



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL ION HIERRO(Fe^{2+}) EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS (HPAM) DE BAJO PESO MOLECULAR FUNCIONALIZADAS CON NANOPARTICULAS DE SÍLICE.

ANA MARIA BENAVIDES FIGUEROA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

II Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro(Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL ION HIERRO (Fe^{2+}) EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS (HPAM) DE BAJO PESO MOLECULAR FUNCIONALIZADAS CON NANOPARTICULAS DE SÍLICE

ANA MARIA BENAVIDES FIGUEROA

Trabajo Final de Maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:
MSc en Ingeniería de Petróleos

Director:

Ph.D. Farid B. Cortés

Codirectores:

MSc. Ruben H. Castro
MSc. Gustavo A. Maya

Línea de Investigación:

Recobro Mejorado

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2017

IV Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro(Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

“Si deseas tener éxito, debes buscar nuevos caminos, en lugar de recorrer los caminos tradicionales que todos conocen”.

John Rockefeller

*A Dios por permitirme materializar mis sueños.
A mis padres, Mario y Rosalba, por mostrarme
el camino hacia la superación. A mi Hermano
por sus consejos. A mis amigos y amigas por
su valiosa amistad.*

VI Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro(Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

Agradecimientos

Quiero agradecer a aquellas personas que compartieron su conocimiento y apoyo para hacer posible el desarrollo de este trabajo.

De manera especial al Director Farid B. Cortes, los Co- Directores Rubén Castro y Gustavo Amaya por su valiosa asesoría, enfoque y aportes durante todo el proyecto.

A mis compañeros de Maestría Jorge, Lady y Sebastián por su disposición y amable colaboración.

Al grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” de la Universidad Nacional y al Laboratorio de Productividad del Instituto Colombiano de Petróleos de Ecopetrol S.A por el apoyo brindado para la realización experimental de este trabajo.

A la Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín y en especial a los profesores de Pregrado y Posgrado de Ingeniería de Petróleos, por brindarme su conocimiento y seguir siendo un pilar fundamental en mi formación profesional

Resumen

La Inyección de polímeros es uno de los métodos ampliamente implementados a nivel mundial para la recuperación mejorada de Petróleo, el objetivo de la tecnología es incrementar la viscosidad del fluido desplazante, con ello mejorar la relación de movilidad y de esta manera facilitar el movimiento del petróleo en el medio poroso y mejorar su extracción.

Sin embargo, los polímeros se ven expuestos a factores de degradación generando sobre costos y pérdidas de eficiencia del proceso de Inyección. Como es el caso del el Hierro disuelto en especial el Fe (II) presente en la mayoría de fuentes de agua de inyección, disminuye la viscosidad del polímero inclusive a bajas concentraciones, efecto que se acentúa en un ambiente oxidativo.

Por esta razón el presente documento tiene como objetivo integrar la nanotecnología en el proceso con el fin de contribuir a mejorar su estabilidad térmico-química y comportamiento reológico del polímero en presencia de Hierro.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de maestría es presenten la evaluación de una metodología experimental fluido-fluido en la cual se estudiaron las interacciones polímero, nanopartículas y Fe (II) mediante pruebas de adsorción, se realizó caracterización mediante Análisis termo gravimétricos (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y se midió el comportamiento Reológico y estabilidad de la solución en el tiempo en ambiente aeróbico e anaeróbico, al considerar la adición de nanopartículas al sistema de Polímero de bajo peso moléculas (HPAM) con diferentes concentraciones de Fe (II) reportadas en campos de Colombia.

Palabras clave:

Inyección de Polímeros: "Polymer Flooding" 1) AAPG Data Base; 2) Scielo 3) Science Direct

- X Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro(Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.
-

Recobro Mejorado: “Enhanced Oil Recovery” 1) AAPG Data Base; 2) Scielo 3) Science Direct

Nanopartículas de Silica: “Nanosilica” 1) AAPG Data Base; 2) Scielo 3) Science Direct

Degradación por Hierro: “degradation by iron” “chemical flooding” 1) AAPG Data Base; 2) Scielo 3) Science Direct

Inyección Química: “chemical flooding” 1) AAPG Data Base; 2) Scielo 3) Science Direct

Abstract

Polymer injection is one of the methods widely implemented methods in the world for the recovery of improved oil recovery, the objective of the technology is to increase the viscosity of the displacement fluid, improve the mobility ratio and thus facilitate oil fluids in the porous medium and increase the recovery factor.

However, polymers are exposed to degradation factors generating costs and losses of efficiency of the injection process. As is the case of dissolved iron, especially Fe (II) present in most injection water sources, polymer viscosity decreases even at low concentrations, an effect that is accentuated in an oxidative environment.

For this reason, this document aims to integrate nanotechnology in the process in order to contribute to improve its thermal-chemical stability and rheological behavior of the polymer in the presence of iron.

Accordingly, the objective of this present work is to present the evaluation of a fluid-fluid experimental methodology in which polymer, nanoparticle and Fe (II) interactions were studied by adsorption tests, characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Dynamic Light Dispersion (DLS) and the Rheological behavior and stability of the solution over time in aerobic and anaerobic environment were measured, considering the addition of nanoparticles to the Polymer system of low weight molecules (HPAM) with different concentrations of Fe (II) reported in fields of Colombia.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVI
Introducción	1
1. Generalidades	3
1.1 Planteamiento del Problema.....	3
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Justificación.....	4
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Objetivo General.....	5
1.4.2 Objetivos Específicos.....	5
2. Marco Teórico	7
2.1 Inyección de polímeros para el control de la movilidad.....	7
2.1.1 Mecanismos de la inyección de polímeros.....	7
2.1.2 Propiedades Visco- elásticas de los polímeros.....	8
2.2 Polímeros para EOR.....	9
2.2.1 Poliacrilamida.....	9
2.2.2 Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada.....	10
2.2.3 Gomas de Xantano (XCPS).....	11
2.2.4 Otros Polímeros Sintéticos.....	12
2.2.5 Otros Polisacáridos.....	12
2.3 Mecanismos de Degradación.....	13
2.3.1 Degradación Mecánica.....	13
2.3.2 Degradación Biológica.....	14
2.3.3 Degradación Térmico- Química.....	14
2.3.4 Grado de Degradación.....	14
2.4 Estabilidad del Polímero.....	15
2.4.1 Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM.....	15
2.4.2 Efecto del Fe (II) disuelto en la estabilidad del HPAM.....	16
2.4.3 Efecto de la temperatura en la estabilidad del HPAM.....	18
2.4.4 Efecto de la salinidad en la estabilidad del HPAM.....	19
2.5 Medidas de Reología y Caracterización de polímeros en el laboratorio.....	19
2.5.1 Reología.....	20
2.5.2 Screen Factor.....	20

2.5.3	Peso Molecular.....	21
2.5.4	Factor de Resistencia (Rf) o reducción de movilidad.....	21
2.5.5	Factor Residual (Rrf) o reducción de permeabilidad.....	21
2.5.6	Retención.....	22
2.5.7	Prueba de Inyectividad o Filtrabilidad.....	22
2.5.8	Estabilidad Térmico -Química.....	23
2.6	Modelos Cinéticos de degradación Química de Polímero.....	23
2.7	Nanotecnología.....	24
2.7.1	Nanofluido.....	25
2.7.2	Nanopartículas.....	25
3.	Estado del Arte.....	27
3.1	Inyección de Polímeros.....	27
3.2	Degradación Química por presencia del Fe (II) Disuelto.....	28
3.3	Aplicaciones de Nanofluidos en Métodos de recobro Terciario.....	29
3.3.1	Disminución de la movilidad del fluido inyectado.....	29
3.3.2	Reducción de Tensión Interfacial.....	29
3.3.3	Alteración de la Humectabilidad.....	30
3.3.4	Beneficio Costo Efectivo.....	30
3.4	Nanofluidos de SiO_2 En EOR.....	30
4.	Descripción de la Metodología.....	33
5.	Análisis de Resultados.....	37
5.1	Materiales y Equipos.....	37
5.1.1	Caracterización por Espectroscopia.....	37
5.1.2	Efecto de las Nanopartículas en el tamaño de agregado.....	38
5.2	Reología.....	40
5.2.1	Efecto de las Nanopartículas en la reología.....	42
5.3	Degradación en el Tiempo.....	44
5.4	Pruebas de Adsorción.....	46
	Conclusiones y Recomendaciones	49
	Conclusiones	49
	Recomendaciones	50
	Bibliografía	51

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1: Estructura química de la poliacrilamida (no Hidrolizada) [10,4].	10
Figura 2-2: Estructura química de la poliacrilamida parcialmente Hidrolizada (25% de Hidrolisis) [10,4].	11
Figura 2-3: Forma Nativa del XCPS [11,14].	12
Figura 2-4: Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM A 90 °C, 1. Bajos niveles de Oxígeno, 2. Aire, 3. [12,5].	16
Figura 2-5: Efecto de la concentración de Fe ³⁺ en HPAM C [12,5].	17
Figura 2-6: Efecto de la concentración de Fe ²⁺ en HPAM C [12,5].	18
Figura 2-7: Hidrolisis a diferentes tiempos a 75 ° C para un HPAM –A525C [12,5].	19
Figura 5-1: FIIR para los casos de análisis 1. Polímero y Nanopartículas 2. Polímero con Nanopartículas y Fe (II) 3. Polímero con Hierro.	38
Figura 5-1: Comportamiento Reológico de las soluciones de polímero para varias concentraciones de Fe ²⁺ en un ambiente Oxidativo. a) Evolución de la Viscosidad al incremento de la velocidad de corte b) DR a l incremento de la velocidad de corte.	42
Figura 5-2: Comportamiento Reológico de las soluciones de polímero para varias concentraciones de Fe ²⁺ y concentración constante de Nanopartículas de Sílice de 2000 mg/L en un ambiente Oxidativo. a) 25° C b) 70°C.	44
Figura 5-3: DR Vs Velocidad de Corte para la solución de polímero con Fe (II) de 2 mg/L en presencia y ausencia de Nanopartículas en un ambiente Oxidativo.	44
Figura 5-4: Viscosidad y DR en función del tiempo para la solución polimérica con Fe (II) en un ambiente anaeróbico en presencia y ausencia de nanopartículas.	45
Figura 5-5: Viscosidad y DR en función del tiempo para la solución polimérica con Fe (II) en un ambiente aeróbico en presencia y ausencia de nanopartículas.	46
Figura 5-6: Adsorción de Cl ₂ Fe * 4H ₂ O, +HPAM en las Nanopartículas de Sílice.	47
Figura 5-7: Adsorción de Cl ₂ Fe * 4H ₂ O, en las Nanopartículas de Sílice.	47

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Polisacáridos usados en recobro de acuerdo a los microorganismos que los producen. [10].	13
Tabla 5-1: Variación del Tamaño medio de agregado del polímero para una concentración constante de 20 mg/L de Fe (II) y 2000 mg/L de Nanopartículas de SiO ₂	40
Tabla 5-2: Parámetros Obtenidos para el modelo SLE que describe la adsorción de Fe (II) sobre las nanoparticulas de Sílice (SiO ₂).....	48

Introducción

La demanda energética actual requiere del suministro de energía proveniente principalmente de los hidrocarburos, los cuales suministran más del 85% de la energía mundial. Esto significa que cada año la industria tendría que encontrar el doble de volumen de petróleo existente en el mar del Norte para cumplir con el objetivo de reemplazar las reservas agotadas.[1]

Sin embargo, el recurso no es infinito y con la disminución de los descubrimientos de petróleo durante las últimas décadas, las tecnologías EOR desempeñan un papel clave para satisfacer la demanda energética de los próximos años. Las tecnologías EOR incluyen la inyección de gas miscible, la inyección de químicos y la recuperación térmica, todas enfocadas en producir petróleo adicional al que se puede recuperar con los métodos tradicionales de agotamiento de la presión y el simple mantenimiento de presión.

Una de las tecnologías EOR ampliamente implementada a nivel mundial es la inyección de polímeros, tecnología desarrollada hace más de 40 años, en especial en China, país que ha sido el pionero de la implementación de la tecnología y hoy en día el 23% de la producción total proviene de los barriles incrementales asociados a la inyección de polímeros, en la mayoría de sus proyectos utilizan polímero a base de Poliacrilamidas Parcialmente hidrolizadas (HPAM), las cuales tienen como objetivo mejorar las condiciones de flujo para el petróleo mediante la reducción de la relación de movilidad entre el agua y el aceite, mediante incrementos en la viscosidad de la fase acuosa y con ello una mayor facilidad para que el aceite fluya por el medio poroso. Sin embargo, las soluciones poliméricas de Poliacrilamidas Parcialmente Hidrolizadas sufren degradación mecánica, biológica y Térmico-Química durante el proceso que hacen que pierdan rendimiento en su viscosidad, entre ellos la presencia de Iones de Fe (II) generan una fuerte degradación en el polímero en especial en un ambiente aeróbico.

Desarrollo reciente en la nanotecnología muestran que la incorporación de Nanopartículas en el proceso de inyección de polímero, puede contribuir a mejorar su estabilidad térmico-química y comportamiento reológico y a si mejorar la eficiencia del polímero en la recuperación de petróleo y entre ellas están las nanopartículas de sílice, las cuales

presentan afinidad en la adsorción de Polímero brindándole una alta viscosidad a un bajo costo. Continuando con esa línea de investigación, en el presente trabajo de maestría se presenta la evaluación de una metodología experimental fluido-fluido en la cual se estudiaron las interacciones polímero, nanopartículas y Fe (II) mediante pruebas de adsorción, se realizó caracterización mediante Análisis termo gravimétricos (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y se midió el comportamiento Reológico y estabilidad de la solución en el tiempo en ambiente aeróbico e anaeróbico, al considerar la adición de nanopartículas al sistema de Polímero de bajo peso moléculas (HPAM) con diferentes concentraciones de Hierro reportadas en campos de Colombia.

