



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación experimental del efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de sílice

Jorge Hernán Suárez Hincapié

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

Evaluación experimental del efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de sílice

Jorge Hernán Suárez Hincapié

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería de Petróleos

Director:

PhD. Farid Bernardo Cortes Correa

Codirector (es):

M.Sc. Rubén Hernán Castro García

M.Sc. Gustavo Adolfo Maya Toro

Línea de Investigación:

Recuperación mejorada de petróleo

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2017

A Marcela, Padres y Hnos.

Cada vez que quieras lograr algo, mantén los ojos abiertos, concéntrate y asegúrate de saber exactamente qué es lo que deseas. Nadie puede dar en el blanco con los ojos cerrados.

Paulo Coelho.

Agradecimientos

A Farid Bernardo Cortes Correa, Director, profesor y transmisor de conocimiento.

A Rubén Hernán Castro García, Codirector y gran amigo. Por su apoyo incondicional y asesoría.

A Gustavo Adolfo Maya Toro, Codirector, guía y soporte.

A todos los compañeros de laboratorio de fenómenos de superficie y laboratorio de yacimientos.

Al Instituto Colombiano de Petróleos ICP.

Resumen

Teniendo en cuenta los nuevos retos que actualmente tiene la industria petrolera, en donde el uso de métodos de recuperación mejorada se ha vuelto más necesario y de allí mejorar la tecnología que se usan han sido las motivaciones para desarrollado el presente trabajo, el cual esta enfocado en experimentar el efecto que tienen la salinidad del agua en soluciones poliméricas funcionalizadas con nanopartículas de sílice. Para la realización del proyecto se usó poliacrilamida parcialmente hidrolizada (Floopam 3230) y agua desionizada para la preparación de las soluciones poliméricas. El peso molecular y el grado de hidrólisis del Flopaam 3230 son 2-6 MDa y 30% respectivamente. Se usaron nanopartículas comerciales de sílice (Sigma Aldrich) y se usó NaCl.

Para la preparación del HPAM se siguió la recomendación de la norma API-RP-63, y posteriormente mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, Nanoplus-3 de Micromeritics) se realizó la caracterización de tamaños de agregado del HPAM con y sin NaCl y del HPAM funcionalizado con Np de sílice con y sin NaCl. Realizada la caracterización se procedió a hacer pruebas de adsorción para conocer la capacidad adsorptiva del NaCl en las Np de sílice, esta prueba se realizó mediante análisis termogravimétricos. Continuando con el experimento, y con el fin de conocer el comportamiento reológico, se hicieron pruebas reológicas de las soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de NaCl en presencia y ausencia de Np de sílice en función de la viscosidad. Por último para conocer el comportamiento viscoelástico y estimar el esfuerzo de corte causado por el flujo de la solución polimérica a través de las facilidades de inyección y cañoneos en la zona de interés se realizaron pruebas de screen factor, filtrabilidad y degradación mecánica.

Los tamaños de agregado de la solución de HPAM presentaron una notable disminución cuando se les agrego el NaCl, indicando contracciones moleculares, además las pruebas reológicas mostraron una decremento de la viscosidad en las soluciones con presencia de

NaCl. Sin embargo se aprecia aumento de la viscosidad cuando el HPAM con NaCl se funcionaliza con Np de sílice, el aumento de la viscosidad fue mayor cuando se realizó la mezcla de Np de sílice con NaCl y por último se adicionó el HPAM, además se encontró que el aumento de viscosidad es proporcional a la concentración de Np de sílice. También se realizó seguimiento a las soluciones en el tiempo en presencia y ausencia de oxígeno sin encontrar cambios de la viscosidad por estas variables. Por su parte las pruebas de adsorción indicaron alta afinidad y capacidad de adsorción del NaCl sobre las Np de sílice. Por último se realizaron pruebas con y sin Np de sílice de screen factor, filtrabilidad y degradación mecánica, las concentraciones seleccionadas de acuerdo a cada prueba fueron de HPAM 2K mg/L, Np de sílice 2K mg/L y NaCl 14K mg/L; la prueba de screen factor indicó una mayor viscoelasticidad de la solución con Np de sílice, por su parte la prueba de filtrabilidad indico que la muestra con Np de sílice supero el tiempo, evidenciando cierto grado de taponamiento de la membrana del filtro y la prueba de degradación mecánica indicó que el HPAM con Np de sílice evidencia una menor degradación de la solución por este efecto.

