

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da  
Propriedade Intelectual  
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional  
05 de Agosto de 2021 (05.08.2021)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional  
**WO 2021/151183 A1**

(51) Classificação Internacional de Patentes:

*E21B 49/00* (2006.01) *E21B 37/00* (2006.01)  
*G01N 1/34* (2006.01) *G01N 15/08* (2006.01)  
*B08B 3/12* (2006.01) *C09K 8/58* (2006.01)  
*E21B 25/00* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:

PCT/BR2021/050034

(22) Data do Depósito Internacional:

22 de Janeiro de 2021 (22.01.2021)

(25) Língua de Depósito Internacional:

Português

(26) Língua de Publicação:

Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:

BR 10 2020 002064 1

30 de Janeiro de 2020 (30.01.2020) BR

(71) Requerente: **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, RJ, 20031-912 Rio de Janeiro (BR).

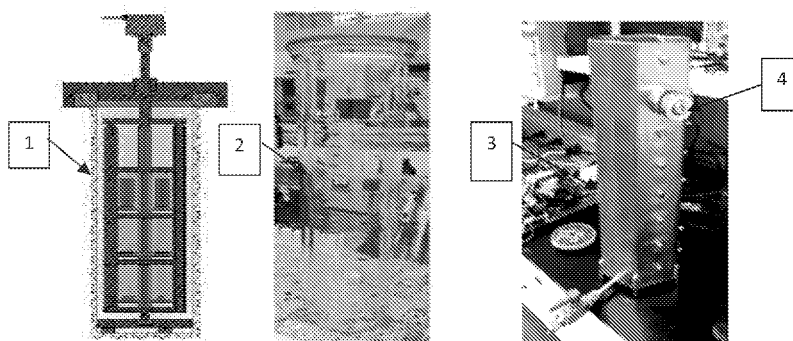
(72) Inventores: **EUSTAQUIO LOPES, Humberto**; Av. Horacio Macedo 950, Ilha do Fundão, RJ, 21941-060 Rio de Janeiro (BR). **FELIZARDO DE SOUSA JUNIOR, Gerson**; Av. Horacio Macedo 950, Ilha do Fundão, RJ, 21941-060 Rio de Janeiro (BR). **DA SILVA TEIXEIRA, Carmen Lucia**; Av. Horacio Macedo 950, Ilha do Fundão, RJ, 21941-060 Rio de Janeiro (BR). **KHALIL DE OLIVEIRA, Marcia Cristina**; Av. Heitor Doyle Maia, 80, Apto 103, Barra da Tijuca, RJ, 22793-020 Rio de Janeiro (BR).

(74) Mandatário: **RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos** et al.; Avenida Rio Branco 01, Sala 2011, Centro, Rio de Janeiro, 20090003 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(54) Title: USE OF NANOFLUID TO REMOVE OIL AND SALTS FROM ROCK SAMPLES IN PETROLEUM SYSTEMS

(54) Título: USO DE NANOFLUIDO PARA REMOÇÃO DE PETRÓLEO E SAIS EM AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS

Figura 2



(57) Abstract: The present invention relates to a method for cleaning samples of rocks from petroleum systems based on the use of a nanofluid that is able to considerably accelerate the process. The method developed combines the solubilization potential of the oil by the nanofluid under the temporary action of an ultrasound system, which is quicker and more efficient than the distillation method traditionally used, as described in the prior art. The procedure used reduces the time required to remove oil and salt, which is a critical step in the process of characterizing rock samples and which normally takes between 120 and 365 days, to between 3 and 7 days, using a low-toxicity water-based nanofluid that does not alter the properties of the rocks.

(57) Resumo: A presente invenção trata de um método de limpeza de amostras de rochas de sistemas petrolíferos, baseado no emprego de um nanofluido, o qual é capaz de acelerar consideravelmente o processo. O método desenvolvido associa o potencial de solubilização do petróleo pelo nanofluido sob ação temporária de um sistema de ultrassom, sendo mais rápido e eficiente do que o método usado tradicionalmente por destilação, então descrito no Estado da Técnica. O procedimento empregado reduz o tempo necessário para a remoção de petróleo e sal, etapa crítica do processo de caracterização das amostras de rochas, normalmente de 120 a 365 dias, para 3

(Continua na página seguinte)

WO 2021/151183 A1

**(81) Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84) Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Declarações sob a Regra 4.17:**

- *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*
- *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

**Publicado:**

- *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

**TRANSLATION**

**PATENT COOPERATION TREATY**

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY**

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

|                                                                                                             |                                                                 |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br><b>0083-2570-PAT</b>                                               | FOR FURTHER ACTION<br>See Form PCT/IPEA/416                     |                                                     |
| International application No.<br><b>PCT/BR2021/050034</b>                                                   | International filing date (day/month/year)<br><b>22.01.2021</b> | Priority date (day/month/year)<br><b>30.01.2020</b> |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br><b>See supplemental box</b> |                                                                 |                                                     |
| Applicant<br><b>PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS</b>                                                    |                                                                 |                                                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 2. This REPORT consists of a total of <b>5</b> sheets, including this cover sheet.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:<br>a. <input checked="" type="checkbox"/> (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <b>24</b> sheets, as follows:<br><input checked="" type="checkbox"/> sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions).<br><input type="checkbox"/> sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2).<br><input type="checkbox"/> superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b))<br>b. <input type="checkbox"/> (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s))<br>_____, containing a sequence listing, in the form of an Annex C/ST.25 text file, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3ter of Annex C of the Administrative Instructions). |
| 4. This report contains indications relating to the following items:<br><input checked="" type="checkbox"/> Box No. I Basis of the report<br><input type="checkbox"/> Box No. II Priority<br><input type="checkbox"/> Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability<br><input type="checkbox"/> Box No. IV Lack of unity of invention<br><input checked="" type="checkbox"/> Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement<br><input type="checkbox"/> Box No. VI Certain documents cited<br><input type="checkbox"/> Box No. VII Certain defects in the international application<br><input type="checkbox"/> Box No. VIII Certain observations on the international application                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

|                                         |                                   |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Date of submission of the demand        | Date of completion of this report |
| Name and mailing address of the IPEA/BR | Authorized officer                |
| Facsimile No.                           | Telephone No.                     |

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/BR2021/050034

## Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on:
- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into \_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
- ☐ publication of the international application (Rule 12.4(a))
- ☐ international preliminary examination (Rule 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements** of the international application, this report is based on (*replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report*):
- ☐ the international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished.
- pages\* **1-13** received by this Authority on **25.11.2021**
- pages\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:
- Nos. \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished.
- Nos.\* \_\_\_\_\_ as amended (together with any statement) under Article 19
- Nos.\* **1-9** received by this Authority on **25.11.2021**
- ☒ the drawings:
- pages \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished.
- pages\* **1-2** received by this Authority on **25.11.2021**
- pages\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_
- ☐ a sequence listing – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. **10-15**
- ☐ the drawings, sheets/figs \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing (*specify*): \_\_\_\_\_
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/figs \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing (*specify*): \_\_\_\_\_
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account **the rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
- ☐ without taking into account **the rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1bis and 70.2(e)).
6. With regard to top-up searches (Rules 66.1ter and 70.2(f)):
- ☐ A top-up search was carried out by this Authority on \_\_\_\_\_
- ☐ Additional relevant documents have been discovered during the top-up search.
- ☒ No top-up search was carried out by this Authority because it would serve no useful purpose.
7. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) \_\_\_\_\_
- ☐ has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).
- \* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/BR2021/050034

| Box No. V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |             |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----|
| 1. Statement                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                 |             |     |
| Novelty (N)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Claims                                                                                                                                                          | <u>1-9</u>  | YES |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Claims                                                                                                                                                          | <u>None</u> | NO  |
| Inventive step (IS)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Claims                                                                                                                                                          | <u>1-9</u>  | YES |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Claims                                                                                                                                                          | <u>None</u> | NO  |
| Industrial applicability (IA)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Claims                                                                                                                                                          | <u>1-9</u>  | YES |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Claims                                                                                                                                                          | <u>None</u> | NO  |
| 2. Citations and explanations (Rule 70.7)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                 |             |     |
| <p>The present report is based on the amendments and arguments submitted (see Box I).</p> <p>The subject matter of the present application relates to the use of a nanofluid (suspensions of nanometric particles) for cleaning rock samples from petroliferous systems. The invention specifically describes a cleaning method based on the use of said nanofluid under the temporary action of an ultrasound system. To carry out the method, an experimental unit is used, having internal compartments for housing the sample being tested. Moreover, the invention describes two other experimental units to carry out the method, including an encased glass unit in which hot water is circulated and a stainless steel unit with ultrasound transducers connected by means of wall adapters.</p> <p>None of the documents cited in the international search report, nor any relevant combination thereof, discloses a method having the features of the invention for removing hydrocarbons and salts from rock samples from petroliferous systems. The present application mainly</p> |                                                                                                                                                                 |             |     |

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/BR2021/050034

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;  
citations and explanations supporting such statement

differs in that the method according to the invention accelerates the rock sample cleaning process in a laboratory by associating the oil solubilisation potential of a nanofluid with the temporary action of an ultrasound system to clean rock samples, the method having shown a high performance in removing oil and salts from rock samples in a laboratory, without altering the rock properties, and significantly reducing the cleaning time.

Consequently, the cited documents merely reflect the prior art. Claims 1-9 therefore meet the requirements of PCT Article 33(2), 33(3) and 33(4) in respect of novelty, inventive step and industrial applicability.

**Supplemental Box**

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of: Cover page, IPC and CPC

IPC: E21B49/00 (2006.01), G01N1/34 (2006.01), B08B3/12  
(2006.01), E21B25/00 (2006.01), E21B37/00 (2006.01),  
G01N15/08 (2006.01), C09K8/58 (2006.01)

CPC : E21B49/00, G01N1/34, B08B3/12, E21B25/00,  
E21B37/00, C09K8/58

## **“USO DE NANOFLUIDO PARA REMOÇÃO DE PETRÓLEO E SAIS EM AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS”**

### **Campo da Invenção**

**[001]** A presente invenção trata de um método de limpeza de amostras de rochas de sistemas petrolíferos, baseado no emprego de um nanofluido, o qual é capaz de acelerar consideravelmente o processo. O método desenvolvido associa o potencial de solubilização do petróleo pelo nanofluido sob ação temporária de um sistema de ultrassom, sendo mais rápido e eficiente do que o método tradicional de extração por destilação, a ser descrito no Estado da Técnica. O procedimento empregado reduz o tempo necessário para a completa limpeza de amostras, etapa crítica do processo de caracterização das amostras de rochas, normalmente de 120 a 365 dias, para 3 a 7 dias, utilizando um nanofluido de base aquosa de baixa toxicidade e que não altera as propriedades permoporosas das rochas.