1. Generalidades

1.1 Planteamiento del Problema

Los proyectos de inyección de polímero tienen el objetivo de mejorar las condiciones de flujo para el petróleo y maximizar el factor de recobro[2]. Esto se logra por reducción de la relación de movilidad entre el agua y el aceite, mediante incrementos en la viscosidad de la fase acuosa y con ello una mayor facilidad para que el aceite fluya por el medio poroso. Dependiendo del polímero usado, este incremento en la viscosidad e interacción entre polímero y roca también puede provocar una reducción de la permeabilidad efectiva del agua en las zonas barridas, y como efecto secundario restablecer parte de la presión del yacimiento después del paso del polímero[3]. La mayoría de proyectos de polímero son a base de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) , las cuales presentan reducciones de viscosidad por factores como el cizallamiento, calor, iones monovalentes y divalentes y factores biológicos[4]. La combinación entre Hierro disuelto (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y Oxígeno provoca grave degradación de los polímeros, resultando en la disminución del peso molecular y por tanto en pérdidas de viscosidad[5].

El mejoramiento de las propiedades visco elásticas y degradación de los polímeros, ha sido estudiado y recientemente el uso de la nanotecnología en proyectos EOR ha permitido dar soluciones a los retos asociados [6], esto como resultado de nuevas propiedades y la introducción a una fenomenología especial que ocurre en tamaños de 1 a 100 nm, que difícilmente se podrían tratar a escala macroscópica[7]. Estudios han demostrado que el uso de nanopartículas de Sílice, son los más usados en proyectos EOR y se caracterizan por brindar mayor viscosidad a un bajo costo de fabricación[8]. Por tal razón se plantea estudiar las interacciones polímero, nanopartículas y Fe (II) mediante pruebas de adsorción, caracterización, medidas de reología y estabilidad en el tiempo en ambiente aeróbico e anaeróbico. Para evaluar el efecto que podría la de adición de nanopartículas en el sistema Polímero de bajo peso moléculas (HPAM) con Hierro disuelto (Fe (II)).

1.2 Hipótesis.

El agua de producción que podría servir de fuente de agua de inyección de polímero presenta un contenido de Hierro que esta entre el rango de 2mg/L-20 mg/L, estas concentraciones generan un alto grado de degradación en especial en ambiente Oxidativo. Basados en estudios realizados, las nanopartículas de sílice, podrían inhibir la degradación al interactuar con el Hierro y el polímero.

1.3 Justificación.

Los últimos años han sido un reto para la industria petrolera, encargada de mantener y mejorar la productividad de los campos aun cuando estos pierden energía y el recurso se agota. Uno de los focos de desarrollo, está en la implementación tecnologías de EOR (recobro mejorado de petróleo, por sus Siglas en español), con el propósito de restaurar la presión y a la vez brindar mejores condiciones de flujo para el petróleo en el yacimiento. La inyección de polímeros, ampliamente usada a nivel mundial, tiene el objetivo de incrementar la eficiencia de desplazamiento y maximizar el factor de recobro, incluso en etapas tempranas de la inyección de agua[2]. Sin embargo, al igual que otras tecnologías se puede ver afectada por los factores externos a la hora de ser implementada, ya que estos pueden generar degradación mecánica, química, biológica y térmica que se ven reflejados en reducción de viscosidad. La presencia combinada de Hierro disuelto (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y Oxígeno en gran parte de los yacimientos del mundo, es causante de grave degradación de los polímeros, reduciendo la eficiencia del polímero en este tipo de procesos[5].

Estudios, han demostrado que el uso de nanotecnología ha servido para resolver algunas de las dificultades que tienen la tecnología EOR convencional, y a la vez que las nanopartículas de sílice, brindan una alta viscosidad a un bajo costo. Por tal razón, en el presente trabajo se plantea evaluar el comportamiento experimental de soluciones poliméricas funcionalizadas con nanopartículas de sílice como mecanismos para evitar y/o atenuar la degradación de polímero en presencia de Hierro disuelto (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y Oxígeno para aumentar la eficiencia en este tipo de proyectos.

1.4 Objetivos.

1.4.1 Objetivo General.

Evaluar experimentalmente el efecto del ion Fe (II) en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

1.4.2 Objetivos Específicos.

- Realizar la caracterización y pruebas fluido-fluido de soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de Fe (II) funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.
- Analizar el efecto del ion Fe (II) en soluciones poliméricas funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.
- Evaluar el efecto con y sin presencia de Oxígeno en la solución polimérica funcionalizadas con nanopartículas de sílice en presencia de Fe (II) disuelto.

2.Marco Teórico.

El foco central de la hipótesis del presente trabajo, está en entendimiento de la degradación térmico-química que sufre el polímero de bajo peso molecular por acción del Hierro disuelto (Fe^{+2}) y el aprovechamiento de la nanotecnología en este tipo de procesos de recobro mejorado. A continuación, se plantean los conceptos teóricos que sirven de ejes conceptuales para entender el comportamiento de los polímeros en escenarios de degradación y su reacción con las nano partículas.

2.1 Inyección de polímeros para el control de la movilidad.

La inyección de polímeros como método de recuperación mejorada en el yacimiento, mejora la eficiencia de barrido, incrementando el factor de recobro en menor tiempo, lo cual puede ser interpretado en menores costos de desarrollo de los campos. En esta sección se presenta un breve resumen que permita comprender las funcionalidades de la inyección de polímeros y su acción en el incremento del factor de recobro.

2.1.1 Mecanismos de la inyección de polímeros.

Por definición la inyección de polímeros aumenta la eficiencia de barrido macroscópica del yacimiento, sin embargo, el volumen disponible para contactar por la inyección de agua en teoría es el mismo que en el caso de inyección de polímero. Por lo tanto, las normas físicas utilizadas para la inyección de agua se pueden aplicar para este tipo de recobro. Se interpreta como el flujo de dos fluidos inmiscibles, uno desplazaste (polímero) y otro desplazado (petróleo), regidos por la teoría de flujo fraccional, la ecuación derivada de *Buckley Y Leverett* (1942) y los conceptos de trabajo experimental de *Dyes Caudle Y Ericson* (1954).

La relación de movilidad, se define como la relación entre la fase desplazaste dividida sobre la movilidad de la fase desplazada, como se presenta en la Ecuación 2.1

$$M = \frac{\lambda_W}{\lambda_O} = \frac{K_{rw}/\mu_w}{K_{ro}/\mu_o} = \frac{K_{rw}\mu_o}{K_{ro}\mu_w} \quad (2.1)$$

De donde K_{rw} y K_{ro} , son las permeabilidades relativas y μ_w y μ_o , son las viscosidades del fluido desplazante y desplazado respectivamente.

La relación de movilidad es importante para definir el comportamiento de flujo en el yacimiento, para valores menores o cercanos a 1, se indican condiciones de movilidad favorables para tener una mayor eficiencia en el barrido, cuando M es mayor a 1, se presenta pérdidas de eficiencia, se presenta un frente inestable y se puede llegar a producir digitación viscosa y canalizaciones quedando en el yacimiento petróleo "by pass". El foco de acción del polímero es precisamente, mejorar esa relación de movilidad incrementando la viscosidad de la fase desplazante, gracias a las propiedades visco elásticas de los polímeros.

2.1.2 Propiedades Visco- elásticas de los polímeros.

En el yacimiento, cuando la inyección de polímero ha llegado a contactar los fluidos de la formación, se empieza a generar una movilidad para el petróleo en fondo por las fuerzas capilares que ocurren entre la fase desplante y desplazada, lo cual se le atribuye a las propiedades del polímero quien en solución tienen un comportamiento viscoso cuando fluye a través de tubos capilares. Al ser irregular los diámetros capilares en el yacimiento las moléculas de polímero son sometidas a estiramiento, contracción, reflejado en su comportamiento elástico variando su viscosidad aparente en función de la velocidad de corte del medio.

En general, los mecanismos que explican el mejoramiento del desplazamiento a nivel microscópico durante la inyección de polímero son cuatro:

1. Efecto de extracción: un fluido elástico en espacios reducidos genera esfuerzos normales entre el aceite y la solución polimérica y por tanto impone una fuerza para extraer las gotas de aceite de estos espacios.
2. Efecto de Raspado: Se a demostrado que las paredes capilares de los fluidos no newtoneanos presentan un mayor gradiente que los newtoneanos, por lo tanto, generar una fuerza más fuerte durante el flujo de las soluciones poliméricas en

comparación con el agua y facilitan raspar las películas de aceite en la superficie de la roca y alteran la humectabilidad.

3. Efecto Hilo de Aceite: las soluciones poliméricas por sus características viscosidad tienen la capacidad de estabilizar los hilos de aceite, previamente extraídos de las gargantas porales y desplazarlas.
4. Comportamiento de flujo en función de tasas de corte: está relacionado con el fenómeno de espaciado por cizallamiento que se produce cuando la velocidad de flujo es tan alta que las moléculas de polímero no tienen el suficiente tiempo para contraerse y enrollarse y se adecuan a las heterogeneidades del medio, con ello logra desplazar más rápidamente el petróleo móvil.

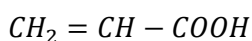
2.2 Polímeros para EOR.

Los Polímeros usados para mejorar la relación de movilidad como método de recobro mejorado, son soluciones solubles en agua. Las principales soluciones poliméricas usadas son a base de.: Poliacrilamida, Poliacrilamida parcialmente hidrolizada, los biopolímeros (Exopolisacáridos bacterianos, goma Xantano, Wellan) y los Co polímeros asociativos que han demostrado poseer el comportamiento reológico requerido para procesos de recobro mejorado . [9].

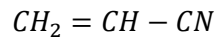
Siendo los polímeros más eficientes en procesos de recuperación las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizadas (HPAM) y las gomas de Xantano (XCPS), que incrementan la viscosidad del agua y en algunos casos causan una resistencia adicional al flujo del agua Actualmente, las soluciones usadas en los procesos de recobro tienen pesos moleculares variables $[(2 \times 10^6 < \bar{M}_w < 15 \times 10^6)]$, (\bar{M}_w es peso molecular promedio)[10].

2.2.1 Poliacrilamida.

Las poliacrilamidas son polímeros solubles en agua, producidos con múltiples propósitos entre ellos como agente floculante en el tratamiento de aguas residuales. El monómero acrilamida es un derivado del ácido acrílico y entre los principales representantes del grupo químico al que pertenece el ácido acrílico están [11]:



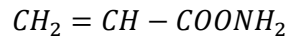
Ácido Acrílico



Acrilonitrilo



Éster de Ácido Acrílico



Acrilamida

En la **Figura 2-1**, se presenta la estructura química de la poliacrilamida no Hidrolizada.

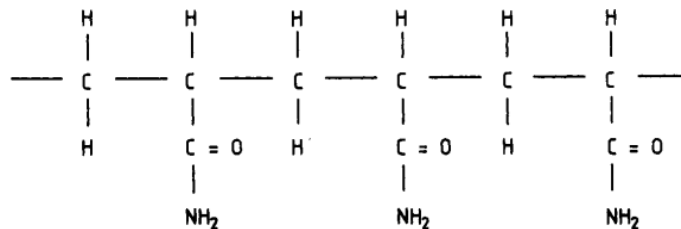


Figura 2-1: Estructura química de la poliacrilamida (no Hidrolizada) [10,4].

2.2.2 Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada.

Son polímeros sintéticos, ampliamente utilizados en los proyectos de recobro mejorado por su capacidad para aumentar la viscosidad, alterar la permeabilidad de la roca del yacimiento en las zonas contactadas y de esta manera se logra reducir la movilidad efectiva del agua inyectada. La Poliacrilamida es sometida a hidrolisis en una solución de Soda cáustica o Hidróxidopotasio, parte de los grupos funcionales reaccionan para formar grupos carboxilos (COOH), los cuales se disocian en la solución acuosa, estos grupos Carboxilos se encuentran cargados negativamente y en agua destilada repelen las cargas que tienen la misma polaridad, de esta manera controlan la forma de la molécula (más o menos estirada), produciendo una especie de bobina unida al disolvente, logrando así el mayor volumen posible lo cual resulta en un alto rendimiento de viscosidad. En la **Figura 2-2**, se puede observar la estructura química de una HPAM con un 25% de Hidrolisis [11].

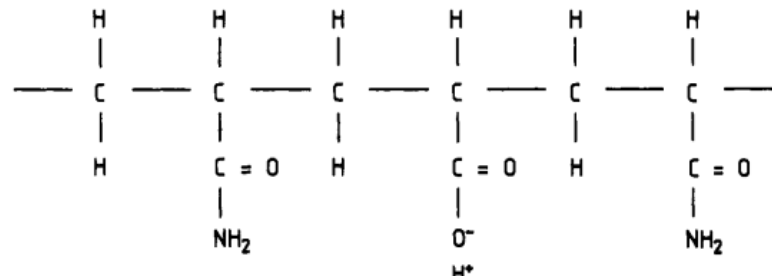


Figura 2-2: Estructura química de la poliacrilamida parcialmente Hidrolizada (25% de Hidrolisis) [10,4].

El grado de Hidrólisis, es uno de los parámetros más importantes que determinan las propiedades de las soluciones de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM), en los métodos de recuperación mejorada de petróleo, el rango de grado de Hidrolisis esta entre el 0%-35%.

2.2.3 Gomas de Xantano (XCPS).

Las Gomas de Xantano, son compuestos de polisacárido extracelular producido por fermentación del microorganismo *Xanthomonas campestris*, su estructura química consiste en una cadena lineal unida a una cadena de D-Glucano, cada residuo de glucosa es sustituido por una cadena lateral de trisacárido. En la **Figura 2-3**, se observa la forma nativa, cada radical interno de la cadena lateral es acetilado mientras que el radical terminal tiene un grado de sustitución del piruvato, se afirma que es posible que esto sea dependiente tanto de la cepa bacteriana como de las condiciones de fermentación. La molécula nativa de Xantano es una doble hélice compacta que puede ser extendida en dos hebras individuales, durante tratamientos industriales después de la etapa de fermentación. Cualquiera que sea la conformación, una transición orden-trastorno correspondiente a la rotura de Hidrógeno entre las cadenas laterales de trisacárido y la cadena principal es observada a la temperatura alta y la fuerza iónica baja.[12]

12 Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro (Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

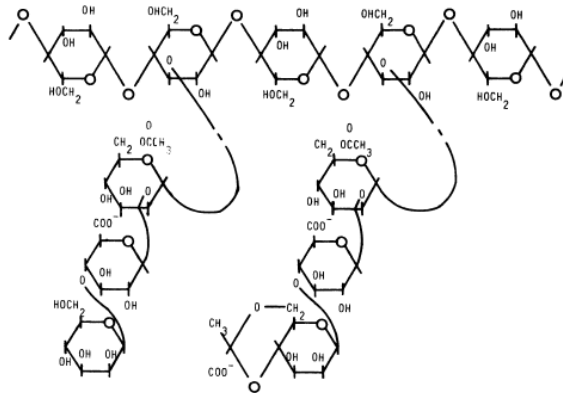


Figura 2-3: Forma Nativa del XCPS [11,14].

