CuK\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ y con un rango de escaneo de 2θ de 10-80°. Los grupos funcionales de los materiales fueron identificados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante un espectroscopio infrarrojo por transformada de Fourier Nicolet iS50 FTIR (TermoFisher Scientific) en un rango de 4000-400 cm^{-1} . Los espectros fueron medidos usando el módulo de transmisión, para ello, se realizaron pastillas de bromuro de potasio (KBr, Meyer) con una concentración de 2% en masa de KBr y el resto de la muestra a analizar. Se obtuvieron análisis termogravimétricos mediante un analizador termogravimétrico y diferencial de barrido LABSYS evo (Setaram) a un rango de temperatura de 50-800 °C. Para realizar pruebas texturales de los materiales se realizaron análisis por fisisorción de nitrógeno (N_2) con un analizador textural de sorción de nitrógeno Autosorb iQ (Quantachrome instruments) y las muestras fueron desgasificadas a 80 °C. Con el fin de medir el cambio de viscosidad del crudo al agregar las soluciones salinas, se preparó una emulsión 7:3 crudo-salmuera y crudo-

nanofluido. Cada emulsión se agitó por 30 minutos y después se midió con ayuda de un viscosímetro DV2T (Brookfield AMETEK) acoplado a un horno de calentamiento Thermosel (Brookfield AMETEK).

Pruebas de estabilidad

La estabilidad de los materiales fue evaluada mediante dispersión de luz dinámica (DLS), dispersión de luz electroforética (ELS), turbidez y pruebas visuales.

El tamaño hidrodinámico y potencial Z se midieron usando un equipo Zetasizer Nano ZS ZEN3500 (Malvern Panalytical) empleando celdas desechables DTS1070. Las muestras se prepararon previamente añadiendo 0.1 mg/mL de cada muestra en 10 mL de agua o soluciones salinas para posteriormente ser sonicadas por 60 min.

Para las pruebas de turbidez, las muestras fueron preparadas añadiendo 0.1% de cada muestra en 10 mL de agua doble destilada. Las suspensiones fueron analizadas en turbidímetro portátil 2100Q (Hach) a temperatura ambiente en celdas desechables. Finalmente, las pruebas visuales fueron preparadas usando la misma concentración que en las pruebas de turbidez, pero se sonicaron durante 60 min antes de iniciar la prueba. La sedimentación de las suspensiones se monitoreó en función del tiempo mediante imágenes fotográficas usando una cámara digital Lumix DMC-G5 (Panasonic), con un objetivo 14-42 mm con extensión MEKE MK-P-AF3A 10 mm.

Pruebas de mojabilidad (ángulo de contacto).

Las pruebas de mojabilidad se realizaron mediante del ángulo de contacto. Se prepararon las soluciones agregando 0.1% m/v usando como dispersante agua destilada y las diferentes soluciones salinas. Se elaboraron pastillas de carbonato de calcio (CaCO_3), de aproximadamente 3 g. El carbonato se secó a 100 °C por 12 h en un horno de secado para posteriormente comprimirlo en un dado peletizador de 20 mm de diámetro en una prensa hidráulica (Pike Crush Jr) empleando 4 toneladas de presión. Una vez obtenida la pastilla, se secó nuevamente a 100 °C por 12 h. Posteriormente, las pastillas fueron sumergidas en petróleo crudo (EK-53, Ciudad del Carmen, Campeche, México) a 60 °C por 24 h. Transcurrido el tiempo, las pastillas embebidas fueron secadas a 50 °C por 24 h y se usaron como base para la medición de ángulo de contacto. Las mediciones se llevaron a cabo depositando una gota del nanofluido (0.1% m/v) sobre la pastilla, en una superficie plana y capturando las imágenes correspondientes, las cuales fueron procesadas mediante el software ImageJ para medir el ángulo de contacto.

Análisis SARA

El análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) para evaluar las propiedades del petróleo empleado en las pruebas de esta investigación siguieron dos estándares: para evaluar el contenido de saturados, aromáticos y resinas se siguió el estándar ASTM D2007-98 "*Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*", mientras que para los Asfaltenos se siguió el estándar ASTM D3279-19 "*Standard Test Method for n-Heptane Insolubles*".

Pruebas de inundación

Las pruebas de inundación se realizaron con la ayuda de una celda amott donde se introdujo un núcleo que previamente fue embebido en el crudo por 5 días a 60 °C y secado a 100 °C en una mufla FELISA por 12 h. Una vez montada la celda, se introdujo a un horno de secado a 60 °C donde se dejó por 10 días.

Nomenclatura de los materiales sintetizados

Para los fines de esta investigación, se prepararon 17 materiales variando contenido de alúmina, método de obtención de la alúmina y temperatura de calcinación de acuerdo con la tabla 2-1 donde se muestra la nomenclatura asignada a los materiales sintetizados.

Tabla 2-1 Nomenclatura de todos los materiales sintetizados y evaluados.

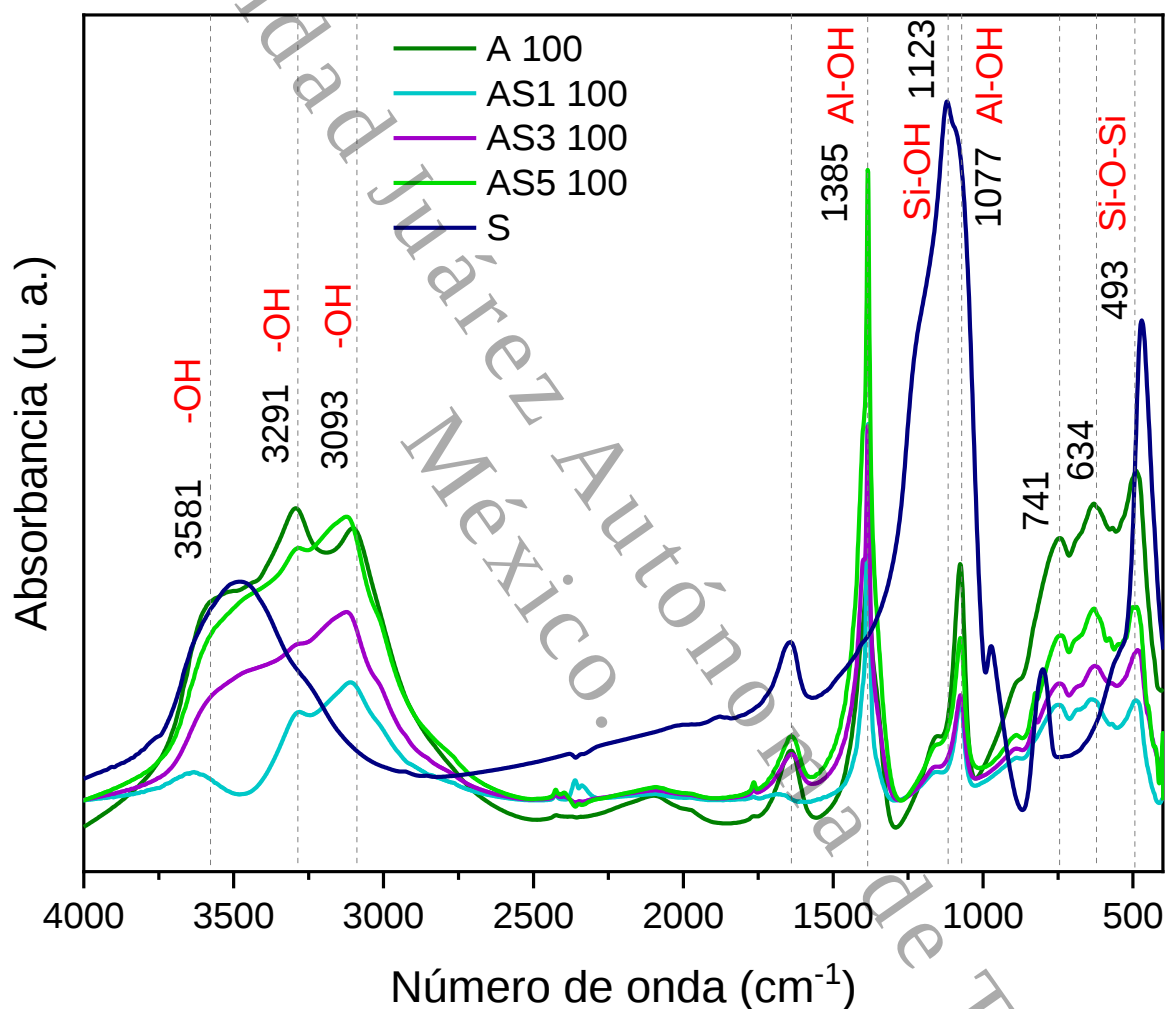
Muestra	Descripción	Tratamiento térmico (°C)
S	SiO ₂	60
A 110	Al ₂ O ₃	110
AS1 110	Al ₂ O ₃ -1% SiO ₂	110
AS3 110	Al ₂ O ₃ -3% SiO ₂	110
AS5 110	Al ₂ O ₃ -5% SiO ₂	110
A 100	Al ₂ O ₃	100
AS1 100	Al ₂ O ₃ -1% SiO ₂	100
AS3 100	Al ₂ O ₃ -3% SiO ₂	100
AS5 100	Al ₂ O ₃ -5% SiO ₂	100
A 300	Al ₂ O ₃	300
AS1 300	Al ₂ O ₃ -1% SiO ₂	300
AS3 300	Al ₂ O ₃ -3% SiO ₂	300
AS5 300	Al ₂ O ₃ -5% SiO ₂	300
A 600	Al ₂ O ₃	600
AS1 600	Al ₂ O ₃ -1% SiO ₂	600
AS3 600	Al ₂ O ₃ -3% SiO ₂	600
AS5 600	Al ₂ O ₃ -5% SiO ₂	600

Capítulo 3 RESULTADOS

Espectroscopía Infrarroja por Transformada De Fourier (FTIR)

En la figura 3.1 se observa el espectro correspondiente al Al_2O_3 sintetizado por la ruta 1 (A 100), SiO_2 (S) y los materiales compuestos con tres diferentes contenidos de sílice de 1, 3 y 5% en masa, todo ellos previo a cualquier tratamiento de calcinación.

Figura 3.1 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 1 previo a la calcinación.



La muestra de alúmina incluida en este análisis corresponde a la tratada a 100 °C, ya que su espectro servirá como referencia para compararla con la alúmina sometida a tratamientos térmicos a 600 °C, así como con el compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

El espectro de SiO_2 , mostrado en la Figura 3.1, cubre la región de 4000 a 400 cm^{-1} . En éste, se observan bandas características que permiten identificar sus grupos funcionales. La banda ubicada entre 3750 y 3000 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos -

OH, los cuales se atribuyen al agua físicamente adsorbida y a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de la sílice. Además, la señal en 493 cm^{-1} se atribuye a la vibración características del enlace Si-O-Si, también reportado en la literatura, lo que confirma la formación de la red estructural de la sílice (Dubey et al., 2015). Adicionalmente, las bandas en 1123 cm^{-1} , 968 cm^{-1} y 798 cm^{-1} están asociadas a la vibración del enlace Si-OH, lo que indica la presencia de grupos silanol en la superficie de las partículas de sílice (Beganskienė et al., 2004; Shanshan Li et al., 2023). Estos grupos son de gran relevancia en la funcionalización y estabilidad coloidal de las nanopartículas.

Por otro lado, en el espectro de Al_2O_3 se identifican bandas que se asocian con la presencia de hidróxidos de aluminio, característica común en la síntesis de la alúmina. La banda no resuelta presente en la región de $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se deben a las vibraciones de los grupos -OH, los cuales provienen de los hidroxilos aún presentes en la estructura (Frost et al., 1999). La banda en 1077 cm^{-1} se asocia con la vibración de estiramiento del enlace Al-OH, indicando la formación de hidróxidos de aluminio. Asimismo, la señal en 1385 cm^{-1} se atribuye a la vibración de torsión del grupo Al-OH, característica de los hidróxidos de aluminio, los cuales forman parte del material a esta temperatura (Boumaza et al., 2009).

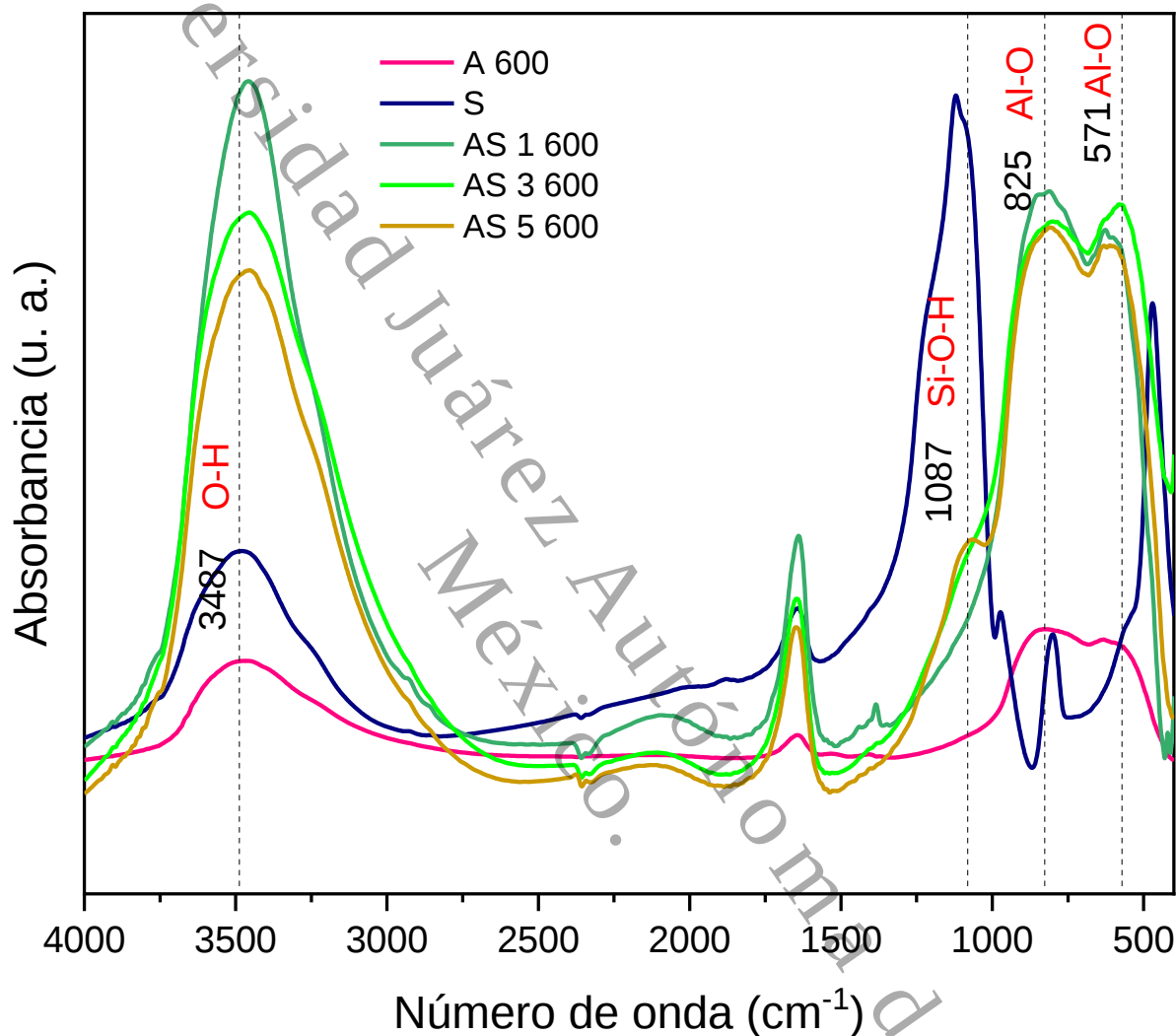
En la misma figura se muestran los espectros FTIR de los nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ modificados con el 1, 3 y 5% en masa de sílice. En la región de $3700\text{ a }2750\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda no resuelta en cada uno de los espectros los cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) asociados al agua físicamente adsorbida y a los grupos hidroxilos estructurales característicos de la boehmita (Boumaza et al., 2009; Filatova et al., 2021), fase obtenida a esta temperatura confirmada mediante DRX como se mostrará más adelante.

En la región de $1570\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ se muestra una banda resuelta con un máximo en 1385 cm^{-1} presente en todas las muestras con alúmina, esta banda se atribuye a los grupos -OH estructurales presentes en las muestras.

En la figura 3.2 se observan los espectros correspondientes a los materiales obtenidos por la ruta 1 después de ser calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$. En todos los espectros se observa una banda ancha a 3487 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento -OH de grupos hidroxilos superficiales y agua físicamente adsorbida. A esta temperatura ocurre una deshidroxilación más avanzada de la alúmina transicional. La presencia de la banda de flexión H-O-H alrededor de 1640 cm^{-1} se atribuye a la pérdida de grupos hidroxilo estructurales como consecuencia del proceso de calcinación. La

deshidratación se lleva a cabo removiendo el agua entre los grupos hidroxilo en forma de condensación interna de un protón y un ion hidroxilo (Seo et al., 2008).

Figura 3.2 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 1 después de ser calcinado a 600 °C.



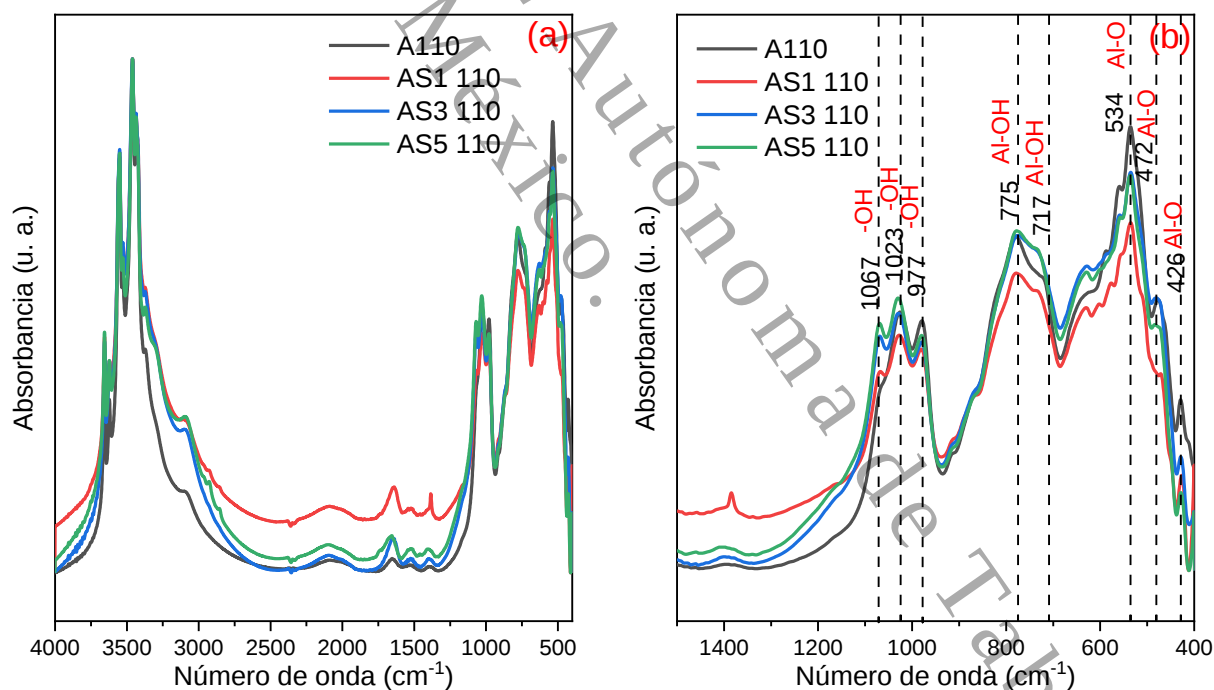
A partir de 600 °C, la boehmita sufre una transformación estructural hacia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto se manifiesta en el espectro por la aparición de una banda en 571 cm^{-1} (ya reportada para modos de flexión de Al-O-Al en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y una señal en 825 cm^{-1} , asociada al reordenamiento de la red octaédrica/tetraédrica del Al (Filatova et al., 2021). Estos picos son más notorios en A 600, pero también están presentes en los materiales compuestos AS, lo que sugiere que la fase γ está igualmente presente en ellos, sin que la sílice impida su formación.

Además, alrededor de 1087 cm^{-1} se observa la aparición de un hombro en las bandas de los espectros de los materiales compuestos, atribuidas a la presencia de la sílice que exhibe una

banda alrededor de 1100 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de los grupos Si-O-H. Dicha banda se puede observar en el espectro de la sílice sin alúmina, de esta manera se podría inferir la presencia de la sílice en los compósitos.

En los espectros mostrados en la figura 3.3(a) se observan 3 bandas intensas alrededor de 4000 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} correspondientes a los grupos -OH estructurales y superficiales característicos de la fase bayerita (Koga et al., 2001; Serna et al., 2024). Por otro lado, en la figura 3.3(b) se observa un acercamiento de la huella digital de los materiales que va desde los 1500 cm^{-1} a los 400 cm^{-1} . En esta zona se observan las bandas centradas en 1067 cm^{-1} y 1023 cm^{-1} las cuales corresponden al grupo silanol presentes en la sílice añadida, por otro lado, la banda en 977 cm^{-1} corresponde al grupo -OH, mientras que la banda no resuelta con la superposición de dos picos en 775 y 717 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de Al-O-H y las señales alrededor de los 534 , 472 y 426 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de Al-O (Filatova et al., 2021).