### **Descrição do Estado da Técnica**

**[002]** Na fase exploratória de um poço de petróleo são aplicados procedimentos e métodos analíticos para a caracterização de amostras do sistema petrolífero, visando ao estudo do reservatório e à identificação de algum problema nas etapas de perfuração e produção do poço. (Magoon & Dow, 1994).

**[003]** Particularmente, as denominadas amostras de rocha constituem rochas reservatório, como calhas, laterais, testemunhos, *whole core*, e suas amostras derivadas, como aparas e plugues. Adicionalmente, as amostras também podem contemplar rochas do tipo geradora e selante, além de afloramentos.

**[004]** No processo de caracterização das amostras de rochas são utilizadas análises específicas, tais como, petrofísica básica e especial, caracterização sedimentológica, difratometria por raios-X, microscopia eletrônica de varredura, tomografia, entre outras. Para a realização dessas análises, é necessário remover previamente o petróleo e os sais das amostras.

**[005]** O processo tradicional de limpeza de amostras de rochas para a remoção da fase oleosa e de sais, criado há mais de 30 anos, é realizado a partir de extração por destilação com solventes orgânicos e leva cerca de 120 dias, podendo em alguns casos se estender por até 1 ano. A total extração da fase oleosa e dos sais é fundamental para garantir a qualidade das análises posteriores dessas rochas, por meio das quais são obtidas informações relevantes sobre as características, por exemplo, dos reservatórios.

**[006]** A American Petroleum Institute (API) possui um guia com as melhores práticas e recomendações para análises de rochas (API 40). Em especial, uma seção dedicada à extração de óleo e sais. Há diversos métodos para a retirada dos hidrocarbonetos (óleo): imersão por centrifugação, extração com gás impulsionando o solvente, por gás liquefeito e, o mais comumente utilizado pela maioria das companhias de petróleo, a extração por destilação.

**[007]** A extração por destilação é também conhecida como extração por sistema em Soxhlet. Este sistema é constituído por uma manta aquecedora, balão volumétrico (onde está presente o solvente orgânico), extrator com cesta metálica para acondicionar as amostras, e um condensador, onde há circulação de água fria. Cada amostra é colocada em um papel de filtro com os dados da descrição. A remoção do óleo é observada pela coloração amarela do solvente, que se intensifica com o tempo. Após a remoção do óleo, a amostra é submetida à extração com outro solvente para remoção dos sais.

**[008]** Entre os diversos solventes empregados, clorofórmio, tolueno, e metanol são os mais utilizados por suas propriedades de solubilidade e ebulição. No sistema de extração por destilação, a manta aquece o balão volumétrico, fazendo com que o solvente entre em ebulição. O vapor do solvente ascende até o condensador e o solvente condensado entra em contato com a amostra contaminada por hidrocarbonetos/cloretos. Quando o volume de amostra mais solvente atinge o sifão, todo o solvente retorna ao balão e o ciclo é continuado. Em seguida, as amostras são colocadas em estufa para a evaporação do

solvente. Dependendo do tipo de amostra, as duas etapas da extração para remoção do óleo e dos sais levam de 120 a 365 dias para serem concluídas.

**[009]** Visando à redução no tempo de limpeza das amostras de rocha, foi desenvolvido na presente invenção um método não convencional, baseado no potencial de solubilização de petróleo e do sal por um nanofluido, sob a ação temporária de um sistema de ultrassom. O sistema de ultrassom transforma a energia elétrica em energia mecânica. Esta transformação é obtida através de componentes que promovem uma vibração na frequência de 20 a 40kHz, frequências estas usuais de banho de ultrassom. A composição do nanofluido já está contemplada em patentes PETROBRAS.

**[0010]** Os resultados laboratoriais mostraram que o uso do nanofluido permite reduzir de 120 para apenas 3 dias o tempo necessário para a completa descontaminação de amostras de lâminas, sem alterar a estrutura física ou composição da rocha. Esta invenção pode ser aplicada na limpeza de amostras de diferentes tipos de rochas utilizadas na indústria de petróleo mundial.

**[0011]** O Estado da Técnica descreve métodos que utilizam nanopartículas e microemulsões. O documento US20120168165 revela um método de utilização de nanopartículas para melhorar a umidade de superfícies sólidas ao redor do poço e remover blocos de água do poço. Nesse documento, o agente umectante e as nanopartículas se combinam para produzir um certo teor de umidade nas superfícies da rocha, o que permite a recuperação do excesso de água próximo ao poço (bloco de água). Apesar da utilização de um fluido aquoso, ou de um hidrocarboneto com adição de partículas coloidais (nanopartículas), o referido documento em nada trata da utilização de nanofluidos para a remoção de óleos em amostras de rochas de sistemas petrolíferos.

**[0012]** O Estado da Técnica define, ainda, microemulsão como uma dispersão visualmente transparente de gotículas de um líquido dispersas em um segundo líquido imiscível e estabilizada por um filme interfacial de moléculas de tensoativo. Geralmente, além do tensoativo propriamente dito, o filme interfacial é constituído por um co-tensoativo, como por exemplo, um álcool de cadeia

intermediária ou uma amina. O diâmetro das gotas de uma microemulsão é da ordem de 10 a 100 nm e sua formação é independente da ordem de mistura de seus componentes, mas requer alta concentração de tensoativo, baixa tensão interfacial e um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) adequado (SHAH, 2002).

**[0013]** Assim, uma microemulsão de óleo em água é similar à micela normal, onde a parte hidrofílica do tensoativo é orientada para a fase aquosa contínua e a parte não polar é orientada para o interior da micela. A presença do co-tensoativo com o tensoativo na microemulsão confere flexibilidade à interface em adição à redução da tensão interfacial, direcionando a curvatura da interface para uma dispersão energeticamente mais favorável diminuindo, assim, a viscosidade interfacial. Como consequência, a capacidade de solubilização de uma microemulsão é geralmente muito maior do que a solubilização micelar. A microemulsão intensifica as vantagens da solução aquosa do tensoativo e do solvente orgânico puro.

**[0014]** Nesse contexto, sistemas microemulsionados com tensão interfacial ultrabaixa e alta capacidade de solubilização apresentam um potencial de solubilização do óleo que é inversamente proporcional à raiz quadrada da tensão interfacial. Sendo assim, a razão de solubilização, que pode ser entendida como o volume da fase orgânica solubilizada na microemulsão dividida pelo volume de tensoativo utilizado, aumenta na medida em que a tensão interfacial é reduzida.

**[0015]** Essas características são relevantes no uso difundido e no interesse em microemulsões, baseados principalmente na alta capacidade de solubilização de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos, como o petróleo e os sais, na sua grande área interfacial, e na tensão interfacial ultrabaixa.

**[0016]** Microemulsões ainda apresentam a vantagem de requererem baixa energia para a sua formação, visto que esta é espontânea e suas propriedades podem ser controladas pela temperatura e salinidade. Todas essas características fazem com que as microemulsões tenham aplicações também na recuperação melhorada de petróleo, na extração de compostos orgânicos, em

sínteses químicas, no preparo de nanopartículas, e ainda, na solubilização de compostos tóxicos visando à proteção do meio ambiente.

**[0017]** Microemulsões são utilizadas para a remediação de solos e sólidos contaminados por hidrocarbonetos de alto peso molecular (PI 0605007-7) e como método para a recuperação avançada de petróleo (PI 0802390-5). Entretanto, o emprego de microemulsões para a limpeza de amostras de rochas em laboratório previamente à caracterização destas ainda não foi revelado pelo Estado da Técnica.

**[0018]** O nanofluido aqui designado se baseia na tecnologia de microemulsões onde nanogotas de óleo estão dispersas na água sob a ação de compostos tensoativos e co-tensoativos.

**[0019]** A presente invenção trata de um método não convencional para a aceleração do processo de limpeza, em laboratório, de amostras de rochas de reservatórios petrolíferos, baseado no emprego de um nanofluido como solvente, para a remoção do óleo, e da água destilada para remoção do sal, associado a um sistema de ultrassom.

**[0020]** O método empregado na presente invenção apresentou alto desempenho na remoção do petróleo e dos sais de amostras de rochas, sem alterar as propriedades das rochas, com redução significativa no tempo de limpeza, etapa crítica do processo de caracterização das amostras, além da redução nos custos analíticos, e no impacto ao meio ambiente, devido à utilização de um nanofluido de base aquosa. Cabe ressaltar, ainda, que outros benefícios associados a esta invenção são a eliminação da exposição dos técnicos envolvidos nas análises a grandes volumes de solventes orgânicos tóxicos e o valor da informação antecipada sobre as características das rochas na fase de exploração de um campo, contribuindo para a antecipação da decisão de produção e do retorno financeiro.

### **Descrição Resumida da Invenção**

**[0021]** A invenção apresenta um método que associa o potencial de solubilização de petróleo por um nanofluido, sob a ação temporária de um sistema de ultrassom, visando à limpeza de amostras de rochas.

**[0022]** O procedimento empregado é simples, substitui o uso de solventes orgânicos, tóxicos e de alto custo, levando à redução no impacto ao meio ambiente e à saúde dos técnicos envolvidos nas análises. Além disso, diminui consideravelmente o tempo de extração de petróleo e sais das amostras, alterando completamente e de forma inédita o procedimento tradicional de limpeza mundialmente aplicado.

**[0023]** No procedimento em questão, a amostra de rocha é imersa no nanofluido sob ação temporária de um sistema de ultrassom, para remoção preferencial do petróleo. Em seguida, a amostra é imersa em água para retirar o excesso do nanofluido e do sal, também sob ação temporária do ultrassom. A remoção do petróleo é nitidamente observada pela alteração da coloração do nanofluido, de incolor para amarela.

**[0024]** A composição do nanofluido pode variar de acordo com o tipo de rocha. No caso da limpeza de amostras contendo argilominerais, por exemplo, é adicionado um inibidor de argilas ao nanofluido. O aquecimento brando do nanofluido (entre 40 e 80°C) também contribui com o processo de remoção do petróleo da amostra.