2.2.4 Otros Polímeros Sintéticos.

Los polímeros sulfonados surgen de la necesidad de superar las desventajas que presenta la poliacrilamida al ser usada en aguas de alta salinidad, presencia de iones (monovalentes y/o divalentes) y temperaturas elevadas. Este tipo de Co-polímeros de Vinilsulfonato/vinilamida originalmente fueron desarrollados para la perforación en pozos en ambientes de alta temperatura, posteriormente se demostró que poseen el comportamiento reológico requerido para procesos de recobro mejorado.

Por otro lado, se han examinado otros polímeros para EOR son: el óxido de polietileno, acetato de polivinilo, poliestireno y polimetilmetacrilato. Sin embargo estos no han sido probados en aplicaciones en campo [11].

2.2.5 Otros Polisacáridos.

En el mercado podemos encontrar otros polisacáridos que pueden producirse por fermentación con Bacterias u Hongos, tales como el Alginato, usado para modificar el perfil del pozo de producción y reducir el corte de agua, así como el Escleroglucano implementado para inyección de polímeros. En la

Tabla 2-1, se presentan los polisacáridos que se encuentran disponibles en el mercado.

Polisacáridos	Microorganismo que los Produce
Gomas de Xantano	Xanthomonas Campestris

Alginato	Pseudomas aeruginosa, Azetobacter vinelandii
Curdlan	Alcaligenes
Escleroglucan	Sclerotium glucaicum, S. delphinni, S. rolfsii
Pullulan	Pullaria pullans
Detrax	Acetobacter sp. Leuconostoc menesteroides, Leuconostoc dextransicus, streptococcus mutans

Tabla 2-1: Polisacáridos usados en recobro de acuerdo a los microorganismos que los producen. [10].

2.3 Mecanismos de Degradación.

2.3.1 Degradación Mecánica.

En general la solución polimérica se comporta como un fluido pseudoplastico, en el cual la viscosidad se puede describir en función de la velocidad de corte, mediante la ecuación (2.1):

$$\mu_p = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2.2)$$

De donde, μ_p es la viscosidad del polímero, K es el índice de consistencia de flujo y n es el índice de comportamiento de flujo, para el régimen de flujo pseudoplastico ($0,4 < n < 0,7$). Para un fluido Newtoniano, $n = 1$ y K es simplemente la constante de viscosidad. A velocidades muy bajas cercanas a cero, el esfuerzo de corte no se acerca a cero y en este caso la solución HPAM se comporta principalmente como un tipo fluido Bingham.

La solución polimérica puede estar sometida a diferentes grados de cizallamiento durante el proceso de inyección. Durante la mezcla, el transporte en tubería, en las bombas, en los perforados o en la formación cercana al pozo, la solución polimérica es sometida a un alto grado de cizallamiento, haciendo que la molécula tenga tendencia a romperse y con ello pierda rendimiento en la viscosidad.

Las HPAM son más sensibles a la degradación mecánica, sin embargo en un proceso normal, se espera que el tiempo de exposición a un alto cizallamiento sea corto, razón por la cual no se excluye las HPAM, de este tipo de procesos, mientras que los polisacáridos,

son menos sensibles a la degradación mecánica y durante su preparación y mezclado necesita unas altas tasas de corte.[11]

2.3.2 Degradación Biológica.

La degradación biológica es un problema de los biopolímeros especialmente por presencia de bacterias que rompen los radicales o generan floculación por fermentación de las moléculas bio poliméricas.

2.3.3 Degradación Térmico- Química.

Las soluciones poliméricas como el HPAM se ven afectados por la presencia de iones divalentes, el oxígeno y la temperatura, mientras que los cationes divalentes tales como: Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.. afectan la hidrolisis y por ende la estabilidad de la solución.

Adicionalmente la temperatura acelera el mecanismo de degradación, por regla del dedo gordo las soluciones poliméricas HPAM, se pueden utilizar hasta con concentraciones de 200 mg/L CaO, para temperatura inferior a 70°C de acuerdo a RYLES (1985). Sin embargo, es necesario realizar las pruebas específicas de laboratorio, de acuerdo a la naturaleza del polímero, temperatura, composición del agua de la fuente de inyección, salmuera de formación, debido a que cada yacimiento es un caso particular.

Los biopolímeros como la hidroxietilcelulosa, sufren degradación química en la cual no ocurre ninguna reacción iónica, razón por la cual son más estables en salmueras. Sin embargo los grupos OH de la molécula de glucosa son atacados, dando origen a una reacción química que causa pérdidas de viscosidad. En cuanto a la temperatura, a una temperatura inferior a 65°C la hidroxietilcelulosa tiende a flocular[11].

2.3.4 Grado de Degradación.

El grado de degradación (DR) es determinado por la siguiente ecuación:

$$DR(\%) = 100(\mu_{ro} - \mu_r)/(\mu_{ro} - 1) \quad (2.3)$$

Donde, μ_{r0} es la viscosidad relativa es el Platea Newtoniano de una solución de polímero no degradado y μ_r es la viscosidad relativa medida corriente a bajo a diferentes tasas de corte.[13]

2.4 Estabilidad del Polímero.

Se genera afectación a la estabilidad de los polímeros, cuando la solución es sometida a degradación por cualquier proceso que modifique la estructura molecular de las macromoléculas, controlado fundamentalmente por reacciones de óxido-reducción e hidrólisis. Estudios realizados indican que la estabilidad de la reacción está afectada por el oxígeno, temperatura, iones metálicos, sulfuro de hidrogeno, pH, salinidad, dureza, aditivos químicos y biosidas, pero que la velocidad y el grado de degradación del polímero se rige principalmente por el contenido de oxígeno en la solución y la temperatura.

2.4.1 Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM.

El Oxígeno tienen un papel muy importante en la degradación química de los polímeros, la presencia de oxígeno casi siempre conduce a la degradación oxidativa del HPAM, la cual se atenúa a temperaturas altas generando pérdidas de viscosidad importantes. Sin embargo, a baja temperatura el efecto no es significativo., a bajos niveles de oxígeno (1 parte por billón), los estudios encontraron que las poliacrilamidas eran estables durante 500 días y en algún caso se dio un aumento de viscosidad, resultado del grado creciente de hidrólisis que se produce a temperaturas elevadas. Cuando el oxígeno se consume por completo, la reacción de degradación se detiene [1]. (Ver **Figura 2-4**).

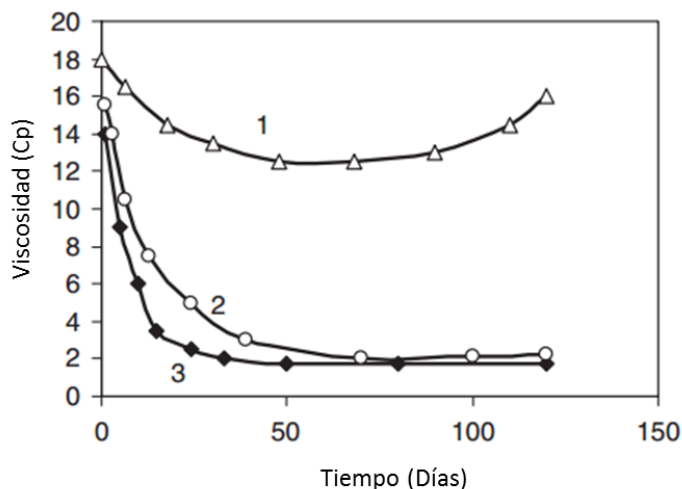


Figura 2-4: Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM A 90 °C, 1. Bajos niveles de Oxígeno, 2. Aire, 3. [1,5].

2.4.2 Efecto del Fe (II) disuelto en la estabilidad del HPAM.

En el caso del Fe (II) Disuelto, dependiendo del ion presente se tiene un grado de degradación diferente, por ejemplo en el caso del ion férrico (Fe^{3+}), para un HPAM de bajo peso molecular a temperatura ambiente y cuando se tiene una concentración baja de (Fe^{3+}), la viscosidad no presenta pérdidas significativas en un corto tiempo, mientras que a una concentración alta (>15 mg/L), se observa un precipitado de color café ($Fe(OH)_3$) que en pequeñas cantidades que no afectan la viscosidad significativamente. Cuando se tiene altas concentraciones de Fe^{3+} , se observó una reticulación de la molécula del HPAM para formar un gel insoluble y como resultado una pérdida de viscosidad significativa. (Ver **Figura 2-5**)

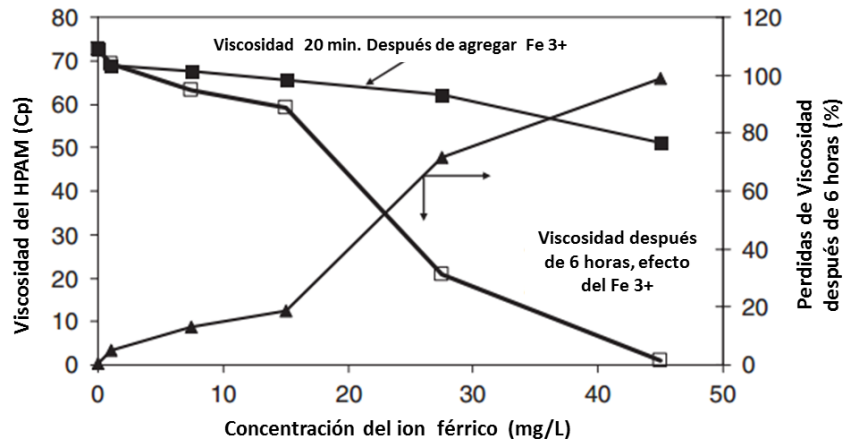


Figura 2-5: Efecto de la concentración de Fe^{3+} en HPAM C [1,5].

Mientras que en el caso de Fe^{2+} , se tiene que para una muestra del HPAM en un sistema cerrado a 30°C y 3 horas después de agregar Fe^{2+} , la pérdida de viscosidad fue cercana a 10% cuando la concentración de Fe^{2+} fue inferior a 10 mg/L, directamente relacionado con el efecto de la concentración de Fe^{2+} ; sin embargo cuando el sistema es abierto las pérdidas de viscosidad se incrementan significativamente. En un sistema abierto el Fe^{2+} , ocurre un efecto en cadena el Fe^{2+} , se oxida a Fe^{3+} y se produce radicales libres de O_2 , que a su vez reacciona con el Fe^{3+} y genera Fe^{2+} , haciendo que el ciclo se repita al producir una reacción en cadena, esto hace que el Fe^{2+} , sea capaz de degradar el polímero en cuestión de segundos, para ello se recomienda controlar la concentración por debajo de 0.5 mg/L. De igual forma, cuando se evalúa una solución polimérica HPAM a una misma concentración se puede observar que el efecto del ion Fe^{2+} , es mucho más drástico que el efecto del Fe^{3+} [1].tal y como se muestra en la Figura 2-6

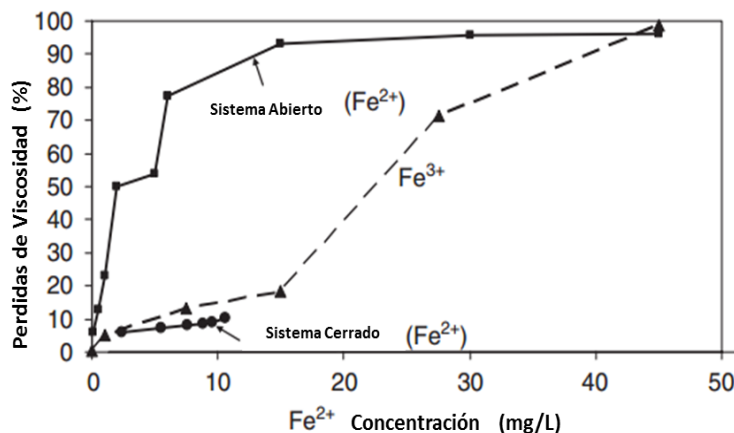


Figura 2-6: Efecto de la concentración de Fe^{2+} en HPAM C [1,5].

2.4.3 Efecto de la temperatura en la estabilidad del HPAM.

Ryles et al, (1988), encontró que la poliacrilamida en ausencia de degradación es bastante estable hasta 120°C , sin embargo, los grupos de amidas colgantes tienden a hidrolizarse, aumentando el contenido total de carboxilato del polímero, resultando en cambios significativos en las propiedades de la solución. se tiene que:

- A alta temperatura, es más alto el grado de Hidrolisis.
- La Hidrolisis es significativamente afectada por la temperatura.
- La concentración de Iones divalentes afecta fuertemente la viscosidad.
- En mayor retención de viscosidad ocurre en un 40% a 50% de hidrolisis.

En la **Figura 2-7**, se puede observar el crecimiento del grado de hidrolisis para un HPAM a 75°C con el tiempo

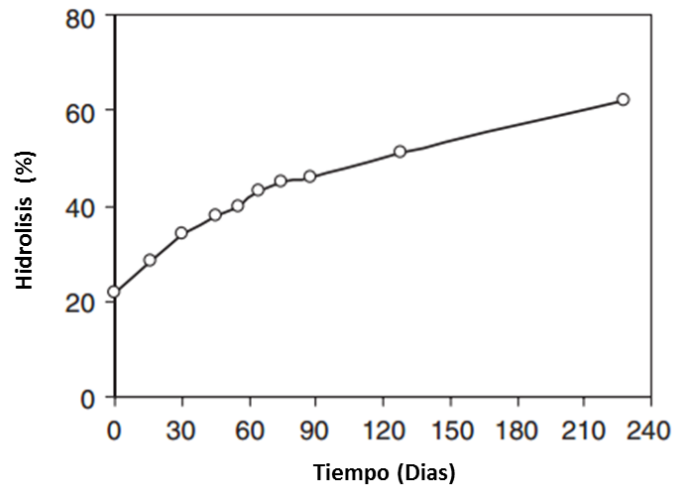


Figura 2-7: Hidrolisis a diferentes tiempos a 75 ° C para un HPAM –A525C [1,5].