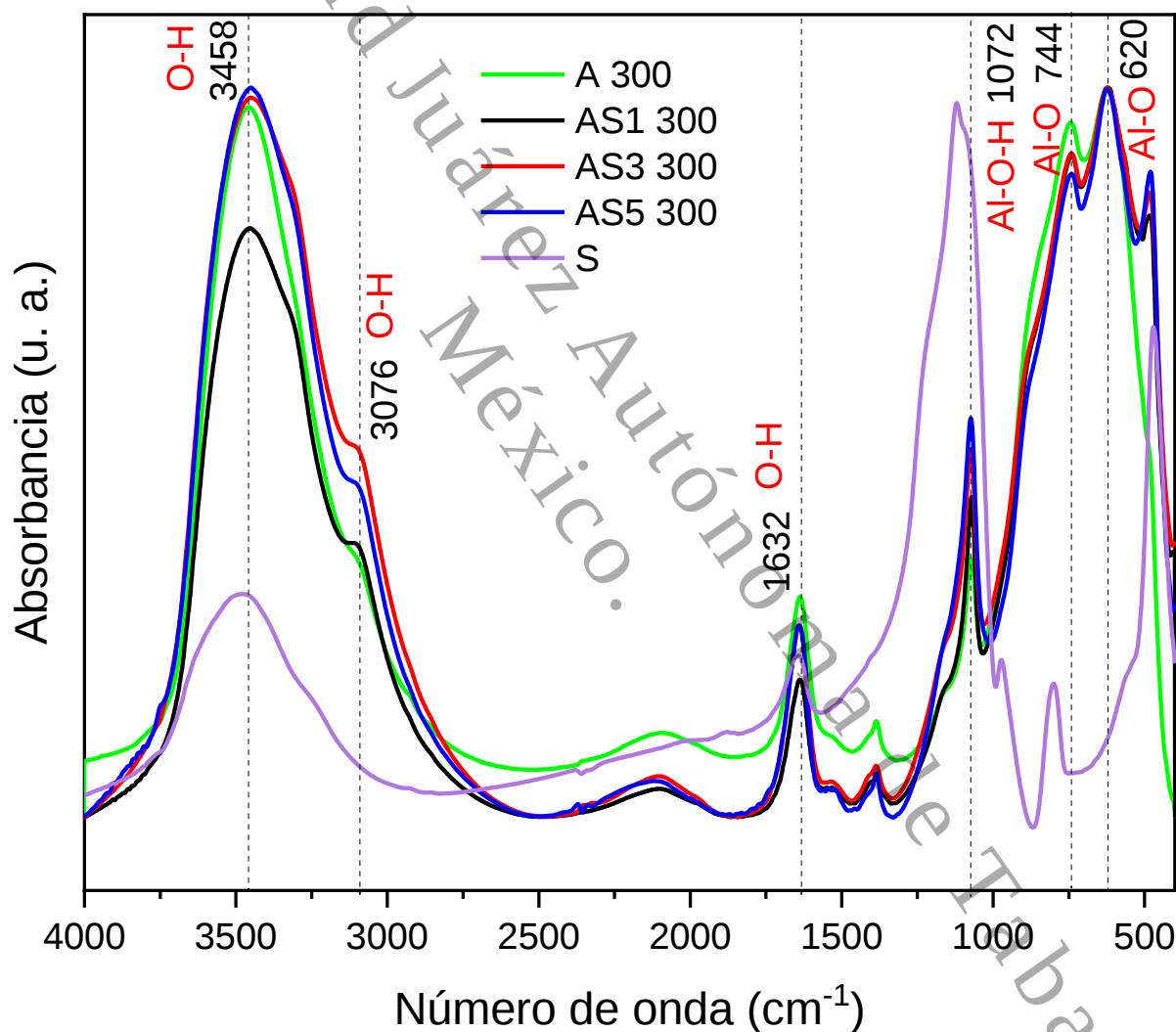
Figura 3.3 (a) Espectro FTIR de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} correspondiente a: A 110, AS1 110, AS3 110, y AS5 110. (b) Espectro FTIR de los materiales de 1500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .



Los espectros IR de la eta alúmina, sílice y los compuestos se muestran en la figura 3.4. Las muestras de alúminas muestran una banda no resuelta en los números de onda 3458 , 3076 y 1632 cm^{-1} las cuales zona tribuidas a los grupos -OH asociados con el agua fisisorbida y grupos hidroxilos correspondientes a la fase AlOOH .

En la región de la huella digital no se observan desplazamientos que puedan indicar alguna interacción química entre la alúmina y la silica. Esto se esperaba y puede ser explicado debido al método de síntesis empleado, donde la formación de enlaces Al-O-Si capaz de alterar las bandas FTIR no son esperadas. Por otro lado, las señales características de ambos óxidos fueron observados. La alúmina muestra bandas alrededor de 1072, 744 y 620 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones Al-OH y AlO_6 , respectivamente (Busca, 2014; Koga et al., 2001).

Figura 3.4 Espectro FTIR de Al_2O_3 y SiO_2 sintetizados por la ruta 2 después de ser calcinado a 300 °C.



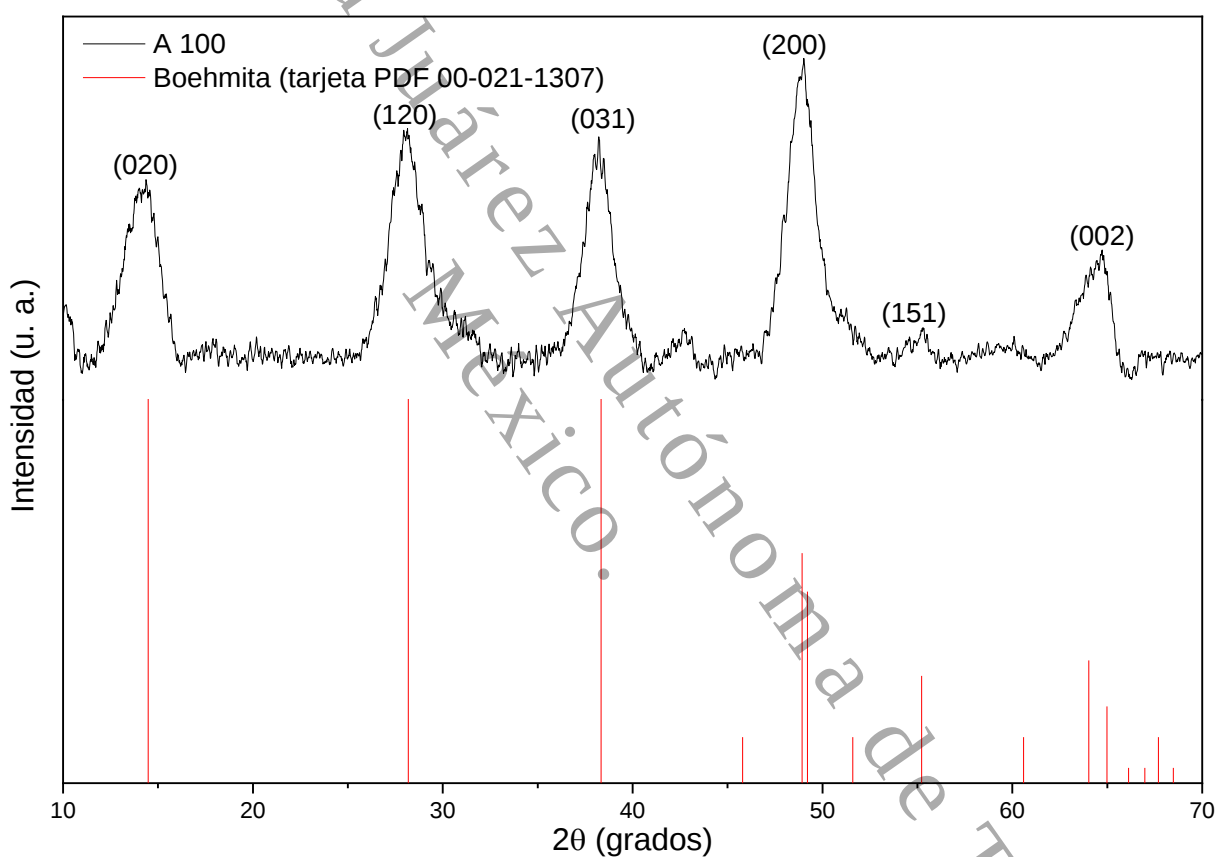
Difracción de rayos x

Con el fin de identificar las fases cristalinas deseadas en los materiales sintetizados, se realizó caracterización por difracción de rayos X (DRX). Para evaluar la evolución estructural de los materiales obtenidos por la ruta 1, se analizaron tanto las muestras frescas como aquellas

sometidas a un tratamiento térmico a 600°C, con el objetivo de estudiar la transformación del precursor boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) hacia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La figura 3.5 muestra el difractograma correspondiente a la muestra A 100. De acuerdo con la tarjeta PDF 00-021-1307, se identificaron picos característicos ubicados en 14.41°, 28.08°, 38.15°, 48.76°, 49.36°, 55.43°, 59.93°, 64.78° correspondientes a los planos cristalográficos (020), (120), (031), (200), (151) y (002) respectivamente, los cuales pertenecen a la fase ortorrómbica típica de la boehmita.

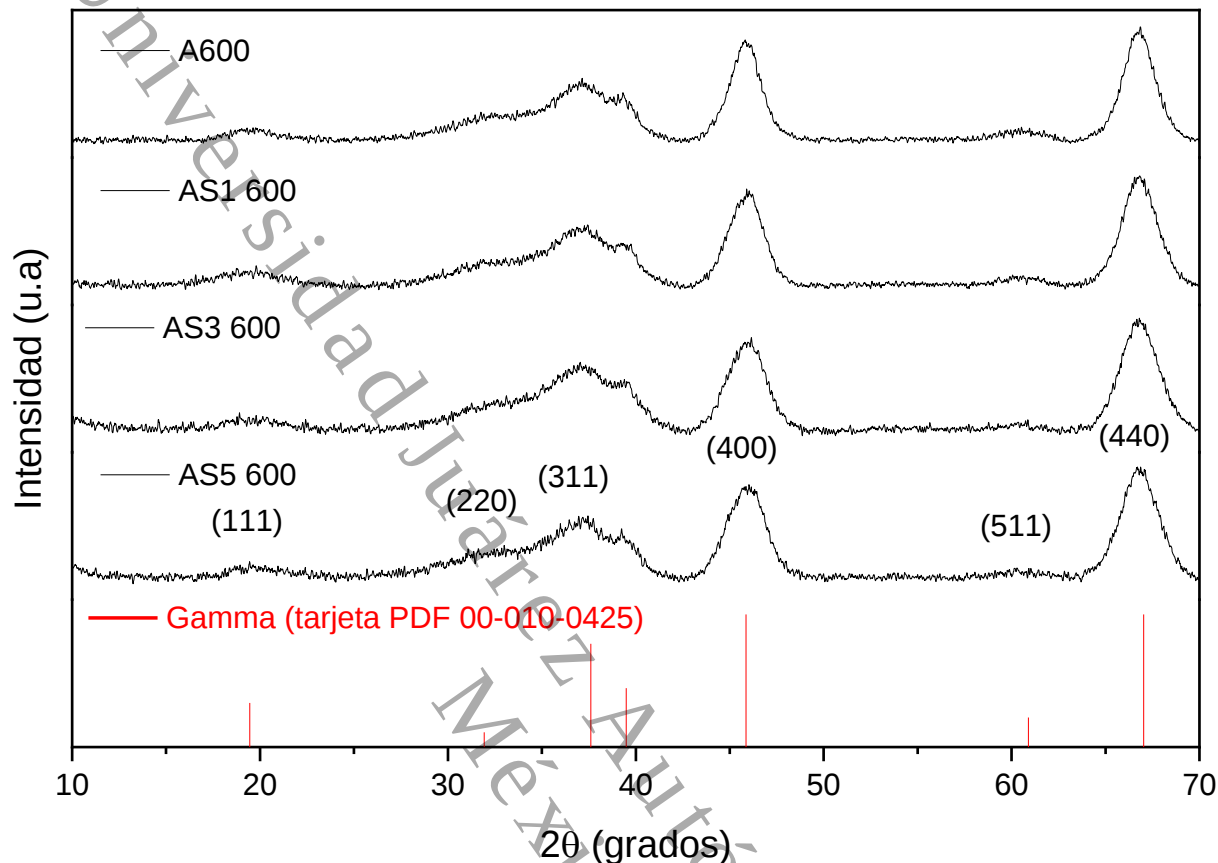
Figura 3.5 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra A 100.



La presencia de estas reflexiones confirma que, previo al tratamiento térmico, el material corresponde a la fase boehmita, la cual actúa como precursor para la formación de gamma alúmina después del tratamiento térmico.

En la figura 3.6 se muestran los difractogramas de rayos x de los compósitos sintetizados por la ruta 1 y calcinados a 600 °C.

Figura 3.6 Difractograma de rayos X correspondiente a A 600, AS1 600, AS3 600 y AS5 600.



El difractograma de la muestra A 600 presenta las reflexiones características de la fase γ -Al₂O₃, correspondientes a los planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) y (440), según la carta PDF 00-010-0425. Esto confirma que el tratamiento térmico aplicado fue suficiente para promover la cristalización de γ -alúmina, una fase metaestable ampliamente reconocida por su estructura defectuosa tipo espinela caracterizada por una alta densidad de vacancias catiónicas y desorden estructural (Kaunisto et al., 2023).

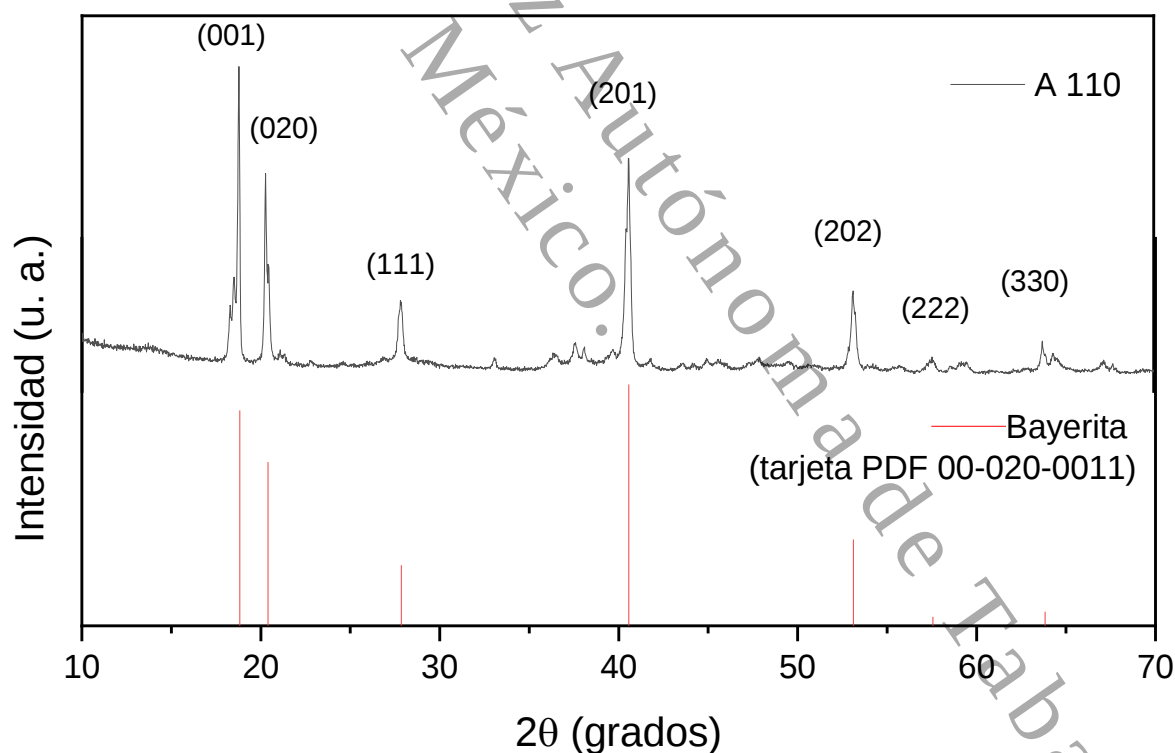
Los difractogramas correspondientes a los compósitos AS1 600, AS3 600, AS5 600 presentan patrones similares al de la alúmina pura, sin desplazamientos apreciables en las posiciones de los picos ni la aparición de nuevas flexiones. Este comportamiento permite asumir que la incorporación de sílice en concentraciones entre 1 y 5 % en masa no altera la estructura cristalina de la gamma alúmina ni interfiere en su proceso de cristalización.

La ausencia de picos asociados a fases cristalinas de sílice sugiere que la sílice se encuentra en un estado amorfo o altamente disperso sobre la superficie de la alúmina, sin incorporarse

estructuralmente en su red cristalina. Este resultado indica que a bajas concentraciones la sílice actúa principalmente como modificador superficial, contribuyendo a la estabilidad textural del material sin afectar su fase cristalina dominante. Con el fin de confirmar que no hubiera alteraciones en los picos (400) y (440), se comparó la anchura de los picos calculados por la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de cada pico del lote a 600 °C. Los resultados se resumen en la tabla 6-3 en el apartado de anexos. De acuerdo a los datos, no hay cambios significativos que impliquen una modificación estructural al incorporar la sílice, confirmando que podría estar dispersa en la superficie de la alúmina.

De la misma manera, en la figura 3.7 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra A 110, obtenida por la ruta 2 previo a su tratamiento térmico. El patrón de difracción confirma la formación de la fase bayerita según la carta cristalográfica PDF (00-020-0011).

Figura 3.7 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra A 110.

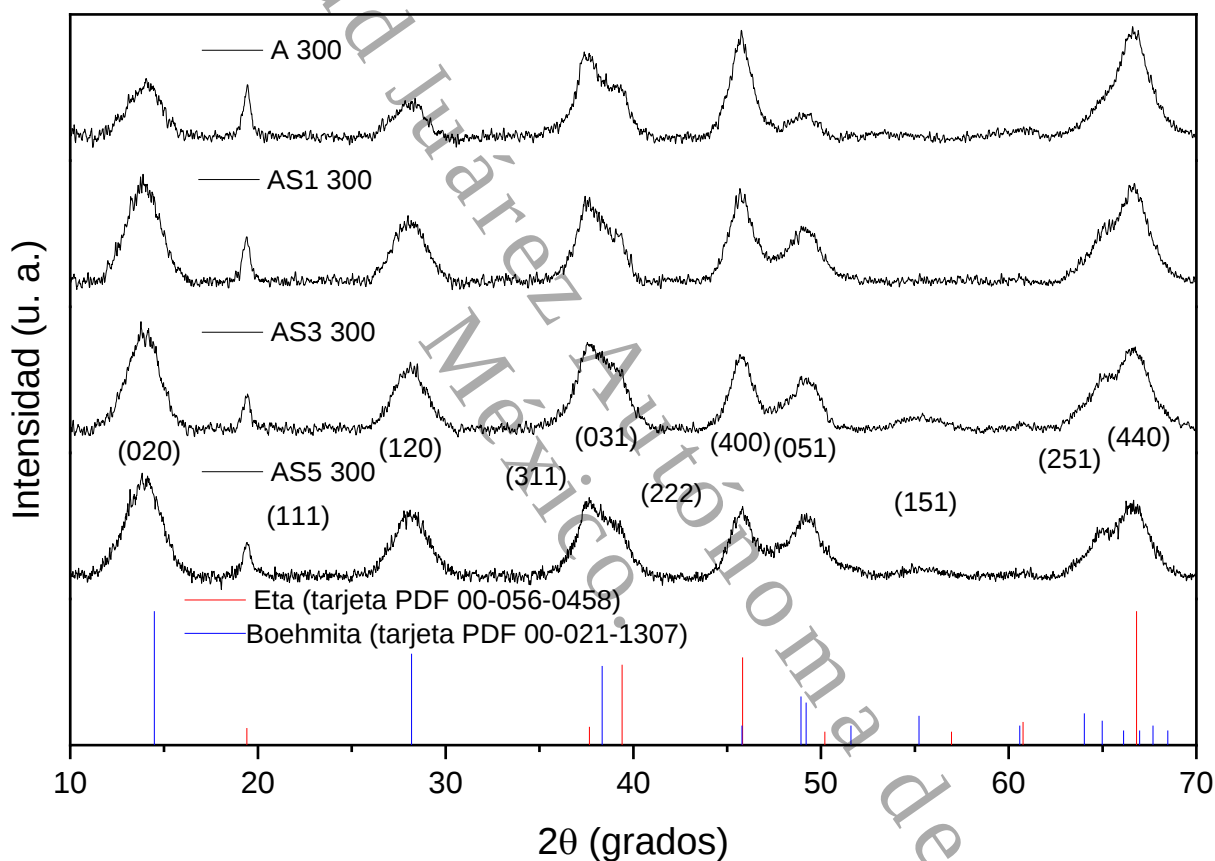


En el difractograma se muestran los planos característicos de la bayerita (001), (020), (111), (201), (202), (222) y (330). La presencia de estas reflexiones confirma que previo a la calcinación

el material corresponde predominantemente a bayerita, la cual actúa como precursor para la formación de fases de transición de la alúmina tras el tratamiento térmico.

En la figura 3.8 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes al grupo de materiales calcinados a 300 °C (A 300, AS1 300, AS3 300, AS5 300). En todos los materiales se confirma la presencia de la fase cristalina eta acorde con los planos (111), (311), (222), (400), (511), (440) en todos los materiales de acuerdo con la carta cristalográfica PDF (00-056-0458).

Figura 3.8 Difractograma de rayos X correspondiente a las muestras A 400, AS1 400, AS3 400 y AS5 400.



Además, se observa la coexistencia de fases entre las fases cristalinas eta y boehmita en todas las muestras. Esta coexistencia puede ser atribuida a la deshidratación de la fase bayerita a esta temperatura, donde la transformación hacia la fase η no se completa totalmente. A 300 °C, el tratamiento térmico resulta suficiente para inducir la nucleación de la fase η -Al₂O₃, pero no para eliminar completamente la fase boehmita residual, lo cual consiste con lo reportado en la literatura para alúminas de transición obtenidas a temperaturas moderadas (Bhattacharya et al., 2004; Z. Zhang & Pinnavaia, 2008).

En los difractogramas de la alúmina pura (A 300), los picos más intensos corresponden a la fase η - Al_2O_3 lo que indica que esta fase es predominante. Sin embargo, al agregar e incrementar el contenido de sílice se observa una disminución progresiva de la intensidad de los picos asociados a los planos cristalográficos (111), (311), (400) y (440) de la fase η . De manera simultánea los picos correspondientes a los planos de la fase boehmita (120), (031), (051), (151) y (251) según la carta cristalográfica PDF 00-021-1307, se hacen más intensos.

Este comportamiento sugiere que la presencia de sílice influye en la evolución cristalina del sistema, estabilizando parcialmente la fase boehmita y limitando la transformación completa hacia η - Al_2O_3 a 300 °C.

En la tabla 3-1 se muestran los tamaños de cristalito calculados mediante la ecuación de Scherrer para todos los materiales sintetizados utilizando el plano cristalográfico más intenso para cada fase. Los tamaños de cristalino obtenidos se encuentran en el rango de 3.5 a 5.6 nm, lo que confirma la naturaleza nanocristalina de todos los materiales sintetizados. Este rango es característico de alúminas de transición y concuerda con lo reportado para materiales obtenido por rutas sol-gel y métodos de precipitación controlada (Ullah & Akhtar, 2024).

Tabla 3-1 Tamaño de cristalito de los materiales sintetizados a partir de los planos cristalográficos (440) y (400) de las fases cristalina eta y gamma, respectivamente.