Palabras clave: Nanotecnología, viscosidad, poliacrilamida, salinidad, degradación.

Abstract

Taking into account the new challenges currently facing the oil industry, where the use of improved recovery methods has become more necessary and hence improving the technology used have been the motivations for developing this work, which is focused on experiencing the effect that have the salinity of the water in polymeric solutions functionalized with silica nanoparticles. To carry out the project, partially hydrolyzed polyacrylamide (Floppam 3230) and deionized water were used for the preparation of the polymer solutions. The molecular weight and degree of hydrolysis of Flopaam 3230 are 2-6 MDa and 30% respectively. Commercial silica nanoparticles (Sigma Aldrich) were used and NaCl was used.

For the preparation of the HPAM the recommendation of the API-RP-63 standard was followed, after by the dynamic light scattering technique (DLS, Nanoplus-3 of Micromeritics) it has been made the characterization of aggregate sizes of the HPAM with and without NaCl and HPAM functionalized with Np of silica with and without NaCl. Once the characterization was carried out, adsorption tests were carried out to determine the adsorptive capacity of NaCl in the silica Np, this test was carried out by thermogravimetric analysis. Continuing with the experiment, and in order to know the rheological behavior, rheological tests were performed on the polymer solutions with different concentrations of NaCl in the presence and absence of Np of silica depending on the viscosity. Finally, to know the viscoelastic behavior and estimate the shear stress caused by the flow of the polymer solution through the injection facilities, and perforating in the area of interest, screen factor, filterability and mechanical degradation tests were carried out.

The aggregate sizes of the HPAM solution showed a notable decrease when NaCl was added, indicating molecular contractions, in addition the rheological tests showed a decrease in the viscosity in the solutions with the presence of NaCl. However, viscosity increase is observed when the HPAM with NaCl is functionalized with Np of silica, the increase in viscosity was higher when the mixture of Np of silica with NaCl was made and finally the HPAM was added, moreover was found that the Increase in viscosity is proportional to the concentration of Np of silica. The solutions were also monitored over time in the presence and absence of oxygen without finding changes in viscosity due to these variables. On the other hand, the adsorption tests indicated high affinity and capacity of NaCl adsorption on silica Np. Finally tests were carried out with and without Np of silica

of screen factor, filterability and mechanical degradation, the concentrations selected according to each test were HPAM 2K mg / L, Np of silica 2K mg / L and NaCl 14K mg / L; the screen factor test indicated a greater viscoelasticity of the solution with silica Np, meanwhile the filterability test indicated that the sample with Np of silica exceeded time, showing a certain degree of plugging of the filter membrane and the test of Mechanical degradation indicated that HPAM with silica Np shows less degradation of the solution due to this effect.

Keywords: Nanotechnology, viscosity, polyacrylamide, salinity, degradation.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VIII
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XV
1 Introducción	1
1.1 Objetivos	1
1.1.1 Objetivo General.....	1
1.1.2 Objetivos Específicos.....	1
1.2 Justificación.....	1
1.3 Estado del arte	2
2 Marco teórico	6
2.1 Fases de recobro de petróleo.....	6
2.2 Inyección de agua	7
2.2.1 Factores que controlan la recuperación por inyección de agua.....	8
2.3 Inyección de polímeros.....	11
2.3.1 Estabilidad de las soluciones poliméricas	10
2.3.2 Criterios de selección (Screening)	15
2.4 Nanotecnología	17
2.4.1 Uso de la nanotecnología en la industria petrolera	17
2.4.2 Tipos de nanopartículas usadas en la industria del petróleo	22
3 Sección experimental	23
3.1 Materiales.....	23
3.2 Metodología	23
3.2.1 Preparación de la solución polimérica.....	24
3.2.2 Caracterización.....	24
3.2.3 Prueba de adsorción.....	25
3.2.4 Pruebas reológicas	25
3.2.5 Pruebas de screen factor, filtrabilidad, y degradación mecánica.....	25
4 Resultados y discusión	29
4.1 Caracterización del polímero y nanopartículas	29
4.2 Prueba de adsorción	31