2.4.4 Efecto de la salinidad en la estabilidad del HPAM.

LA viscosidad intrínseca de una solución de HPAM incrementa cuando el NaCl, sin embargo, cuando se agrega el ion monovalente de sal (NaCl), la viscosidad disminuye. La razón es que, al agregar la sal, neutraliza las cargas de las cadenas laterales del HPAM. Mientras que cuando el HPAM está disuelto en agua el Na⁺ se disipa en agua y las cadenas de alto peso molecular se repelen entre si lo que hace que disminuya el radio hidrodinámico de la molécula.

Por otro lado, cuando se agrega CaCl₂, MgCl₂ o BaCl₂, el efecto es aún más complejo, a una alta hidrolisis ocurre precipitación y la viscosidad disminuye, mientras que a baja hidrolisis la viscosidad incrementa después de superar la concentración mínima. [1]

2.5 Medidas de Reología y Caracterización de polímeros en el laboratorio.

Las propiedades físicas y químicas de las soluciones poliméricas ofrecen contribuciones para el control de movilidad. El polímero ideal debe mantener la viscosidad en el tiempo de operación desde superficie a fondo durante la ejecución de los proyectos EOR, sin embargo, las fuentes de agua, la interacción con el yacimiento y las condiciones de operación pueden llegar a degradar las soluciones. En una primera fase de pruebas de laboratorio, La reología, el Screen Factor, y factores de interacción que producen cambios

de viscosidad pueden ser evaluados, esto como el fin de tener un primer criterio para la selección de polímero.

2.5.1 Reología.

La solución polimérica, experimenta cambios en su viscosidad dependiendo de las tasas de corte. La solución polimérica puede estar sometida a diferentes grados de cizallamiento durante el proceso de inyección. Durante la mezcla, el transporte en tubería, en las bombas, en los perforados o en la formación, la solución polimérica es sometida a un alto grado de cizallamiento, haciendo que la molécula tenga tendencia a romperse y con ello pierda rendimiento en la viscosidad.

Se conoce que las soluciones de Poliácridamidas y Xantano, se comportan como un fluido pseudotrópico, en el cual se puede observar altas viscosidad a bajas velocidades de cizallamiento y recuperación de la viscosidad inmediatamente después de la liberación de la velocidad de cizallamiento, el modelo más famoso para describir la pseudoplasticidad es el modelo de ley de poder y se puede describir mediante la siguiente ecuación (2.2) [14]:

$$\mu_p = K \left(\frac{d_u}{d_y} \right) (n - 1) \quad (2.4)$$

De donde k es el índice de consistencia de flujo, el gradiente de velocidad que es perpendicular al plano de corte, n es el índice de comportamiento del flujo (adimensional), μ_p es la viscosidad aparente o efectiva en función de la velocidad de corte

2.5.2 Screen Factor.

El factor de resistencia se debe determinar durante el estudio de análisis especiales en núcleos, sin embargo, existe forma de correlacionar el Screen factor con el factor de resistencia. Sin embargo, cabe destacar que las correlaciones son verdaderas solo para un sistema de polímero dado, tal como se describe en la Ecuación (2.3).

$$\text{Screen Factor} = \frac{\text{Tiempo de flujo de polimero a través del viscosímetro de pantalla}}{\text{Tiempo de flujo del agua a través del viscosímetro de pantalla}} \quad (2.5)$$

Las viscosidades y el Screen Factor de las soluciones poliméricas del tipo HPAM, se reducen en gran parte por los cationes divalentes que están presentes en la salmuera del yacimiento.

Mientras que los biopolímeros a base de celulosa no se ven seriamente afectados por los cationes divalentes, pero ninguno de estos polímeros desarrolla Screen factor significativo en aguas frescas o saladas, a excepción a altas concentraciones[10].

2.5.3 Peso Molecular.

A medida que se tiene una estructura del polímero más compleja, el peso molecular aumenta, aumentando el tamaño del polímero y con ello la viscosidad; aun cuando se requiere incrementos de viscosidad a bajas concentraciones de polímero para disminuir costos, se debe tener en cuenta que el polímero debe tener el tamaño óptimo para no generar taponamiento, las partículas deben ser capaces de fluir por el espacio poroso [15].

2.5.4 Factor de Resistencia (R_f) o reducción de movilidad.

El factor de resistencia se define como la relación de movilidad de agua a la movilidad de una solución polimérica. Con el fin de caracterizar el comportamiento de la presión acumulada durante la inyección de diferentes polímeros, se calcula el factor de resistencia R_f y se describe mediante la siguiente ecuación (2.4) [11]:

$$R_f = (k_w/\mu_w)/((k_p/\mu_p)) \dots\dots\dots (2.6)$$

2.5.5 Factor Residual (R_{rf}) o reducción de permeabilidad.

El Factor Residual de Resistencia o reducción en permeabilidad (R_{rf}) se define como la relación de la movilidad del agua antes y después de la inyección de una solución de polímero, también puede ser expresada como la relación de la permeabilidad del agua inicialmente y después de la inyección de polímero. El R_{rf}, se define mediante la siguiente ecuación (2.5) [11]:

$$R_{rf} = k_{wi}/k_{wa} \dots\dots\dots (2.7)$$

2.5.6 Retención.

Parte del polímero inyectado se queda en el yacimiento y a menudo afecta las probabilidades de éxito del proyecto. La cantidad de aceite recuperado por libra de polímero inyectado es inversamente proporcional a la retención del polímero y puede estar dado por disminución de la permeabilidad, peso molecular, contenido de arcilla en la roca del yacimiento, presencia de arena con carga iónica decreciente y aumento de la carga catiónica de los grupos colgantes del polímero. Los valores medidos en campo de retención oscilan entre 7 y 150 μg de polímero por cm^3 de volumen volumétrico, siendo un nivel de retención deseable inferior a aproximadamente 20 $\mu g / cm^3$. [16]

Las mediciones de laboratorio de la retención del polímero en la roca del yacimiento se suelen reportar como masa de polímero adsorbido por unidad de masa de roca, y es usualmente reportado como $\mu g / g$ de polímero adsorbido sobre la roca del yacimiento. Frecuentemente, se prefiere tener una retención de polímero expresada en términos de masa de polímero adsorbido por unidad de volumen de roca del reservorio Γ_v , o más específicamente en términos de libras de polímero adsorbido por acre-pie del depósito, $lbm / acre\text{-}pie$ Para convertir de Γ a Γ_v se utiliza:

$$\Gamma_v = 2.719\Gamma (1 - \phi)\rho_{RG} \dots\dots\dots (2.8)$$

Donde ϕ es porosidad, ρ_{RG} es densidad de los granos de roca (no incluye espacio poroso), Γ_v esta en unidades de $lbm/acre$, Γ en unidades de $\mu g/g$.

2.5.7 Prueba de Inyectividad o Filtrabilidad.

Una buena inyectividad de la solución polimérica dentro un yacimiento es uno de los requerimientos para la selección de la inyección de polímeros. La buena inyección significa que las pérdidas de presión durante la inyección con polímeros respecto a la inyección de agua son menores por el cambio en viscosidad. La inyección también puede verse influenciada por el efecto elástico de las propiedades de algunos polímeros. Más allá de eso, una buena inyección significa que la caída de presión permanece constante durante la inyección, evitando que el poro no deber ser bloqueado irreversiblemente por el polímero, el bloqueo puede estar ligado a que la solución todavía contiene partículas

sólidas que no pueden fluir a través de los poros. Otra razón por la cual ocurre el taponamiento es que la solución contenga partículas de gel del proceso de dilución, a menudo ocurre con los polímeros en polvo y se puede evitar utilizando un procedimiento de dilución adecuado[11].

2.5.8 Estabilidad Térmico -Química.

Los procesos de inyección están pensados para realizarse por periodos de tiempo constantes y los productos químicos deben satisfacer la estabilidad durante este tiempo de operación. Los polímeros deben ser estables a la temperatura de yacimiento y a la salinidad de la fuente de agua, no deben mostrar floculación y la degradación debe ser mínima.

Algunas de las razones de floculación son presentadas por la presencia de iones metálicos multivalentes como Ca^{2+} , Fe^{3+} . Esta degradación puede ser causada por la oxidación y presencia de bacterias. [11].

2.6 Modelos Cinéticos de degradación Química de Polímero.

La degradación química que sufren las poliácridamidas, ocurre de manera rápida y extensiva y más si se encuentra a condiciones alcalinas como es el caso de la inyección ASP (Alkaline/surfactan- polymer). Se ha observado, inestabilidad de las PAM y HPAM a temperaturas elevadas bajo la influencia de biosidas, oxígeno y compuestos metálicos, cambia la viscosidad y el pH y precipitación de los cationes divalentes, por ejemplo la evaluación realizada para una HPAM con un grado de hidrolisis en el rango de 0 a 0,49 en presencia de NaCl , MgCl_2 , y CaCl_2 mostro que la precipitación ocurría cuando se excedía el grado de hidrolisis en 30%. Pero esto puede cambiar con la densidad, ionización y pH[17].

Los modelos cinéticos de degradación permiten obtener una predicción de la distribución del peso molecular, predicciones de pérdidas de viscosidad. P.Khorrami et al (1988), desarrollo un trabajo para predecir el desplazamiento de la distribución de pesos moleculares durante el proceso químico, en donde interpretaron los datos de perdida de viscosidad para extraer una tasa fundamental de caracterización constante del sistema

polimérico usando un modelo cinético, el cual considera que la degradación química es aleatoria es decir no depende del tamaño de la cadena ni de la posición exacta del enlace. Clifford, P.J, Sorbie K.S (1985), Investigaron los efectos de la degradación química y encontraron que existen diferentes caminos para describir la degradación, pero que por simplicidad se puede declinar la concentración de polímero de acuerdo a un esquema de reacción de primero orden en ausencia de la dependencia de la temperatura, y se describe por la siguiente ecuación:

$$R(C) = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{deg} = -\gamma \cdot C \dots \dots \dots (4)$$

Donde γ es la constante de velocidad de primero orden y para describir la decadencia de la concentración de polímero y la degradación de vida media, $\tau_{1/2}$, está dado por:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{\gamma} \dots \dots \dots (5)$$

Mientras que la viscosidad se asume dependiente de la concentración, y por ende disminuye exponencialmente[18].

2.7 Nanotecnología.

La nanotecnología es la ciencia que estudia los materiales a escala nanométrico. Las aplicaciones en la industria petrolera no son completamente nuevas, en los últimos 50 años se ha utilizado con éxito como aditivo en los lodos de perforación. La nanotecnología podría utilizarse para mejorar la eficiencia de técnicas convencionales, Existen numerosas áreas de la nanotecnología en la que puede contribuir, tornando las tecnologías más eficientes, menos costosas y más ecológicas que las que hoy están disponibles. Algunos de las posibilidades de la nanotecnología en la industria petrolera son:

- Materiales mejorados por la nanotecnología para proporcionar resistencia para aumentar el rendimiento en la tubería de perforación, tubería de completamiento y piezas giratorias.
- Propiedades de diseño para mejorar la hidrofóbica para los materiales de la inyección de agua.
- Humectación con partículas de nanopartículas utilizando dinámica molecular.
- Nanotecnología en el daño orgánico e inorgánico de formación,
- Nanotecnología en proyectos de inyección de polímeros.
- Nano catálisis en proyectos de crudo pesado.

- Nanotecnología en el transporte y refino del crudo.

Los avances tecnológicos en cuanto a nanotecnología se han dado en todos los tópicos y la industria petrolera no es ajena a la implementación de la nanotecnología, en los proyectos EOR, brinda nuevas vías para abordar problemas no resueltos en los procesos. Existen diferentes materiales nanométricos que se han utilizado para mejorar los procesos en EOR, todos explorando en las propiedades mecánicas térmicas, electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas y potencializando algunas características útiles para ser usados como agentes dentro de las tecnologías EOR.

2.7.1 Nanofluido.

Un Nanofluido se define como una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño nanométrico, los fluidos más usados son agua y aceite. La suspensión de las nanopartículas se da porque la interacción de la superficie de la nanopartículas con el solvente es lo suficientemente fuerte como para superar las diferencias de densidad [19].

2.7.2 Nanopartículas.

Se denomina Nanopartículas a las partículas que tienen un tamaño que se encuentra entre 1-100 nm, las cuales por su pequeño tamaño, la funcionalidad crítica no tiene una relación directa a las propiedades atómicas o macro escalares de las moléculas, ofreciendo opciones de mejora para la tecnología EOR tradicional [20].

2.7.2.1 Tamaño

El rango de tamaño de las nanopartículas comúnmente usadas (SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3) está en entre 1-100 nm, mucho más pequeño en comparación con los tamaños de poro y garganta poral de los yacimientos convencionales, esta característica permite que las nanopartículas fluyan mucho más fácil a través de los medios poros que es uno de los desafíos de los procesos químicos al tratar de evitar la obstrucción de los poros por el fluido en el medio poroso y un potencial daño por reducción de la permeabilidad. De igual forma, su pequeño tamaño permite acceder al volumen poral no contactado por los fluidos tradicionales. [6]

2.7.2.2 Relación entre área superficial y tamaño.

Las nanopartículas, por su tamaño manométrico presentan una alta área superficial. Debido a que la relación entre área superficial y el tamaño es inversa, se tiene un incremento del área superficial con la disminución del tamaño de la partícula. En este caso la proporción de átomos en la superficie de las nanopartículas, le permite tener una mejor interacción con el medio.[6]

3.Estado del Arte.