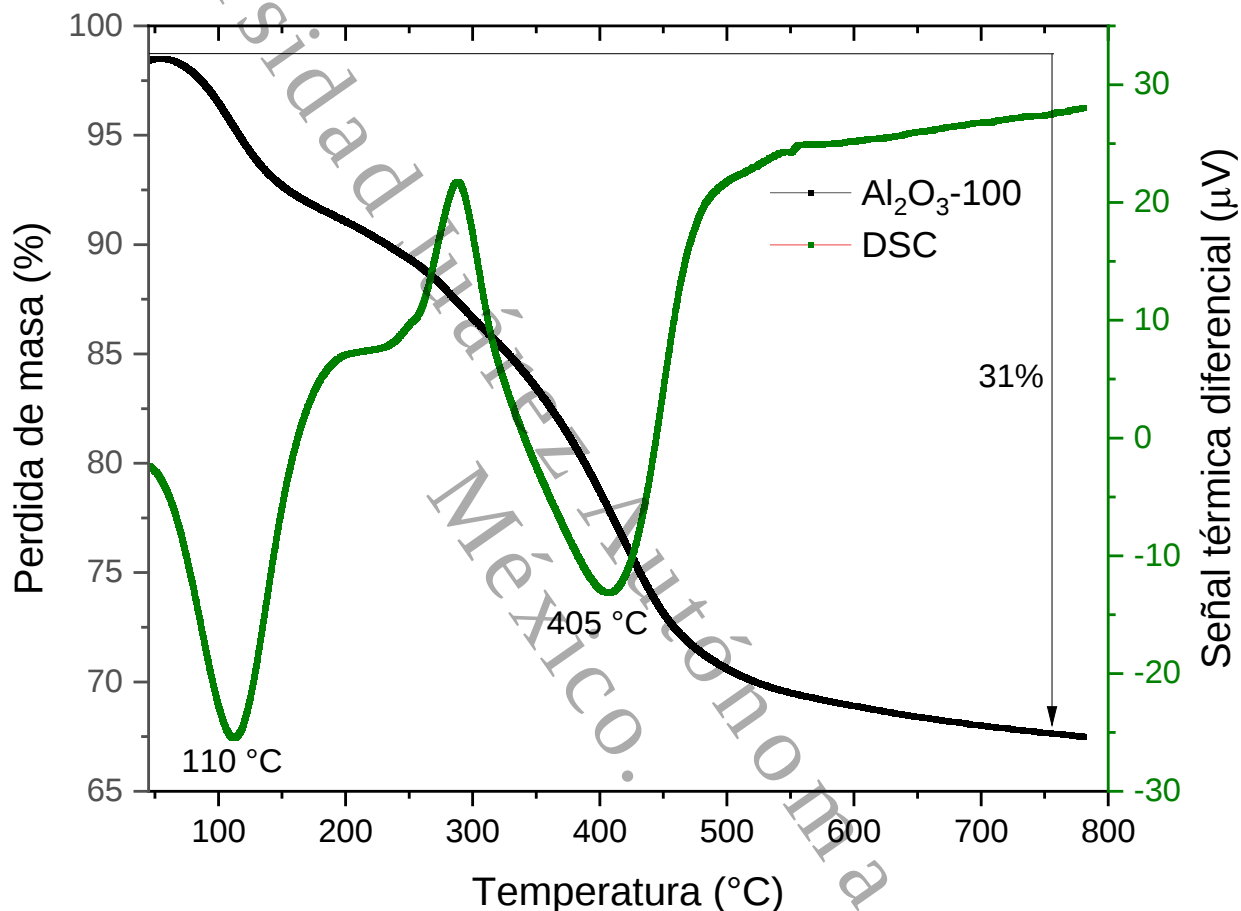
Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Fase cristalina
A 300	4.1	Eta
AS1 300	3.5	Eta
AS3 300	5.6	Eta
AS5 300	5.4	Eta
A 600	4.4	Gamma
AS1 600	4.2	Gamma
AS3 600	3.9	Gamma
AS5 600	3.9	Gamma

Análisis termogravimétrico

En la figura 3.9 se presenta el análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido correspondiente a la muestra A 100, sintetizada por la ruta 1 y secada a 100 °C. El

termograma muestra una pérdida total de masa ~31% asociada principalmente a procesos de deshidratación y deshidroxilación del material.

Figura 3.9 Análisis termogravimétrico del material A 100.



La primera etapa de pérdida de masa observada por debajo de 150 °C se atribuye a la eliminación de agua físicamente adsorbida y de grupos hidroxilos superficiales débilmente enlazados. Esta etapa se acompaña de un evento endotérmico en la curva DSC característico de desorción de agua.

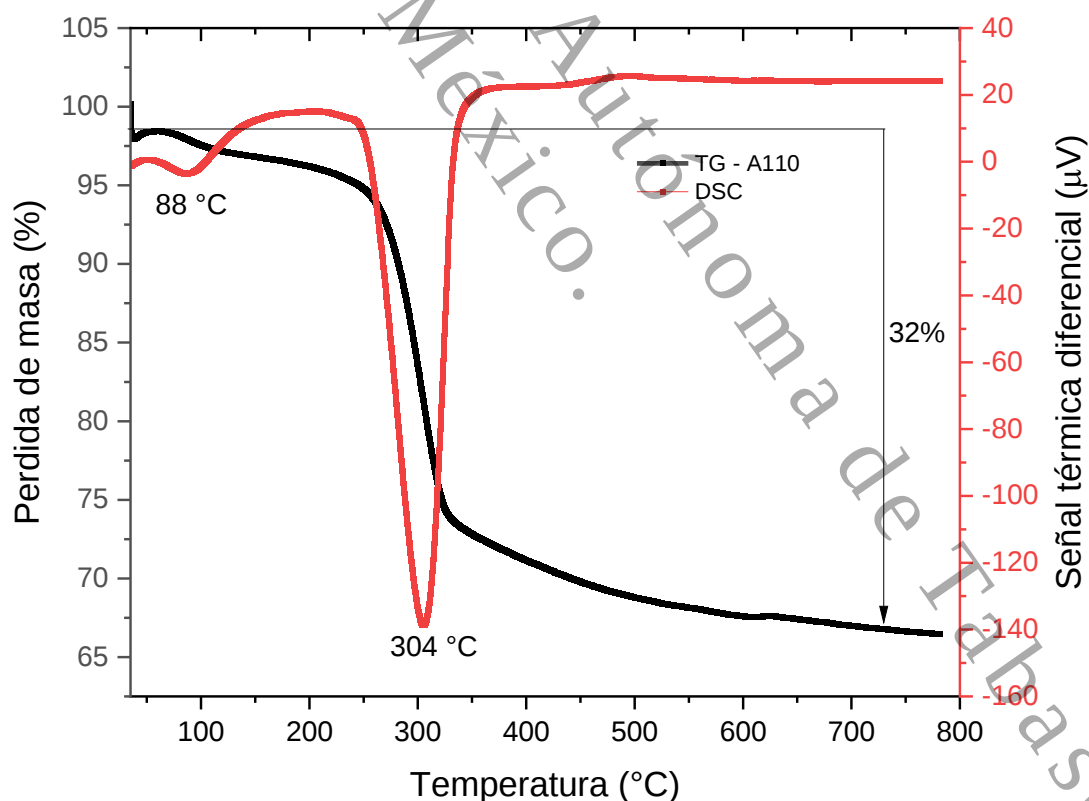
Una segunda etapa de pérdida de masa, más pronunciada y extendida hasta aproximadamente 400 °C está asociada a la deshidroxilación de grupos -OH estructurales, característica de la transformación progresiva de boehmita hacia óxido de aluminio. En esta región se observa un evento térmico bien definido en la señal DSC, centrado alrededor de 405 °C el cual se asocia con la reorganización estructural del material y la formación de fases de transición de la alúmina.

Los grupos hidroxilos internos se remueven en forma de condensación interna entre un protón y un ion hidroxilo. Los oxígenos sobrantes se unen a los iones de Al^{3+} para formar la estructura de la alúmina (Seo et al., 2008)

A temperaturas superiores a 450 °C la pérdida de masa se vuelve mínima lo que se atribuye a que el proceso de deshidroxilación se ha completado y que el material alcanza una estructura térmicamente más estable. Esta estabilización concuerda con la formación de fases de transición de la alúmina, en concordancia con los resultados obtenidos por DRX para los materiales calcinados a temperaturas más elevadas.

Por otro lado, en la figura 3.10 se observa el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido correspondiente a la muestra A 110, sintetizada por la ruta 2 y secada a 110 °C. El termograma muestra una pérdida de masa de alrededor del 32% asociada a procesos de desorción de agua y deshidroxilación del precursor.

Figura 3.10 Análisis termogravimétrico de A110.

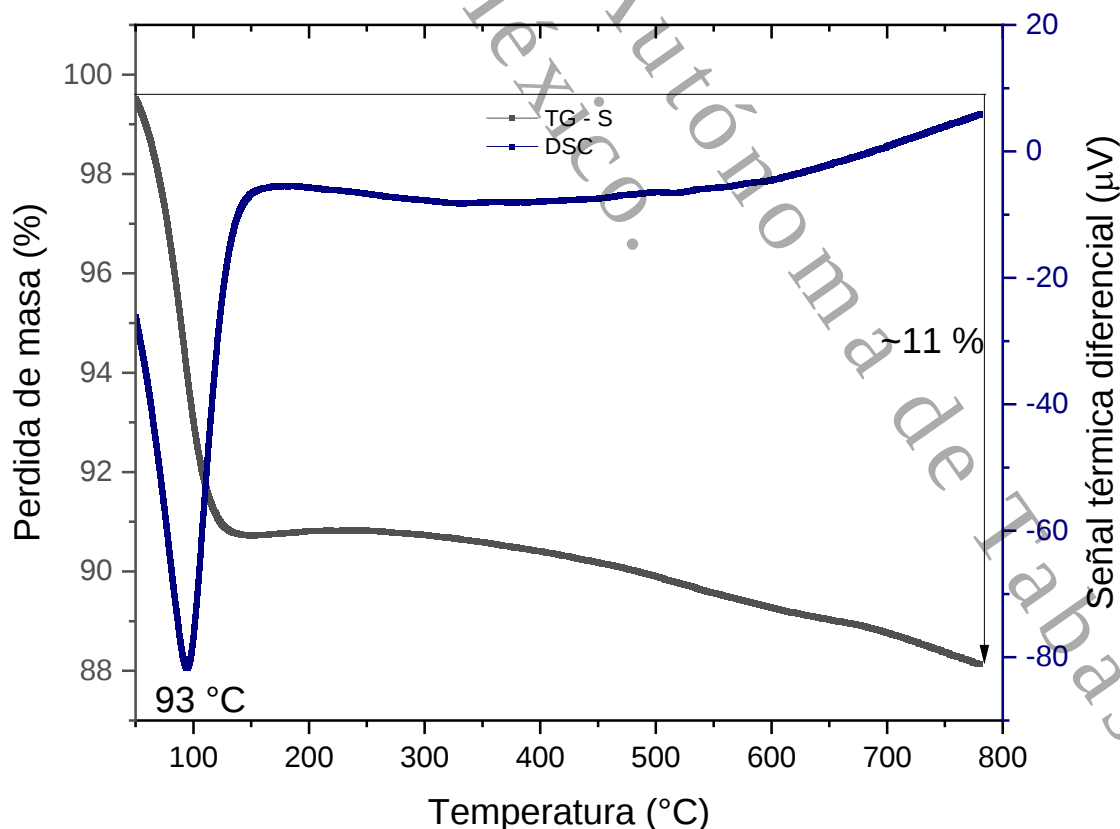


La primera pérdida de masa observada cerca de los 88°C asociada a la pérdida de agua físicamente adsorbida y grupos -OH presente en la superficie del material. Este proceso se

acompaña de un evento endotérmico de baja intensidad en la curva DSC característico de la desorción de agua. La pérdida de masa principal ocurre alrededor de 304 °C y coincide con un pico endotérmico en la curva DSC, lo cual se asocia con la deshidroxilación de la fase bayerita. Este evento endotérmico corresponde a la ruptura de enlaces O-H y a la eliminación de agua estructural, procesos que requieren adsorción de energía térmica. A temperaturas superiores a 400 °C la pérdida de masa se vuelve gradual, indicando que la mayor parte de los grupos hidroxilo han sido eliminados y que el material comienza a estabilizar su estructura sólida, lo cual concuerda con la formación de fases de transición de la alúmina observadas mediante DRX.

La figura 3.11 muestra el termograma del SiO₂. El primer cambio importante ocurre alrededor de los 93 °C, donde se aprecia una pérdida de masa junto a un pico endotérmico en la curva DSC. Este comportamiento se relaciona típicamente con la evaporación de agua físicamente adsorbida o la salida de restos de solventes como el etanol, que podrían haber quedado atrapados en la superficie de las nanopartículas después de la síntesis. La señal endotérmica podría deberse al reordenamiento superficial de grupos funcionales acompañando la evaporación.

Figura 3.11 Análisis termogravimétrico de S.



Conforme se aumenta la temperatura, la muestra pierde peso de manera gradual. Esto sugiere que ocurre un proceso que absorbe calor, probablemente relacionado con la deshidroxilación del material (Bourebrab et al., 2018). En otras palabras, los grupos silanol (Si-OH) presentes en la sílice empiezan a reaccionar entre sí para formar enlaces Si-O-Si , liberando agua en el proceso.

En total, la muestra pierde alrededor de un 11% de su masa desde el inicio del calentamiento hasta los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta pérdida se distribuye en dos etapas: cerca de un 9% en la primera etapa ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), y luego un 2% adicional que ocurre más lentamente a medida que se alcanza la temperatura máxima. Estos datos confirman que el material tiene principalmente grupos hidroxilo y humedad residual, y que su estructura se mantiene bastante estable hasta temperaturas relativamente altas, lo cual es favorable para el uso en fluidos de baja salinidad.

En conjunto, los análisis de TGA y DSC permitieron confirmar la evolución térmica esperada de los precursores empleados en ambas rutas de síntesis. Las pérdidas de masa observadas y los eventos térmicos registrados fueron consistentes con las transformaciones térmicas reportadas para boehmita y bayerita, confirmando que las temperaturas de calcinación seleccionadas son adecuadas para promover la formación de las fases de transición deseadas. Estos resultados respaldan la metodología de síntesis utilizada y proporciona evidencia complementaria para la interpretación de las fases cristalinas identificadas posteriormente mediante DRX.

Fisisorción de N_2

La figura 3.12 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los materiales calcinados a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para A 300 se observa una isoterma del tipo IV(a) de acuerdo con la IUPAC, la cual empieza a adsorber alrededor de $72.21\text{ m}^3/\text{g}$ hasta $224.69\text{ m}^3/\text{g}$, con un punto de inflexión alrededor de presiones relativas de 0.15 característico de materiales mesoporosos (Irwansyah et al., 2024; Thommes et al., 2015).

Este comportamiento es típico de fases de transición de la alúmina, particularmente de la fase eta, la cual se caracteriza por una elevada área superficial específica y una estructura altamente defectuosa. Así mismo, se observa un bucle de histéresis del tipo H4 que va desde presiones relativas 0.44 a 0.95 P/P_0 .

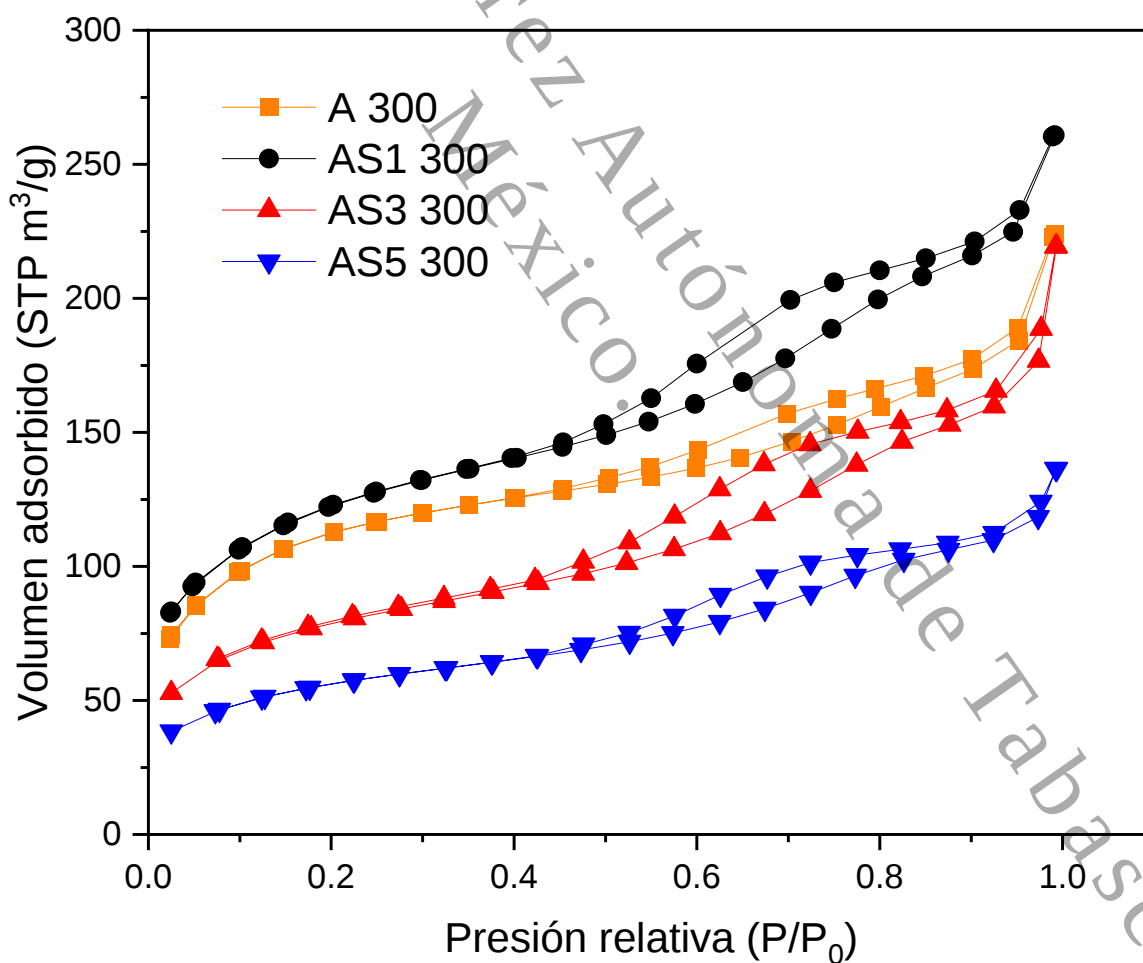
Este tipo de histéresis suele asociarse a materiales que presentan poros estrechos tipo rendija, frecuentemente relacionados con agregados de partículas laminares o estructuras parcialmente colapsada, características consistentes con alúminas de transición obtenidas a temperaturas relativamente bajas. En la figura 6.1 del anexo se observan las micrografías correspondientes a

los materiales obtenidos a 300°C donde se confirma una estructura colapsada y aglomerados de la alúmina.

Las isothermas de los compuestos AS1 300, AS3 300 y AS5 300 se observan en la misma figura. Del mismo modo que A 300, las demás isothermas muestran un comportamiento similar del tipo IV(a), lo que indica que la incorporación de sílice no altera el carácter mesoporoso del material. Sin embargo, se observan diferencias importantes en el volumen total de nitrógeno adsorbido, lo cual refleja cambios en la accesibilidad de los poros y en la superficie disponible para adsorción.

En particular, la muestra AS1 300 presenta un volumen adsorbido comparable e incluso ligeramente superior al de la alúmina pura, lo que sugiere una baja incorporación de sílice se dispersa de mejor manera, sin afectar el área superficial específica y porosidad de la alúmina.

Figura 3.12 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196.15^\circ C$ de los materiales tratados térmicamente a $300^\circ C$.



Por otro lado, se observa que AS3 300 y AS5 300 exhiben una disminución progresiva de volumen adsorbido, siendo AS5 300 la que presenta el menor volumen adsorbido. Esta tendencia puede asociarse a la obstrucción parcial de los poros de la alúmina por la sílice depositada sobre su superficie, así como a un posible recubrimiento de sitios activos.

El área específica fue calculada mediante el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller) a partir de los datos de la isoterma entre 0 y 0.3 de presión relativa para cada una de las muestras y los valores se muestran en la tabla 3-2.

Tabla 3-2 Propiedades texturales de los materiales.

Muestra	Área específica BET (m²/g)	Constante C	Tamaño de poro promedio (nm)
A 300	415	113.6	4.8
AS1 300	445	135.8	4.8
AS3 300	284	143.8	4.6
AS5 300	202	156.2	5.2
A 600	211	95.7	6
AS1 600	237	135	7.7
AS3 600	206	74.9	6.1
AS5 600	252	125.6	6.1
S	336	114.9	7.1

De acuerdo con estos resultados, la muestra AS1 300 muestra un incremento aproximado de 30 m²/g respecto a la alúmina sin modificar, confirmando el efecto de una baja concentración de sílice sobre la superficie del material. Desde el punto de vista de aplicaciones en recobro mejorado de aceite (EOR), se considera deseable que las nanopartículas presenten una elevada área superficial específica y una estructura mesoporosa, ya que estas características incrementan el área disponible para interacción con la roca y los fluidos del yacimiento, favoreciendo mecanismos como la adsorción superficial, la alteración de la mojabilidad y la estabilidad de las dispersiones coloidales. Diversos estudios han señalado que una de las principales ventajas de las nanopartículas en procesos EOR radica precisamente en su alta relación superficie/volumen, la cual aumenta la actividad interfacial y mejora su capacidad para

modificar las propiedades del sistema roca–salmuera–crudo (Arain et al., 2024; Samba et al., 2023). En este sentido, la muestra AS1 300 presentó la mayor área superficial específica (445 m²/g), manteniendo simultáneamente una estructura mesoporosa preservada. Esta combinación de propiedades puede considerarse cercana a las condiciones más favorables reportadas para aplicaciones EOR, ya que posteriormente también se reflejó en una mejor estabilidad coloidal, menores tamaños hidrodinámicos y un comportamiento favorable en los ensayos de alteración de mojabilidad.

Sin embargo, al aumentar el contenido de sílice al 3 y 5% se observa una disminución significativa del área específica, alcanzando una reducción cercana al 50% en comparación con A 300. Este comportamiento respalda la hipótesis de que un exceso de sílice conduce a un bloqueo de poros y a una menor exposición de la superficie de la alúmina.

Otro valor obtenido mediante la ecuación BET fue la constante C, la cual está relacionada con el calor de adsorción y, por lo tanto, brinda información acerca de la fuerza de interacción entre el adsorbente y el adsorbato (Salvador et al., 2002; Thommes et al., 2015). De acuerdo con los datos obtenidos (tabla 3-2), se ve una tendencia entre el valor de C y el % de sílice en los compósitos ya que, a mayor contenido de sílice el valor de la constante también aumenta.