4.3	Comportamiento reológico del HPAM con y sin nanopartículas.	33
4.4	Pruebas de Screen factor (SF) filtrabilidad y degradación mecánica.	42
5	Conclusiones y recomendaciones.....	46
5.1	Conclusiones	46
5.2	Recomendaciones	47
	Bibliografía	49

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Etapas de recuperación de hidrocarburos	7
Figura 2. Proyectos de recobro secundario en Colombia	8
Figura 3. Estabilidad del frente de desplazamiento.	10
Figura 4. Estructura molecular del polímero: a) HPAM y b) goma xanthan.....	12
Figura 5. Ejemplos visuales del tamaño y la escala de la nanotecnología, que muestran cómo son realmente las cosas pequeñas a nanoescala.	17
Figura 6. Alteración de la estructura viscoelástica por la adición de nanopartículas de sílice	19
Figura 7. A) Evolución de la viscosidad y b) Curvas de recobro de petróleo con inyección de agua, polímero y polímero + nanopartículas	21
Figura 8. Screen factor	26
Figura 9. Equipo usado para la prueba de degradación mecánica	28
Figura 10. Espectro FTIR del polímero HPAM 3230 y HPAM+Np sílice	29
Figura 11. Adsorción HPAM-NaCl-Np	31
Figura 12. Adsorción de NaCl en Np de sílice ajustada al modelo SLE	32
Figura 13. Reología HPAM a 2 K mg/L a diferentes concentraciones de NaCl para: a) 25°C y b) 70°C	33
Figura 14. Comportamiento reológico del HPAM a 2 K mg/L con nanopartículas de sílice a 2 K mg/L a diferentes concentraciones de NaCl para: a) 25°C y b) 70°C.	35
Figura 15. Comparación de la viscosidad del polímero con y sin nanopartículas de sílice Vs concentración de NaCl, con y sin oxígeno @ shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$ y 25°C.	37
Figura 16. Comportamiento de la Viscosidad vs tiempo a concentraciones de HPAM 2k mg/L, Np sílice 2k mg/L y NaCl 14k mg/L; a) temperatura de 25°C y con oxígeno. b) temperatura de 70°C y sin oxígeno	38
Figura 17. Comportamiento reológico usando diferentes metodologías, a concentración de HPAM de 2k mg/L, Np 2k mg/L y NaCl 14k mg/L: a) 25°C y b) 70°C	40
Figura 18. Comportamiento reológico del HPAM a una concentración de 2 k mg/L, NaCl a 14 K mg/L y dos concentraciones de Np de sílice: a) 25°C y b) 70°C	41
Figura 19. Pérdida de viscosidad para el HPAM con y sin Np después de ser sometida a esfuerzo mecánico	45

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Tamaño de agregado del HPAM y HPAM funcionalizado con Np de sílice en función de la concentración de NaCl.	30
Tabla 2. Parámetros estimados del modelo SLE para la adsorción del HPAM del NaCl sobre las Np de sílice, variando la concentración de NaCl a temperatura de 25°C.....	32
Tabla 3. Resultados Screen Factor	43
Tabla 4. Relación de filtrabilidad.	43
Tabla 5. Shear rate después de la degradación mecánica.....	44

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término
μ	viscosidad del fluido desplazante
U	velocidad de Darcy
σ	tensión interfacial
K	permeabilidad efectiva de fluido desplazado
Na^+	Sodio
K_w	Permeabilidad al agua
K_o	Permeabilidad al petróleo
μ_o	Viscosidad del petróleo
μ_w	Viscosidad del agua
HCl	Ácido clorhídrico
NaOH	Hidróxido de sodio
NaCl	Cloruro de sodio

Abreviatura	Término
al.	Todos
M	Movilidad
O	Oxígeno
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
Np	Nanopartículas
Mg/L	Mili gramos por litro
cEOR	Chemical Enhanced Oil Recovery
Nc	Número capilar
Cp	Centipoises
Np	Nanopartículas

1 Introducción

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar experimentalmente el efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de sílice.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar la caracterización y pruebas fluido-fluido de soluciones poliméricas de diferente salinidad y de soluciones poliméricas de diferente salinidad funcionalizadas con nanopartículas de sílice.
- Analizar el efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas y soluciones poliméricas funcionalizadas con nanopartículas de sílice.
- Experimentar el efecto con y sin presencia de oxígeno de la salinidad del agua en una solución polimérica y una solución polimérica funcionalizada con nanopartículas de sílice.