3.1 Inyección de Polímeros.

La inyección de polímeros es una de las técnicas más rentables de EOR, la tecnología se ha probado por más de 40 años en aplicaciones comerciales en tierra y costa afuera permitiendo un recobro de petróleo adicional del 5% al 15%. Los mejores proyectos comerciales han incrementado alrededor de 1 barril de petróleo por cada USD\$ 1 a USD\$ 3 de polímero (en tierra) [21]. El auge de las tecnologías EOR, surge por la necesidad de extraer hidrocarburos y garantizar energía para las próximas décadas, la inyección de polímeros se desarrolló para mejorar la relación de movilidad aprovechando la naturaleza visco elástica de los polímeros para aumentar la eficiencia microscópica[22].

China ha sido el pionero de la implementación de la inyección de polímeros, en donde el 23% de la producción total proviene de los barriles incrementales por su implementación, [23]. De igual forma, la tecnología ha sido ampliamente implementada a nivel mundial desde el año 1976 al año 1982 se han implementado más de 320 proyectos de inyección química en Estados Unidos y durante el año 2010 al año 2015 se desarrollaron más de 170 proyectos de Inyección en: China, Oman, Suriname, indonesia, Canada (más de 30 proyectos), Rusia, Kazajistan, Europa, Latinoamérica e india [21].

En el caso de Colombia, parte de la estrategia para incrementar reservas está enfocada en la implementación de tecnologías EOR para mejorar el factor de recobro de los campos maduros. El factor de recobro en el país es de aproximadamente el 18% (el 99% de los campos se encuentran en producción primaria) y la producción total, < 1% proveniente de la recuperación terciaria [2], lo cual indica que existe un potencial de desarrollo importante en esta área. Para ello se han desarrollado avances en la implementación de la inyección de polímeros, tanto a nivel experimental como a nivel de campo, sin embargo todavía quedan brechas por cerrar enfocadas en fortalecer la buena planeación y el

monitoreo de los pilotos para disminuir la incertidumbre de la masificación de la tecnología en los campos Colombianos [24].

3.2 Degradación Química por presencia del Fe (II) Disuelto.

Algunos de los trabajos de investigación se han enfocado en evaluar el efecto de la presencia de aditivos en el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas, Yen et al (2003), analizo el comportamiento reológico de las soluciones de poliacrilamida, encontrando que los polímeros se degradan más fácilmente por cizalla cuando contiene iones metálicos y es dependiente de la fuerza del enlace entre el metal y el polímero, entre mayor sea la fuerza del enlace, mayor será su influencia en la estabilidad de la solución [25].

Entre los iones metálicos que disminuyen la viscosidad y eficiencia del polímero, están los del Hierro disuelto (Fe^{2+} , Fe^{3+}), los cuales atenúan su efecto en presencia de oxígeno, esta combinación degrada químicamente el polímero y por lo tanto, se produce una disminución en la viscosidad del polímero producto de la oxido reducción que ocurre. Los estudios indican que el Fe^{2+} , tiene un efecto más severo en la degradación del polímero y a bajas concentraciones es capaz de degradar el polímero hasta en un 70% en un ambiente aeróbico a concentraciones bajas (Entre 5 mg/L- 10 mg/L) , producto de la reacción de oxidación en cadena que se produce[1].

Recientemente, Seright et al 2015., presentó un estudio detallado de la cinética y estabilidad del HPAM en presencia de niveles controlados de Fe (II) y Oxígeno disuelto, obteniendo como resultado el análisis del comportamiento y la evolución del potencial redox, pH y Oxígeno disuelto en este tipo de soluciones [26].

Posteriormente S.Jounne et al. 2016, presentaron los resultados similares a los obtenidos Seright et al. (2015), donde obtuvieron las curvas de degradación versus la concentración inicial de oxígeno y la curva de degradación versus las concentraciones iniciales de Fe (II) disuelto, esto permitió definir el máximo nivel de oxígeno disuelto permisible, la

degradación oxidativa que sería experimentada por el polímero y predecir la degradación del polímero en caso de entrada de oxígeno[5].

3.3 Aplicaciones de Nanofluidos en Métodos de recobro Terciario.

La implementación de tecnologías EOR está en auge a nivel mundial, por lo cual es un reto encontrar agentes EOR que mejoren la eficiencia de los procesos. Con el avance de la nanotecnología aplicada a esta área, se tiene un potencial para potencializar al rendimiento de las tecnologías EOR y por ende a la recuperación de petróleo.

3.3.1 Disminución de la movilidad del fluido inyectado.

Cuando las nanopartículas se encuentran dispersas en un fluido tienen la capacidad de incrementar su viscosidad, la cual está influenciada por factores tales como la cizalla, temperatura y Concentración de Nanopartículas. Al ser usadas como un Nanofluido que interactúa con los fluidos tradicionales dentro de un proceso de inyección permite mejorar la relación de movilidad. Por ejemplo, estudios realizados encontraron que la viscosidad de Nanofluido con CO_2 , incrementara en 140 veces la viscosidad del CO_2 convencional. Además, dependiendo de la naturaleza del material se logran ciertos incrementos en viscosidad; en el caso de un Nanofluido de SiO_2 , se logró una mayor viscosidad que en caso del Nanofluido de Al_2O_3 [19].

3.3.2 Reducción de Tensión Interfacial.

La determinar la distribución y el movimiento de los fluidos en el medio poroso, se puede utilizar varios parámetros, entre ellos el Índice de Tensión interfacial (IFT). Dentro de la evaluación de una tecnología EOR, se desea tener un IFT entre el aceite y los fluidos inyectados lo suficientemente bajo para lograr eficiencia de la tecnología, para ello se puede hacer uso de los Nanofluido, como la SiO_2 , estudios realizados indican que la SiO_2 impacta positivamente en la reducción el IFT y con ello la alteración de la Humectabilidad [6].

3.3.3 Alteración de la Humectabilidad.

La humectabilidad se define como la preferencia de un determinado fluido a adherirse a la superficie de la roca que compite con otro fluido inmisible. Esta interacción influye en la presión capilar, la saturación de fluidos y la permeabilidad relativa. En la literatura, se reportan estudios para varios nanofluidos y diferentes tipos de roca, los resultados han mostrado que las nanopartículas de SiO_2 , por ejemplo pueden modificar la humectabilidad de los carbonatos [6].

3.3.4 Beneficio Costo Efectivo.

En los procesos de EOR, se trata de disminuir en lo posible la concentración de químicos utilizados, con el fin de optimizar los costos y el compromiso ambiental que tiene la industria, de esta manera el uso de nano partículas resulta potencialmente provechoso dado que la mayoría de materiales utilizados son amigables con el medio ambiente y en algunos casos se pueden recuperar, beneficiando los costos del proyecto [6].

3.4 Nanofluidos de SiO_2 En EOR.

Los nanofluidos de SiO_2 son los nanofluidos más usados y por ende se tienen un desarrollo importante en la investigación del comportamiento de este tipo de fluidos en el recobro mejorado. Hendraningrat et al., (2013), investigaron el uso de nanofluidos de SiO_2 , para EOR encontrando que los nanofluidos se comportaban mucho mejor en el recobro secundario que en el terciario. De igual manera, investigo el comportamiento en areniscas, identificando la importancia de la concentración de las nanopartículas, encontraron que a concentraciones altas se genera una tendencia a bloquear el medio poroso, confirmaron también que un menor tamaño de nanopartículas y una temperatura más alta influye positivamente en el recobro. Por otro lado, observaron la disminución del IFT con el incremento de la concentración de nanopartículas hidrofílicas, aun cuando se presenta una alteración de humectabilidad, los autores indican que no es indicativo para garantizar la recuperación adicional [27].

En ese sentido, Roustaei et al., (2013), estudio el potencial de las nanopartículas de sílice en crudo liviano e intermedio evaluando la tensión interfacial, cambios de humectabilidad y factor de recobro. Esta evaluación arrojó resultados similares a los encontrados por otros

autores, se logró la reducción de la tensión interfacial, y una alteración de la humectabilidad en el caso del petróleo liviano, resultante en un mejor recobro en este tipo de crudos que en el de petróleo intermedio[28]. Otros estudios del mismo autor, indican que existe un potencial en yacimientos de carbonatos, en donde los nanofluidos de sílice alteraron la humectabilidad[29].

Por su parte, Yousefvand et al., en el 2015 encontraron que con el uso las nanopartículas de sílice en la inyección de polímeros de HPAM, se logra una mejora de alrededor del 10% en el recobro final, producto de la mejora en la viscosidad del fluido inyectado, así como también los cambios de humectabilidad obtenida mediante pruebas de desplazamiento en un micro modelo. [30]

En el presente año, Zhongliang et al., estudiaron el comportamiento de la de nanopartículas de sílice (SiO_2) en la reología de las poliacrilamidas parcialmente Hidrolizadas (HPAM), bajo diferentes condiciones de salinidad (NaCl), temperatura y tiempo. Los resultados muestran una mejora significativa en la viscosidad y las propiedades visco elásticas especialmente a alta temperatura y alta salinidad, logrando aumentar la estabilidad térmica en el tiempo ($T=80^\circ\text{C}$ a 12 días) e incrementar en 5 veces la viscosidad original del HPAM, con una concentración del 0,8% de Nanopartículas en la muestra. Los resultados del FTIR, confirmaron la formación del enlace de hidrogeno entre los grupos carbonilo y las funcionalidades del silanol en la superficie de las nanopartículas. Encontraron también la importancia de la determinación de la concentración crítica de las nanopartículas, la cual que puede indicar el estado de adsorción de las nanopartículas en el HPAM, así como la influencia de la sal, la cual a mayor concentración afecta el rendimiento de la viscosidad.

Finalmente se puede concluir que dado el auge que se tiene de proyectos de EOR, a nivel mundial los esfuerzos se han enfocado en atenuar la degradación que sufre en polímero y los factores que reducen la viscosidad y por ende la eficiencia del proceso. Dado que las HPAM, son las más usadas se tiene identificado los factores reductores de viscosidad como por ejemplo la combinación de Hierro disuelto (Fe^{2+}) y oxígeno y a la fecha se puede estimar los niveles permisibles de los mismos y definir una concentración a partir de la cual

ocurre la degradación y poder así controlar y predecir la degradación con la entrada de oxígeno.

Adicionalmente, para mejorar la eficiencia de la inyección de polímeros, en especial ambientes de alta salinidad se ha determinado que la inclusión de partículas nanométricas, favorece a mejorar su comportamiento, debido a que estas partículas permiten una fácil manipulación en sus características, otorgando beneficios adicionales para maximizar la recuperación de petróleo.

Continuando con esta línea de análisis es importante estudiar el efecto del nano fluido de sílice en presencia de un polímero con contenido de Hierro disuelto (Fe^{2+}) y Oxígeno, estudiar el comportamiento en la reología, variando la temperatura, ambientes aeróbicos e anaeróbicos y determinar desde la adsorción el efecto que estas pueden tener en la estabilidad térmico-química de la soluciones HPAM de bajo peso molecular.

4.Descripción de la Metodología.

Con el fin de cumplir el objetivo: “Realizar la caracterización y pruebas fluido-fluido de soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de Hierro funcionalizadas con nanopartículas de Sílice”, se propone:

Materiales:

Solución Polimérica:

Para la preparación de la solución polimérica se usó agua desionizada y una poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) comercial (FP 3230s), de bajo peso molecular de 2-6 Millones de Dalton, con una Hidrolisis de 30% y 10.5% de Humedad en una concentración constante de 500 mg/L.

Nanopartículas:

Nanopartículas comerciales de Oxido de Sílice. (SiO_2), Sigma Aldrich con un área superficial de 389 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 7 nm a una concentración constante de 2000 mg/L.[31]

Hierro:

Los Iones de Hierro Disuelto que causan una degradación más drástica son los de Fe^{2+} y en presencia de oxígeno ocurre una degradación Térmico -Química por el efecto de oxidación en cadena que produce. De esta forma el compuesto que se utilizo es $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, para obtener cuatro diferentes concentraciones para evaluar (2 mg/L de Fe, 5 mg/L Fe, 10 mg/L Fe y 20 mg/L de Fe).

Preparación de la solución polimérica:

La preparación de la solución polimérica, se realizó de acuerdo a las recomendaciones de los estándares de la API 63, “Practices for evaluation of polymers used in enhanced oil

recovery operations”, usando agua des ionizada, con una concentración constante de 500 mg/L, teniendo en cuenta la velocidad de agitación y el tiempo recomendados para garantizar homogeneidad y estabilidad de la solución.

Reología.

Para las medidas de reológicas se sigue las recomendaciones de procedimiento estandarizadas en la norma API RP 63, las cuales permiten realizar comparaciones entre diferentes polímeros, usando un reómetro rotacional Kinexus Pro + (Malvern Instruments, Worcestenshire-Uk) con la geometría de cilindros concéntricos, con control de temperatura. Evaluando reología a dos temperaturas diferentes 25° y 70° C en un rango de cizallamiento de 1 a 250 s^{-1} . Para las medidas de estabilidad en presencia y ausencia de Oxígeno la primera se realizó dejando la muestra a condiciones ambiente, mientras que para la segunda se usó una cámara de vacío desplazando el oxígeno de la muestra con nitrógeno, en los dos caso se realizó seguimiento por 45 días.

Caracterización.

Para caracterizar las nanoparticulas se hará uso de la técnica dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering) utilizado el equipo Nanoplus -3, equipado con una celda de vidrio de 0.9 ml de muestra, permitiendora determinar el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas y el tamaño de agregado del polímero en fase.

La determinación de los grupos funcionales en la superficie de los nanomateriales y composición química de cada polímero se realizará mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por sus siglas en ingles Fourier Transfor Infrared spectroscopy)

Pruebas de Adsorción:

Las medidas de Adsorción se realizaron mediante el análisis termogravimétrico (TGA), para ello tomo la muestra de polímero y se centrifugo por 4 horas para posteriormente retirar el efluente del solido dejar secar a temperatura ambiente y tomar 5 mg de muestra de masa seca la cual se someter a incrementos de temperatura y por diferencia de masa permite cuantificar la adsorción en las nanoparticulas presentes en el sistema.