**[0025]** Os resultados obtidos com o método desenvolvido nesta invenção apresentaram remoção de óleo e sais superior à do procedimento tradicional sem alterar as propriedades das rochas; ou seja, não promove abertura de poro, nem dissolve minerais constituintes das rochas.

**[0026]** Os resultados apresentaram, ainda, uma alta correlação da porosidade total de uma amostra de rocha reservatório após tratamento, obtida por ressonância magnética nuclear (RMN), com os dados de petrofísica básica (dentro da margem de erro), também observados em perfil.

**[0027]** Dessa forma, esta invenção apresenta um método de alto desempenho para a remoção de petróleo e sais de amostras de rochas, com redução significativa no tempo de limpeza, nos custos analíticos, no impacto à saúde dos técnicos envolvidos nas análises e ao meio ambiente, além de permitir a informação antecipada sobre as características das rochas na fase de exploração de um campo, contribuindo para a antecipação da decisão de produção e do retorno financeiro.

### **Breve Descrição dos Desenhos**

**[0028]** A presente invenção será descrita com mais detalhes a seguir, com referência às figuras em anexo que, de uma forma esquemática e não limitativa do escopo inventivo, representam exemplos de realização desta. Nos desenhos, têm-se:

- As Figuras 1 e 1.1, que representam o sistema tradicional de extração de petróleo e sais de amostras de rochas. Trata-se do sistema de extração por destilação, também conhecida como extração por sistema em Soxhlet, constituído por uma manta aquecedora, um balão volumétrico (onde está presente o solvente orgânico (a1)), um extrator com cesta metálica para acionar as amostras, e um condensador, na parte superior, onde há circulação de água fria (b1).

- A Figura 2, que representa uma unidade experimental usada no método de extração de petróleo e sais de amostras de rochas, descrito na presente invenção. A unidade experimental (1) possui compartimentos internos para a colocação das amostras de forma individualizada e duas configurações externas possíveis, sendo uma de vidro (2), encamisada para circulação de água quente, mantendo a temperatura entre 40 e 80°C, e outra em aço inox (3) com os transdutores de ultrassom (4) conectados por meio de adaptadores na parede. Existe ainda a possibilidade de se colocar os sistemas de aquecimento e de ultrassom em uma única estrutura em aço inox. Também é possível realizar o método em banho de ultrassom comercial, seguindo as mesmas etapas descritas.

- A Figura 3, que representa análises petrográficas de uma amostra de rocha reservatório submetida à limpeza com tolueno e metanol (a) com um tempo total de  $\pm 365$  dias, e da mesma amostra submetida à limpeza com o nanofluido (b) com tempo total de 3 dias, objeto da presente invenção. Observa-se um aspecto mais limpo/claro (principalmente no cimento de quartzo/calcita e cor dos grãos do arcabouço) com o uso do nanofluido.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0029]** Esta invenção apresenta um método que associa o potencial de solubilização de petróleo por um nanofluido aquoso, sob a ação temporária de um sistema de ultrassom, visando à limpeza de amostras de rochas de sistemas petrolíferos. O estabelecimento desta nova estratégia de limpeza de amostras de rochas constitui um aspecto de grande importância para a indústria de petróleo mundial.

**[0030]** Desse modo, a presente invenção trata de um método de remoção de hidrocarbonetos, particularmente petróleo, e sais, de amostras de rochas, compreendendo as seguintes etapas:

- (a) adicionar a amostra de rocha a um compartimento devidamente identificado;
- (b) imergir o conjunto proveniente da etapa (a) em um dado volume de nanofluido a uma temperatura entre 40 e 80°C;
- (c) submeter o conjunto imerso na etapa (b) a um sistema de ultrassom, com transdutores posicionados na parede externa da unidade, três vezes, por 15 minutos em cada vez, durante dois dias;
- (d) retirar a amostra do nanofluido, imergi-la em água e submetê-la ao sistema de ultrassom em duas etapas de 15 minutos cada;
- (e) retirar o excesso de água e encaminhar a amostra para secar em estufa.
- (f) validar a eficiência do processo de limpeza com testes específicos. Caso seja necessário, o tempo de limpeza poderá ser aumentado.

**[0031]** O método de remoção de petróleo e sais de amostras de rochas de sistemas petrolíferos, descrito na presente invenção, se aplica à limpeza de diferentes tipos de amostras de rochas, como por exemplo, amostras de rochas

reservatório, tais como calhas, aparas, plugues de diferentes formatos e diâmetros, amostras laterais, coletas em testemunho, e amostras “*whole core*”. Pode contemplar, ainda, rochas geradoras e selantes, além de afloramentos.

**[0032]** Com o método empregado na presente invenção, o tempo necessário para a completa limpeza de amostras de lâminas e plugues é de 3 e 7 dias, respectivamente.

**[0033]** A unidade experimental (1) da presente invenção possui compartimentos internos e duas configurações externas disponíveis, sendo representadas por uma unidade de vidro (2) encamisada para a circulação de água quente, mantendo a temperatura entre 40 e 80°C, e uma unidade em aço inox (3) com os transdutores de ultrassom (4) conectados por meio de adaptadores de parede.

**[0034]** A remoção de óleo e sais nesta invenção se dá sem alterar as propriedades permoporosas das rochas; ou seja, a extração não promove a abertura de poros nem dissolve minerais constituintes das rochas.

**[0035]** O método descrito na invenção utiliza um nanofluido sob ação temporária de um sistema de ultrassom para a remoção de hidrocarbonetos (petróleo) e sais de amostras de rochas de diferentes tamanhos e formatos.

**[0036]** Nesta invenção é revelado o uso de nanofluido de alto desempenho para promover a redução pronunciada do tempo de remoção de hidrocarbonetos e sais de amostras de rochas.

**[0037]** Na presente invenção, é utilizado um método de remoção de hidrocarbonetos e sais de amostras de rochas por um nanofluido aquoso preparado com base na tecnologia de microemulsão.

**[0038]** O nanofluido utilizado nesta invenção é constituído por 70% de água, fato esse que elimina a exposição dos técnicos envolvidos nas análises à toxicidade dos solventes orgânicos usados no método tradicional e ainda pode ter a composição ajustada de acordo com as características das amostras.

**[0039]** O nanofluido em questão apresenta um tamanho médio de gotas de 9,2 nm, podendo variar entre 5 – 90 nm, e baixa tensão interfacial (menor que 1 mN/m).

**[0040]** No processo descrito na presente invenção, a amostra de rocha é colocada em um compartimento e o conjunto é imerso no nanofluido a uma temperatura entre 40 e 80°C e mantido nessa condição por dois dias.

**[0041]** No mesmo período de dois dias, a amostra é submetida ao sistema de ultrassom, com transdutores posicionados na parede externa da unidade experimental, três vezes, por 15 minutos em cada vez.

**[0042]** Em seguida, a amostra é imersa em água e submetida ao sistema de ultrassom em duas etapas de 15 minutos. Posteriormente, a amostra é seca em estufa.

**[0043]** O tempo necessário para a completa limpeza de amostras de lâminas e plugues com a aplicação do método desta invenção é de 3 e 7 dias, respectivamente.

**[0044]** O procedimento desta invenção é extremamente simples, substitui o uso de solvente orgânico, tóxico e de alto custo, e reduz o tempo de extração de petróleo e de sais das amostras de rochas, alterando completamente e de forma inédita o procedimento tradicional de limpeza mundialmente aplicado.

**[0045]** Como pode ser observado na Figura 2, a unidade experimental (1) possui compartimentos internos e duas configurações externas disponíveis, sendo uma unidade de vidro (2), encamisada para circulação de água quente, de modo a manter a temperatura entre 40 e 80°C, e uma unidade em aço inox (3) com os transdutores de ultrassom (4) adaptados na parede.

### **Exemplos**

**[0046]** Para a validação do método desenvolvido na presente invenção e a comprovação do desempenho do nanofluido, as amostras tratadas foram avaliadas por mapas mineralógicos, avaliações petrográficas e análises químicas. Os resultados obtidos mostraram remoção de óleo e sais superior à do procedimento tradicional e, ainda, sem alterar as propriedades das rochas;

ou seja, o método desta invenção não promoveu abertura de poro nem dissolução de minerais constituintes das rochas.

**[0047]** A análise comparativa realizada através da petrografia mostrou que o procedimento realizado com o nanofluido, proporcionou a uma amostra de rocha reservatório um aspecto mais limpo e claro, principalmente no cimento de quartzo/calcita e na cor dos grãos do arcabouço.

**[0048]** Quando uma amostra tratada pelo nanofluido da presente invenção foi avaliada por técnicas de petrofísica básica e petrofísica por RMN, os resultados mostraram uma alta correlação da porosidade total da amostra por RMN com os dados de petrofísica básica, respeitando-se a margem de erro, conforme pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1 - Petrofísica básica X Petrofísica por RMN**

| <b>Profundidade</b> | <b>Permeabilidade<br/>(mD)</b> | <b>Porosidade PFB<br/>(Efetiva)</b> | <b>Porosidade RMN<br/>(Total)</b> |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 5723,30             | <0,001                         | 0,56                                | 1,01                              |
| 5725,95             | 374                            | 14,53                               | 14,37                             |
| 5727,35             | 228                            | 15,69                               | 17,14                             |
| 5727,95             | 3,87                           | 13,05                               | 16,33                             |
| 5731,00             | 178                            | 17,78                               | 17,04                             |
| 5731,85             | 1167                           | 17,14                               | 15,07                             |
| 5732,15             | 765                            | 13,40                               | 12,66                             |
| 5733,85             | 39,1                           | 9,70                                | 10,34                             |
| 5740,75             | 0,132                          | 9,27                                | 8,18                              |
| 5741,80             | 27,74                          | 11,54                               | 12,01                             |
| 5743,10             | 31,8                           | 11,07                               | 11,50                             |
| 5747,40             | 153,7                          | 13,62                               | 12,18                             |
| 5751,15             | 0,027                          | 5,67                                | 6,75                              |
| 5752,30             | <0,001                         | 4,44                                | 5,90                              |
| 5753,25             | <0,001                         | 4,92                                | 6,00                              |
| 5754,30             | 5,27                           | 12,12                               | 12,30                             |
| 5755,00             | 0,223                          | 10,19                               | 10,36                             |