1.2 Justificación

Uno de los principales retos que tiene actualmente la industria petrolera es aumentar el factor de recobro de los yacimientos. En esta línea, el método secundario más usado es la inyección de agua. Sin embargo, esta presenta baja eficiencia de barrido y por consiguiente queda un alto porcentaje de petróleo en el yacimiento; por lo tanto, el uso de inyección de polímeros como método de recuperación mejorada de petróleo se ha convertido en la mejor opción para tener un barrido de petróleo más uniforme del yacimiento. No obstante, estos presentan cierto grado de degradación mecánica, química, biológica y térmica. De esta manera algunos autores han desarrollado experimentos funcionalizando nanopartículas de sílice con polímeros y han encontrado que en presencia de nanopartículas disminuyen la degradación química y térmica de la solución polimérica, incluso, se ha evidenciado un aumento de la viscosidad [1]. Sin embargo, no hay muchos experimentos que muestren el efecto de la salinidad en la disminución de la viscosidad de

soluciones polimérica con y sin nanopartículas. En este trabajo de maestría se busca evaluar de manera experimental el impacto que tienen las nanopartículas en soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de salinidad del agua.

1.3 Estado del arte

Debido a su fácil implementación, economía y eficiencia la inyección de polímeros es el método químico más usado a nivel mundial para recuperación mejorada de petróleo, con este métodos se pueden mejorar la eficiencia de barrido de petróleo y aumentar el factor de recobro hasta el 60% del petróleo original in-situ [2].

Debido al gran auge que han tenido los polímeros como métodos químicos de recuperación mejorada, estudiar el efecto que tiene la salinidad en estos es vital, ya que una gran cantidad de yacimientos presentan agua con altas salinidades. La importancia que tiene el uso de polímeros se fundamenta en que estos por su característica viscosificante pueden disminuir la relación de movilidad que existe entre el petróleo y el agua permitiendo tener un barrido lateral y área más eficiente [3]. Adicionalmente, la movilidad de una solución polimérica pueden verse afectada por factores como pH, concentración de polímero, tipo y peso molecular del polímero, salinidad del agua, presencia de cationes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), presencia de bacterias, etc. y que estos pueden generar pérdidas de eficiencia en el proceso y reducciones de viscosidad, de manera general estos factores son los causantes de degradación mecánica, química, biológica y térmica [4].

Hasta el momento se han usado principalmente dos tipos de polímeros: los sintéticos de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) y polisacáridos tales como goma xanthan; siendo la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) la más usada para procesos de EOR [5]. Los autores han concluido en sus experimentos que los polímeros son muy eficientes en aguas dulces, sin embargo, muestran disminución de la viscosidad en aguas con alta salinidad; esto se debe principalmente a que las cargas negativas de la estructura principal del polímero en aguas dulces se repelen unas con otras y causan que las cadenas de los polímeros se estiren teniendo así una mayor viscosidad, por otro lado a mayores salinidades los electrolitos de NaCl hacen que las fuerzas repulsivas que tienen los

polímeros actúen haciendo que el estiramiento se reduzca y por consiguiente la viscosidad disminuye [6, 7].

Diferentes investigadores han estudiado el efecto que tiene la salinidad en la disminución de la viscosidad del polímero (HPAM), entre ellos se destaca el Dr. Sheng quien experimentó dicho fenómeno y concluyó que el polímeros HPAM es un poli-electrolito principalmente con cargas negativas que interactúan fuertemente con cationes. Esto es un gran reto ya que hay un alto porcentaje de yacimientos que presentan altas salinidades y estas están compuestas principalmente por cationes. Los cationes que más degradan el polímero son los cationes divalentes (magnesio y calcio), sin embargo, el catión monovalente de cloruro de sodio es la principal sal en aguas salinas, de tal manera que altos porcentajes de NaCl pueden hacer disminuir de manera considerable la viscosidad del HPAM [6, 7].