El modelamiento de las Isotermas resultantes se realizó mediante el modelo de Equilibrio Solido Liquido basado en la teoría de la adsorción de moléculas auto asociativas sobre superficies sólidas y se describe de la siguiente manera:

$$C_E = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{N_{ads,m}}\right) \quad (4.1)$$

Donde,

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (4.2) \quad \xi = \left(\frac{N_{ads,m} \cdot N_{ads}}{N_{ads,m} - N_{ads}} \right) \quad (4.3)$$

N_{ads} (mg/g) y $N_{ads,m}$ (mg/g) es la cantidad adsorbida de polímero en la superficie de la nanopartícula y la capacidad máxima de adsorción de la nanopartícula respectivamente. C_E (mg/g) es la concentración de polímero en el equilibrio K (g/g) y H (mg/g) son los parámetros del modelo SLE, relacionadas con el grado de auto asociación del polímero sobre la superficie de las nanopartículas u la constante de la ley de Henry relacionada con la preferencia del polímero a estar en fase líquida o adsorbido.[32]

5. Análisis de Resultados.

5.1 Materiales y Equipos.

El polímero utilizado para el análisis es un polímero comercial (FP3230S), que por especificaciones del fabricante presenta un bajo peso molecular, 2 a 6 millones de Dalton, un porcentaje de hidrólisis de 30% y 10.5% de humedad.

Las Nanopartículas por su parte, son nanopartículas comerciales compuestas de Oxido de Sílice de Oxido de Sílice. (SiO_2) Sigma Aldrich , las cuales por especificaciones del fabricante presentan un área superficial de 389 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 7 nm a una concentración constante de 2000 mg.

5.1.1 Caracterización por Espectroscopia.

Mediante la técnica de FTIR (Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier), se caracterizó el polímero y las muestras de polímero con nanopartículas de sílice y Fe (II), para ello, se empleó el espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, Japón) para analizar la naturaleza de los enlaces químicos de los grupos funcionales presentes sobre la superficie de las nanopartículas. Para llevar a cabo esta evaluación, cada tipo de nanopartículas se mezcló con bromuro de potasio (KBr) en polvo como una matriz transparente para la técnica de reflectancia difusa. Se realizaron pruebas a condiciones de presión y temperatura ambiente con 23 scanner en un rango de longitud de onda entre 400 y 4000 cm⁻¹.

En la **Figura 5-1**, se presenta los diferentes espectros de acuerdo a los sistemas estudiados, Polímero con Nanopartículas de sílice, Polímero con Nanopartículas de sílice y Fe (II) y el sistema Polímero más Hierro. El espectro muestra que tanto la sílice como el Hierro forman parte del fluido en los sistemas correspondientes, se puede observar las bandas de estiramiento libre del OH 3325 cm⁻¹, las bandas 1580 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ de

los enlaces N-H y C = O y la formación de Óxido de Hierro en 548 cm^{-1} , producto de la interacción entre polímero y Fe (II).

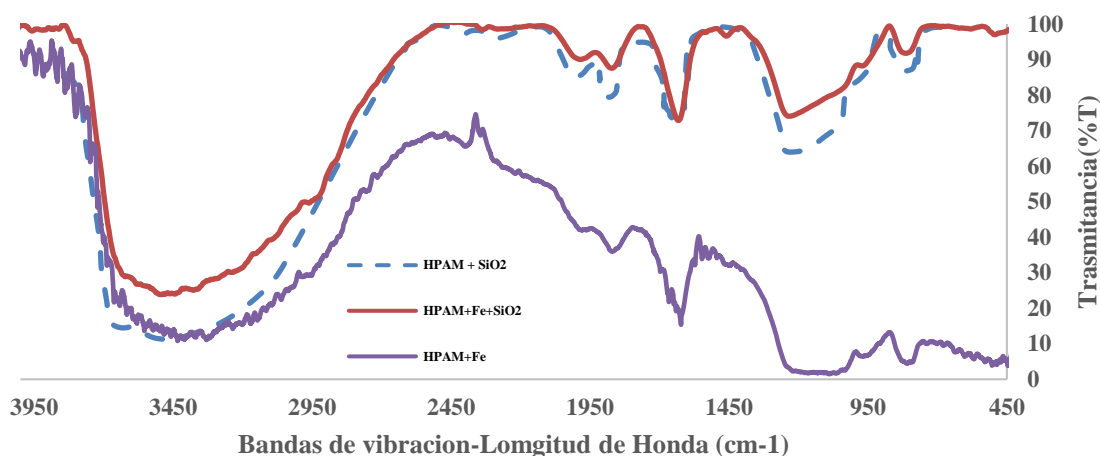


Figura 5-1: FTIR para los casos de análisis 1. Polímero y Nanopartículas 2. Polímero con Nanopartículas y Fe (II) 3. Polímero con Hierro.

5.1.2 Efecto de las Nanopartículas en el tamaño de agregado.

Dentro de la caracterización se midió el tamaño medio del agregado para diferentes muestras de polímero, para evaluar su comportamiento con Fe (II) en presencia y ausencia de Nanopartículas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un ambiente aeróbico; el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas fue determinado mediante dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering,) utilizando un equipo NanoPlus-3 (TA Micromeritics, USA) equipado con una celda de vidrio de 0.9 mL . Para la muestra de nanopartículas primero se dispersan en agua desionizada a una concentración igual o menor a $0.5\text{ mg}/10\text{ mL}$ y luego se sónica a temperatura ambiente durante 4 horas. El tamaño de partícula (radio hidrodinámico) se determinó a temperatura ambiente (25°C) mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

$$dp = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_a} \quad (5.1)$$

Donde, K_B es la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T (K) es la temperatura del sistema, η viscosidad (cP) y D_a ($\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$) es el coeficiente de difusión del material.

para una concentración de Fe (II) constante de 20 mg/L, las muestras analizadas fueron las siguientes:

- Polímero (500 mg/L)
- Polímero (500 mg/L) + Nanopartículas (2000 mg/L)
- Polímero (500 mg/L) + Fe (II) (20 mg/L)
- Polímero (500 mg/L) + Fe (II) (20 mg/L) + Nanopartículas (2000 mg/L)

Los resultados se presentan en la **Tabla 5-1**, correspondientes al D90, que hace referencia al 90 % de la distribución acumulada del tamaño de partícula, en donde se puede observar que la presencia de Fe (II) en un ambiente aeróbico reduce sustancialmente el tamaño medio de agregado, posiblemente por la degradación oxidativa a la que se ve expuesta la solución, la cual en presencia de Oxígeno, se oxida y produce radicales libres (O_2^-) los cuales reaccionan con el HPAM y rompen “la columna vertebral del HPAM” y al ser una reacción en cadena, logra un efecto significativo en la reducción del tamaño medio del agregado.

Por otro lado, la presencia de nanopartículas podría estar favoreciendo a la atenuación de la interacción entre el HPAM y el Fe (II), esto se puede intuir por el tamaño de agregado para la muestra de polímero, Fe (II) y nanopartículas el cual es similar al del polímero puro.

Concentración de Polímero (mg/L)	Concentración de Fe (II) (mg/L)	Concentración de Nanopartículas SiO ₂ (mg/L)	Tamaño de agregado de la muestra (nm) ±10 nm
500	0	0	135

500	20	0	20.3
500	0	2000	98
500	20	2000	91.8

Tabla 5-1: Variación del Tamaño medio de agregado del polímero para una concentración constante de 20 mg/L de Fe (II) y 2000 mg/L de Nanopartículas de SiO₂.

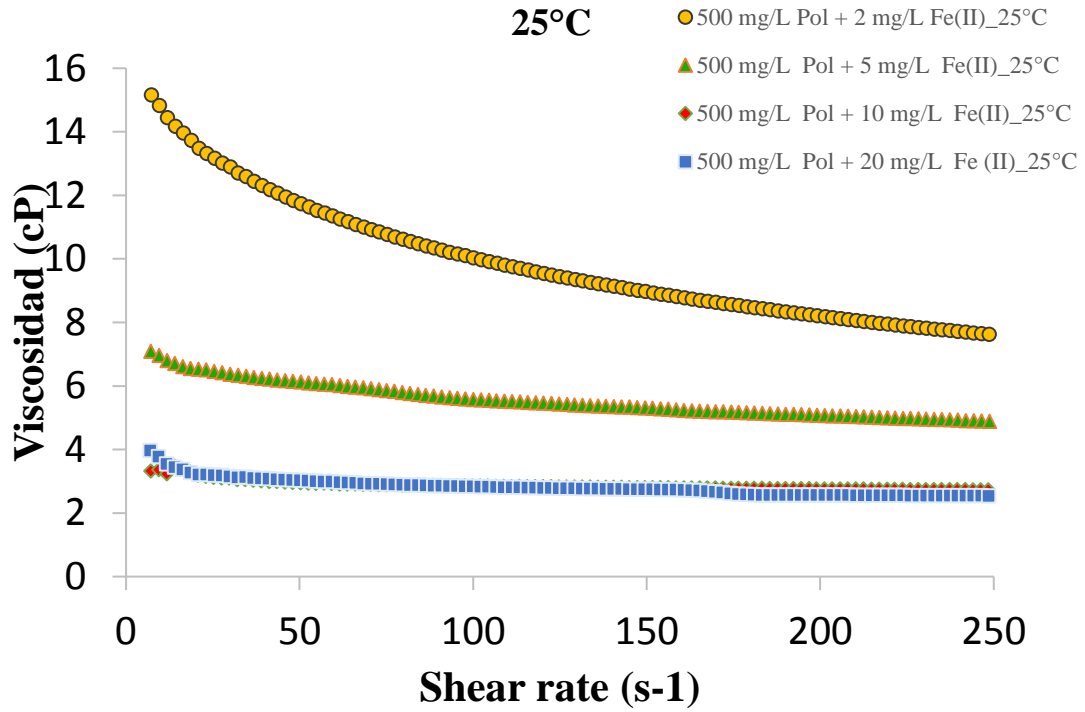
5.2 Reología.

Se realizaron medidas reológicas para conocer el comportamiento de las soluciones poliméricas con Fe (II) en presencia y ausencia de nanopartículas sometidas a las diferentes tasas de corte que se presentan a lo largo del proceso de inyección.

Las medidas reológicas se realizaron en un reómetro rotativo Kinexus Pro+ (Malven Instruments, Worcestershire-UK), con geometría de los cilindros concéntricos, equipada con una placa Peltier para el control de la temperatura. Cada corrida se realizó a 25 y 70 °C en un intervalo de velocidad de corte de 1 - 250 s⁻¹. Esto se hace con el fin de medir la estabilidad de las soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas en función de la viscosidad. Cada porcentaje de degradación se hace a partir de un esfuerzo de cizalla fijo (7.1 s⁻¹) antes y después de someter las soluciones poliméricas a los factores degradantes con y sin nanopartículas, esto se hace con el fin de evaluar el efecto de las nanopartículas a la reducción en la degradación.

En la **Figura 5-2 a) y b)**, se presenta el comportamiento reológico de la solución polimérica y el DR (grado de degradación) a 25°C variando la concentración de Fe (II). Se puede observar que en general todas las soluciones se comportan como un fluido Pseudoplástico, a bajas tasas de corte presentan un comportamiento Newtoniano, seguida de una tendencia de adelgazamiento con el incremento de la velocidad de corte. El aumento de concentración de Fe (II) induce a la pérdida progresiva de la viscosidad, lo cual se refleja también en el comportamiento del DR, el cual aumenta a medida que la velocidad de cizallamiento se incrementa, cabe destacar que para una concentración de Fe (II) de 2mg/L (concentración más baja del análisis) ya se tiene un grado de degradación alto, el cual es producto de la degradación de la solución polimérica por efecto del FE(II) en un ambiente aeróbico.

a)



b)

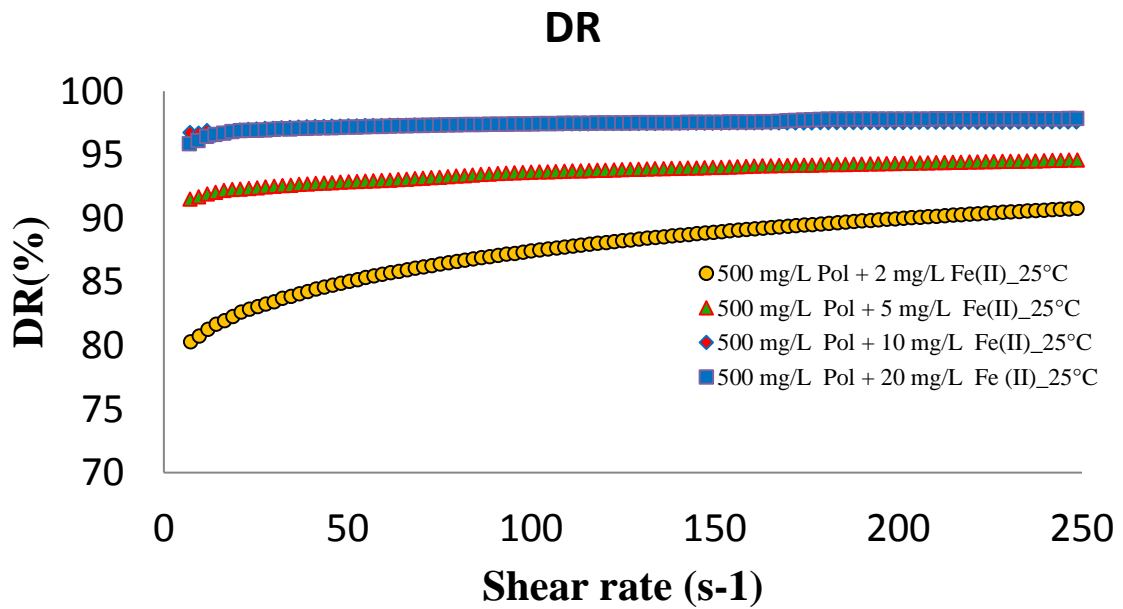


Figura 5-2: Comportamiento Reológico de las soluciones de polímero para varias concentraciones de Fe^{2+} en un ambiente Oxidativo. a) Evolución de la Viscosidad al incremento de la velocidad de corte b) DR a l incremento de la velocidad de corte.