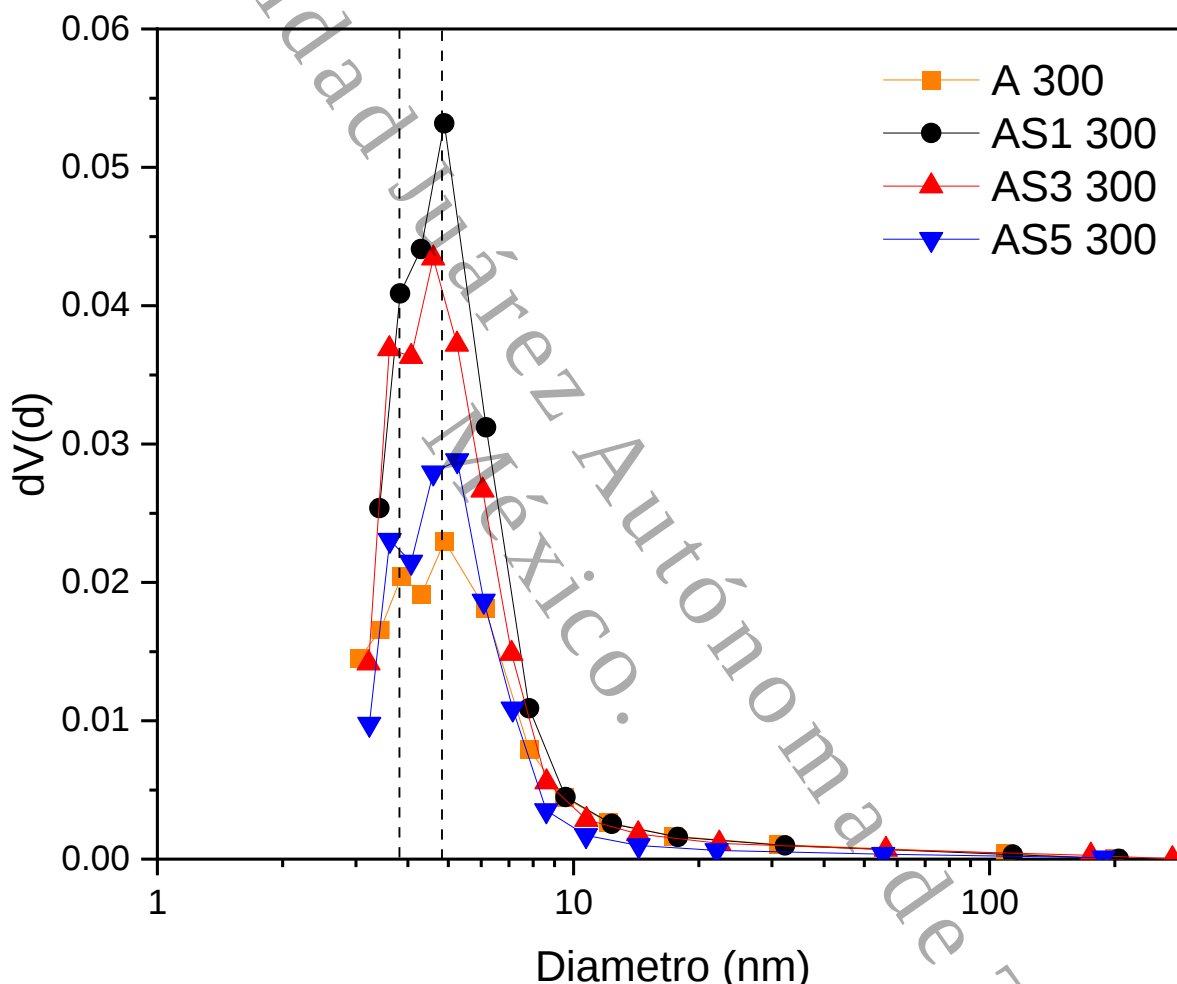
Este incremento sugiere una mayor afinidad superficial del nitrógeno con las muestras que contienen mayor proporción de sílice, lo cual puede estar asociado a la naturaleza de la superficie rica en grupos -OH, tanto de la sílice como de la alúmina. Dado que el valor de esta constante para la muestra de sílice es similar al de la alúmina, también puede asumirse que posiblemente suceda un efecto sinérgico a nivel superficial entre ambos materiales, lo que promueve una mayor interacción con el gas adsorbido.

En conjunto estos resultados indican que la fase eta presenta una estructura mesoporosa la cual puede ser modificada de manera controlada mediante la incorporación de sílice. Una baja concentración de sílice favorece la estabilidad estructural y el incremento del área superficial específica, mientras que contenidos elevados conducen a una reducción de porosidad accesible. Particularmente, AS1 300 emerge como el material texturalmente más favorable dentro del grupo tratado a 300 °C dado que combina la mayor área superficial específica con una estructura mesoporosa preservada.

En la figura 3.13 se observan la distribución de tamaño de poro obtenidos mediante el método BJH (Barret, Joyna and Halenda) para la alúmina y los compósitos obtenidos a 300 °C. De acuerdo con los resultados, todas las muestras presentan una distribución de tamaño de poro

centrada principalmente alrededor de 5 nm, lo que confirma que los materiales poseen una estructura predominantemente mesoporosa, en concordancia con las isothermas tipo IV(a) observadas previamente. Este rango de porosidad es característico de la fase eta, la cual se distingue por una red porosa altamente desarrollada y una elevada área superficial específica (Seo et al., 2008).

Figura 3.13 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados a 300 °C.

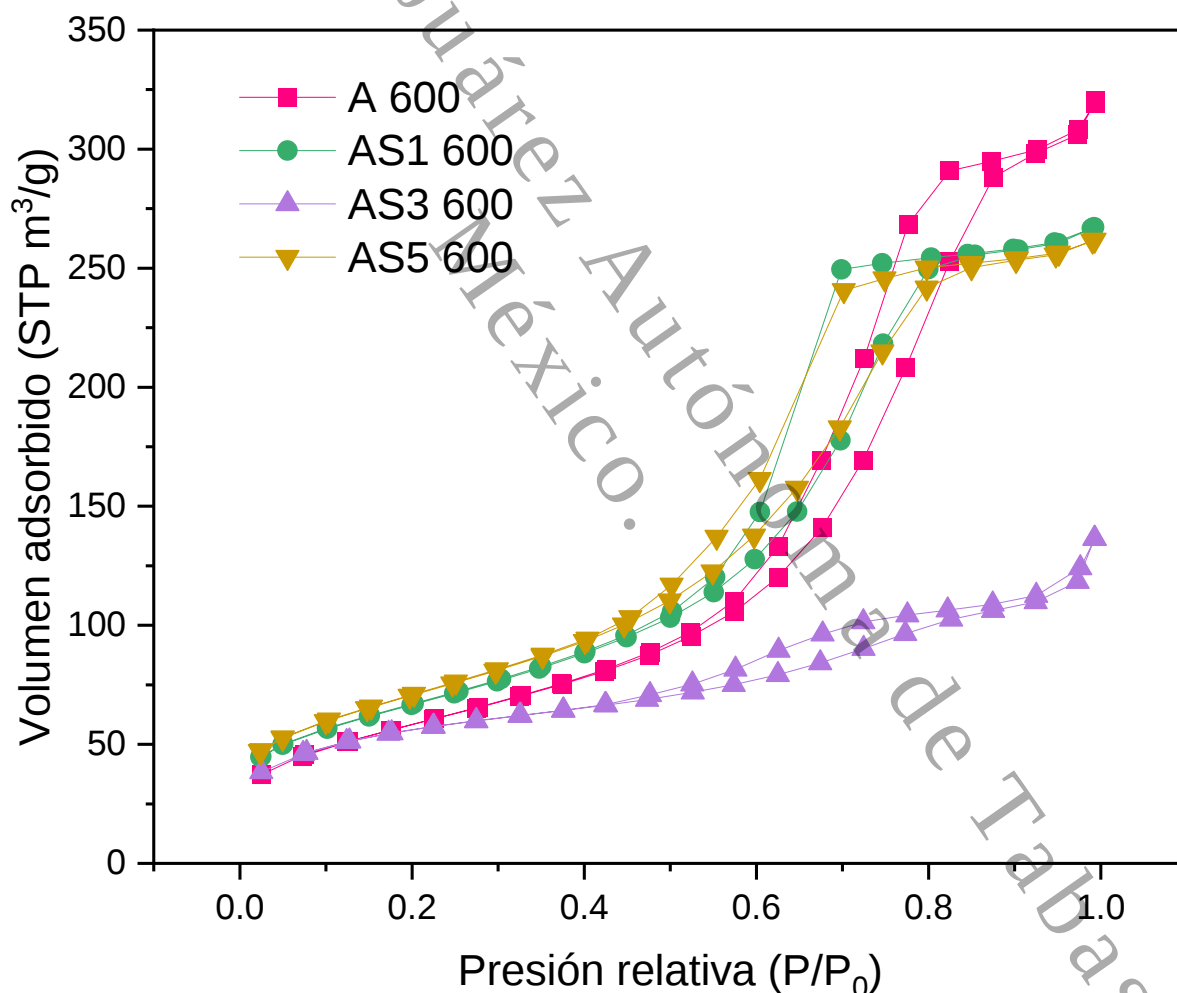


En conjunto, los resultados del análisis BJH confirman que la fase η - Al_2O_3 mantiene una estructura mesoporosa bien definida tras la incorporación de sílice, aunque el contenido de este modificador influye directamente en la accesibilidad y distribución de los poros. Una baja concentración de sílice permite preservar e incluso optimizar la porosidad de la alúmina, mientras que concentraciones más elevadas tienden a afectar negativamente la textura del material. Este comportamiento es particularmente relevante para aplicaciones en LSWF, ya que la distribución

de tamaño de poro influye en los mecanismos interfaciales asociados a la alteración de la mojabilidad y al incremento de la presión de disociación.

Los materiales calcinados a 600 °C se muestran en la figura 3.14 los cuales exhiben isothermas clasificadas como tipo IV(a) de acuerdo con la IUPAC (Thommes et al., 2015). Confirmando una estructura mesoporosa predominantemente, característica de la fase gamma. Sin embargo, se observan diferencias significativas en el volumen total adsorbido y en el tipo de histéresis, las cuales reflejan cambios en la textura tanto por la fase como por la incorporación de sílice.

Figura 3.14 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados a 600 °C.



La muestra AS3 600 presenta el menor volumen adsorbido, lo que sugiere una reducción considerable en la accesibilidad de los poros. Este comportamiento puede atribuirse a una obstrucción parcial de los poros y al recubrimiento de la superficie de la alúmina por la sílice en

una proporción que no favorece la dispersión, sino que conlleva a una disminución del área superficial específica disponible.

Por otro lado, los nanocompuestos AS1 600 y AS5 600 muestran un comportamiento similar entre sí, con mayores volúmenes adsorbidos con respecto a AS3 600. Ambos materiales exhiben una isoterma tipo IV(a) acompañada de un bucle de histéresis tipo H2(a). En contraste, la alúmina pura calcinada a 600 °C, A 600, presenta el mayor volumen adsorbido, así como una isoterma tipo IV(a) con una histéresis tipo H4. La presencia de este tipo de histéresis puede atribuirse que, a pesar del reordenamiento estructural inducido por la calcinación, la alúmina conserva una red mesoporosa accesible y bien desarrollada. Comparada con el grupo A 300, las isotermas de adsorción-desorción del grupo A 600 muestran mayor volumen adsorbido además de un bucle de histéresis del tipo H2 y un incremento pronunciado de adsorción a presiones relativas cercanas a la saturación.

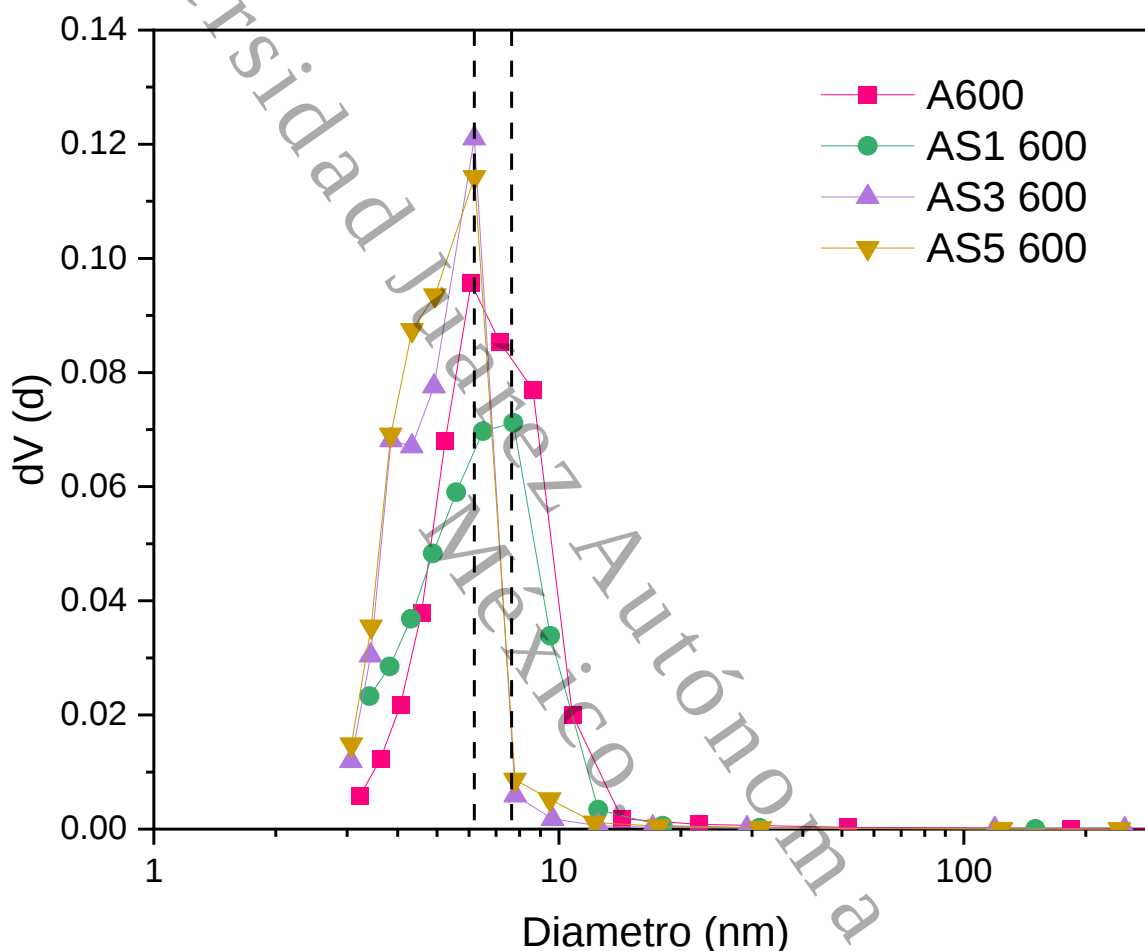
Aunque los materiales tratados a 600 °C presentan mayores incrementos de adsorción a presiones relativas cercanas a la saturación, sus áreas superficiales específicas son considerablemente menores que las observadas para los materiales tratados a 300 °C. Este comportamiento sugiere que la calcinación favorece procesos de crecimiento y reorganización estructural que conducen al ensanchamiento de poros y a una reducción de la superficie accesible. En otras palabras, los materiales de 600 °C poseen poros de mayor tamaño, pero una menor densidad de superficie disponible para interacción, lo que puede limitar su desempeño en aplicaciones donde los fenómenos interfaciales son dominantes.

Por otra parte, se calcularon las áreas específicas para cada una de las muestras a 600 °C y los valores obtenidos se muestran en la tabla 3-2. De acuerdo con los resultados, todas las muestras presentaron una distribución de tamaño de poro de alrededor de 6 nm, confirmando la presencia de una estructura predominante mesoporosa, en concordancia con las isotermas. En comparación con los materiales calcinados a 300 °C, se observa un desplazamiento de la distribución hacia diámetros de poro ligeramente mayores, lo cual es característico de la fase gamma y se asocia al incremento de temperatura de calcinación (Jraba et al., 2018).

La muestra A 600 presenta una distribución similar a los materiales a 300 °C, con un máximo bien definido alrededor de 7 nm el cual se observa en la figura 3.15. Este comportamiento es consistente con el reordenamiento estructural de la alúmina durante la transición de fases y con la pérdida parcial de grupos hidroxilo superficiales. En el caso del nanocompósito AS1 600, la distribución de tamaño de poro se mantiene en un rango similar al de la alúmina pura, aunque

con un ligero incremento en la fracción de poros del rango meso (2-50 nm). Esto sugiere que una baja incorporación de sílice no altera significativamente la estructura porosa de la γ - Al_2O_3 y puede contribuir a preservar la accesibilidad de los poros tras el tratamiento térmico.

Figura 3.15 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados a 600 °C.



Por el contrario, la muestra AS3 600 presenta una distribución menos intensa y con menor contribución volumétrica, lo que concuerda con el menor volumen adsorbido observado en la isoterma de adsorción-desorción. Este comportamiento puede atribuirse a una obstrucción parcial de los poros y a una menor conectividad de la red porosa, resultado de una incorporación de sílice que no favorece la dispersión superficial en esta fase cristalina.

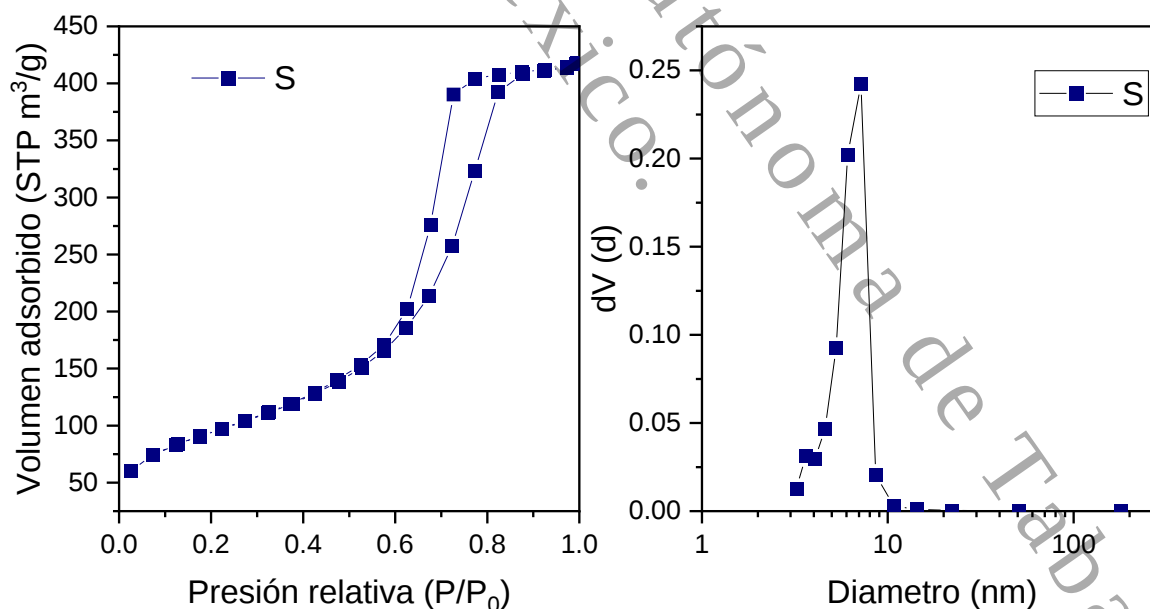
La muestra AS5 600 muestra una distribución de tamaño de poro similar en posición, pero con una intensidad moderada, lo que indica que, aunque el tamaño promedio de poro se mantiene dentro del rango mesoporoso, la accesibilidad y el volumen de poros disponibles están condicionados por el mayor contenido de sílice.

La comparación entre los materiales calcinados a 300 y 600 °C evidencia que la transición de la fase η y la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conlleva una disminución general del área superficial específica, acompañada de un ensanchamiento de los poros y una mayor estabilidad estructural. En este contexto, el efecto de la sílice sobre la textura del material es menos pronunciado que en la fase η .

Desde el punto de vista de aplicaciones en LSWF, estos resultados indican que la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ofrece una estructura mesoporosa más estable, aunque con menor densidad de sitios activos superficiales en comparación con la fase η . Esta diferencia puede influir directamente en la estabilidad coloidal del nanofluido y en la intensidad de los mecanismos interfaciales, como la alteración de la mojabilidad y la presión de disociación lo cual refuerza la importancia de evaluar comparativamente ambas fases cristalinas.

En la figura 3.16 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a la muestra de sílice (S), así como su distribución de tamaño de poro obtenida a partir del método BJH.

Figura 3.16 Propiedades texturales de S (a) Isotherma de adsorción-desorción, (b) distribución de tamaño de poro.



De acuerdo con la clasificación IUPAC, la isoterma exhibe un comportamiento característico de una isoterma tipo IV(a), asociada a materiales mesoporosos, acompañada de una histéresis, la cual es indicativa de la presencia de poros en el rango de mesoporos.

El bucle de histéresis observado sugiere una distribución relativamente uniforme de poros y está comúnmente asociado a estructuras porosas con geometrías tipo cuello-cavidad o poros cilíndricos interconectados. Este tipo de estructura es favorable para aplicaciones en nanofluidos, ya que promueve una alta accesibilidad superficial y facilita la interacción del material con el medio acuoso.

La distribución de tamaño de poro, mostrada en la Figura 3.16(b), indica que la mayor contribución se encuentra en un rango aproximado de 6 a 10 nm, confirmando que la sílice presenta una estructura predominantemente mesoporosa. Este tamaño de poro resulta adecuado para favorecer la adsorción de moléculas pequeñas y la retención de agua en la superficie del material, lo cual es relevante para su estabilidad coloidal y su comportamiento interfacial en sistemas de baja salinidad.

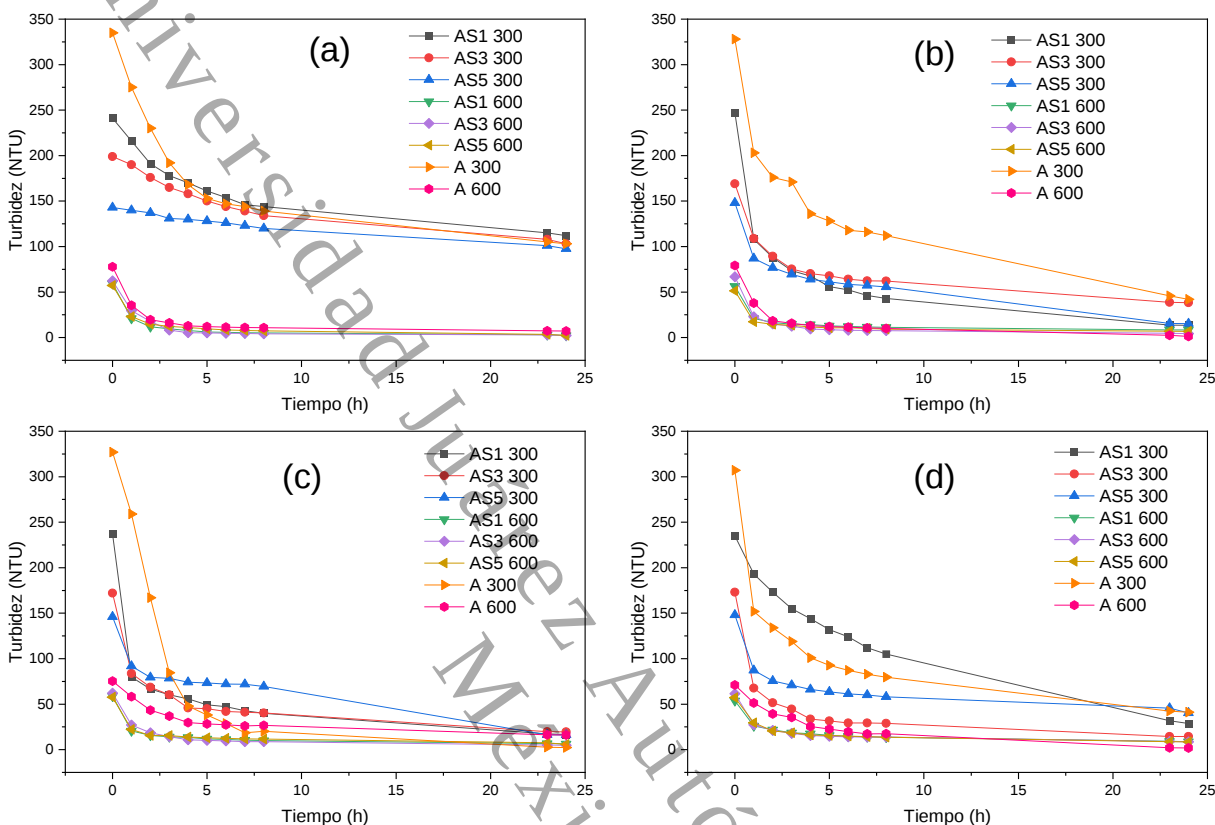
En conjunto, los resultados de fisisorción permiten establecer que la incorporación de una baja cantidad de sílice (AS1 300) sobre la fase η - Al_2O_3 genera la combinación más favorable de propiedades texturales, al incrementar el área superficial específica sin alterar significativamente la mesoporosidad del material. Estas características se reflejaron posteriormente en una mayor estabilidad coloidal, menores tamaños hidrodinámicos y una mejor respuesta en las pruebas de alteración de mojabilidad. Por el contrario, contenidos superiores de sílice condujeron a una disminución progresiva de la superficie accesible, mientras que la transición hacia la fase γ - Al_2O_3 produjo materiales estructuralmente más estables, pero con menor densidad de sitios superficiales disponibles para participar en los mecanismos asociados al recobro mejorado de aceite.