La disminución de la viscosidad del polímero por presencia de sales, se da por que las cargas negativas de sus cadenas laterales son neutralizadas por los cationes presentes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+}) los cuales generan una contracción molecular y por consiguiente disminución de la viscosidad [6]. Varios investigadores, han realizado estudios para tratar de contrarrestar la degradación del polímero por efecto de temperatura y alta salinidad, estos investigadores se enfocaron en usar ASP (Alcalino-Surfactante-Polímero) y biopolímeros respectivamente, los biopolímeros mostraron buena estabilidad a temperaturas de 120°C y altas salinidades y también mostraron aceptable inyectividad en corazones con permeabilidades mayores a 30 md; mientras que el uso de ASP usando surfactantes anónicos mostraron la capacidad de contrarrestar el efecto de alta salinidad [8, 9].

Recientemente se habla de la nanotecnología como solución a varios problemas que se tienen en la industria petrolera, ya que con esta se pueden construir materiales a escala nanométrica y los materiales a escala micrométrica se comportan de manera diferente. Este cambio de comportamiento de los materiales y de sus propiedades se traduce en aumento de la resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica y térmica, variación en sus propiedades reológicas, ópticas, magnéticas e inercia química. Aunque la nanotecnología es relativamente nueva, como concepto nació en el año 1959 con el físico Richard Feynman, sin embargo, solo en los últimos años está evolucionando de una manera

potencial en los campos de la química, física, biología, medicina e ingeniería. La industria petrolera no ha sido ajena a esta evolución y varios campos de acción tales como la perforación, producción, remediación de pozos, procesos de recobro de petróleo, etc. se han visto favorecidos con este desarrollo [10].

A nivel experimental se ha demostrado que el uso de nanotecnología ha servido para resolver algunas de las dificultades que tienen la tecnología cEOR convencional, tal como la degradación del HPAM. Es así, como mediante la incorporación de nanopartículas en las soluciones poliméricas, se evidencia que el polímero se degrada menos térmica y químicamente e incluso proporcionan un incremento en la viscosidad [1]. Otros investigadores también han concluido en sus experimentos que el polímero se repotencializa con la funcionalización de nanopartículas [11]. Estos autores mostraron que el resultado de esta funcionalización presenta un comportamiento de tipo nanofluido y que el aumento de la viscosidad del sistema puede atribuirse principalmente a las propiedades de reticulación de las nanopartículas. Adicionalmente, concluyeron que las nanopartículas de sílice pueden alterar la humectabilidad de los medios porosos, mostrando una fuerte humectabilidad al agua después de la inyección de nanopartículas [12,13]. Otro de los factores de gran impacto es la disminución de la viscosidad del polímero por alta salinidad, en este sentido algunos investigadores estudiaron el efecto de las nanopartículas de sílice en la recuperación de aceite durante la inyección de polímero en presencia de cationes, ellos realizaron variaciones en la concentración de sal, los resultados mostraron disminución en la recuperación de aceite con el aumento de la concentración de sal, mientras que en presencia de nanopartículas, se logra un mejor recobro de aceite producto del aumento de viscosidad en la solución polimérica [14]. La reducción en la recuperación de aceite sugiere la posible degradación de las moléculas de polímero, principalmente por la interacción ion- dipolo entre los cationes salinos y el oxígeno de moléculas de poliacrilamida. En cuanto a la nano-suspensión interactuante con el polímero en ambiente salino, se pronosticó una interacción ion-dipolo entre la solución de nanopartículas, los cationes y polímero que hace que la reducción en viscosidad para la solución polimérica sea menor [15].