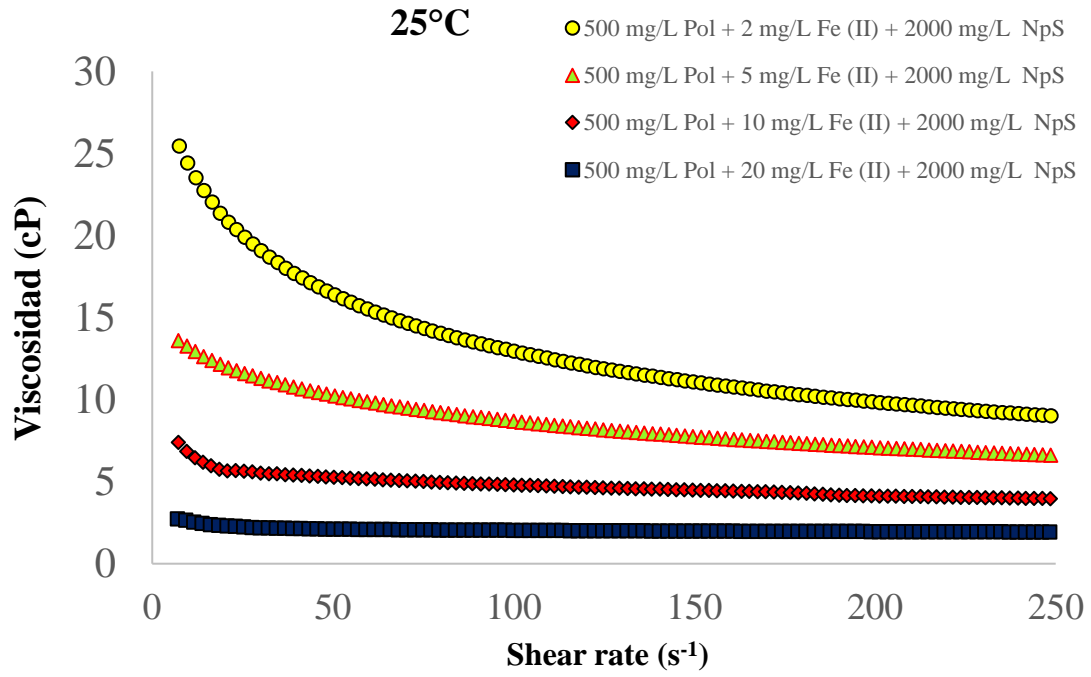
5.2.1 Efecto de las Nanopartículas en la reología.

El objetivo principal de la agregación de nanopartículas a la solución poliméricas en este caso es de reducir la degradación y mantener la viscosidad de la solución con aumento de temperatura y en el tiempo. De acuerdo a la metodología planteada, las nanopartículas se incorporaron a la solución de polímero y Fe (II) previamente estabilizada.

Se agregó una concentración constante de 2000 mg/L, esta concentración se estableció de acuerdo a los con los resultados reportados para la misma solución polimérica (Floopam 3230) y la sensibilidad a diferentes concentraciones de Nanopartículas de sílice, la variación de concentración entre 1500 mg/L y 3000 mg/L de Nanopartículas de sílice muestran resultados similares en la estabilidad de la solución e incrementos de viscosidad[33].Razón por la cual se decidió tomar una concentración que estuviera dentro de este rango para el análisis.

En la **Figura 5-3 a) y b)** se presenta el comportamiento reológico de la solución polimérica con Fe (II, en presencia de nanopartículas con el incremento de la velocidad de corte para dos temperaturas diferentes 25 °C y 70°C. El comportamiento de Fluido Pseudoplástico se mantiene, la incorporación de nanopartículas en el sistema logra mantener la tendencia con el incremento de temperatura, a la vez que se observa que los incrementos de temperatura generar una mayor pérdida de viscosidad en el sistema.

a)



b)

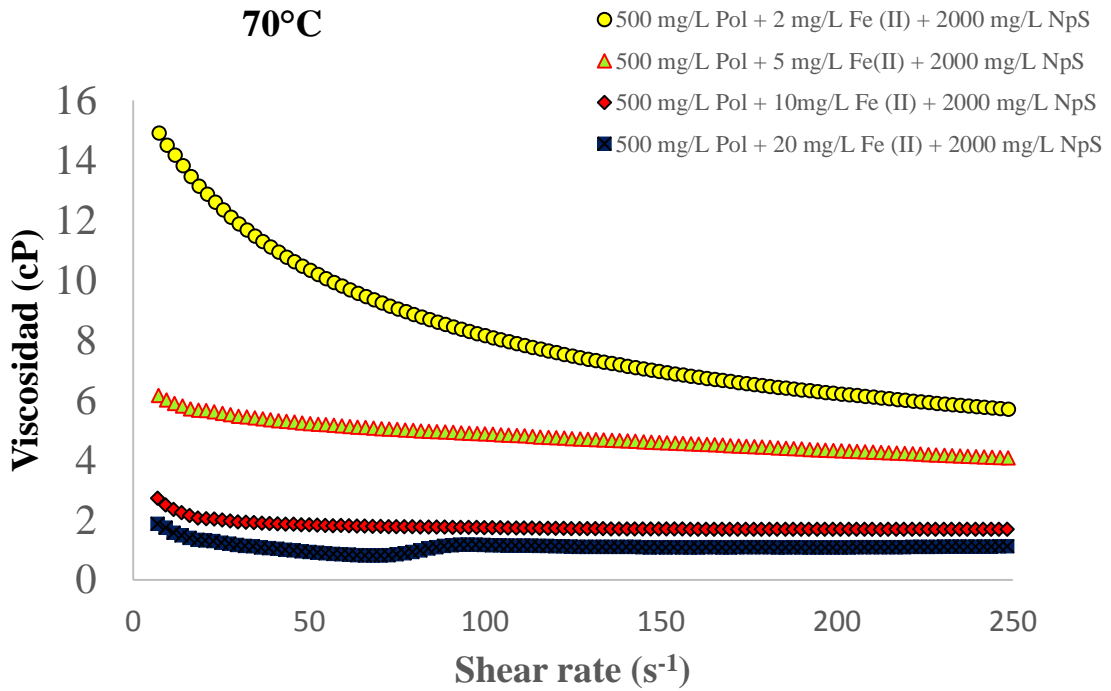


Figura 5-3: Comportamiento Reológico de las soluciones de polímero para varias concentraciones de Fe^{2+} y concentración constante de Nanopartículas de Sílice de 2000 mg/L en un ambiente Oxidativo. a) 25° C b) 70°C.

Para una concentración fija de 2 mg/L de Fe (II) en un ambiente Oxidativo, el grado de degradación del polímero con la agregación de nanopartículas al sistema disminuye en un 15% inicialmente, posteriormente sigue una tendencia asintótica pero siempre por debajo de la curva de Polímero y Fe (II) en ausencia de nanopartículas. La disminución en el grado de degradación con las nanopartículas podría estar dado por la interacción de las nanopartículas con el polímero y el Fe (II) en el sistema, logrando así mantenerla más estable con el incremento en la velocidad de corte. (Ver **Figura 5-4**)

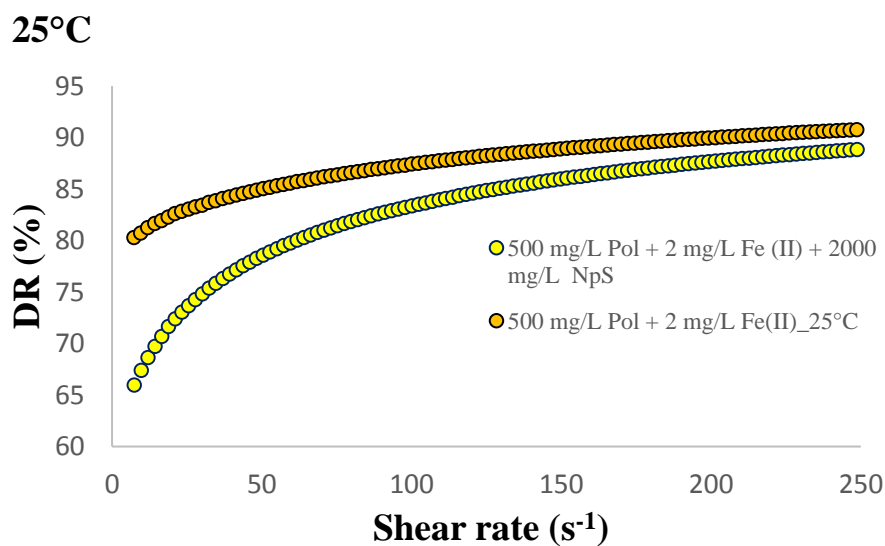


Figura 5-4: DR Vs Velocidad de Corte para la solución de polímero con Fe (II) de 2 mg/L en presencia y ausencia de Nanopartículas en un ambiente Oxidativo.

5.3 Degradación en el Tiempo.

La evaluación de la estabilidad de la solución polimérica a una concentración de Fe (II) constante de 10 mg/L, se realizó mediante la medición de la viscosidad a 7 s^{-1} , en un ambiente aeróbico a 70°C y en un ambiente anaeróbico a 70°C, en este último, se garantizó 0 mg/L de oxígeno, se preparó la muestra en una cámara de vacío, se selló y se llevó al horno a una temperatura de 70°. En los dos casos se realizó seguimiento durante 45 y 60 días respectivamente, midiendo cada 15 días.

La **Figura 5-5**, se presenta los resultados del seguimiento a la viscosidad en un sistema cerrado en ausencia de oxígeno y a una temperatura de 70°C, para el polímero con 10 mg/L de Fe (II) en ausencia y presencia de nanopartículas de Sílice, los resultados indican una pérdida de viscosidad durante los primeros 15 días en los dos casos y con menor pendiente para el caso que contiene nanopartículas, posteriormente se la viscosidad se mantiene en el tiempo. Según la metodología del análisis, la incorporación de nanopartículas es posterior a la interacción entre polímero y Fe (II), por tal razón las nanopartículas entran a interactuar con el polímero ya degradado, por los resultados la interacción entre nanopartículas y polímero a esas condiciones de temperatura logra mantener la viscosidad del polímero degradado y con el tiempo una disminución del DR.

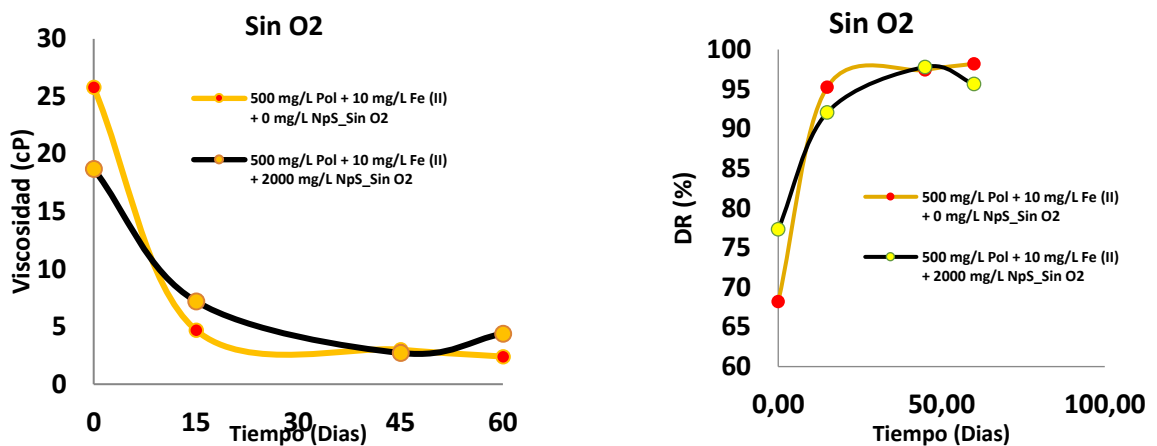


Figura 5-5: Viscosidad y DR en función del tiempo para la solución polimérica con Fe (II) en un ambiente anaeróbico en presencia y ausencia de nanopartículas.

A condiciones aeróbicas, se puede observar una degradación desde el tiempo cero, producto de la acción de Oxidación que se produce, con la agregación de nanopartículas se logra disminuir el grado de degradación a un 84% y mejorar el rendimiento de la viscosidad en el tiempo. (Ver **Figura 5-6**)

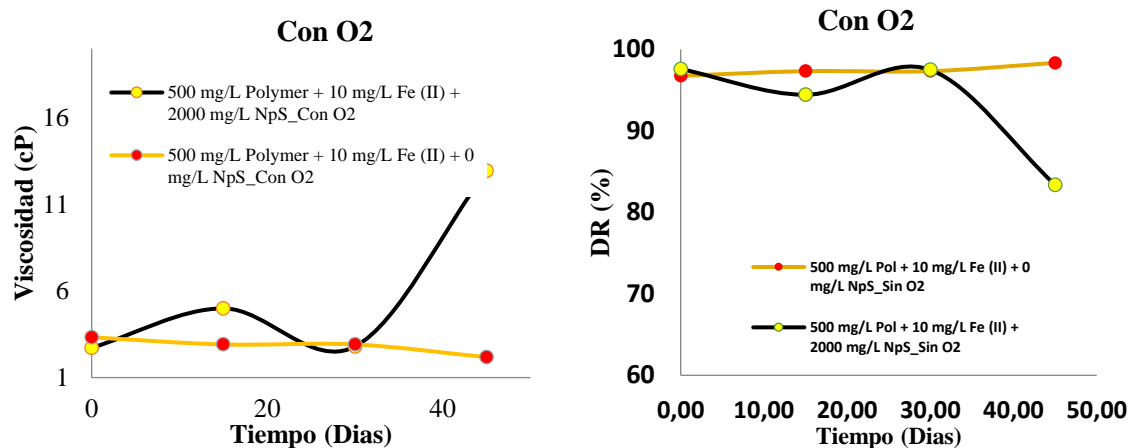


Figura 5-6: Viscosidad y DR en función del tiempo para la solución polimérica con Fe (II) en un ambiente aeróbico en presencia y ausencia de nanopartículas.