**[0049]** Do mesmo modo, quando amostras de rochas reservatório tratadas pelo nanofluido foram avaliadas pela análise de difratometria por raios X, os

resultados de difratometria indicaram percentuais similares de componentes químicos em profundidades próximas. A solicitação CS-47/2014 compreende amostras que foram limpas pelo sistema tradicional em Soxhlet. Já a solicitação CS-93/2018 compreende amostras limpas com nanofluido. Os resultados desses testes podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Resultados de Difratometria por raios X**

| Profundidade | Amostra | Solicitação | A+M | CAL | DCD | KFD | PLG | QTZ | DOL | CDA | MAG | PIR | ANT |
|--------------|---------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5.130,42m    | TEST    | CS-47/2014  | 26  | 68  | -   | -   | -   | 4   | -   | -   | -   | 2   | -   |
| 5.130,60m    | TEST    | CS-93/2018  | 25  | 72  | -   | -   | -   | 3   | -   | TR  | -   | TR  | TR  |
| 5.136,15m    | TEST    | CS-93/2018  | 7   | 75  | -   | -   | -   | TR  | -   | 18  | -   | -   | -   |
| 5.136,31m    | TEST    | CS-47/2014  | 6   | 80  | -   | -   | -   | 1   | 13  | -   | -   | -   | -   |
| 5.139,05m    | TEST    | CS-47/2014  | 7   | 91  | -   | -   | -   | TR  | 2   | -   | -   | -   | -   |
| 5.140,40m    | TEST    | CS-93/2018  | 3   | 88  | -   | -   | -   | 1   | -   | 8   | -   | TR  | -   |

Legenda: A+M=Argilominerais+filossilicatos; CAL=Calcita; DCD=Dolomita/Ca-Dolomita; KFD=K-Feldspato; PLG=Plagioclásio; QTZ=Quartzo; DOL=Dolomita; CDA=Ca-Dolomita/Ankerita; MAG=Magnesita; PIR=Pirita; ANT=Anatásio; TR=Traço (<1%).

**[0050]** A partir dos resultados apresentados, é possível inferir que o método descrito na presente invenção apresenta alto desempenho na remoção do petróleo e dos sais de amostras de rochas de sistemas petrolíferos, com redução significativa no tempo de limpeza, etapa crítica do processo de caracterização das amostras, além da redução nos custos analíticos, no impacto à saúde dos técnicos envolvidos nas análises, e no impacto ao meio ambiente, devido à não utilização de solventes orgânicos. Outro benefício associado a esta invenção está relacionado ao valor da informação antecipada sobre as características das rochas na fase de exploração de um campo, contribuindo assim para a antecipação da decisão de produção e do retorno financeiro.

**[0051]** Dessa maneira, cabe trazer ao contexto comparativo a Tabela 3, que apresenta as diferenças entre o método tradicional de extração por destilação e o método de remoção de petróleo e sais por meio da utilização de nanofluido e aplicação temporária de ultrassom, conforme esta invenção.

**Tabela 3 - Comparação entre o método tradicional (extração por destilação) e o método de remoção de petróleo e sais de amostras de rochas de sistemas petrolíferos utilizando nanofluido e ultrassom**

| Parâmetro                  | Tradicional                        | Novo                                      |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| Preparo da amostra         | Filtro de papel                    | Nenhum                                    |
| Solventes                  | Tolueno e metanol                  | Nanofluido aquoso (70%) e água deionizada |
| Volume de solvente/amostra | 9L / 40 aparas.<br>9L / 10 plugues | 1L / 40 aparas.<br>1,750L / 10 plugues    |
| Tempo de análise           | 120 a 365 dias                     | 3 a 7 dias                                |
| Desempenho na extração     | médio                              | alto                                      |

**[0052]** Deve-se notar que, apesar da presente invenção ter sido descrita e exemplificada com os desenhos em anexo, esta poderá sofrer modificações e adaptações pelos técnicos versados no assunto, dependendo da situação específica, mas desde que dentro do escopo inventivo aqui definido.

### **Reivindicações**

1- MÉTODO DE REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS E SAIS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- (a) adicionar uma amostra de rocha a um compartimento devidamente identificado;
- (b) imergir o conjunto proveniente da etapa (a) em um nanofluido a uma temperatura entre 40 e 80°C;
- (c) submeter o conjunto imerso na etapa (b) a um sistema de ultrassom com transdutores posicionados na parede externa da unidade experimental, três vezes, por 15 minutos cada, durante dois dias;
- (d) remover o nanofluido, imergir a amostra em água em duas etapas e submeter ao sistema de ultrassom por 15 minutos, repetir este procedimento duas vezes;
- (e) secar a amostra proveniente da etapa (d) em estufa.

2- MÉTODO DE REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS E SAIS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tempo necessário para a completa limpeza de amostras de lâminas e plugues para posterior análise é de 3 e 7 dias, respectivamente.

3- MÉTODO DE REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS E SAIS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o procedimento se dá em uma unidade experimental (1) dotada de compartimentos internos para a colocação das amostras e de duas configurações externas disponíveis.

4- MÉTODO DE REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS E SAIS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DE SISTEMAS PETROLÍFEROS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o procedimento pode se dar em unidade única contemplando sistema de aquecimento e sistema de ultrassom.

5- UNIDADE EXPERIMENTAL, utilizada no método de remoção de hidrocarbonetos e sais de amostras de rochas de sistemas petrolíferos, conforme definida nas reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que essa unidade (1) apresenta duas configurações externas disponíveis, sendo uma de vidro (2) e outra em aço inox (3) com os transdutores de ultrassom (4) adaptados na parede.

6- UNIDADE EXPERIMENTAL, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a unidade de vidro (2) é encamisada para a circulação de água quente.

7- UNIDADE EXPERIMENTAL, de acordo com as reivindicações 5 e 6, caracterizada pelo fato de que a unidade de vidro (2) mantém a temperatura do conjunto entre 40 e 80°C.

8- UNIDADE EXPERIMENTAL, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a unidade pode, ainda, ser única, contemplando sistema de aquecimento e sistema de ultrassom.

9- USO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS, de acordo com as reivindicações 5 a 8, caracterizado pelo fato de que são empregadas no processo de remoção de hidrocarbonetos, entre os quais o petróleo, e de remoção de sais em amostras de rochas de sistemas petrolíferos.

**Figura 1**



**Figura 1.1**

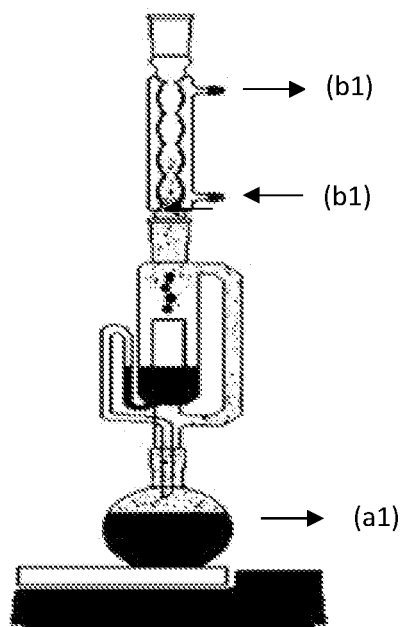


**Figura 2**

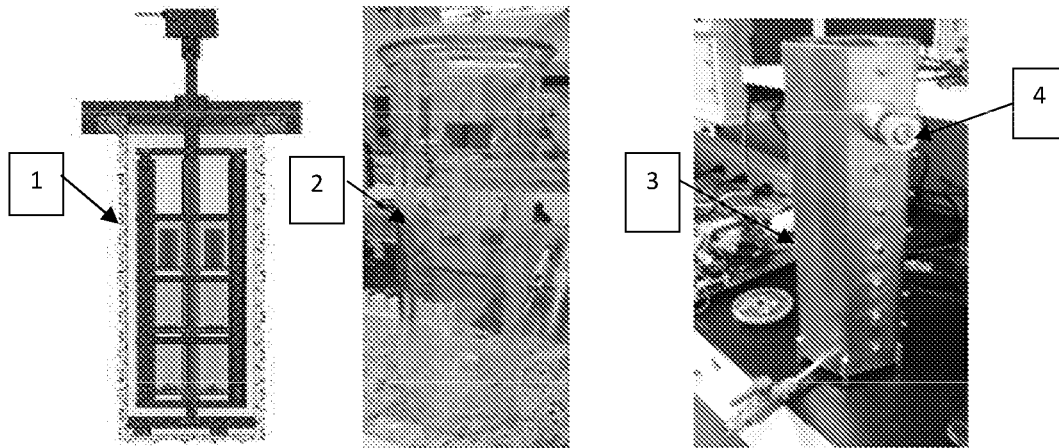
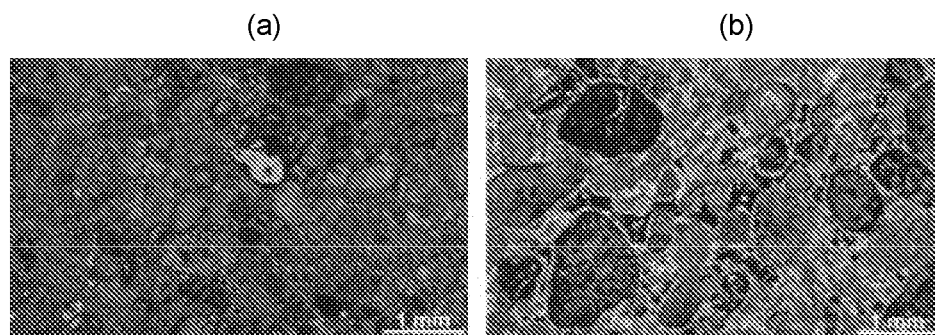


**Figura 3**



TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

**PCT**

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD

(Capítulo II del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes)

(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario

**0083-2570-PAT**

**PARA CONTINUAR LA TRAMITACIÓN**

Ver formulario PCT/IPEA/416

Solicitud internacional No. **PCT/BR2021/050034**

Fecha de presentación internacional (*día/mes/año*) **22/01/2021**

Fecha de prioridad (*día/mes/año*) **30/01/2020**

Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o a la vez clasificación nacional e CIP

**IPC: E21B49/00 (2006.01), G01N1/34 (2006.01), B08B3/12 (2006.01), E21B25/00 (2006.01), E21B37/00 (2006.01), G01N15108 (2006.01), C09KS/58 (2006.01)**

**CPC: E21B49/00, G01N1/34, B08B3/12, E21B25/00, E21B37/00, G01N15108, C09KS/58**

Solicitante

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS**

1. El presente informe preliminar internacional sobre patentabilidad, se establece por esta Administración encargada del examen preliminar internacional según el Artículo 35 y se transmite al solicitante conforme al Artículo 36.