Pruebas de turbidez

Con el fin de evaluar de manera indirecta la dispersión y estabilidad coloidal de los materiales en medios acuosos, se realizó una prueba de turbidez para todos los compuestos en agua y tres soluciones salinas de NaCl, MgCl_2 y MgSO_4 con una concentración de 1500 ppm, los resultados se resumen en la figura 3.17. Valores elevados de turbidez (NTU) indican un mayor número de partículas suspendidas y consecuentemente, una mejor estabilidad coloidal mientras que valores bajos de NTU sugieren aglomeración y sedimentación de las partículas.

La figura 3.17(a) muestra los resultados de la prueba de turbidez en agua. En este medio se observa una mayor estabilidad para los materiales calcinados a 300 °C, en comparación con los materiales calcinados a 600 °C.

Figura 3.17 Prueba de turbidez de los materiales en diferentes medios: (a) agua, (b) NaCl, (c) $MgCl_2$, (d) $MgSO_4$ a temperatura ambiente.



Este comportamiento puede atribuirse a la ausencia de iones en el medio, lo que favorece la expansión de la doble capa eléctrica y una mayor repulsión electrostática entre partículas. Después de 24 h, las muestras calcinadas a 300 °C mantienen valores de turbidez superiores a 100 NTU, lo que indica una dispersión relativamente estable. En particular, A 300 presenta una alta dispersión inicial que decae progresivamente después de aproximadamente 4 h, mientras que AS1 300 mantiene valores de turbidez más constantes a lo largo del tiempo, evidenciando una mejor estabilidad coloidal en agua.

Por el contrario, los materiales calcinados a 600 °C muestran una rápida disminución de la turbidez desde la primera hora, indicando una sedimentación acelerada. Esta menor estabilidad puede relacionarse con la reducción del contenido de grupos $-OH$ superficiales tras la calcinación, lo cual disminuye la carga superficial y la repulsión electrostática, favoreciendo la aglomeración de partículas.

La figura 3.17(b) muestra los resultados de turbidez en NaCl. En este medio, los compuestos AS1 300, AS3 300 y AS5 300 exhiben una caída pronunciada de turbidez durante la primera hora, seguida de un descenso gradual. En contraste, A 300 mantiene los valores más altos de turbidez durante las 24 h del análisis, lo que indica una mejor estabilidad coloidal en presencia de un catión monovalente. En el caso de los materiales calcinados a 600 °C, el comportamiento es similar al observado en agua, mostrando una sedimentación temprana y baja estabilidad.

La figura 3.17(c) corresponde a la suspensión en $MgCl_2$. En este medio, se observa un comportamiento diferenciado entre los nanocompuestos: AS5 300 presenta la mejor dispersión, manteniendo valores de turbidez relativamente estables durante las primeras 8 h. Por su parte, AS1 300 y AS3 300 muestran comportamientos similares entre sí, con una disminución progresiva de la turbidez. Tras 24 h, todas las muestras, convergen hacia valores de turbidez similares, lo que indica una estabilidad limitada en presencia de este catión divalente.

Finalmente, la prueba en solución salina de $MgSO_4$ se observa en la figura 3.17(d). En este medio, AS1 300 presenta una disminución progresiva de la turbidez, aunque mantiene valores relativamente elevados durante las primeras 8 h en comparación con las demás muestras. En contraste, AS3 300 exhibe los valores más bajos de turbidez después de la segunda hora, indicando una menor estabilidad coloidal. Por otro lado, AS5 300 muestra un comportamiento más estable a partir de la segunda hora hasta el final del ensayo, lo que sugiere una mejor resistencia a la aglomeración en este medio.

De acuerdo a la teoría DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek), la cual explica la tendencia de las partículas coloidales a agregarse o mantenerse dispersas, el comportamiento de los compósitos en las diferentes soluciones puede ser atribuida a la composición iónica del medio (Khajeh Kulaki et al., 2024). En presencia de cationes divalente, la capa Stern es comprimida y consecuentemente reduce la doble capa electrónica e incrementa la energía atractiva entre las partículas suspendidas.

Este efecto promueve la aglomeración y sedimentación promoviendo una menor estabilidad de las suspensiones comparadas con los cationes monovalente. Los resultados de turbidez concuerdan con los obtenidos mediante las demás técnicas, donde los materiales calcinados a 300 °C presentan mayor área superficial específica, mayor densidad de grupos hidroxilo y tamaño de cristalito nanométricos, factores que favorecen la estabilidad coloidal. Por el contrario, los materiales calcinados a 600 °C presentan una estructura más estable térmicamente, pero menos favorable para la dispersión coloidal.

De acuerdo con lo obtenido mediante la prueba de turbidez, se seleccionaron los materiales más estables en su respectivo medio dispersante para posteriormente realizar las pruebas de estabilidad y de recobro.

Dispersión de luz dinámica (DLS)

Para determinar el tamaño hidrodinámico de los materiales sintetizados, se realizó su caracterización por Dispersión de Luz Dinámica en agua inyectable como medio dispersante. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3-3, donde se reportan los tamaños hidrodinámicos promedio y los índices de polidispersidad (PDI) medidos a tiempo inicial y después de 24 h.

Tabla 3-3 Tamaños hidrodinámicos obtenidos para los materiales sintetizados empleando agua como dispersante a temperatura ambiente.

Muestra	Tamaño hidrodinámico (nm)			
	Tiempo 0	PDI	24 h	PDI
A300	560.6	0.29	336.6	0.19
AS1 300	321.1	0.25	248.9	0.22
AS3 300	412.9	0.37	377.7	0.20
AS5 300	374	0.32	297.4	0.22
A 600	282	0.50	267.8	0.24
AS1 600	622.9	0.52	324.7	0.51
AS3 600	552.1	0.59	247.3	0.46
AS5 600	984.8	0.73	1243	0.82

Entre los materiales calcinados a 300 °C, la muestra AS1 300 presentó el menor tamaño hidrodinámico promedio (321.1 nm) y el valor más bajo de PDI (0.25), lo que puede indicar la obtención de un sistema homogéneo y bien disperso. Tras 24 h, esta muestra mantiene el menor tamaño de la serie (248.9 nm) y un PDI bajo (0.22), lo que evidencia una buena estabilidad coloidal en el tiempo. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos en las pruebas de turbidez y en la evaluación visual, donde AS1 300 mostró la mayor estabilidad coloidal tanto en agua como en medio salinos de baja fuerza iónica.

Las muestras A 300, AS3 300 y AS5 300 presentan tamaños hidrodinámicos mayores y valores de PDI más elevados en comparación con AS1 300, lo que sugiere una mayor heterogeneidad en la suspensión. No obstante, tras 24 h, estas muestras muestran una disminución en el tamaño hidrodinámico, lo que podría estar asociado a un proceso de reorganización de los agregados o

sedimentación selectiva de partículas de mayor tamaño, dejando en suspensión fracciones más finas de mayor estabilidad coloidal.

Después de 24 h las suspensiones exhibieron una disminución en tamaño y PDI, por lo que podría estar ocurriendo un proceso similar al descrito para los materiales calcinados a 600 °C.

La diferencia en el comportamiento coloidal entre los materiales calcinados a 300 °C y 600 °C puede atribuirse a los cambios inducidos por el tratamiento térmico en la química superficial de la alúmina. La calcinación a mayor temperatura promueve la formación de la fase γ - Al_2O_3 , acompañada de una reducción significativa del contenido de grupos hidroxilo superficiales, tal como se evidenció mediante espectroscopía FTIR y el análisis térmico. Esta disminución de grupos -OH reduce la carga superficial y la repulsión electrostática entre partículas, favoreciendo la aglomeración y el aumento del tamaño hidrodinámico en suspensión.

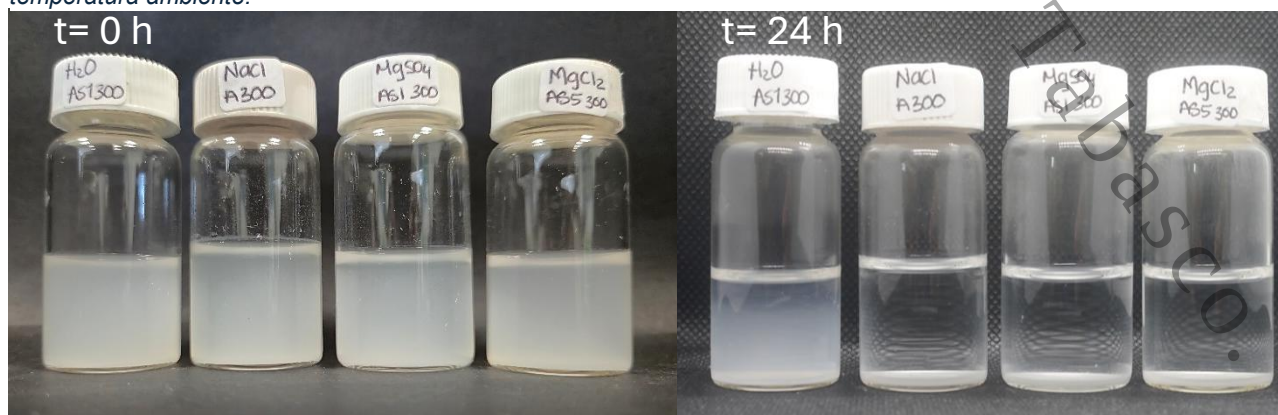
En general, estos resultados indican que los materiales obtenidos a 300 °C presentan una mayor estabilidad coloidal en comparación con los materiales calcinados a 600 °C. Particularmente, la muestra AS1 300 mostró el menor tamaño hidrodinámico en el tiempo 0 (321.1 nm) y la menor variación en el tamaño de partícula durante el periodo de evaluación, lo que podría sugerir una dispersión más homogénea y una menor tendencia de agregación.

Por ello, los resultados de DLS en agua indican que la incorporación de una baja concentración de sílice (1% en masa) favorece la estabilidad coloidal del sistema, convirtiendo a AS1 300 en el material más prometedor para su aplicación como aditivo en fluidos de inundación de baja salinidad.

Estabilidad visual

La Figura 3.18 muestra imágenes fotográficas de la evolución de la estabilidad coloidal de las suspensiones seleccionadas en diferentes medios acuosos, evaluadas a tiempo inicial ($t = 0\text{ h}$) y

Figura 3.18 Prueba visual de estabilidad de las muestras en diferentes medios acuosos en el tiempo inicial y 24 h a temperatura ambiente.



después de 24 h de reposo. En el tiempo inicial, todas las muestras presentan una apariencia uniformemente turbia, indicando una adecuada dispersión inicial de las nanopartículas independientemente del medio dispersante.

Sin embargo, tras 24 h se aprecian diferencias notables en el comportamiento coloidal de los sistemas evaluados. La muestra dispersada en agua (AS1 300) mantiene una turbidez elevada y una apariencia homogénea, sin evidencia clara de sedimentación, lo que confirma una alta estabilidad coloidal, en concordancia con los resultados cuantitativos obtenidos en la prueba de turbidez.

En contraste, la suspensión en NaCl presenta una ligera disminución de la turbidez en comparación con el sistema en agua, lo que sugiere una estabilidad moderadamente menor. No obstante, la dispersión se conserva en gran medida y la formación de sedimentos es mínima, lo que indica que la presencia de un catión monovalente afecta de forma limitada la estabilidad coloidal del sistema.

Por otro lado, las muestras dispersadas en $MgCl_2$ y $MgSO_4$ muestran una disminución significativa de turbidez, acompañada de la formación visible de sedimentos en el fondo de los viales. Las observaciones anteriores son consistentes con la teoría DLVO, según la cual los cationes divalentes (Mg^{2+}) provocan una mayor compresión de la doble capa eléctrica, reduciendo la repulsión electrostática entre partículas y favoreciendo la dominancia de fuerzas atractivas, lo que conduce a la aglomeración y sedimentación (Katende & Sagala, 2019; Mumbere et al., 2025).

Asimismo, estos resultados concuerdan con las observaciones previas obtenidas mediante las pruebas de turbidez, así como con la caracterización fisicoquímica de los materiales, donde los compuestos calcinados a 300 °C presentan mayor densidad de grupos hidroxilo superficiales y mayor área específica, factores que contribuyen a una mejor estabilidad coloidal.

Dispersión de Luz Dinámica (DLS) en diferentes medios

Por otro lado, con base en los resultados obtenidos en la prueba de turbidez, se seleccionaron las muestras que presentaron la mayor estabilidad coloidal en cada medio dispersante para su caracterización mediante DLS. El objetivo de este análisis fue evaluar el tamaño hidrodinámico y el índice de polidispersidad (PDI) de las suspensiones más estables en sus respectivas soluciones salinas. Los resultados se resumen en la tabla 3-4.

Tabla 3-4 Tamaños hidrodinámicos de los materiales con mejor dispersión en sus respectivas soluciones salinas.

Muestra	Dispersante	Tamaño hidrodinámico (nm)	PDI
AS1 300	H ₂ O	425.9	0.28
A 300	NaCl	685.3	0.38
AS5 300	MgCl ₂	1400	0.68
AS1 300	MgSO ₄	2763	0.58

En agua, la muestra AS1 300 presenta un tamaño hidrodinámico promedio de 425.9 nm y un valor de PDI de 0.289, lo que indica una suspensión relativamente homogénea y estable. Este resultado concuerda con las pruebas de turbidez y estabilidad visual, donde AS1 300 mostró la mejor dispersión y menor tendencia a la sedimentación, atribuida a su elevada densidad de grupos hidroxilo superficiales y a su alta área específica.

En solución de NaCl, la muestra A 300 fue identificada como la más estable, presentando un tamaño hidrodinámico de 685.3 nm y un PDI de 0.381. El incremento en el tamaño hidrodinámico respecto al sistema en agua puede atribuirse a la compresión moderada de la doble capa eléctrica provocada por el catión monovalente Na⁺, lo que reduce parcialmente la repulsión electrostática entre partículas, aunque sin inducir una aglomeración severa.

Para la suspensión en MgCl₂, la muestra AS5 300 mostró un tamaño hidrodinámico de 1400 nm y un PDI de 0.682. Aunque este valor es considerablemente mayor que los obtenidos en agua y NaCl, su selección se justifica por la mayor estabilidad relativa observada en las pruebas de turbidez frente a los demás materiales en este medio. El aumento del tamaño hidrodinámico refleja la fuerte influencia del catión divalente Mg²⁺, el cual comprime significativamente la doble capa eléctrica y favorece la formación de agregados de mayor tamaño.

De manera similar, en solución de MgSO₄, la muestra AS1 300 presentó un tamaño hidrodinámico elevado de 2763 nm y un PDI de 0.587. Estos valores indican una suspensión heterogénea, dominada por agregados de gran tamaño, lo cual es consistente con el comportamiento observado en turbidez y estabilidad visual. La presencia simultánea del catión divalente Mg²⁺ y del anión sulfato intensifica la compresión de la doble capa eléctrica y promueve interacciones atractivas entre partículas, dando lugar a sistemas menos estables desde el punto de vista coloidal.

En conjunto, los resultados de DLS en soluciones salinas confirman que, aun cuando ciertas muestras presentan la mejor estabilidad relativa en cada medio, el tamaño hidrodinámico aumenta significativamente al incrementar la fuerza iónica y la valencia del catión presente. Este comportamiento es consistente con la teoría DLVO y con los resultados obtenidos mediante turbidez, estabilidad visual y caracterización fisicoquímica.

Asimismo, refuerza que los materiales calcinados a 300 °C, particularmente aquellos modificados con sílice, presentan una mayor tolerancia a medios salinos en comparación con los materiales calcinados a 600 °C, lo que los hace más adecuados para aplicaciones en inyección de agua de baja salinidad (LSWF).

Potencial zeta

Los valores de potencial zeta obtenidos en el tiempo inicial ($t = 0$ h) confirman las tendencias observadas en las pruebas de turbidez y estabilidad visual y tamaño hidrodinámico. Las muestras dispersadas en agua y NaCl presentan los valores más altos de potencial Z, lo que indica una mayor repulsión electrostática entre partículas y, en consecuencia, una mejor estabilidad coloidal en comparación con los sistemas que contienen cationes divalentes (MgCl_2 y MgSO_4). Los resultados se observan en la tabla 3-5

Tabla 3-5 Potencial Zeta de los materiales seleccionados en diferentes medios dispersantes.

Muestra	Dispersante	Potencial Z (mV)	
		Tiempo 0	24 h
AS1 300	H ₂ O	32.7 ±5.9	17.9 ±5.8
A 300	NaCl	40.2 ±11	37.8 ±12.1
AS5 300	MgCl ₂	14.4 ±8.9	23.7 ±6.2
AS1 300	MgSO ₄	-6.7 ±7.3	-7.1 ±7.5

En particular, la muestra AS1 300 dispersa en agua presenta potencial zeta de +32.7 mV, valor característico de sistemas coloidales moderadamente estables, coherente con su elevada turbidez y bajo tamaño hidrodinámico relativo. De manera similar, la muestra A 300 en NaCl exhibe el valor más alto de potencial zeta (+40.2 mV) lo que explica su comportamiento superior en este medio respecto a los compuestos modificados con sílice.

En contraste, las suspensiones en medios que contienen cationes divalentes muestran valores significativamente menores de potencial zeta. La muestra AS5 300 en MgCl_2 presenta un valor inicial de +14.4 mV, mientras que AS1 300 en MgSO_4 muestra valores menores con respecto a

los demás y además negativos (-6.7 mV). Estos valores indican una fuerte reducción de la repulsión electrostática, favoreciendo los procesos de aglomeración y sedimentación, tal como se observó en las pruebas de turbidez y DLS.

Tras 24 h de reposo se observa una disminución general en los valores de potencial zeta para todas las suspensiones, evidenciando una pérdida progresiva de estabilidad coloidal con el tiempo. Este comportamiento es particularmente evidente en la muestra AS1 300 en agua, cuya potencial zeta disminuye de +32.7 mV a +17.9 mV, lo que coincide con la ligera reducción de turbidez observada a tiempos prolongados. No obstante, este sistema mantiene valores superiores a los obtenidos en medios con iones divalentes, confirmando su mayor estabilidad relativa.

En el caso de A 300 en NaCl, el potencial zeta se mantiene elevado incluso después de 24 h (+37.8 mV) lo que concuerda con su desempeño estable observado en las pruebas de turbidez. Por el contrario, en $MgCl_2$ y $MgSO_4$ los valores de potencial zeta permanecen bajos o cercanos a cero, reflejando la persistencia de condiciones favorables para la agregación.

Desde el punto de vista de la teoría DLVO, la presencia de iones divalentes provoca una compresión más intensa de la doble capa eléctrica en comparación con los iones monovalentes, reduciendo el espesor de la capa difusa y disminuyendo la barrera de repulsión electrostática entre partículas. Este efecto incrementa la contribución de las fuerzas de van der Waals, promoviendo la aglomeración y sedimentación de las partículas (Foroozesh & Kumar, 2020; Mumbere et al., 2025).

En la literatura, se ha reportado que, para un sistema coloidal, mientras más grande sea el valor absoluto del potencial zeta, mayor estabilidad coloidal tendrá dicho sistema, aunque los valores numéricos dependen de la naturaleza del coloide (Dai et al., 2022). En este estudio, los resultados demuestran para los nanomateriales preparados, se obtuvieron valores medianamente altos de potencial zeta, lo que puede asociarse con una estabilidad coloidal aceptable en medios de baja fuerza iónica, mientras que en soluciones con iones divalentes la estabilidad se ve comprometida aun cuando los valores sean cercanos a cero.

Análisis SARA

En la tabla 3-6 se presentan las propiedades fisicoquímicas del hidrocarburo empleado (EK-53) en las pruebas de mojabilidad y recobro. De acuerdo a su gravedad API (24.6 °API) , el crudo es clasificado como petróleo medio, lo cual es representativo de muchos yacimientos donde las técnicas de recobro mejorado resultan necesarias para incrementar la producción.

Tabla 3-6 Propiedades del hidrocarburo empleado.

Muestra	° API	Densidad (g/cm ³)	Análisis SARA (%)			
			Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
EK-53	24.6	0.9119	12.42	12.84	8.35	40.29

Con el fin de conocer la composición química del crudo y su posible influencia en las interacciones roca-fluido y fluido-fluido, se realizó un análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), el cual consiste en fraccionar el petróleo con base en la solubilidad y polaridad de sus componentes. Los resultados indican que el hidrocarburo presenta un alto contenido de asfaltenos (40.29%), seguido de fracciones aromáticas y resinosas, mientras que los saturados representan la menor proporción.

Los asfaltenos son compuestos de alto peso molecular con una estructura altamente aromática y una elevada polaridad, caracterizados por la presencia de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre (slb, 2025). Debido a estas características, los asfaltenos tienden a adsorberse fuertemente sobre superficies minerales, especialmente en rocas carbonatadas o silicatadas, promoviendo condiciones de mojabilidad mojada por aceite. Esta adsorción es uno de los principales factores responsables de la disminución del recobro en etapas primarias y secundarias.