5.4 Pruebas de Adsorción.

Las pruebas se realizaron mediante la técnica de análisis termo gravimétrico (TGA), Mediante análisis termogravimétricos se determinó la capacidad adsorptiva de las nanopartículas con el polímero. Para esto, se empleó una termobalanza que permite seguir en tiempo real el cambio de masa de la muestra con respecto a la temperatura del sistema. El flujo del respectivo gas de arrastre, en este caso aire, es establecido a 100 mL/min durante toda la prueba y con una tasa de calentamiento constante de 20°C/min. Los experimentos se llevaron a cabo entre 30°C y una temperatura máxima establecida de acuerdo con requerimientos. La adsorción de las nanopartículas se evaluó mediante la valoración de la pérdida de masa en función de la temperatura para cada nanopartícula después de haber interactuado con las soluciones poliméricas, siendo el porcentaje de pérdida de masa de cada concentración de nanopartículas (restando la masa inicial y las pérdidas del blanco) la cantidad adsorbida de polímero.

Se realizaron dos tipos de pruebas para validar la interacción entre polímero, nanopartículas y Fe (II), en la primera se fijó la concentración de polímero (500 mg/L) y la concentración de Nanopartículas (2000 mg/L) y se varió la concentración de Fe (II), cabe destacar que como el Fe (II) hace parte del compuesto $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la cuantificación es cualitativa ya que se trabaja con el compuesto y es posible que las nanopartículas también estén interactuando con la sal en sí, En la **Figura 5-7**, se presenta los resultados obtenidos, de los cuales se puede apreciar que a medida que la concentración de la sal se incrementa

con ello la cantidad adsorbida, indicativo de afinidad de las nanopartículas en el sistema $\text{Cl}_2\text{Fe} * 4\text{H}_2\text{O}$, +HPAM.

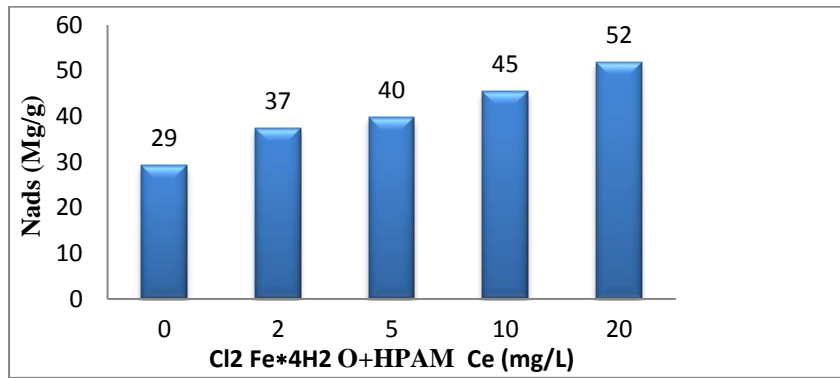


Figura 5-7: Adsorción de $\text{Cl}_2\text{Fe} * 4\text{H}_2\text{O}$, +HPAM en las Nanopartículas de Sílice.

En segunda parte de las pruebas de adsorción, se analizó el comportamiento de las nanopartículas y $\text{Cl}_2\text{Fe} * 4\text{H}_2\text{O}$ sin Polímero, en este caso fijo la cantidad de Fe (II) en 10 mg/L y se varió la concentración de Nanopartículas, Posteriormente se usó el modelo SLE para describir la adsorción. Los resultados se presentan en **Figura 5-8**, obteniendo con ello una cantidad adsorbida de 42,78 mg/g. En la **Tabla 5-2**, se presentan los parámetros obtenidos por el modelo SLE con un $\text{RSME}\% < 10\%$, Indicando que el modelo es representativo para describir el comportamiento de la adsorción, se puede intuir una tendencia tipo uno, mostrándose la afinidad entre el Fe (II) y las nanopartículas.

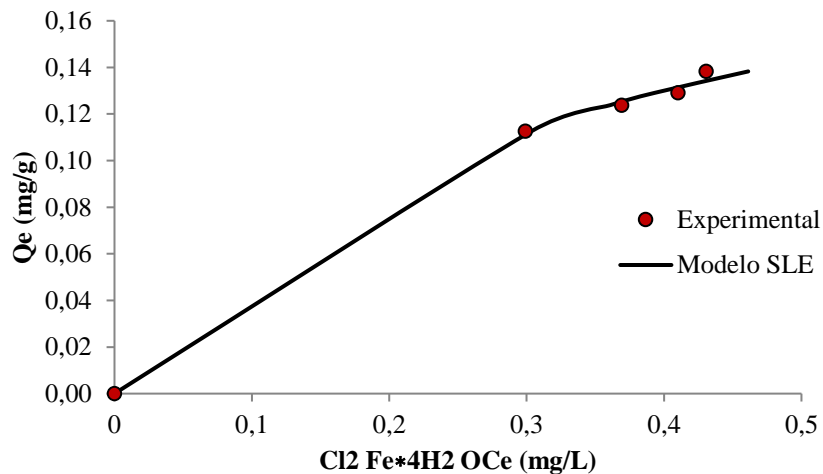


Figura 5-8: Adsorción de $\text{Cl}_2\text{Fe} * 4\text{H}_2\text{O}$, en las Nanopartículas de Sílice.

48 Evaluación experimental del efecto del Ion Hierro(Fe^{+2}) en soluciones poliméricas (HPAM) de bajo peso molecular funcionalizadas con nanopartículas de Sílice.

Metodo	$H(\text{mg} / \text{g})$	$K(\text{g} / \text{g})$	$N_{ads,m}(\text{mg} / \text{g})$	$RSME\%$
SLE	2,42	7,08	42,78	9,9

Tabla 5-2: Parámetros Obtenidos para el modelo SLE que describe la adsorción de Fe (II) sobre las nanopartículas de Sílice (SiO_2).

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

El efecto del Ion Fe (II) en el polímero HPAM de bajo peso molecular genera degradación del polímero, esto ocurre tanto en ambiente aeróbico como anaeróbico. En presencia de oxígeno, el efecto se acentúa producto de la reacción oxidativa, en la cual el Fe (II) oxidado, genera un grado de degradación mayor por el efecto en cadena de la reacción, el grado de degradación se incrementa con la concentración, teniendo así un grado de degradación superior al 90% para 10 mg/L de Fe (II).

La adición de nanopartículas de sílice (SiO_2) en el sistema, muestra beneficios en el comportamiento reológico del fluido sometido a las diferentes tasas de corte a las que se ve expuesto el fluido, la presencia de nanopartículas ayuda al manteniendo su comportamiento Speudoplastico conservando la tendencia con el incremento de temperatura.

Por otro lado, el seguimiento de la viscosidad en el tiempo, mostro que la presencia de Nanopartículas en la solución de polímero ya degradado, ayuda a mantener la viscosidad y no generar mayor grado de degradación.

La espectrometría indica la formación de Óxido de Hierro y los enlaces Si-OH producto de la interacción entre polímero, nanopartículas y Fe (II), validado con la variación en el tamaño de agregado del polímero, en donde se logró observar que en un ambiente aeróbico se reduce sustancialmente el tamaño medio de agregado, posiblemente por la degradación oxidativa a la que se ve expuesta la solución, la cual en presencia de Oxígeno, se oxida y produce radicales libres (O^{2-}) los cuales reaccionan con el HPAM y rompen “la columna vertebral del HPAM” y al ser una reacción en cadena, logra un efecto significativo en la reducción del tamaño medio del agregado. Por los resultados del tamaño de agregado, la presencia de nanopartículas contribuye a la reducir las interacciones entre

polímero y Fe (II), en el caso donde se incorporó nanopartículas se obtuvo un tamaño similar al del polímero puro, evitando el rompimiento de las moléculas de polímero.

Las pruebas de adsorción, mostraron un comportamiento tipo I y afinidad entre las nanopartículas de sílice y el Fe (II), la cual mejora con la concentración de nanopartículas. El proceso de adsorción se logró describir mediante el método SLE obteniendo un %RME<10 %.

Recomendaciones

Las nanopartículas de sílice, muestran una buena afinidad con el Fe (II), al interactuar en un sistema de tres componentes (polímero, sal y nanopartículas), en donde la metodología contempla la agregación de nanopartículas de sílice posterior a la interacción entre polímero y Hierro. Para estudios futuros se recomienda realizar una variación en la metodología experimental, incorporando las nanopartículas de sílice en el polímero antes de que interactúe con el Fe (II), de manera tal que permita comparar resultados y definir una estrategia y generar recomendaciones para una prueba en Campo.

Se recomienda probar otro tipo de Nanopartículas, con el fin de estimar rendimientos e ir avanzando en la investigación, potencializarlas para que generen una mayor adsorción del Hierro y de esta manera inhibir la interacción con el polímero y reducir el grado de degradación del mismo.

Bibliografía

- [1] J. Sheng, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, 1st ed. 2011.
- [2] G. Maya *et al.*, "Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia : Yariguí-Cantagallo Field. SPE 177245.," *Soc. Pet. Eng.*, pp. 1–13, 2015.
- [3] M. A. de Melo *et al.*, "Evaluation of polymer-injection projects in Brazil," *JPT, J. Pet. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 50–51, 2006.
- [4] C. H. Gao, "Comprehensive Correlations to Calculate Viscosity of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide," *SPE EOR Conf. Oil Gas West Asia*, 2014.
- [5] S. Jouenne, A. Klimenko, D. Levitt, and E. Total, "Polymer Flooding : Establishing Specifications for Dissolved Oxygen and," 2016.
- [6] X. Sun, Y. Zhang, G. Chen, and Z. Gai, "Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress," *Energies*, vol. 10, no. 3, p. 345, 2017.
- [7] S. Ayatollahi and M. Zerafat, "Nanotechnology-Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges," *SPE Int. Oilf. Nanotechnol. Conf.*, pp. 1–15, 2012.
- [8] A. M. S. Ragab and A. E. Hannora, "A Comparative Investigation of Nano Particle Effects for Improved Oil Recovery – Experimental Work," *SPE Kuwait Oil Gas Show Conf.*, 2015.
- [9] P. Latil, M., Bardon, C., Burger, J., & Sourieau, "Enhanced Oil Recovery," in *Enhanced Oil Recovery*, 1980, pp. 476–477.
- [10] B. B. Sandiford, "Flow of Polymers Through Porous Media in Relation To Oil Displacement," in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*,

- ACADEMIC PRESS, INC., 1977, pp. 487–509.
- [11] W. Littmann, "Polymer Flooding," in *Developments in Petroleum Science*, 1988, p. 24.
- [12] G. Chauveteau, "Fundamental Criteria in Polymer Flow Through Porous Media," in *Advances in Chemistry*, no. 14, 1986, p. 228.
- [13] A. Zaitoun, P. Makakou, N. Blin, R. S. Al-Maamari, A.-A. R. Al-Hashmi, and M. Abdel-Goad, "Shear Stability of EOR Polymers," *SPE J.*, vol. 17, no. 2, pp. 335–339, 2012.
- [14] A. Maghzi, A. Mohebbi, R. Kharrat, and M. H. Ghazanfari, "An Experimental Investigation of Silica Nanoparticles Effect on the Rheological Behavior of Polyacrylamide Solution to Enhance Heavy Oil Recovery An Experimental Investigation of Silica Nanoparticles Effect on the Rheological Behavior of Polyacrylamide So," vol. 6466, no. April 2017, 2013.
- [15] K. . Sorbie, "Polymer- Improved Oil Recovery," *Glas. London Blackie*, 1991.
- [16] L. . Lake, "Enhanced Oil Recovery," in *Englewood Cliffs*, 1989, pp. 314–353.
- [17] D. B. Levitt, G. A. Pope, and S. Jouenne, "Chemical Degradation of Polyacrylamide Polymers Under Alkaline Conditions," *SPE Improv. Oil Recover. Symp.*, no. 1962, pp. 1–9, 2010.
- [18] P. J. Clifford and K. S. Sorbie, "The Effects of Chemical Degradation on Polymer Flooding," *Spe*, 1985.
- [19] A. I. El-diasty, T. American, and C. Auc, "Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry : Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt," *SPE 164716*, pp. 1–13, 2013.
- [20] R. Krishnamoorti, "Extracting the Benefits of Nanotechnology for the Oil Industry," no. November, 2006.
- [21] SNF FLOERGER, "Geología del Petróleo Sisitemas Petroliferos Eor 101," 2010.

- [22] X.-A. Zhang, L.-J. Yue, "Displacement of polymer solution on residual oil trapped in dead ends," *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 15, pp. 84–87, 2008.
- [23] M. S. Kamal, A. S. Sultan, U. A. Al-Mubaiyedh, and I. A. Hussein, "Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems," *Polym. Rev.*, vol. 55, no. August 2016, pp. 491–530, 2015.
- [24] R. Castro *et al.*, "Enhanced Oil Recovery (EOR) Status - Colombia," *SPE-139199-MS*, 2010.
- [25] H. Yen and M. Yang, "The effect of metal ions additives on the rheological behavior of polyacrylamide solution," vol. 22, pp. 389–393, 2003.
- [26] R. S. Seright, I. Skjevraak, and S. Asa, "Effect of Dissolved Iron and Oxygen on Stability of HPAM Polymers," *SPE Improv. Oil Recover. Symp.*, no. April, p. 12, 2014.
- [27] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsæter, "A core flood investigation of nano fluid enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 111, pp. 128–138, 2013.
- [28] A. Roustaei, S. Saffarzadeh, and M. Mohammadi, "An evaluation of modified silica nanoparticles ' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs," *Egypt. J. Pet.*, vol. 22, no. 3, pp. 427–433, 2013.
- [29] H. Roustaei, A.; Bagherzadeh, "Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs," *Technol, J. Pet. Explor. Prod.*, vol. 5, pp. 27–33, 2015.
- [30] H. Yousefvand and A. Jafari, "Enhanced Oil Recovery Using Polymer / nanosilica," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, no. 2010, pp. 565–570, 2015.
- [31] A. Monshi; M. R. Fouroughi; M. R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 2, p. 154.
- [32] T. M. C. A. F. N. N. F. B. Cortés, "A novel solid-liquid equilibrium model for

describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the ‘Chemical Theory,’” *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963–4975, 2014.

- [33] L. J. Giraldo *et al.*, “The effects of SiO_2 nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 159, pp. 841–852, 2017.