2. Este INFORME comprende 3 hojas, incluida la presente hoja de portada.

3. Este informe también contiene ANEXOS, que comprenden:

a. ☒ (*enviado al solicitante y a la Oficina Internacional*) un total de 24 hojas. descritas a continuación:

☒ hojas de la descripción, las reivindicaciones y/o los dibujos que han sido modificadas, y/u hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Administración, a menos que estas hojas hubieran sido reemplazadas o canceladas, y cualquier escrito de acompañamiento (ver Reglas 46.5, 66.8, 70.16, 91.2 y la Instrucción Administrativa 607 del PCT).

☐ hojas que contienen rectificaciones no tomadas en cuenta por esta Administración porque no estuvieran disponibles en el momento en el que esta Administración comenzó a elaborar este informe, así como las argumentaciones (Reglas 66.4*bis*, 70.2.e), 70.16 y 91.2)

☐ hojas de reemplazo y cualquier escrito de acompañamiento, que esta Administración considera que, o bien contienen una modificación que se extiende más allá de lo divulgado en la solicitud internacional tal y como fue inicialmente presentada, o bien las hojas de reemplazo no se acompañaron de un escrito indicando la base para la modificación en la solicitud tal y como se presentó, según se indica en el punto 4 del Recuadro I y en el Recuadro Suplementario (ver Regla 70.16.b)).

b. ☐ (*enviado solamente a la Oficina Internacional*) un total de (indicar el tipo y el número de archivos

electrónicos) \_\_\_\_\_ que contiene una lista de secuencias, en formato de archivo de texto según el Anexo C/ST.25, como se indica en el Recuadro Suplementario relacionado con la Lista de Secuencias (ver párrafo 3 *ter* del Anexo C de las Instrucciones Administrativas).

4. El presente informe contiene indicaciones relativas a los puntos siguientes:

- |                                                |                                                                                                                                                                         |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Recuadro I | Base de este informe                                                                                                                                                    |
| <input type="checkbox"/> Recuadro II           | Prioridad                                                                                                                                                               |
| <input type="checkbox"/> Recuadro III          | No formulación de opinión sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial                                                                           |
| <input type="checkbox"/> Recuadro IV           | Falta de unidad de invención                                                                                                                                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> Recuadro V | Declaración motivada según la Regla 43bis(a)(i) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración |
| <input type="checkbox"/> Recuadro VI           | Ciertos documentos citados                                                                                                                                              |
| <input type="checkbox"/> Recuadro VII          | Defectos en la solicitud internacional                                                                                                                                  |
| <input type="checkbox"/> Recuadro VIII         | Observaciones relativas a la solicitud internacional                                                                                                                    |

Fecha de presentación de la solicitud de examen preliminar internacional: **25/11/2021**

Fecha de finalización del presente informe: **28/02/2022**

Nombre y dirección postal de IPEA/BR

(logo de INPI) **INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL**

**Rua Mayrink Veiga, No. 9 - 6° piso - Centro**

**Rio de Janeiro - RJ - CEP 20090-910**

No. de fax: + 55 21 3037-3663

Funcionario autorizado

**Marcilio Haddad Andrino**

No. de teléfono: + 55 21 3037-3686/3742

Formulario PCT/IPEA/409 (hoja de portada) (enero 2022)

-----

**INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD**

Solicitud internacional No. **PCT/BR2021/050034**

**Recuadro I. Base del informe**

1. Por lo que respecta al **idioma**, este informe se ha establecido sobre la base:

☒ de la solicitud internacional en el idioma en el cual se depositó

☐ de una traducción de la solicitud original al idioma \_\_\_\_\_, que es el idioma de la traducción proporcionada a los fines de:

☐ búsqueda internacional (según Reglas 12.3.a) y 23.1.b))

☐ publicación de la solicitud internacional (según Regla 12.4.a))

☐ examen preliminar internacional (según Reglas 55.2.a) y/o 55.3.a) y b))

2. Por lo que respecta a los **elementos** de la solicitud internacional, esta opinión se ha establecido sobre la base de *(las hojas de reemplazo que hayan sido enviadas a la Oficina Receptora en respuesta a un requerimiento según el Artículo 14 se las denomina en este informe como "inicialmente presentadas" y no se anexan al informe):*

☐ la solicitud internacional tal y como fue inicialmente depositada/proporcionada

☒ la descripción: páginas \_\_\_\_\_, tal como se presentaron/enviaron inicialmente

páginas\* 1-13 recibidas por esta Administración en 25/11/2021

páginas\* \_\_\_\_\_ recibidas por esta Administración en fecha \_\_\_\_\_

☒ las reivindicaciones: números \_\_\_\_\_, tal como se presentaron/enviaron inicialmente

números\* \_\_\_\_\_, modificadas (acompañadas de una declaración) según el Artículo 19

números\* 1-9 recibidas por esta Administración en 25/11/2021

☒ los dibujos: páginas \_\_\_\_\_, tal como se presentaron/enviaron inicialmente

páginas \* 1-2 recibidas por esta Administración en 25/11/2021

páginas \* \_\_\_\_\_ recibidas por esta Administración en fecha \_\_\_\_\_

☐ una lista de secuencias - ver Recuadro Suplementario relativo a listas de secuencias

3. ☒ Las modificaciones ha ocasionado la anulación de:

☐ la descripción, páginas \_\_\_\_\_

☒ las reivindicaciones, Nos. 10-15

☐ los dibujos, hojas/fig. \_\_\_\_\_

☐ la lista de secuencias (*precisar*): \_\_\_\_\_

4. ☐ Esta opinión se ha establecido como si (algunas de) las modificaciones listadas más abajo no se hubieran realizado ya que, o bien se considera que van más allá de la

divulgación de la invención tal como fue presentada, o bien no se acompañaron de una carta indicando la base para las modificaciones en la solicitud tal y como se presentó, como se indica en el Recuadro Suplementario (Regla 70.2.(c) y (c-bis)).

- ☐ la descripción, páginas \_\_\_\_\_
- ☒ las reivindicaciones, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ los dibujos, hojas/fig. \_\_\_\_\_
- ☐ la lista de secuencias (*precisar*): \_\_\_\_\_

5. ☐ Esta opinión se ha establecido:

☐ tomando en consideración la **rectificación de un error evidente** autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Reglas 66.1.(d-bis) y 70.2.(e)).

☐ sin tomar en consideración la **rectificación de un error evidente** autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Reglas 66.4bis) y 70.2.(e)).

6. Por lo que respecta a las búsquedas complementarias (top-up search) (Reglas 66.1ter y 70.2.(f)):

☐ Esta Administración ha realizado una búsqueda complementaria el \_\_\_\_\_

☐ se han recuperado documentos adicionales durante la búsqueda complementaria.

☒ esta Administración no ha realizado búsqueda complementaria por considerar que no sería de utilidad.

7. ☐ El(los) informe(s) de búsqueda internacional suplementario(s) emitido(s) por la(s) Administración(es) \_\_\_\_\_ ha(n) sido recibido(s) y tomados(s) en consideración para establecer esta opinión (Regla 45bis.8.(b) y (c))

\* Si se utiliza el punto 4, algunas o todas estas páginas

*pueden llevar el sello de “sustituida”.*

Formulario PCT/IPEA/409 (Recuadro I) (enero 2015)

-----

# **INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD**

Solicitud internacional No. **PCT/BR2021/050034**

**Recuadro V. Declaración motivada según el Artículo 35(2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

## **1. Declaración:**

|                       |                  |                       |    |
|-----------------------|------------------|-----------------------|----|
| Novedad               | Reivindicaciones | <u><b>1-9</b></u>     | SÍ |
|                       | Reivindicaciones | <u><b>Ninguna</b></u> | NO |
| Actividad inventiva   | Reivindicaciones | <u><b>1-9</b></u>     | SÍ |
|                       | Reivindicaciones | <u><b>Ninguna</b></u> | NO |
| Aplicación industrial | Reivindicaciones | <u><b>1-9</b></u>     | SÍ |
|                       | Reivindicaciones | <u><b>Ninguna</b></u> | NO |

## **2. Citas y explicaciones (Regla 70.7):**

La presente opinión se realizó con base en las modificaciones y argumentos presentados (ver Recuadro No. 1).

El objeto de la presente solicitud se relaciona con el uso de un nanofluido (suspensiones de partículas nanométricas) para la limpieza de muestras de rocas de sistemas petroleros. En concreto, la invención describe un método de limpieza basado en el uso de dicho nanofluido bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonidos. Para llevar a cabo el método se utiliza una unidad experimental, la cual cuenta con

compartimentos internos para acomodar la muestra a ensayar. Además, la invención describe otras dos unidades experimentales para llevar a cabo el método, una unidad de vidrio encamisada para hacer circular agua caliente y una unidad de acero inoxidable con transductores de ultrasonido conectados a través de adaptadores de pared.

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda Internacional o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para eliminar hidrocarburos y sales de muestras de rocas de sistemas petroleros y la unidad experimental respectiva con las características de la invención. La presente solicitud se distingue principalmente por el hecho de que el método de la invención acelera el proceso de limpieza de muestras de rocas en el laboratorio, lo que combina el potencial de solubilización del petróleo por un nanofluido, bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, con el objetivo de limpiar muestras de roca, donde el método mostró un alto rendimiento en la eliminación de petróleo y sales de muestras de rocas en el laboratorio, sin alterar las propiedades de las rocas, con una reducción significativa en el tiempo de limpieza.

Por lo tanto, los documentos citados son solo documentos del estado de la técnica. En consecuencia, las reivindicaciones 1 a 9 cumplen los requisitos de novedad, actividad inventiva y aplicación industrial de conformidad con los artículos 33(2), (3), (4) PCT.

**"USO DE NANOFLUIDO PARA LA REMOCIÓN DE PETRÓLEO Y SALES EN  
MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS"**

**Sector de la Invención**

[0001] La presente invención trata de un método de limpieza de muestras de rocas de sistemas petroleros, basado en el uso de un nanofluido, que es capaz de acelerar considerablemente el proceso. El método desarrollado asocia el potencial de solubilización del petróleo por parte del nanofluido bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, siendo más rápido y eficiente que el método tradicional de extracción por destilación, a ser descrito en el Estado del Arte. El procedimiento utilizado reduce el tiempo requerido para la limpieza completa de muestras, un paso crítico en el proceso de caracterización de muestras de rocas, normalmente de 120 a 365 días, a 3 a 7 días, utilizando un nanofluido en base acuosa de baja toxicidad y que no altera las propiedades de permeabilidad y porosidad de las rocas.