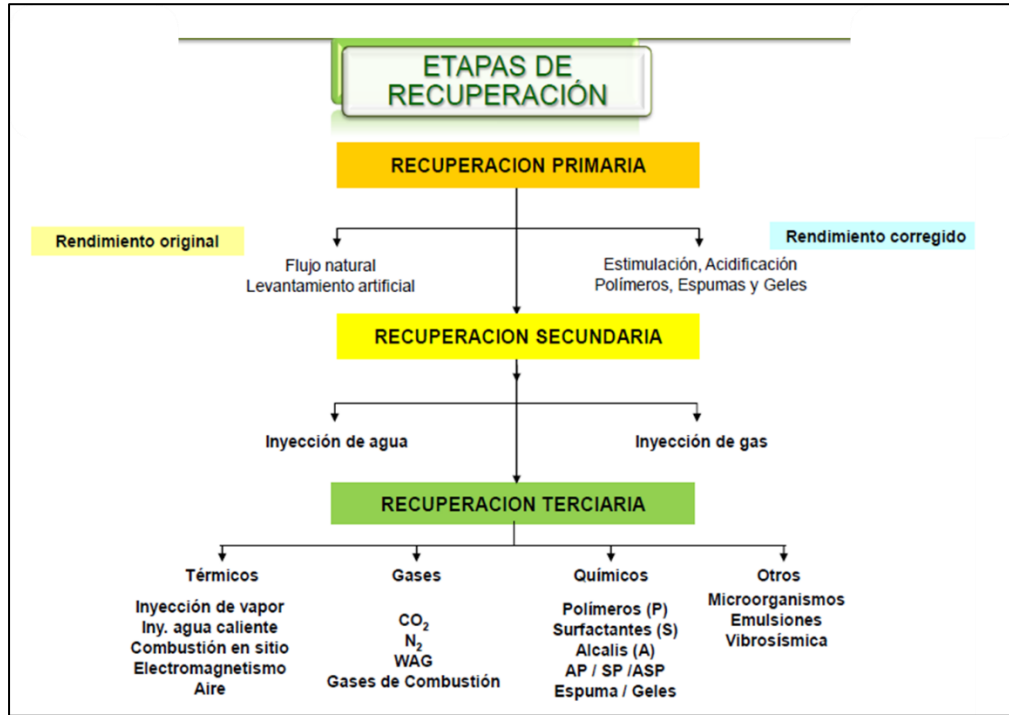
Este estudio se enfoca en analizar el efecto que tienen las nanopartículas de sílice al ser funcionalizadas con polímero HPAM de bajo peso molecular y presencia del catión monovalente de Na^+ , se espera que las nanopartículas de sílice por sus características tales como alta área superficial y buena estabilidad química presenten una alta interacción y afinidad con el catión monovalente de sodio (Na^+) presente en el agua, de tal manera que este sea adsorbido en la nanopartícula de sílice permitiendo que la degradación del polímero disminuya.

2 Marco teórico

En este capítulo se revisará algunos conceptos usados en recuperación mejorada de petróleo, uso de polímeros, nanopartículas, aguas de formación y las características y aspectos relevantes de estos conceptos para entender los aportes de la nanotecnología en procesos CEOR.

2.1 Fases de recobro de petróleo

La vida de producción de un yacimiento puede clasificarse en tres fases: primaria, secundaria y terciaria, ver figura 1. El recobro primario considera los procesos donde se recupera aceite por empuje energético natural del yacimiento sin necesidad de inyectar fluidos externos o calor como energía de empuje. Las fuentes de energía natural incluyen expansión de la roca y el fluido, gas en solución, influjo de agua o empuje hidráulico, expansión de la capa de gas, y drenaje gravitacional. El recobro secundario incluye la inyección de fluidos externos, agua y/o gas específicamente, con el propósito principal de mantener la presión del yacimiento y mejorar la eficiencia del barrido volumétrico. El recobro terciario, acorde a la presente clasificación, se define como los procesos desarrollados después del recobro secundario, caracterizados por la inyección de fluidos especiales, como químicos, gases miscibles, o inyección de energía termal [6]. Sin embargo, no todos los yacimientos presentan la secuencia de las fases, o la segunda y tercera fase puede realizarse prácticamente al tiempo, pues, algunos autores concluyen que por ejemplo, entre más temprano se inicie la inyección de polímeros, la eficiencia de barrido volumétrica puede ser mejor.

Figura 1. Etapas de recuperación de hidrocarburos.