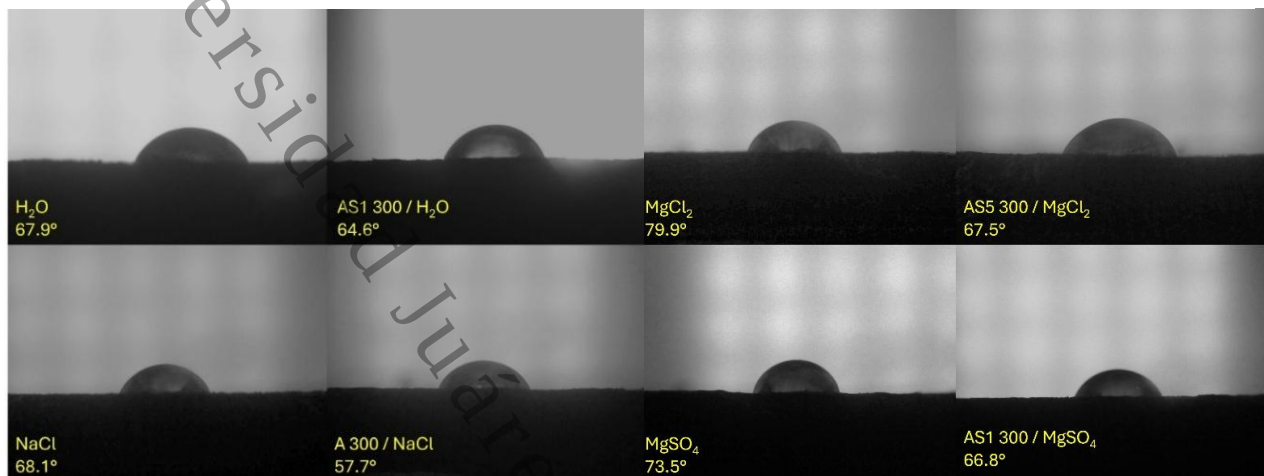
La elevada fracción de asfaltenos en el crudo EK-53 convierte a este sistema en un caso relevante para el estudio de procesos de LSWF asistido con nanopartículas, ya que la remoción o redistribución de estos compuestos polares es un objetivo central de los mecanismos de alteración de la mojabilidad. En este contexto, la inyección de agua de baja salinidad puede debilitar las interacciones electrostáticas entre los asfaltenos y la superficie de la roca mediante la expansión de la doble capa eléctrica, mientras que la incorporación de las nanopartículas hidrofílicas puede potenciar este efecto a través de mecanismos como la presión de disociación y la adsorción competitiva.

Asimismo, la presencia de asfaltenos influye directamente en la tensión interfacial y en el comportamiento reológico del sistema crudo-agua. Por ello, el uso de este hidrocarburo resulta adecuado para evaluar de manera integral el desempeño de los nanofluidos formulados, permitiendo analizar simultáneamente la alteración de la mojabilidad, la estabilidad coloidal de los sistemas y su impacto potencial en la movilización del crudo.

Ángulo de contacto

Las pruebas de mojabilidad se realizaron mediante la medición de ángulo de contacto, cuyos resultados se presentan en la figura 3.19.

Figura 3.19 Ángulo de contacto de los materiales en diferentes medios acuosos.



Para este análisis, se realizaron pastillas de CaCO₃ las cuales fueron envejecidas en el crudo EK-53 durante 24 h a 60 °C, con el objetivo de simular condiciones representativas de yacimiento y promover la adsorción de compuestos polares del petróleo sobre la superficie mineral.

El valor de referencia para agua desionizada fue de 67.9°, lo que indica una condición de mojabilidad intermedia. Al emplear soluciones salinas sin aditivos, se observó un incremento progresivo del ángulo de contacto, alcanzando valores de 68.1° para NaCl, 73.5° para MgSO₄ y hasta 79.9° para MgCl₂. Estos resultados sugieren que la presencia de sales, especialmente aquellas que contienen cationes divalentes (Mg²⁺), tiende a reducir la afinidad agua–superficie, desplazando el sistema hacia un comportamiento menos hidrófilo. Este efecto se asocia a la compresión de la doble capa eléctrica y al fortalecimiento de las interacciones crudo-roca, tal como se ha reportado previamente en la literatura (Jiang et al., 2023).

La incorporación de nanopartículas en los fluidos de inyección modificó sistemáticamente esta tendencia en todos los medios evaluados. En el caso del sistema acuoso, la adición de AS1 300 redujo el ángulo de contacto de 67.9° a 64.6°, indicando una mejora moderada de la mojabilidad hacia condiciones más mojadas por agua. Este resultado es consistente con la elevada estabilidad coloidal observada previamente para esta muestra en agua, así como con su menor tamaño hidrodinámico y mayor potencial zeta.

En la solución de NaCl, la incorporación de A 300 produjo una disminución más pronunciada del ángulo de contacto, de 68.1° a 57.7°, lo que representa la mayor reducción observada entre todos los sistemas evaluados. Este resultado sugiere que, en presencia de cationes monovalentes, la alúmina sin modificar presenta una alta afinidad por la superficie del carbonato de calcio, promoviendo mecanismos de alteración de mojabilidad asociados a la adsorción de nanopartículas y a la generación de la presión de disociación.

En medios cationes divalentes, aunque los ángulos de contacto iniciales fueron mayores, la adición de nanopartículas permitió revertir parcialmente este efecto. En $MgCl_2$, el sistema AS5 300 redujo el ángulo de contacto de 79.9° a 67.5°, mientras que en $MgSO_4$ la muestra AS1 300 disminuyó el valor de 73.5° a 66.8°. Estas reducciones del orden de 3 a 12° indican que las nanopartículas son capaces de contrarrestar parcialmente la compresión de la doble capa eléctrica inducida por los iones divalentes, favoreciendo la formación de películas acuosas estables entre el crudo y la superficie mineral.

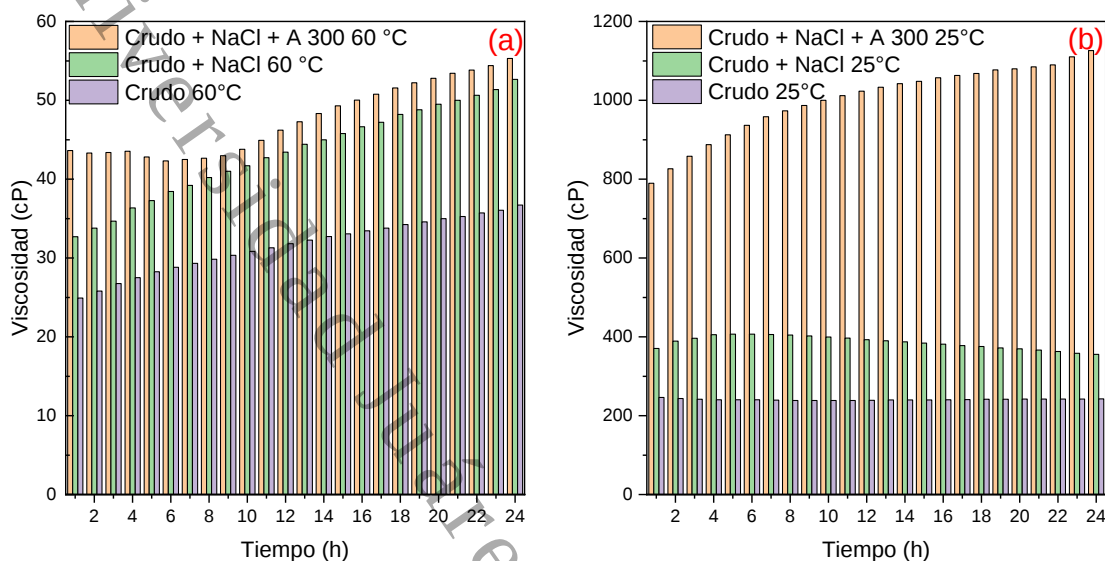
Desde el punto de vista fisicoquímico, la alteración de la mojabilidad observada puede atribuirse a una combinación de mecanismos, incluyendo la adsorción de nanopartículas hidrofílicas sobre la superficie del carbonato, la desorción parcial de asfaltenos previamente adsorbidos y el incremento de la presión de disociación en la interfase sólido-líquido. Estos efectos son particularmente relevantes considerando el alto contenido de asfaltenos del crudo EK-53 los cuales tienden a inducir condiciones mojadas por aceite.

En conjunto, los resultados de ángulo de contacto confirman que la inyección de agua de baja salinidad asistida con nanopartículas promueve una modificación efectiva de la mojabilidad hacia estados más mojados por agua, incluso en sistemas inicialmente desfavorables. Esta transición es altamente deseable en procesos de recobro mejorado de aceite, ya que facilita el desprendimiento del crudo de la superficie mineral y contribuye a una movilización más eficiente del petróleo atrapado en el medio poroso (Mumbere et al., 2025).

Viscosidad aparente

Con el fin de evaluar el efecto de las nanopartículas sobre el comportamiento reológico del sistema crudo-salmuera, se realizaron pruebas de viscosidad aparente a 25°C y 60°C durante 24 h. Inicialmente, se evaluó el sistema crudo + NaCl + A 300 como sistema comparativo basado en la alúmina sola, debido a que A 300 presentó un desempeño favorable en NaCl en las pruebas de estabilidad coloidal, potencial zeta y ángulo de contacto. Los resultados se muestran en la Figura 3.20

Figura 3.20 Viscosidad aparente del (i) crudo + NaCl + A 300, (ii) crudo + NaCl, (iii) crudo a temperaturas de (a) 60 °C y (b) 25 °C.



La figura 3.20(a) muestra la variación de la viscosidad aparente a 60 °C para el crudo base, el sistema crudo + NaCl y el sistema crudo + NaCl + A 300. En todos los casos se observa un incremento de la viscosidad con el tiempo, siendo este efecto más pronunciado al adicionar la solución salina y posteriormente, las nanopartículas de alúmina.

El crudo sin aditivos presentó los valores más bajos de viscosidad, mientras que la adición de NaCl genera un incremento moderado. La incorporación de A 300 conduce al mayor valor de viscosidad aparente, alcanzando aproximadamente 55.3 cP. al final del ensayo. Este comportamiento indica que la presencia conjunta de salinidad y nanopartículas modifica de manera significativa la reología del sistema crudo-agua.

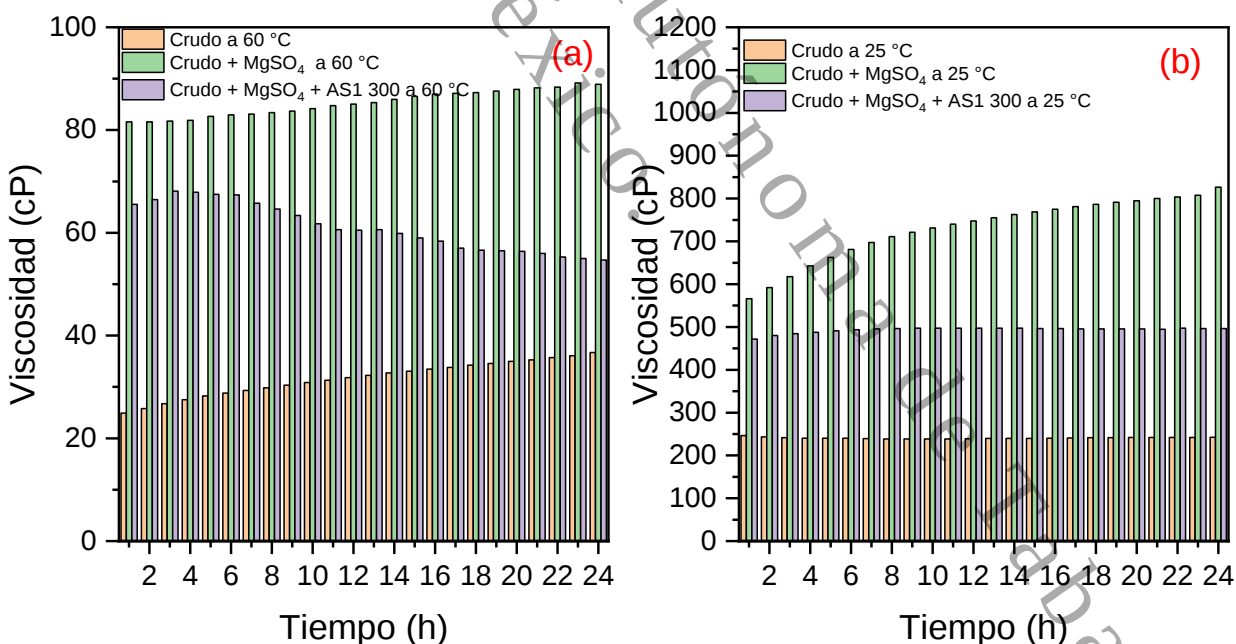
A 25 °C (Figura 3.20(b)), se observa la misma tendencia general, aunque con valores absolutos de viscosidad considerablemente mayores, como es esperado debido al efecto de la temperatura sobre la movilidad del crudo. Nuevamente, el sistema crudo + NaCl + A 300 exhibe los valores más altos de viscosidad aparente, seguido del crudo + NaCl y finalmente, el crudo sin aditivos.

El incremento de la viscosidad aparente observado en el sistema NaCl + A 300 sugiere que bajo estas condiciones la alúmina favorece una mayor estructuración del sistema crudo-salmuera. Este comportamiento puede atribuirse a la interacción entre las nanopartículas, la fase acuosa y los componentes polares del crudo, así como a la posible estabilización de estructuras

interfaciales tipo emulsión. Este comportamiento no representa la condición más favorable para el recobro, ya que el efecto de la viscosidad en EOR depende de cómo modifica la movilidad relativa de los fluidos. Un incremento moderado puede favorecer la eficiencia de barrido si mejora la relación de movilidad, sin embargo, valores excesivos podrían afectar la inyección del fluido. Por esta razón, los resultados de viscosidad deben evaluarse en conjunto con la estabilidad coloidal, la alteración de la mojabilidad y las pruebas de recobro.

Por otro lado, siguiendo la selección de sistemas con mayor alteración de mojabilidad hacia sistemas mayormente mojado por agua, se eligió el nanocompósito con menor reducción de ángulo de contacto en un ambiente salino, siendo este el compuesto AS1 300 ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1\% SiO}_2$) en una solución salina de MgSO_4 . Esto con el fin de evaluar el efecto de la incorporación de la sílice en su sistema más estable coloidalmente. De igual manera que para el primer sistema, se evaluó a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) y a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para evaluar la evolución de la viscosidad aparente del sistema. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.21.

Figura 3.21 Viscosidad aparente del (i) crudo, (ii) crudo + MgSO_4 , (iii) crudo + MgSO_4 + AS1 300, a temperaturas de (a) $60\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $25\text{ }^\circ\text{C}$.



En la figura 3.21(a) se observa el cambio de la viscosidad aparente a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para el sistema de (i) crudo, (ii) crudo + MgSO_4 y (iii) crudo + MgSO_4 + AS1 300. Para los dos primeros sistemas se observa un incremento de la viscosidad aparente con respecto al tiempo. Sin embargo, al

incorporar el compósito AS1 300 se observa una tendencia diferente, además de una reducción global de la viscosidad aparente con respecto a los sistemas de crudo y crudo + MgSO_4 , hay una reducción progresiva con el tiempo. Este comportamiento indica que el nanocompósito modifica las interacciones internas del sistema crudo-salmuera generando una menor resistencia al flujo.

En la figura 3.21(b) se conserva la tendencia general, aunque con valores absolutos de viscosidad mayores, como es esperado por el efecto de la temperatura sobre el sistema. En este caso, los sistema crudo y crudo + MgSO_4 mantienen una tendencia de incremento con respecto el tiempo, mientras que para el sistema crudo + MgSO_4 + AS1 300 mantiene una variación más estable y una reducción menos marcada, lo que podría indicar que hay una influencia mayor del compósito sobre la viscosidad aparente a temperaturas mayores, posiblemente debido a una mayor movilidad molecular y a una interacción más dinámica entre el compósito y las fracciones polares del crudo.

La reducción de viscosidad observada para AS1 300 + MgSO_4 puede relacionarse con la interacción entre el compósito y los asfaltenos presentes en el crudo. Aunque el crudo EK- 53 se clasifica como crudo medio por su valor de °API, el análisis SARA mostró un contenido elevado de asfaltenos con respecto a las otras fracciones del crudo, por lo que estas fracciones pueden tener una influencia importante en su comportamiento reológico. Diversos estudios han reportado que la viscosidad del crudo está asociada con la agregación de asfaltenos y que ciertas nanopartículas pueden modificar estas asociaciones mediante interacciones electrostáticas o adsorción superficial, generando una disminución de la viscosidad aparente (Iravani et al., 2023; Patel et al., 2018).

En este trabajo, el sistema AS1 300 + MgSO_4 presentó potencial zeta negativo, con valores de -6.7 mV a tiempo inicial y -7.1 mV después de 24 h. Considerando que algunos estudios reportan que los asfaltenos pueden presentar carácter positivo bajo ciertas condiciones, la superficie negativa del nanocompuesto podría favorecer la atracción electrostática y la adsorción parcial de estas fracciones sobre las nanopartículas (Patel et al., 2018; Taleb et al., 2020). Este proceso podría contribuir a la reorganización de agregados asfálticos y reducir su contribución a la resistencia al flujo. Sin embargo, debido a que no se caracterizó directamente la estructura de los asfaltenos antes y después del contacto con las nanopartículas, este mecanismo debe considerarse como una explicación probable y no como evidencia concluyente.

La diferencia entre los sistemas NaCl + A300 y MgSO_4 + AS1 300 demuestra que las nanopartículas no generan una respuesta reológica única. Su efecto depende de la composición

iónica del medio, la carga superficial, la estabilidad coloidal y la naturaleza química del nanomaterial. Mientras que A300 en NaCl favoreció una mayor estructuración del sistema y un incremento de viscosidad aparente, AS1 300 en MgSO_4 produjo una reducción de viscosidad, lo cual resulta más favorable para la movilización del crudo bajo las condiciones evaluadas.

Desde la perspectiva del recobro mejorado, no existe un valor universal de viscosidad óptima aplicable a todos los yacimientos, ya que ésta depende de la viscosidad del crudo, la permeabilidad, la temperatura, la salinidad, la velocidad de inyección y la relación de movilidad entre fases. En este estudio, la viscosidad se interpretó como un parámetro complementario para evaluar las interacciones crudo-salmuera-nanopartícula. Bajo este enfoque, el sistema AS1 300/ MgSO_4 presentó el comportamiento más relevante para la investigación, ya que combinó estabilidad coloidal, reducción del ángulo de contacto y disminución de la viscosidad aparente. Estos resultados sugieren que la incorporación de sílice en baja proporción puede favorecer tanto la alteración de la mojabilidad como la movilidad del hidrocarburo, contribuyendo a los mecanismos responsables del recobro observado.

Capítulo 4 DISCUSIÓN

Influencia de la fase cristalina y la concentración Al_2O_3 a SiO_2

El presente estudio evaluó el efecto de la fase cristalina de la alúmina y su modificación con sílice sobre el desempeño de nanofluidos aplicados en procesos de inyección de agua de baja salinidad (LSWF). A diferencia de enfoques tradicionales que analizan de forma aislada la estabilidad coloidal o la alteración de mojabilidad, en este trabajo se integraron múltiples técnicas de caracterización estructural, superficial y fisicoquímica con el objetivo de comprender de manera integral los mecanismos que gobiernan la interacción roca-fluido-nanopartículas.

Los resultados obtenidos evidencian que tanto la fase cristalina de la alúmina (η o γ) como la incorporación de sílice influyen de manera significativa en las propiedades superficiales, la estabilidad coloidal y el comportamiento interfacial de los nanofluidos. Estas modificaciones se reflejan en parámetros clave para el recobro mejorado de aceite, tales como la mojabilidad, la tensión interfacial y la viscosidad aparente del sistema crudo-agua.

En este contexto, este apartado se centra en analizar la relación entre la estructura cristalina de los materiales sintetizados, su comportamiento coloidal en distintos medios iónicos y su impacto en los mecanismos de LSWF asistido con nanopartículas, estableciendo una conexión directa entre las propiedades del material y su potencial aplicación en procesos de EOR.

La fase cristalina de la alúmina es uno de los factores más relevantes en la determinación de sus propiedades superficiales, estructurales y de interacción con los medios acuosos. En este estudio, la obtención de las fases $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante dos rutas de síntesis diferentes permitió evaluar el efecto de la estructura cristalina sobre el comportamiento de los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en procesos de LSWF.

Los análisis por difracción de rayos X confirmaron que los materiales sintetizados por la ruta 2 y calcinados a 300 °C presentaron predominantemente la fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, con coexistencia parcial de boehmita, mientras que los materiales calcinados a 600 °C mostraron la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin evidencia de fases secundarias. Este comportamiento indica que los tratamientos térmicos empleados fueron adecuados para inducir las transformaciones estructurales esperadas, sin promover procesos de sinterización excesiva.

La coexistencia de fases observada a 300 °C puede atribuirse a una deshidratación incompleta de los precursores hidroxilados, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico. Los termogramas mostraron pérdidas de masa asociadas a la eliminación

progresiva de grupos hidroxilo, confirmando que a esta temperatura aún persisten especies estructurales ricas en -OH . Estas características favorecen la formación de superficies altamente hidrofílicas y reactivas.

Por otro lado, los materiales calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ experimentaron una transformación más avanzada hacia la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, acompañada por una reducción significativa en el contenido de grupos hidroxilo superficiales, como se evidenció mediante FTIR y TGA. La disminución de estas especies funcionales implica una menor densidad de sitios activos capaces de interactuar con el medio acuoso, lo cual repercute directamente en la estabilidad coloidal y en la capacidad de alteración de mojabilidad.

Los resultados de adsorción-desorción de nitrógeno mostraron que los materiales en fase η presentan áreas superficiales específicas significativamente mayores que aquellos en fase γ , así como distribuciones de poro predominantemente mesoporosas. Este comportamiento es característico de las alúminas de transición obtenidas a temperaturas moderadas, donde la estructura presenta mayor desorden y una mayor cantidad de defectos cristalinos.

En contraste, la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenida a temperaturas más elevadas, exhibe una reducción en el área específica y un aumento moderado en el tamaño promedio de poro, lo cual puede atribuirse a procesos de reorganización estructural y densificación parcial durante la calcinación y que también es consistente con lo reportado por Smith y colaboradores (2013). Estos cambios estructurales limitan la disponibilidad de superficie activa y reducen la capacidad de interacción con especies iónicas presentes en el fluido de inyección.

Además de las diferencias en área superficial específica y cristalinidad, las distintas fases de la alúmina presentan variaciones importantes en la naturaleza y distribución de los grupos hidroxilos superficiales, los cuales influyen directamente en su comportamiento interfacial. En las alúminas de transición obtenidas a temperaturas moderadas como la fase η , la estructura altamente defectuosa y parcialmente desordenada favorece la presencia de una elevada densidad de grupos -OH terminales, puente y coordinados, asociados tanto a especies residuales de boehmita como a superficies incompletamente deshidroxiladas. Estos grupos hidroxilo proporcionan sitios activos para la interacción con moléculas de agua, iones presentes en la salmuera y compuestos polares del crudo, favoreciendo el desarrollo de cargas superficiales. En consecuencia, los materiales en fase η presentan una mayor afinidad por el medio acuoso, una mayor capacidad de adsorción iónica y una mejor estabilización electrostática en suspensión con respecto a la fase γ .