**Descripción del Estado del Arte**

[0002] En la fase exploratoria de un pozo petrolero, se aplican procedimientos y métodos analíticos para la caracterización de muestras del sistema petrolero, visando el estudio del yacimiento y la identificación de cualquier problema en las etapas de perforación y producción del pozo. (Magoon y Dow, 1994).

[0003] En particular, las denominadas muestras de roca constituyen rocas yacimiento, tales como canaletas, núcleos laterales, núcleos, núcleos enteros, y sus muestras derivadas, tales como virutas y tapones. Además, las muestras también pueden incluir rocas generadoras y selladoras, así

como afloramientos.

**[0004]** En el proceso de caracterización de muestras de rocas se utilizan análisis específicos como petrofísica básica y especial, caracterización sedimentológica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, tomografía, entre otros. Para realizar estos análisis, es necesario remover previamente el petróleo y las sales de las muestras.

**[0005]** El proceso tradicional de limpieza de muestras de rocas para remover la fase oleosa y las sales, creado hace más de 30 años, se realiza a partir de la extracción por destilación con disolventes orgánicos y demora alrededor de 120 días, y en algunos casos se extiende hasta 1 año. La extracción total de la fase oleosa y sales es fundamental para garantizar la calidad de los análisis posteriores de estas rocas, a través de los cuales se obtiene información relevante sobre las características, por ejemplo, de los yacimientos.

**[0006]** El Instituto Americano del Petróleo (API) tiene una guía con las mejores prácticas y recomendaciones para el análisis de rocas (API 40). En concreto, un apartado dedicado a la extracción de petróleo y sales. Existen varios métodos para la remoción de hidrocarburos (petróleo): inmersión por centrifugación, extracción con gas propulsando el disolvente, por gas licuado y, el más utilizado por la mayoría de las empresas petroleras, extracción por destilación.

**[0007]** La extracción por destilación también se conoce como extracción por sistema en Soxhlet. Este sistema consta de una manta calefactora, un matraz aforado (donde

está presente el disolvente orgánico), un extractor con cesta metálica para almacenar las muestras y un condensador, por donde circula agua fría. Cada muestra se coloca en un papel de filtro con los datos de descripción. La remoción de petróleo se observa por el color amarillo del disolvente, que se intensifica con el tiempo. Después de remover el petróleo, la muestra se somete a extracción con otro disolvente para remover las sales.

**[0008]** Entre los diversos disolventes utilizados, el cloroformo, el tolueno y el metanol son los más utilizados por sus propiedades de solubilidad y ebullición. En el sistema de extracción por destilación, la manta calienta el matraz aforado, provocando la ebullición del disolvente. El vapor de disolvente asciende al condensador y el disolvente condensado entra en contacto con la muestra contaminada por hidrocarburos/cloruros. Cuando el volumen de muestra más disolvente llega al sifón, todo el disolvente se devuelve al matraz y se continúa el ciclo. Luego, las muestras se colocan en una estufa para la evaporación del disolvente. Según el tipo de muestra, los dos pasos de extracción para remover el petróleo y las sales tardan entre 120 y 365 días en completarse.

**[0009]** Con el fin de reducir el tiempo de limpieza de muestras de roca, en la presente invención se desarrolló un método no convencional, basado en el potencial de solubilización de petróleo y sal por un nanofluido, bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido. El sistema de ultrasonido transforma la energía eléctrica en energía mecánica. Esta transformación se obtiene a través de componentes que promueven una vibración en la frecuencia de

20 a 40 kHz, frecuencias habituales en un baño de ultrasonidos. La composición del nanofluido, objeto de esta invención, ya está cubierta por patentes de PETROBRAS.

**[0010]** Los resultados de laboratorio mostraron que el uso de nanofluidos permite reducir de 120 a solo 3 días el tiempo requerido para la descontaminación completa de muestras en láminas, sin cambiar la estructura física o composición de la roca. Esta invención puede ser aplicada en muestras de limpieza de diferentes tipos de rocas utilizadas en la industria petrolera mundial.

**[0011]** El estado del arte describe métodos que utilizan nanopartículas y microemulsiones. El documento US20120168165 divulga un método de uso de nanopartículas para mejorar la humedad de las superficies sólidas alrededor del pozo y remover los bloques de agua del pozo. En este documento, el agente humectante y las nanopartículas se combinan para producir un cierto contenido de humedad en las superficies de la roca, lo que permite recuperar el exceso de agua cerca del pozo (bloque de agua). A pesar del uso de un fluido acuoso, o de un hidrocarburo con la adición de partículas coloidales (nanopartículas), el mencionado documento no aborda el uso de nanofluidos para la remoción de petróleos en muestras de rocas de sistemas petroleros.

**[0012]** El Estado del Arte también define microemulsión como una dispersión visualmente transparente de gotitas de un líquido dispersado en un segundo líquido inmiscible y estabilizado por una película interfacial de moléculas de tensioactivo. Generalmente, además del propio tensioactivo, la película interfacial se compone de un cotensioactivo, como, por ejemplo, un alcohol de cadena

intermedia o una amina. El diámetro de las gotas de una microemulsión es del orden de 10 a 100 nm y su formación es independiente del orden de mezcla de sus componentes, pero requiere una alta concentración de tensioactivo, baja tensión interfacial y un adecuado balance hidrofílico-lipofílico (HLB) (SHAH, 2002).

**[0013]** Así, una microemulsión de petróleo en agua es similar a la micela normal, donde la parte hidrófila del tensioactivo está orientada hacia la fase acuosa continua y la parte no polar está orientada hacia el interior de la micela. La presencia del cotensioactivo con el tensioactivo en la microemulsión aporta flexibilidad a la interfaz además de reducir la tensión interfacial, dirigiendo la curvatura de la interfaz hacia una dispersión energéticamente más favorable, disminuyendo así la viscosidad interfacial. Como consecuencia, la capacidad de solubilización de una microemulsión es generalmente mucho mayor que la de la solubilización micelar. La microemulsión intensifica las ventajas de la solución acuosa del tensioactivo y el disolvente orgánico puro.

**[0014]** En este contexto, los sistemas de microemulsión con tensión interfacial ultrabaja y alta capacidad de solubilización presentan un potencial de solubilización en petróleo inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la tensión interfacial. Por tanto, la relación de solubilización, que puede entenderse como el volumen de la fase orgánica solubilizada en la microemulsión dividido por el volumen de tensioactivo utilizado, aumenta a medida que se reduce la tensión interfacial.

**[0015]** Estas características son relevantes en el

amplio uso e interés de las microemulsiones, basado principalmente en la alta capacidad de solubilización de compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos, como el petróleo y las sales, en su gran área interfacial, y en la bajísima tensión interfacial.

**[0016]** Las microemulsiones aún tienen la ventaja de requerir poca energía para su formación, ya que esta es espontánea y sus propiedades pueden ser controladas por temperatura y salinidad. Todas estas características hacen que las microemulsiones también tengan aplicaciones en la recuperación mejorada de petróleo, en la extracción de compuestos orgánicos, en la síntesis química, en la preparación de nanopartículas, y también en la solubilización de compuestos tóxicos con el fin de proteger el medio ambiente.

**[0017]** Las microemulsiones se utilizan para la remediación de suelos y sólidos contaminados por hidrocarburos de alto peso molecular (PI 0605007-7) y con el método para la recuperación avanzada de petróleo (PI 0802390-5). Sin embargo, el estado del arte aún no ha divulgado el uso de microemulsiones para la limpieza de muestras de rocas en el laboratorio antes de su caracterización.

**[0018]** El nanofluido aquí designado se basa en la tecnología de microemulsión en la que nanogotas de petróleo se dispersan en agua bajo la acción de compuestos tensioactivos y cotensioactivos.

**[0019]** La presente invención trata de un método no convencional para acelerar el proceso de limpieza, en el laboratorio, de muestras de rocas de yacimientos de petróleo, basado en el uso de un nanofluido como disolvente, para

remover el petróleo y agua destilada para remover sal, asociado a un sistema de ultrasonido.

**[0020]** El método utilizado en la presente invención mostró un alto desempeño en la remoción de petróleo y sales de muestras de rocas, sin cambiar las propiedades de las rocas, con una reducción significativa en el tiempo de limpieza, un paso crítico en el proceso de caracterización de muestras, en además de la reducción en los costos analíticos, y en el impacto al medio ambiente, debido al uso de un nanofluido en base acuosa. También cabe señalar que otros beneficios asociados con esta invención son la eliminación de la exposición de los técnicos involucrados en el análisis a grandes volúmenes de disolventes orgánicos tóxicos y el valor de la información anticipada sobre las características de las rocas en la fase de exploración de un campo, contribuyendo a la anticipación de la decisión de producción y al retorno financiero.

#### **Breve Descripción de la Invención**

**[0021]** La invención presenta un método que combina el potencial de solubilización de petróleo por un nanofluido, bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, con el objetivo de limpiar muestras de rocas.

**[0022]** El procedimiento utilizado es simple, reemplaza el uso de disolventes orgánicos, tóxicos y de alto costo, lo que lleva a una reducción del impacto sobre el medio ambiente y la salud de los técnicos involucrados en los análisis. Además, reduce considerablemente el tiempo de extracción de petróleo y sales de las muestras, cambiando de forma completa y sin precedentes al procedimiento tradicional de limpieza aplicado a nivel mundial.

**[0023]** En el procedimiento en cuestión, la muestra de roca se sumerge en el nanofluido bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, para la remoción preferente del petróleo. Luego, la muestra se sumerge en agua para remover el exceso de nanofluido y sal, también bajo la acción temporal de ultrasonido. La remoción de petróleo se observa claramente por el cambio de color del nanofluido, de incoloro a amarillo.

**[0024]** La composición del nanofluido puede variar según el tipo de roca. En el caso de muestras de limpieza que contienen minerales de arcilla, por ejemplo, se agrega un inhibidor de arcilla al nanofluido. El calentamiento suave del nanofluido (entre 40 y 80 °C) también contribuye al proceso de remoción del petróleo de la muestra.

**[0025]** Los resultados obtenidos con el método desarrollado en esta invención mostraron una remoción de petróleo y sales superior al procedimiento tradicional sin cambiar las propiedades de las rocas; es decir, no promueve la apertura de poros, ni disuelve los minerales que componen las rocas.

**[0026]** Los resultados aún mostraron una alta correlación de la porosidad total de una muestra de roca yacimiento después del tratamiento, obtenida por resonancia magnética nuclear (RMN), con los datos petrofísicos básicos (dentro del margen de error), también observados de perfil.

**[0027]** Así, esta invención presenta un método de alto desempeño para la remoción de petróleo y sales de muestras de rocas, con una reducción significativa en el tiempo de limpieza, costos analíticos, impacto en la salud de los técnicos involucrados en el análisis y en el medio ambiente,

además de permitir adelantar información sobre las características de las rocas en la fase de exploración de un campo, contribuyendo a la anticipación de la decisión de producción y el retorno financiero.

### **Breve Descripción de los Dibujos**

[0028] La presente invención se describirá con más detalle a continuación, con referencia a las figuras adjuntas que, de forma esquemática y sin limitar el alcance de la invención, representan ejemplos de su realización. En los dibujos hay:

- Figuras 1 y 1.1, que representan el sistema tradicional de extracción de petróleo y sales de muestras de rocas. Se trata del sistema de extracción por destilación, también conocido como sistema de extracción Soxhlet, que consta de una manta calefactora, un matraz aforado (donde está presente el disolvente orgánico (a1)), un extractor con cesta metálica para conducir las muestras y un condensador, en la parte superior, donde hay circulación de agua fría (b1).
- Figura 2, que representa una unidad experimental utilizada en el método de extracción de petróleo y sales de muestras de rocas, descrito en la presente invención. La unidad experimental (1) dispone de compartimentos internos para la colocación individual de las muestras y dos posibles configuraciones externas, una de vidrio (2), encamisada para circulación de agua caliente, manteniendo la temperatura entre 40 y 80 °C, y otra de acero inoxidable (3) con los transductores de ultrasonido (4) conectados a través de adaptadores de pared. Aún existe la posibilidad de colocar los sistemas

de calentamiento y ultrasonido en una única estructura de acero inoxidable. También es posible realizar el método en un baño de ultrasonidos comercial, siguiendo los mismos pasos descritos.

- Figura 3, que representa el análisis petrográfico de una muestra de roca yacimiento sometida a limpieza con tolueno y metanol (a) con un tiempo total de + 365 días, y de la misma muestra sometida a limpieza con el nanofluido (b) con un tiempo total tiempo de 3 días, objeto de la presente invención. Se observa un aspecto más limpio/claro (principalmente en cemento de cuarzo/calcita y color de los granos de la estructura) con el uso de nanofluido.

### **Descripción Detallada de la Invención**

**[0029]** Esta invención presenta un método que combina el potencial de solubilización de petróleo por un nanofluido acuoso, bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, con el objetivo de limpiar muestras de rocas de los sistemas petroleros. El establecimiento de esta nueva estrategia de limpieza de muestras de rocas es un aspecto de gran importancia para la industria petrolera mundial.

**[0030]** Así, la presente invención trata de un método para la remoción de hidrocarburos, particularmente petróleo y sales, de muestras de rocas, que comprende los siguientes pasos:

- (a) agregar la muestra de roca a un compartimento debidamente identificado;
- (b) sumergir el conjunto del paso (a) en un volumen dado de nanofluido a una temperatura entre 40 y 80 °C;
- (c) someter el conjunto sumergido en el paso (b) a un

sistema de ultrasonido, con transductores colocados en la pared externa de la unidad, tres veces, durante 15 minutos cada vez, durante dos días;

- (d) extraer la muestra del nanofluido, sumergirla en agua y someterla al sistema de ultrasonido en dos pasos de 15 minutos cada uno;
- (e) remover el exceso de agua y enviar la muestra a secar en una estufa;
- (f) validar la eficacia del proceso de limpieza con pruebas específicas. Si es necesario, se puede aumentar el tiempo de limpieza.

**[0031]** El método de remoción de petróleo y sales de muestras de rocas de sistemas petroleros, descrito en la presente invención, se aplica a la limpieza de diferentes tipos de muestras de rocas, como muestras de rocas de yacimiento, como canaletas, virutas, tapones de diferentes formas y diámetros, muestras laterales, muestras de núcleo y muestras de "núcleo entero". También se pueden contemplar rocas generadoras y selladoras, así como afloramientos.

**[0032]** Con el método empleado en la presente invención, el tiempo requerido para la limpieza completa de muestras en láminas y tapones es de 3 y 7 días, respectivamente.

**[0033]** La unidad experimental (1) de la presente invención tiene compartimentos internos y dos configuraciones externas disponibles, estando representadas por una unidad de vidrio (2) encamisada para la circulación de agua caliente, manteniendo la temperatura entre 40 y 80 °C, y una unidad en acero inoxidable (3) con los transductores de ultrasonido (4) conectados a través de

adaptadores de pared.

**[0034]** La remoción de petróleo y sales en esta invención se lleva a cabo sin alterar las propiedades de permeabilidad y porosidad de las rocas; es decir, la extracción no promueve la apertura de poros ni disuelve los minerales que componen las rocas.

**[0035]** El método descrito en la invención utiliza un nanofluido bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido para la remoción de hidrocarburos (petróleo) y sales de muestras de rocas de diferentes tamaños y formas.

**[0036]** En esta invención se describe el uso de nanofluidos de alto desempeño para promover una reducción pronunciada en el tiempo de remoción de hidrocarburos y sales de muestras de rocas.

**[0037]** En la presente invención se utiliza un método de remoción de hidrocarburos y sales de muestras de rocas mediante un nanofluido acuoso preparado basado en la tecnología de microemulsión.

**[0038]** El nanofluido utilizado en esta invención consiste en un 70% de agua, hecho que elimina la exposición de los técnicos involucrados en el análisis a la toxicidad de los disolventes orgánicos utilizados en el método tradicional y aún puede tener la composición ajustada de acuerdo con las características de las muestras.

**[0039]** El nanofluido en cuestión tiene un tamaño medio de gotas de 9.2 nm, que puede variar entre 5 y 90 nm, y baja tensión interfacial (menos de 1 mN/m).

**[0040]** En el proceso descrito en la presente invención, la muestra de roca se coloca en un compartimento y el conjunto se sumerge en el nanofluido a una temperatura

entre 40 y 80 °C y se mantiene en estas condiciones durante dos días.

**[0041]** En el mismo período de dos días, la muestra se somete al sistema de ultrasonido, con transductores colocados en la pared externa de la unidad experimental, tres veces, durante 15 minutos cada vez.

**[0042]** A continuación, la muestra se sumerge en agua y se somete al sistema de ultrasonido en dos pasos de 15 minutos. Posteriormente, la muestra se seca en una estufa.

**[0043]** El tiempo requerido para la limpieza completa de muestras en láminas y tapones con la aplicación del método de esta invención es de 3 y 7 días, respectivamente.

**[0044]** El procedimiento de esta invención es extremadamente simple, reemplaza el uso de disolvente orgánico, tóxico y costoso, y reduce el tiempo de extracción de petróleo y sales de muestras de rocas, cambiando completamente y de una manera sin precedentes el procedimiento tradicional de limpieza aplicado globalmente.

**[0045]** Como se puede observar en la Figura 2, la unidad experimental (1) tiene compartimentos internos y dos configuraciones externas disponibles, siendo una unidad de vidrio (2), encamisada para circulación de agua caliente, con el fin de mantener la temperatura entre 40 y 80 °C, y una unidad de acero inoxidable (3) con los transductores de ultrasonido (4) adaptados a la pared.

### **Ejemplos**

**[0046]** Para la validación del método desarrollado en la presente invención y la prueba del desempeño del nanofluido, las muestras tratadas fueron evaluadas mediante mapas mineralógicos, evaluaciones petrográficas y análisis

químicos. Los resultados obtenidos mostraron una mayor remoción de petróleo y sal que el procedimiento tradicional y, aún, sin alterar las propiedades de las rocas; es decir, el método de esta invención no promovió la apertura de poros ni la disolución de los minerales constituyentes de las rocas.

**[0047]** El análisis comparativo realizado mediante petrografía mostró que el procedimiento realizado con el nanofluido proporcionó una muestra de roca yacimiento con un aspecto más limpio y claro, especialmente en el cemento de cuarzo/calcita y en el color de los granos de la estructura.

**[0048]** Cuando una muestra tratada por el nanofluido de la presente invención fue evaluada por técnicas de petrofísica básica y petrofísica de RMN, los resultados mostraron una alta correlación de la porosidad total de la muestra por RMN con los datos de petrofísica básica, respetando el margen de error, como puede verse en la tabla 1.

**Tabla 1 - Petrofísica Básica X Petrofísica por RMN**

| Profundidad | Permeabilidad (mD) | Porosidad PFB | Porosidad RMN |
|-------------|--------------------|---------------|---------------|
|             |                    | (Efectiva)    | (Total)       |
| 5723.30     | <0.001             | 0.56          | 1.01          |
| 5725.95     | 374                | 14.53         | 14.37         |
| 5727.35     | 228                | 15.69         | 17.14         |
| 5727.95     | 3.87               | 13.05         | 16.33         |
| 5731.00     | 178                | 17.78         | 17.04         |
| 5731.85     | 1167               | 17.14         | 15.07         |
| 5732.15     | 765                | 13.40         | 12.66         |

|                |        |       |       |
|----------------|--------|-------|-------|
| <b>5733.85</b> | 39.1   | 9.70  | 10.34 |
| <b>5740.75</b> | 0.132  | 9.27  | 8.18  |
| <b>5741.80</b> | 27.74  | 11.54 | 12.01 |
| <b>5743.10</b> | 31.8   | 11.07 | 11.50 |
| <b>5747.40</b> | 153.7  | 13.62 | 12.18 |
| <b>5751.15</b> | 0.027  | 5.67  | 6.75  |
| <b>5752.30</b> | <0.001 | 4.44  | 5.90  |
| <b>5753.25</b> | <0.001 | 4.92  | 6.00  |
| <b>5754.30</b> | 5.27   | 12.12 | 12.30 |
| <b>5755.00</b> | 0.223  | 10.19 | 10.36 |

**[0049]** Asimismo, cuando se evaluaron, mediante análisis de difracción de rayos X, muestras de rocas yacimiento tratadas por el nanofluido, los resultados de la difracción indicaron porcentajes similares de componentes químicos a profundidades cercanas. La Solicitud CS-47/2014 comprende muestras que han sido limpiadas por el sistema Soxhlet tradicional. La Solicitud CS-93/2018, por su parte, comprende muestras limpiadas con nanofluido. Los resultados de estas pruebas se pueden ver en la Tabla 2.