Por otro lado, la fase γ - obtenida mediante tratamientos térmicos más elevados presenta una estructura tipo espinela defectuosa, acompañada por una reducción significativa en el contenido de grupos hidroxilo superficiales. Durante la calcinación, ocurre una deshidroxilación progresiva que conlleva a la eliminación de -OH estructurales y superficiales, disminuyendo el número de sitios activos disponibles para la interacción con el medio acuoso, debido a esto, estas superficies tienden a ser menos hidrofílicas y, por lo tanto, muestran una menor capacidad de estabilidad coloidal.

La incorporación de sílice en concentraciones del 1, 3 y 5% en masa no modificó significativamente la estructura cristalina de la alúmina, como lo demuestra la ausencia de desplazamientos de picos o formación de nuevas fases en los difractogramas de rayos X. Esto indica que la sílice permanece principalmente en estado amorfo o altamente disperso, actuando como modificador superficial sin integrarse a la red cristalina de la alúmina. Sin embargo, la presencia de sílice influyó notablemente en las propiedades texturales y superficiales de los materiales. En bajas concentraciones, la sílice contribuyó al incremento del área específica, probablemente debido a la inhibición parcial del crecimiento cristalino y a la mejora en la dispersión de las partículas. En concentraciones mayores, se observó una disminución del área superficial específica, lo cual sugiere un posible efecto de obstrucción parcial de poros o recubrimiento superficial.

La modificación superficial con sílice contribuye adicionalmente a incrementar la densidad de grupos hidroxilo mediante la incorporación de grupos silano (Si-OH) los cuales complementan los grupos hidroxilo propios de la alúmina (Al-OH). Como consecuencia, se pueden mejorar propiedades como la estabilidad coloidal, la interacción con las salmueras de inyección y la alteración de la mojabilidad, aspectos relevantes para la aplicación de estos materiales en procesos de recobro mejorado de aceite.

En conjunto, estos resultados indican que la fase η -Al₂O₃, caracterizada por una mayor área superficial específica, mayor densidad de grupos hidroxilo y una estructura más defectuosa, proporciona una plataforma más favorable para la estabilización coloidal y la interacción interfacial en sistemas de LSWF. Por el contrario, la fase γ -Al₂O₃, aunque estructuralmente más estable, presenta una menor reactividad superficial, lo que limita su desempeño en medios acuosos complejos.

Estabilidad coloidal de los nanofluidos

La estabilidad coloidal es uno de los factores más importantes para la aplicación de los nanofluidos, ya que determina si los materiales pueden transportarse eficientemente a través del medio poroso sin sedimentar o formar agregados. En este estudio, la estabilidad de los nanofluidos fue evaluada por diferentes técnicas de caracterización para obtener una visión integral del comportamiento de las suspensiones en diferentes medios dispersantes.

En términos generales, los materiales calcinados a 300 °C (fase cristalina η) presentaron un mejor desempeño en la estabilidad coloidal en comparación con aquellos calcinados a 600 °C (fase cristalina γ), independientemente del medio dispersante. Esta tendencia está directamente relacionada con las diferencias estructurales discutidas previamente. La η - Al_2O_3 conserva una mayor cantidad de grupos hidroxilo superficiales ($\text{Al}-\text{OH}$), mientras que la γ - Al_2O_3 presenta una superficie más deshidroxilada debido al tratamiento térmico más severo. La presencia de estos grupos hidroxilo favorece el desarrollo de carga superficial y la formación de una doble capa eléctrica más estable alrededor de las partículas. Como consecuencia, aumenta la repulsión electrostática entre ellas, disminuyendo la tendencia a la aglomeración y favoreciendo una mejor dispersión en los medios acuosos evaluados.

El tipo de catión monovalente presente en las soluciones tuvo un efecto determinante sobre la estabilidad coloidal. En presencia de NaCl , que aporta cationes monovalentes, las suspensiones mantuvieron una estabilidad alta de +40.2 con respecto a las demás soluciones salinas. En estos sistemas ocurre una compresión de la doble capa eléctrica, sin embargo, no es lo suficientemente intensa como para provocar una agregación rápida.

En contraste, las soluciones con contenido de cationes divalentes (MgCl_2 y MgSO_4) mostraron un impacto mucho más marcado en la estabilidad. En estos medios, las partículas presentaron una caída rápida de turbidez e incrementos en los tamaños hidrodinámicos. Este comportamiento se debe a que los cationes divalentes neutralizan con mayor eficiencia las cargas superficiales, comprimen la doble capa eléctrica y reducen la barrera de repulsión entre partículas, favoreciendo su aglomeración y posterior agregación.

La influencia de la sílice en la estabilidad coloidal también fue evidente. En concentraciones bajas, como en AS1 300, la presencia de sílice contribuyó a mejorar la dispersión. Esto puede atribuirse al incremento en la carga superficial negativa proporcionada por los grupos silanol. Este efecto permitió obtener suspensiones más estables en agua y NaCl . Sin embargo, a mayores contenidos de sílice, como en AS5 300, se observó una disminución en la estabilidad

en algunos medios, lo que sugiere que el exceso de sílice puede favorecer interacciones partícula-partícula o la obstrucción parcial de sitios activos.

Los resultados de potencial zeta confirmaron estas observaciones, mostrando valores más altos (+40.2) en medios de baja fuerza iónica y valores menores (+14.4 para MgCl_2 y -6.7 para MgSO_4) en soluciones con cationes divalentes. Esta correlación entre potencial zeta, tamaño hidrodinámico y turbidez demuestra que la estabilidad coloidal en estos sistemas está dada principalmente por interacciones electrostáticas, en concordancia con la teoría DLVO.

De acuerdo a estudios previos, esta tendencia concuerda con lo señalado respecto dependencia de la estabilidad coloidal de los nanofluidos con el medio iónico en el que se dispersan. Devakki y Thomas (2020) observaron una reducción de la estabilidad coloidal a base de materiales de TiO_2 y Al_2O_3 al incrementar la concentración salina debido a la compresión de la doble capa eléctrica. Por otro lado, Derkani y colaboradores (2018) y Khajeh (Khajeh Kulaki et al., 2024) señalan en sus respectivos estudios que la estabilidad coloidal de los nanofluidos constituye uno de los factores más importantes para el transporte de nanomateriales en medios porosos, esto debido a que la aglomeración disminuye el área específica disponible y limita la interacción roca-fluido.

Desde una perspectiva aplicada, estos resultados indican que la combinación de fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con nulo o bajo índice de contenido de sílice representa una configuración favorable para la formulación de nanofluidos estables en procesos de LSWF. La capacidad de estas suspensiones para mantenerse dispersas durante periodos prolongados es fundamental para asegurar su transporte en el yacimiento y maximizar su interacción con la superficie de la roca.

Alteración en la mojabilidad y su efecto en la eficiencia del recobro mejorado

La alteración de la mojabilidad observada en este trabajo no puede atribuirse a un único mecanismo, sino a la acción conjunta de la estabilidad coloidal de los nanofluidos y de las interacciones que ocurren en la interfase roca-crudo-salmuera. Los resultados obtenidos muestran que los sistemas con mayor estabilidad fueron también aquellos capaces de producir cambios más importantes en el ángulo de contacto. Esta relación sugiere que la capacidad de las nanopartículas para permanecer dispersas constituye un requisito fundamental para que puedan interactuar de manera efectiva con la superficie mineral de la roca.

Particularmente, el sistema AS1 300 disperso en MgSO_4 presentó el mejor balance entre estabilidad coloidal y alteración de la mojabilidad. A pesar de la presencia de cationes divalentes, que normalmente favorecen la compresión de la doble capa eléctrica y la aglomeración de

partículas, el nanocompuesto conservó una dispersión suficiente para mantenerse en suspensión e interactuar con la superficie de CaCO_3 . Como consecuencia, se observó una disminución del ángulo de contacto a 66.8° desde 73.5° , indicando una transición hacia condiciones más mojadas por agua.

Este comportamiento puede explicarse mediante la acción simultánea de varios mecanismos reportados para sistemas de baja salinidad con nanopartículas. La adsorción de nanopartículas sobre la superficie mineral modifica la distribución de cargas en la interfase, favoreciendo la expansión de la doble capa eléctrica y reduciendo las fuerzas de adhesión entre el crudo y la roca. Adicionalmente, la acumulación de nanopartículas en la película acuosa puede generar presión de disociación, promoviendo el desprendimiento de la fase oleosa de la superficie mineral. La presencia de grupos hidroxilo superficiales provenientes tanto de la alúmina como de la sílice también puede favorecer la interacción con el medio acuoso y contribuir a la formación de películas de agua más estables sobre la superficie de la roca.

Los cambios observados en viscosidad aparente respaldan indirectamente la existencia de estas interacciones. Si bien la viscosidad no constituye un mecanismo primario de alteración de mojabilidad, las modificaciones reológicas observadas evidencian que las nanopartículas interactúan con los componentes del sistema crudo-salmuera. En el caso de AS1 300 disperso en MgSO_4 , la reducción de viscosidad observada respecto al sistema base indica que la incorporación del nanocompuesto modifica las interacciones presentes en la interfase sin comprometer su estabilidad coloidal. Esto resulta consistente con la mejora observada en la mojabilidad y sugiere que la sílice incorporada contribuye a optimizar el comportamiento interfacial del sistema.

La magnitud de la recuperación obtenida resulta consistente con estudios previos que han evaluado nanofluidos en procesos de imbibición espontánea. Zhang y colaboradores (2023) reportaron recuperaciones de hasta 57.4 % utilizando nanopartículas de SiO_2 , atribuyendo este comportamiento a la alteración de la mojabilidad y a la reducción de la tensión interfacial. De manera similar, diversos estudios recopilados por Jiang y colaboradores (2023) indican que la recuperación adicional asociada al uso de nanopartículas suele encontrarse en rangos comprendidos entre 10 y 40 %, dependiendo de las características de la roca, el crudo y la formulación del nanofluido. Bajo este contexto, la recuperación de 36.47 % alcanzada con el sistema MgSO_4 + AS1 300 puede considerarse competitiva y comparable con valores reportados para sistemas con nanomateriales.

En conjunto, los resultados obtenidos indican que la eficiencia potencial del sistema AS1 300+MgSO₄ para aplicaciones de recobro mejorado no depende exclusivamente de una modificación reológica o de un único parámetro fisicoquímico. Por el contrario, surge de la combinación entre una adecuada estabilidad coloidal, la capacidad de alterar la mojabilidad de la roca y la modificación de las interacciones interfaciales crudo–salmuera. Esta sinergia favorece la movilización del petróleo retenido en el medio poroso y justifica la selección de este sistema para las pruebas de recobro realizadas en el presente trabajo.

Un aspecto relevante de este trabajo es que la evaluación se realizó utilizando un petróleo de 24.6 °API, clasificado como crudo medio, y salmueras que incluyeron cationes divalentes como Mg²⁺. Estas condiciones representan un escenario más complejo que el reportado en numerosos estudios de laboratorio realizados con crudos ligeros, agua desionizada o sistemas de baja fuerza iónica (Khajeh Kulaki et al., 2024; Mumbere et al., 2025; J. Zhang et al., 2023). En este contexto, la capacidad del sistema AS1 300 para mantener estabilidad coloidal, modificar la mojabilidad y mejorar la recuperación de petróleo evidencia el potencial de los nanocompuestos Al₂O₃–SiO₂ para operar bajo condiciones más cercanas a las encontradas en aplicaciones reales de yacimiento.

Capítulo 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

En el presente estudio se logró sintetizar exitosamente nanopartículas de alúmina y nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ mediante dos rutas de síntesis, obteniendo materiales en fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a través de tratamientos térmicos controlados. Las técnicas de caracterización empleadas permitieron confirmar la evolución estructural de los materiales y la transformación progresiva de fases en función de la temperatura, así como la presencia de grupos hidroxilo superficiales asociados a cada etapa del proceso.

Los resultados mostraron que la fase cristalina de la alúmina influye de manera significativa en sus propiedades superficiales y coloidales. En particular, los materiales de la fase η presentaron una mayor densidad de grupos -OH , mayor área superficial específica y una estructura más defectuosa, lo que favoreció su interacción con el medio acuoso y su capacidad de estabilización en suspensión. Estas características resultaron determinantes para su desempeño en aplicaciones de inyección de agua de baja salinidad.

La concentración de sílice en bajas concentraciones permitió modificar favorablemente la superficie de la alúmina, incrementando la carga superficial negativa y mejorando la dispersión de las nanopartículas. No obstante, contenidos elevados de sílice no siempre generaron mejoras adicionales, lo que sugiere la existencia de una concentración óptima que maximiza la estabilidad coloidal sin afectar negativamente otras propiedades estructurales.

Las pruebas de turbidez, DLS y potencial zeta demostraron que los materiales calcinados a 300 °C, especialmente A 300 y AS1 300, presentaron una mayor estabilidad en agua y soluciones de NaCl. En contraste, los sistemas que contenían cationes divalentes mostraron una disminución notable en la estabilidad, atribuida a la compresión de la doble capa eléctrica y el debilitamiento de las fuerzas de repulsión entre partículas.

Asimismo, se estableció una relación directa entre la estabilidad coloidal y la capacidad de las nanopartículas para modificar la mojabilidad. Los nanofluidos más estables coloidalmente, de acuerdo a la turbidez ($\text{NaCl}+\text{A300}$, $\text{MgCl}_2+\text{AS5 300}$ y $\text{MgSO}_4+\text{AS1300}$), promovieron mayores reducciones en el ángulo de contacto, favoreciendo condiciones más mojadas por agua y facilitando el desprendimiento del crudo de la superficie de la roca. Este efecto se vio reforzado por la interacción de las nanopartículas con los compuestos polares del crudo, particularmente los asfaltenos.

Las pruebas de ángulo de contacto confirmaron que la incorporación de nanopartículas en fluidos de baja salinidad induce una modificación sistemática de la mojabilidad en todos los medios evaluados. Este comportamiento demuestra el potencial de los nanofluidos para alterar favorablemente las interacciones roca–fluido en condiciones representativas de yacimiento.

Por otro lado, el análisis del comportamiento reológico reveló que la presencia de nanopartículas incrementa la viscosidad aparente del sistema crudo–agua, especialmente en presencia de A 300. Este efecto fue atribuido a la formación de estructuras asociativas entre las nanopartículas y las fracciones pesadas del crudo. Aunque este aumento podría interpretarse inicialmente como desfavorable, en el contexto del recobro mejorado contribuye a mejorar la relación de movilidad y favorecer un barrido más uniforme.

El análisis integral de las propiedades estructurales, superficiales, coloidales, interfaciales y de recuperación permitió identificar que los sistemas basados en $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con un bajo contenido de sílice (1% en masa) presentan el mejor balance entre estabilidad coloidal, alteración de la mojabilidad y desempeño en pruebas de recobro. Particularmente, el sistema AS1 300 disperso en MgSO_4 mostró una recuperación por imbibición espontánea de 36.47 %, significativamente superior al valor obtenido para la salmuera base (0.34 %), demostrando que las modificaciones observadas mediante las técnicas de caracterización se traducen efectivamente en una mejora de la recuperación de hidrocarburos.

Los resultados obtenidos permiten aceptar la hipótesis planteada, ya que la incorporación de sílice y el control de la fase cristalina de la alúmina modificaron favorablemente las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales, mejorando su estabilidad en medios de baja salinidad y promoviendo mecanismos asociados al recobro mejorado, tales como la alteración de la mojabilidad, la interacción con compuestos polares del crudo y el incremento de la eficiencia de desplazamiento.

Finalmente, este trabajo aporta evidencia experimental sobre la influencia conjunta de la fase cristalina de la alúmina, la modificación superficial con sílice y la composición iónica del medio dispersante en el desempeño de nanofluidos para procesos de inyección de agua de baja salinidad. La correlación establecida entre las propiedades estructurales, texturales, coloidales e interfaciales con la recuperación final de hidrocarburos proporciona información útil para el diseño de nanofluidos orientados al recobro mejorado de petróleo. Asimismo, los resultados obtenidos demuestran que la combinación de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con bajos contenidos de sílice constituye una alternativa prometedora para incrementar la eficiencia de procesos LSWF asistidos con

nanopartículas, contribuyendo al desarrollo de tecnologías más eficientes y sustentables para la industria petrolera.

Recomendaciones

- a) Evaluar el desempeño de los nanofluidos en condiciones dinámicas mediante pruebas de desplazamiento en medios porosos o núcleos de roca, con el fin de validar los resultados obtenidos en condiciones estáticas.
- b) Analizar el efecto de otras concentraciones intermedia de sílice para determinar con mayor precisión el intervalo óptimo de modificación superficial.
- c) Investigar la funcionalización química de las nanopartículas mediante grupos orgánicos o polímeros con el objetivo de mejorar su estabilidad en medios con alta fuerza iónica.
- d) Estudiar el comportamiento de los nanofluidos en un rango más amplio de temperaturas y presiones representativas de yacimiento.
- e) Evaluar la compatibilidad de los nanofluidos con diferentes tipos de crudo con el fin de ampliar su aplicabilidad.
- f) Realizar estudios a largo plazo sobre la estabilidad química y estructural de las nanopartículas en ambientes salinos.
- g) Analizar el impacto ambiental y económico del uso de nanopartículas en procesos de EOR, con el objetivo de promover su implementación sustentable.

REFERENCIAS

- Abe, K., Negishi, K., & Fujii, H. (2023). Experimental investigation of the effects of the sizes and concentrations of SiO₂ nanoparticles on wettability alteration and oil recovery. *Energy & Fuels*, 37(10), 7122-7129. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00415>
- Afifi, H. R., Mohammadi, S., Mirzaei Derazi, A., & Mahmoudi Alemi, F. (2021). Enhancement of smart water-based foam characteristics by SiO₂ nanoparticles for EOR applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127143. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127143>
- Al-Asadi, A., Rodil, E., & Soto, A. (2022). Nanoparticles in chemical EOR: a review on flooding tests. *Nanomaterials*, 12(23), 4142. doi:<https://doi.org/10.3390/nano12234142>
- Al-Samhan, M., & Al-Fadhli, J. (2020). The influence of SiO₂ and Al₂O₃ nanofluids based on seawater on IFT reduction: EOR. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5, 1-6. doi:<https://doi.org/10.1007/s41204-020-00087-9>
- Alomair, O. A., Matar, K. M., & Alsaeed, Y. H. (2014). Nanofluids application for heavy oil recovery. *SPE Asia Pacific oil and gas*, SPE-171539-MS. doi:<https://doi.org/10.2118/171539-MS>
- Alomair, O. A., Matar, K. M., & Alsaeed, Y. H. (2015). Experimental study of enhanced-heavy-oil recovery in Berea sandstone cores by use of nanofluids applications. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 18(03), 387-399. doi:<https://doi.org/10.2118/171539-PA>
- Araín, A. H., Negash, B. M., Farooqi, A. S., & Alshareef, R. S. (2024). Improving oil recovery through low salinity waterflooding and nanoparticles: a mini review. *Energy & Fuels*, 38(18), 17109-17127. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01135>
- Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitienė, M., Juškėnas, R., & Kareiva, A. (2004). FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Mater Sci (Medžiagotyra)*, 10(4), 287-290. doi:<https://doi.org/10.5755/j01.ms.10.4.26643>
- Bhattacharya, I., Das, S., Mukherjee, P., Paul, S., & Mitra, P. (2004). Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide. *Scandinavian journal of metallurgy*, 33(4), 211-219. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2004.00686.x>
- Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J., Berthet, P., . . . Tétot, R. (2009). Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry*, 182(5), 1171-1176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>
- Bourebrab, M. A., Oben, D. T., Durand, G. G., Taylor, P. G., Bruce, J. I., Bassindale, A. R., & Taylor, A. (2018). Influence of the initial chemical conditions on the rational design of silica particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 88(2), 430-441. doi:10.1007/s10971-018-4821-9
- Busca, G. (2014). The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*, 226, 2-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>
- Castro, R. H., Corredor, L. M., Llanos, S., Causil, M. A., Arias, A., Pérez, E., . . . Cortés, F. B. (2024). Experimental investigation of the viscosity and stability of scleroglucan-based nanofluids for enhanced oil recovery. *Nanomaterials*, 14(2), 156. doi:<https://doi.org/10.3390/nano14020156>
- Dabiri, A., & Honarvar, B. (2020). Synergic Impacts of Two Non-ionic Natural Surfactants and Low Salinity Water on Interfacial Tension Reduction, Wettability Alteration and Oil Recovery: Experimental Study on Oil Wet Carbonate Core Samples. *Natural Resources Research*, 29(6), 4003-4016. doi:10.1007/s11053-020-09657-9
- Dai, H., Han, T., Cui, J., Li, X., Abbasi, H. N., Wang, X., . . . Chen, Y. (2022). Stability, aggregation, and sedimentation behaviors of typical nano metal oxide particles in aqueous environment. *Journal of Environmental Management*, 316, 115217. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115217>