**Tabla 2 - Resultados de difracción de rayos X**

| Profundidad | Muestra | Solicitud  | A+M | CAL | DCD | KFD | PLG | QTZ | DOL | CDA | MAG | PIR | ANT |
|-------------|---------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5130.42 m   | TEST    | CS-47/2014 | 26  | 68  | -   | -   | -   | 4   | -   | -   | -   | 2   | -   |
| 5130.60 m   | TEST    | CS-93/2018 | 25  | 72  | -   | -   | -   | 3   | -   | TR  | -   | TR  | TR  |
| 5136.15 m   | TEST    | CS-93/2018 | 7   | 75  | -   | -   | -   | TR  | -   | 18  | -   | -   | -   |
| 5136.31 m   | TEST    | CS-47/2014 | 6   | 80  | -   | -   | -   | 1   | 13  | -   | -   | -   | -   |
| 5139.05 m   | TEST    | CS-47/2014 | 7   | 91  | -   | -   | -   | TR  | 2   | -   | -   | -   | -   |
| 5140.40 m   | TEST    | CS-93/2018 | 3   | 88  | -   | -   | -   | 1   | -   | 8   | -   | TR  | -   |

Leyenda: A + M = Minerales arcillosos + filosilicatos; CAL = Calcita; DCD = Dolomita/Ca-Dolomita; KFD = K-Feldespatos; PLG = Plagioclasa; QTZ = Cuarzo; DOL = Dolomita; CDA = Ca-Dolomita/Ankerita; MAG = Magnesita; PIR = Pirita; ANT = Anatasa; TR = Traza (<1%).

**[0050]** De los resultados presentados, es posible inferir que el método descrito en la presente invención presenta un alto desempeño en la remoción de petróleo y sales de muestras de rocas de sistemas petroleros, con una reducción significativa en el tiempo de limpieza, un paso crítico en el proceso de caracterización de muestras, además de reducir los costes analíticos, el impacto en la salud de los técnicos que intervienen en los análisis y el impacto en el medio ambiente, debido a la no utilización de disolventes orgánicos. Otro beneficio asociado a esta invención está relacionado con el valor de la información anticipada sobre las características de las rocas en la fase de exploración de un campo, contribuyendo así a la anticipación de la decisión de producción y el retorno financiero.

**[0051]** De esta forma, vale la pena traer al contexto comparativo la Tabla 3, que presenta las diferencias entre el método tradicional de extracción por destilación y el método de remoción de petróleo y sales mediante el uso de nanofluido y aplicación temporal de ultrasonido, de acuerdo con esta invención.

**Tabla 3 - Comparación entre el método tradicional (extracción por destilación) y el método de remoción de petróleo y sales de muestras de rocas de sistemas petroleros usando nanofluidos y ultrasonido**

| <b>Parámetro</b>              | <b>Tradicional</b>                   | <b>Nuevo</b>                               |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|
| Preparación de la muestra     | Filtro de papel                      | Ninguno                                    |
| Disolventes                   | Tolueno y metanol                    | Nanofluido acuoso (70%) y agua desionizada |
| Volumen de disolvente/muestra | 9 L / 40 virutas<br>9 L / 10 tapones | 1 L / 40 virutas<br>1.750 L / 10 tapones   |
| Tiempo de análisis            | 120 a 365 días                       | 3 a 7 días                                 |
| Desempeño en la extracción    | medio                                | alto                                       |

**[0052]** Cabe señalar que, aunque la presente invención ha sido descrita y ejemplificada con los dibujos adjuntos, la misma puede sufrir modificaciones y adaptaciones por parte de técnicos versados en la materia, dependiendo de la situación concreta, pero siempre que dentro del alcance inventivo definido aquí.

### **REIVINDICACIONES**

1- MÉTODO DE REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS Y SALES DE MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS, caracterizado por que comprende los siguientes pasos:

- (a) agregar una muestra de roca a un compartimento debidamente identificado;
- (b) sumergir el conjunto del paso (a) en un nanofluido a una temperatura entre 40 y 80 °C;
- (c) someter el conjunto sumergido en el paso (b) a un sistema de ultrasonido con transductores colocados en la pared externa de la unidad experimental, tres veces, durante 15 minutos cada una, durante dos días;
- (d) retirar el nanofluido, sumergir la muestra en agua en dos pasos y someterla al sistema de ultrasonido por 15 minutos, repitiendo este procedimiento dos veces;
- (e) secar la muestra del paso (d) en una estufa.

2- MÉTODO DE REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS Y SALES DE MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS, según reivindicación 1, caracterizado por que el tiempo requerido para la limpieza completa de muestras en láminas y tapones para su posterior análisis es de 3 y 7 días, respectivamente.

3- MÉTODO DE REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS Y SALES DE MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS, según reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento se realiza en una unidad experimental (1) dotada de compartimentos internos para la colocación de las muestras y de dos configuraciones externas disponibles.

4- PROCEDIMIENTO DE REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS Y SALES DE MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS, según reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento

puede realizarse en una sola unidad que comprende un sistema de calentamiento y un sistema de ultrasonido.

5- UNIDAD EXPERIMENTAL, utilizada en el método de remoción de hidrocarburos y sales de muestras de rocas de sistemas petroleros, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que esta unidad (1) tiene disponibles dos configuraciones externas, una de ellas es de vidrio (2) y otra de acero inoxidable (3) con los transductores de ultrasonido (4) fijados a la pared.

6- UNIDAD EXPERIMENTAL, según reivindicación 5, caracterizada por que la unidad de vidrio (2) está encamisada para la circulación de agua caliente.

7- UNIDAD EXPERIMENTAL, según reivindicaciones 5 y 6, caracterizada por que la unidad de vidrio (2) mantiene la temperatura del conjunto entre 40 y 80 °C.

8- UNIDAD EXPERIMENTAL, según reivindicación 5, caracterizada por que la unidad aún puede ser única, incluyendo sistema de calentamiento y sistema de ultrasonido.

9- USO DE UNIDADES EXPERIMENTALES, según reivindicaciones 5 a 8, caracterizadas por que se utilizan en el proceso de remoción de hidrocarburos, incluido el petróleo, y remoción de sales en muestras de rocas de sistemas petroleros.

**"USO DE NANOFLUIDO PARA LA REMOCIÓN DE PETRÓLEO Y SALES EN  
MUESTRAS DE ROCAS DE SISTEMAS PETROLEROS"**

**RESUMEN**

La presente invención trata de un método de limpieza de muestras de roca de sistemas petroleros, basado en el uso de un nanofluido, que es capaz de acelerar considerablemente el proceso. El método desarrollado asocia el potencial de solubilización del petróleo por parte del nanofluido bajo la acción temporal de un sistema de ultrasonido, siendo más rápido y eficiente que el método tradicionalmente utilizado por destilación, luego descrito en el Estado del Arte. El procedimiento utilizado reduce el tiempo requerido para la remoción de petróleo y sal, un paso crítico en el proceso de caracterización de muestras de roca, normalmente de 120 a 365 días, a 3 a 7 días, utilizando un nanofluido de base acuosa de baja toxicidad, que no cambia las propiedades de las rocas.

Figura 1

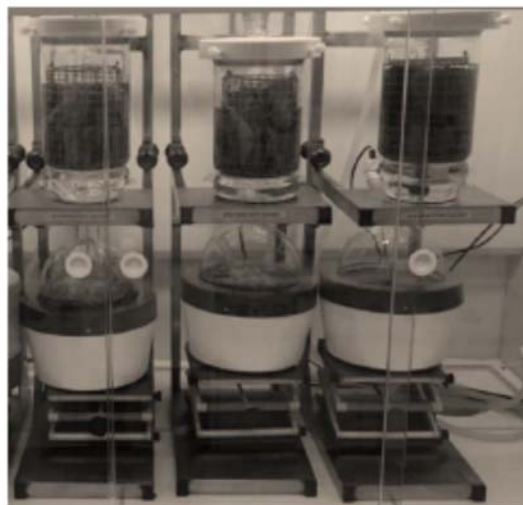


Figura 1.1

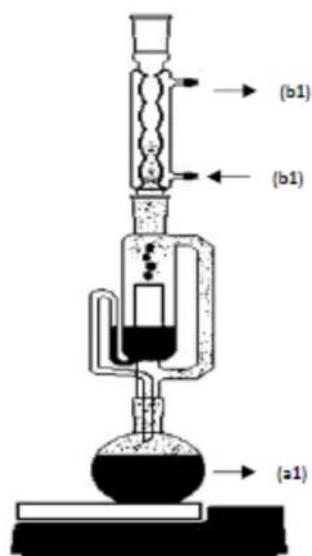


**Figura 2**

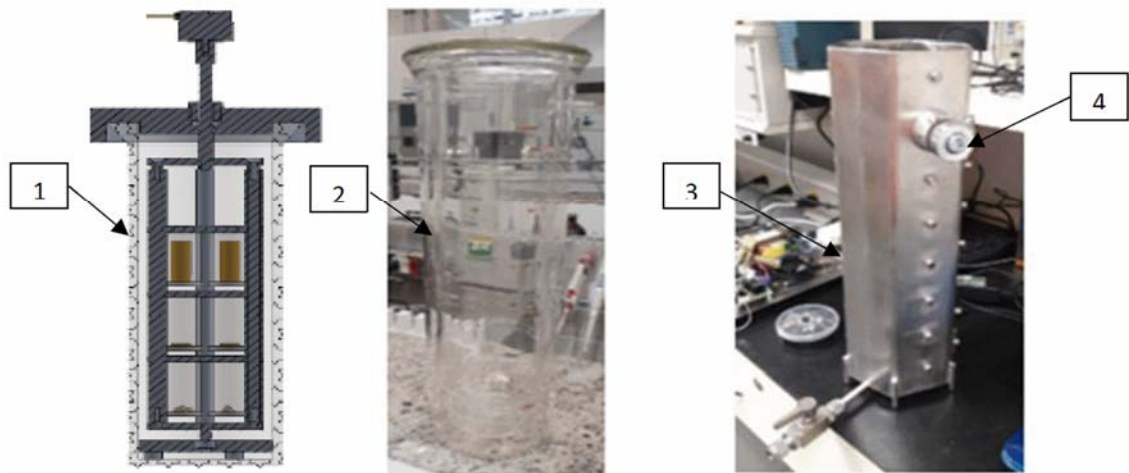


**Figura 3**