- Derkani, M. H., Fletcher, A. J., Abdallah, W., Sauerer, B., Anderson, J., & Zhang, Z. J. (2018). Low salinity waterflooding in carbonate reservoirs: Review of interfacial mechanisms. *Colloids and Interfaces*, 2(2), 20. doi:<https://doi.org/10.3390/colloids2020020>
- Devakki, B., & Thomas, S. (2020). Experimental Investigation on Absorption Performance of Nanofluids for CO₂ Capture. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, 28(02), 2050017. doi:10.1142/s2010132520500170
- Dubey, R., Rajesh, Y., & More, M. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 3575-3579. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>
- Fakir, S. H., Belhaj, A. F., Singh, N., & Sarma, H. K. (2023). Beneficial advantages of nanoparticle-enhanced surfactant-assisted low salinity waterflooding process. *Day 3 Wed, May 24, 2023*. doi:<https://doi.org/10.2118/213020-MS>
- Farrokhnemoun, D., Sajjadiyand, S., Parapari, S. S., Sturm, S., Ow-Yang, C. W., & Gulgun, M. A. (2024). Influence of sodium hydroxide on phase transformation of gamma alumina to alpha alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 107(5), 3451-3463. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.19630>
- Filatova, N. V., Kosenko, N. F., & Artyushin, A. S. (2021). The physicochemical analysis of bayerite Al(OH)₃ → γ-Al₂O₃ transformation. doi:10.17516/1998-2836-0260
- Foroozesh, J., & Kumar, S. (2020). Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113876. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113876>
- Frost, R. L., Klopogge, J. T., Russell, S. C., & Sztetu, J. (1999). Dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part II: Boehmite. *Applied Spectroscopy*, 53(5), 572-582. doi:<https://doi.org/10.1366/0003702991946938>
- Gbadamosi, A., Patil, S., Kamal, M. S., Adewunmi, A. A., Yusuff, A. S., Agi, A., & Oseh, J. (2022). Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: a review. *Polymers*, 14(7), 1433. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14071433>
- Habibi, S., Jafari, A., & Fakhroueian, Z. (2020a). Application of novel functionalized Al₂O₃/silica by organosiloxane and amine reagents for enhanced oil recovery. *Applied Nanoscience*, 10(7), 2085-2100. doi:<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01337-7>
- Habibi, S., Jafari, A., & Fakhroueian, Z. (2020b). Wettability alteration analysis of smart water/novel functionalized nanocomposites for enhanced oil recovery. *Petroleum Science*, 17(5), 1318-1328. doi:<https://doi.org/10.1007/s12182-020-00436-y>
- Han, S., & Lee, Y. (2025). Optimizing nanoparticle selection for enhanced oil recovery in carbonate rock using hybrid low salinity water flooding. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 15(1), 19. doi:<https://doi.org/10.1007/s13202-024-01886-5>
- Iravani, M., Khalilnezhad, Z., & Khalilnezhad, A. (2023). A review on application of nanoparticles for EOR purposes: history and current challenges. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 13(4), 959-994. doi:10.1007/s13202-022-01606-x
- Irwansyah, F. S., Amal, A. I., Diyanthi, E. W., Hadisantoso, E. P., Noviyanti, A. R., Eddy, D. R., & Risdiana, R. (2024). How to read and determine the specific surface area of inorganic materials using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 4(1), 61-70.
- Jiang, K., Xiong, C., Ding, B., Geng, X., Liu, W., Chen, W., . . . Liang, B. (2023). Nanomaterials in EOR: a review and future perspectives in unconventional reservoirs. *Energy & Fuels*, 37(14), 10045-10060. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01146>
- Jraba, N., Tounsi, H., & Makhlouf, T. (2018). Valorization of aluminum chips into γ-Al₂O₃ and η-Al₂O₃ with high surface areas via the precipitation route. *Waste and Biomass Valorization*, 9(6), 1003-1014. doi:<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9786-8>

- Katende, A., & Sagala, F. (2019). A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 627-649. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>
- Kaunisto, K., Lagerbom, J., Honkanen, M., Varis, T., Lambai, A., Mohanty, G., . . . Frankberg, E. (2023). Evolution of alumina phase structure in thermal plasma processing. *Ceramics International*, 49(13), 21346-21354.
- Khajeh Kulaki, A., Hosseini-Nasab, S. M., & Hormozi, F. (2024). Low-salinity water flooding by a novel hybrid of nano γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modified with a green surfactant for enhanced oil recovery. *Scientific Reports*, 14(1), 14033. doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-024-64171-9>
- Koga, N., Fukagawa, T., & Tanaka, H. (2001). Preparation and thermal decomposition of synthetic bayerite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 965-972. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1011531215596>
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouichet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., & Trekat, J. F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio*, 56(2), 47-54. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bsece.2016.10.001>
- Li, S., Ng, Y. H., Lau, H. C., Torsæter, O., & Stubbs, L. P. (2020). Experimental investigation of stability of silica nanoparticles at reservoir conditions for enhanced oil-recovery applications. *Nanomaterials*, 10(8), 1522. doi:<https://doi.org/10.3390/nano10081522>
- Li, S., Yang, S., Xu, S., & Wan, Q. (2023). Influence of heat treatment on the microstructure and surface groups of Stöber silica. *Materials Research Express*, 10(10), 105004. doi:<https://doi.org/10.1088/2053-1591/acff3e>
- Lukić, S., Stijepović, I., Ognjanović, S., & Srdić, V. V. (2015). Chemical vapour synthesis and characterisation of Al_2O_3 nanopowders. *Ceramics International*, 41(3), 3653-3658. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.034>
- Massoud, M. A. E., Li, Y., & Amar, I. A. (2023). Literature review of nanotechnology in the enhanced oil recovery. *Journal of Engineering Research*, 11(3). doi:<https://doi.org/10.36909/jer.16123>
- Mumbere, W., Sagala, F., Gupta, U., & Bbosa, D. (2025). Reservoir potential unlocked: Synergies between low-salinity water flooding, nanoparticles and surfactants in enhanced oil recovery—A review. *ACS Omega*, 10(29), 31216-31261. doi:10.1021/acsomega.5c02533
- Patel, H., Shah, S., Ahmed, R., & Ucan, S. (2018). Effects of nanoparticles and temperature on heavy oil viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 819-828.
- Prins, R. (2020). On the structure of γ - Al_2O_3 . *Journal of Catalysis*, 392, 336-346. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>
- Rahimzadeh, C. Y., Barzinjy, A. A., Mohammed, A. S., & Hamad, S. M. (2022). Green synthesis of SiO_2 nanoparticles from *Rhus coriaria* L. extract: Comparison with chemically synthesized SiO_2 nanoparticles. *PLoS ONE*, 17.
- Rezvani, H., Panahpoori, D., Riazi, M., Parsaei, R., Tabaei, M., & Cortés, F. B. (2020). A novel foam formulation by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles for EOR applications: A mechanistic study. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112730. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112730>
- Salem, K. G., Salem, A. M., Tantawy, M. A., Gawish, A. A., Gomaa, S., & El-hoshoudy, A. (2024). A comprehensive investigation of nanocomposite polymer flooding at reservoir conditions: New insights into enhanced oil recovery. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(11), 5915-5935. doi:<https://doi.org/10.1007/s10924-024-03336-z>
- Salvador, F., Sánchez-Jiménez, C., Sánchez-Montero, M. J., & Salvador, A. (2002). A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. In F. Rodríguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, & K. Unger (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 144, pp. 379-386): Elsevier.

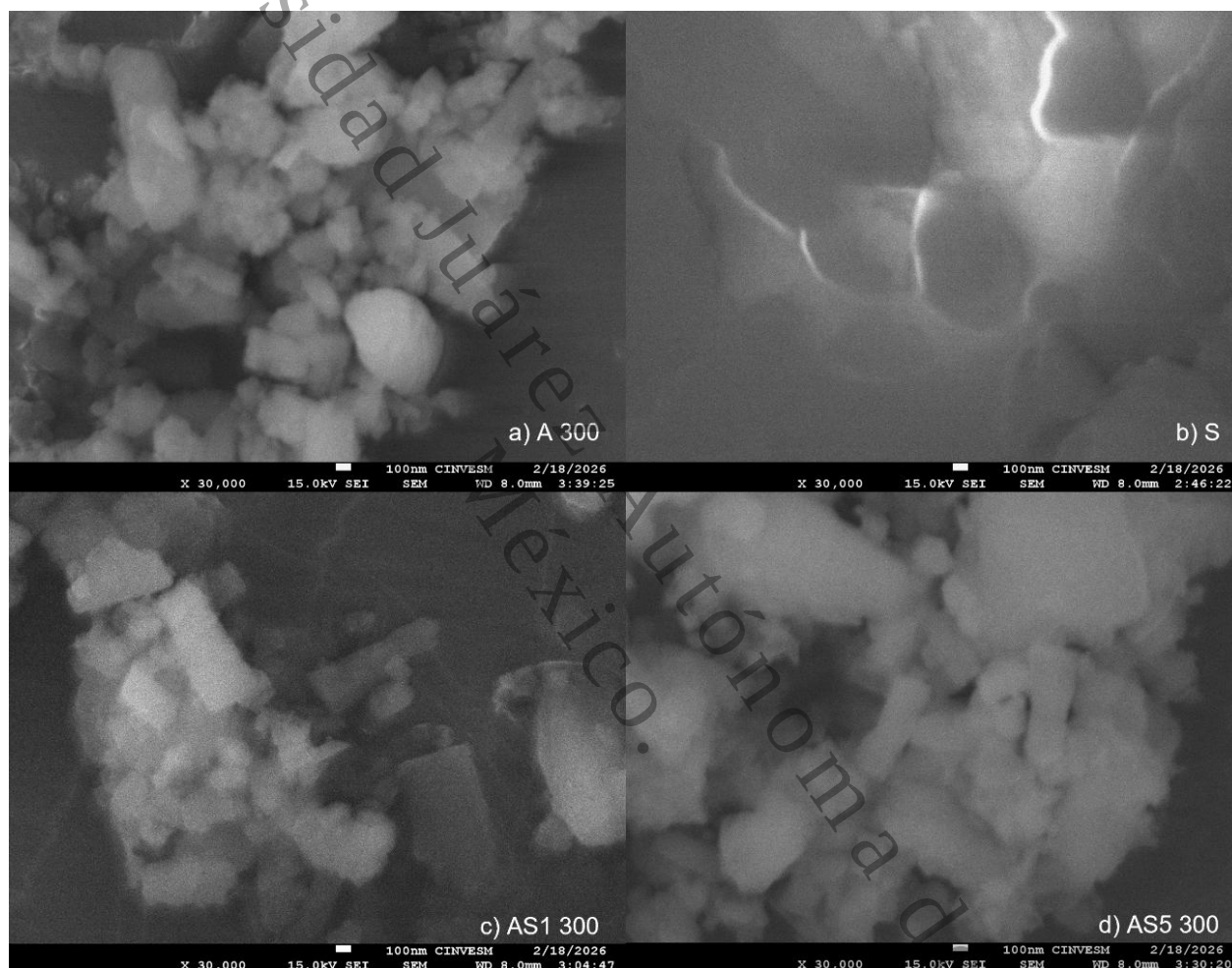
- Samba, M. A., Li, Y., & Amar, I. A. (2023). Literature review of nanotechnology in the enhanced oil recovery. *Journal of Engineering Research*, 11(3), 368-383. doi:10.36909/jer.16123
- Seo, C. W., Jung, K. D., Lee, K. Y., & Yoo, K. S. (2008). Influence of structure type of Al₂O₃ on dehydration of methanol for dimethyl ether synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(17), 6573-6578. doi:<https://doi.org/10.1021/ie800106e>
- Serna, C. J., White, J. L., & Hem, S. L. (2024). Hydrolysis of aluminum-tri-(sec-butoxide) in ionic and nonionic media. *Clays and Clay Minerals*, 25(6), 384-391. doi:10.1346/CCMN.1977.0250603
- slb. (2025). Energy glossary en español.
- Smith, S. J., Amin, S., Woodfield, B. F., Boerio-Goates, J., & Campbell, B. J. (2013). Phase progression of γ -Al₂O₃ nanoparticles synthesized in a solvent-deficient environment. *Inorganic Chemistry*, 52(8), 4411-4423. doi:<https://doi.org/10.1021/ic302593f>
- Tafreshi, M. J., & Khanghah, Z. M. (2015). Infrared spectroscopy studies on sol-gel prepared alumina powders. *Materials Science*, 21(1), 28-31. doi:<https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.4872>
- Taleb, M., Sagala, F., Hethnawi, A., & Nassar, N. N. (2020). Enhanced oil recovery from austin chalk carbonate reservoirs using faujasite-based nanoparticles combined with low-salinity water flooding. *Energy & Fuels*, 35(1), 213-225. doi:[doi:10.1021/acs.energyfuels.0c02324](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02324)
- Tarek, M. (2015). Investigating nano-fluid mixture effects to enhance oil recovery. *SPE Asia Pacific oil and gas*, D023S099R015. doi:<https://doi.org/10.2118/178739-STU>
- Tavakolian, S., Ahari, H., Givianrad, M. H., & Hosseini, H. (2021). Improving the barrier properties of food packaging by Al₂O₃@TiO₂ & Al₂O₃@SiO₂ nanoparticles. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 1287-1300. doi:<https://doi.org/10.1007/s11947-021-02635-w>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. doi:<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Ullah, K. Z., & Akhtar, K. (2024). Facile fabrication of monodispersed α - and γ -Al₂O₃ microspheres through controlled calcination of alumina precursors synthesized by homogeneous precipitation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45(8), 1656-1672. doi:<https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2228877>
- Vasile, B. S., Dobra, G., Iliev, S., Cotet, L., Neacsu, I. A., Surdu, V. A., . . . Filipescu, L. (2021). Thermally activated Al(OH)₃ Part II—effect of different thermal treatments. *ceramics*, 4(4), 564-575. doi: <https://doi.org/10.3390/ceramics4040040>
- Villero-Mandon, J., Askar, N., Pourafshary, P., & Riazi, M. (2024). Importance of fluid/fluid interactions in enhancing oil recovery by optimizing low-salinity waterflooding in sandstones. *Energies* (19961073), 17(13). doi: <https://doi.org/10.3390/en17133315>
- Wang, J., Sugawara-Narutaki, A., Fukao, M., Yokoi, T., Shimajima, A., & Okubo, T. (2011). Two-phase synthesis of monodisperse silica nanospheres with amines or ammonia catalyst and their controlled self-assembly. *ACS applied materials & interfaces*, 3(5), 1538-1544. doi:<https://doi.org/10.1021/am200104m>
- Zhang, J., Huang, H., Zhang, M., & Wang, W. (2023). Experimental investigation of nanofluid enhanced oil recovery by spontaneous imbibition. *RSC advances*, 13(24), 16165-16174. doi:<https://doi.org/10.1039/d2ra06762e>
- Zhang, Z., & Pinnavaia, T. J. (2008). Mesostructured forms of the transition phases η - and χ -Al₂O₃. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(39), 7501-7504. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.200802278>

Capítulo 6 ANEXOS

Anexo 1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de evaluar la morfología de las muestras seleccionadas para la evaluación en salmueras mono y divalente, se realizó la microscopía electrónica de barrido. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.1

Figura 6.1 Microscopía Electrónica de Barrido de a) η - Al_2O_3 (A 300), b) SiO_2 (S), c) AS1 300 y d) AS5 300.



Como se observa en la figura, la muestra A 300 presenta partículas de morfología irregular y predominantemente aglomerada de forma irregular con tendencia a barras hexagonales. A partir de las mediciones realizadas sobre las micrografías, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de alrededor de 218 nm, con un rango aproximado entre 115 y 415 nm.

Por otro lado, la sílice sintetizada por el método Stöber presenta una morfología distinta. En las micrografías SEM se observan partículas de forma esféricas irregulares, con un tamaño promedio aproximado de 594 nm.

En el caso de los compósitos, las micrografías muestran que la morfología continúa dominada por la alúmina. En la muestra AS1 300 se observan agregados irregulares similares a los presentes en la muestra A 300, con un tamaño promedio cercano a 258 nm, mientras que AS5 300 el tamaño promedio aumenta ligeramente hasta alrededor de 271 nm.

La información composicional obtenida mediante análisis EDS se muestra en la tabla 6-1. Para la muestra de A 300 únicamente se detectó aluminio y oxígeno, confirmando que el material corresponde a una matriz de alúmina sin impurificaciones. En contraste, las muestras modificadas muestran la presencia de silicio, lo que confirma la formación de los compósitos. En AS1 300 se detectó un contenido menor de Si comparado con AS5 300, lo cual es consistente con el incremento del contenido nominal de sílice incorporado durante la síntesis.

Tabla 6-1 Análisis EDS de las muestras.

Muestra	% en masa		
	Al	O	Si
A 300	42.81	57.19	-
AS1 300	38.78	61.10	0.13
AS5 300	43.16	54.71	2.14
S	-	55.78	44.22

La baja intensidad de la señal de silicio en AS1 300 puede atribuirse tanto a la baja concentración de sílice añadida como a la naturaleza puntual del análisis EDS, además de la posible dispersión de la sílice sobre la superficie de las partículas de alúmina. Este comportamiento es coherente con lo observado en SEM, donde no se distinguen dominios independientes de sílice, lo que sugiere que ésta se encuentra altamente dispersa o recubriendo parcialmente la superficie de la alúmina.

En conjunto, los resultados de SEM, EDS y las mediciones de tamaño de partícula indican que la alúmina constituye la matriz estructural principal de los materiales, mientras que la sílice se incorpora en forma dispersa sobre su superficie, especialmente a bajas concentraciones. Esta distribución superficial de la sílice puede modificar las propiedades interfaciales del material sin alterar significativamente la morfología general dominada por la alúmina, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en las demás técnicas de caracterización.

Anexo 2, Prueba de Recobro

La recuperación obtenida mediante imbibición espontánea mostró una diferencia significativa entre los sistemas evaluados y los resultados se resumen en la tabla 6-2. Mientras que la solución de MgSO_4 presentó un porcentaje de recuperación Amott de únicamente 0.34 %, la incorporación del nanocompósito AS1 300 incrementó la recuperación hasta 36.47 %. Este incremento confirma que la presencia de nanopartículas promovió mecanismos adicionales de movilización del petróleo que no fueron alcanzados por la salmuera sola.

Tabla 6-2 Porcentaje de recuperación Amott obtenida de acuerdo a la imbibición espontanea de Amott

Materiales	Núcleo (g)			% de recuperación Amott (400)
	Seco	Embebido con Hidrocarburo	Posterior a la inundación	
AS1 300 + MgSO_4	17.005	18.938	18.223	36.47%
MgSO_4	16.995	18.147	18.143	0.34%

La diferencia observada entre MgSO_4 y MgSO_4 + AS1 300 no puede atribuirse a un único mecanismo. Por el contrario, los resultados obtenidos sugieren una contribución conjunta de la estabilidad coloidal, la alteración de la mojabilidad y las interacciones interfaciales promovidas por el nanocompósito. La muestra AS1 300 presentó previamente el mejor desempeño dentro del sistema MgSO_4 en términos de estabilidad coloidal y mostró una reducción del ángulo de contacto respecto a la salmuera base, indicando una transición hacia condiciones más mojadas por agua. Diversos autores han señalado que estos cambios favorecen la invasión de la fase acuosa dentro del medio poroso y disminuyen las fuerzas de adhesión entre el petróleo y la superficie mineral, incrementando la eficiencia de imbibición (Abe et al., 2023; J. Zhang et al., 2023).

Asimismo, la incorporación de sílice dentro del nanocompósito probablemente desempeñó un papel importante en el resultado obtenido. Las superficies ricas en grupos silanol (Si-OH) favorecen la formación de películas acuosas estables y pueden incrementar la presión de disociación mecanismo ampliamente reportado como responsable del desprendimiento progresivo del crudo residual de la superficie rocosa (Abe et al., 2023). Este comportamiento

resulta particularmente relevante considerando que AS1 300 fue precisamente el material diseñado para evaluar el efecto de la incorporación de sílice sobre el desempeño de la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que la combinación MgSO_4 + AS1 300 fue capaz de traducir las mejoras observadas previamente en estabilidad coloidal y mojabilidad en un incremento real de la recuperación de hidrocarburos, validando el potencial del nanocompósito como aditivo para procesos de inyección de agua de baja salinidad asistida con nanopartículas.

Anexo 3. Análisis FWHM

Con el fin de confirmar que no hay modificaciones en los difractogramas correspondientes a los materiales calcinados a 600 °C, se analizó la anchura e intensidad de los picos más predominantes de los difractogramas, los cuales corresponden a los picos (400) y (440). Los resultados se resumen en la tabla 6-3.

Tabla 6-3 Análisis de intensidad y anchura de los picos (400) y (440) de los materiales a 600 °C

Materiales	Intensidad		FWHM	
	(400)	(440)	(400)	(440)
A 600	415	560	1.67	2.11
AS1 600	453	526	2.12	2.24
AS3 600	377	462	2.29	2.38
AS5 600	412	484	2.3	2.38

Anexo 4. Alojamiento de la tesis en el repositorio institucional

Alojamiento de la tesis en el repositorio institucional	
Título de la tesis	Nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como aditivos en fluidos de inundación de baja salinidad para el recobro mejorado de aceite
Autora de la tesis:	Katherine Macias Collado
ORCID:	0009-0007-1563-4240
Resumen de la tesis:	En los últimos años, las técnicas de recobro mejorado de aceite (EOR, por sus siglas en inglés “Enhanced oil recovery”) han cobrado relevancia debido a la progresiva disminución de producción en los reservorios maduros. Dentro de estas técnicas, la inyección de fluidos de baja salinidad (LSWF, por sus siglas en inglés “Low salinity waterflooding”) ha demostrado gran potencial debido a su capacidad para alterar la interacción roca-fluido y mejorar la mojabilidad del crudo. Sin embargo, su eficiencia se puede ver limitada debido a la estabilidad del sistema y las condiciones del reservorio. En este contexto, el uso de nanopartículas como aditivos en la inyección de fluidos ha cobrado relevancia como una prometedora alternativa para mejorar los mecanismos de recobro. El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de nanopartículas de Al_2O_3, también conocido como alúmina y nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en procesos de LSWF, considerando la influencia de la fase cristalina, la modificación superficial y la composición iónica del medio. Para ello, se sintetizaron materiales mediante dos rutas químicas, obteniendo fases cristalinas como bayerita, boehmita, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante tratamientos térmicos controlados. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC), así como fisisorción de nitrógeno (BET/BJH), con el fin de determinar su estructura, composición y propiedades texturales. La estabilidad coloidal de los nanofluidos se evaluó mediante pruebas de turbidez, dispersión de luz dinámica (DLS), dispersión de luz electroforética (ELS) y análisis visual, en diferentes medios acuosos (H_2O, NaCl, MgCl_2 y

	MgSO₄). Asimismo, se realizaron pruebas de mojabilidad mediante ángulo de contacto sobre pastillas de CaCO₃ envejecidas en crudo. Además, se realizaron pruebas de viscosidad aparente en sistemas crudo-agua-nanopartículas y la composición del crudo fue evaluada mediante un análisis SARA. Los resultados mostraron que los materiales en fase η-Al₂O₃, particularmente aquellos modificados con bajas concentraciones de sílice, presentaron mayor densidad de grupos hidroxilo, mayor área superficial específica y mejor estabilidad coloidal. Estas características favorecieron una mayor interacción con la superficie mineral y una modificación más eficiente de la mojabilidad hacia condiciones mojadas por agua. En contraste, los materiales en fase γ-Al₂O₃ mostraron menor estabilidad debido a la reducción de grupos superficiales activos. Las suspensiones más estables, especialmente en medios con NaCl y MgCl₂, presentaron mayores reducciones en el ángulo de contacto, lo que evidencia una relación directa entre estabilidad coloidal y alteración de mojabilidad. Asimismo, se observó un incremento moderado en la viscosidad aparente en presencia de nanopartículas, atribuido a interacciones con las fracciones pesadas del crudo, lo cual puede contribuir a mejorar la relación de movilidad durante el desplazamiento. En conjunto, los resultados demuestran que la combinación de fase η-Al₂O₃ con bajo contenido de sílice representa una configuración favorable para la formulación de nanofluidos en procesos de LSWF. El control de la fase cristalina, la modificación superficial y la composición iónica del medio resulta fundamental para maximizar la eficiencia del recobro, posicionando a los nanocompuestos Al₂O₃-SiO₂ como una alternativa viable y prometedora para aplicaciones en recuperación mejorada de petróleo.
Palabras claves de la tesis:	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , LSWF, Recobro mejorado, mojabilidad.
Referencias citadas:	Las referencias citadas se encuentran de la página 91-94