Fuente: Ecopetrol 2013, Recuperación mejorada de crudo [16]

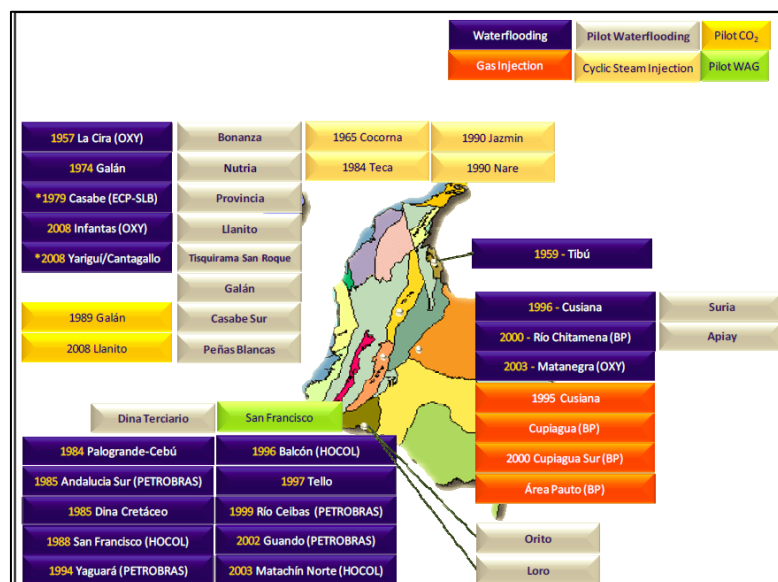
2.2 Inyección de agua

La inyección de agua es uno de los procesos de recuperación de petróleo más conocidos e implementados a nivel mundial. Las principales razones por las cuales la inyección de agua se presenta como uno de los procesos más éxitos y usados en el mundo se encuentran: disponibilidad del agua, bajos costos y fácil implementación [17].

La inyección de agua en un proceso mediante el cual se busca mantener o incrementar la energía de un yacimiento y por consiguiente aumentar el factor de recobro. La inyección de agua tuvo sus comienzos en los años 1880 en Estados Unidos, su descubrimiento fue accidental ya que el agua que provenía de acuíferos superiores se movía a través de la formación productora, entraba al intervalo productor de los pozos perforados e incrementaba la producción de los pozos vecinos. Inicialmente se pensó en que la función de la inyección de agua era para mantener la presión del yacimiento y en los años 1890 los operadores notaron que el agua que había entrado en la formación había mejorado la producción. Ya en 1907 la tecnología de inyección de agua tuvo un aceptable impacto en

algunos campos petroleros y se empezaron a diseñar diferentes patrones de flujo y a masificarse a otros campos, convirtiéndose en el proceso que más ha contribuido a la recuperación de petróleo extra [18]. Actualmente, el 50% de la producción de petróleo mundial proviene de estas técnicas y Colombia no se ha quedado atrás con el uso de esta tecnología pues ya se ha venido desarrollando el proceso de inyección de agua a escala comercial desde el año 1957 en 20 campos petrolíferos (4 de ellos finalizados por problemas operacionales y canalización de agua), siendo el proceso de recobro más desarrollado e implementado en Colombia, ver figura 2 [19].

Figura 2. Proyectos de recobro secundario en Colombia



Fuente: Enhanced Oil Recovery (EOR) Status Colombia [20]

2.2.1 Factores que controlan la recuperación por inyección de agua

- Litología:** En este punto se debe considerar la composición mineralógica de la roca y la arcillosidad, por ejemplo, el cuarzo se puede volver hidrofóbico por los constituyentes básicos presentes en algunos tipos de petróleo, debido a su adsorción en los granos de la arena. De manera similar los constituyentes ácidos presentes en algunos tipos de petróleo vuelven la calcita hidrofóbica. Por otra parte, se tiene que algunos minerales arcillosos en algunas arenas petrolíferas pueden ocasionar taponamientos

de los poros por hinchamiento al inyectar agua dulce, de esta manera la montmorillonita es la que más puede causar reducción de la permeabilidad por hinchamiento

- **Profundidad del Yacimiento:** Estadísticamente los yacimientos profundos tiene menor cantidad de petróleo residual después de la producción primaria debido a que estos tienen disponible un gran volumen de gas en solución para empujar el petróleo; adicionalmente, los yacimientos profundos requieren mayores presiones y un espaciamiento más amplio.
- **Permeabilidad:** esta propiedad es importante ya que de esta depende la cantidad de agua requerida en un proyecto de inyección, entre menos heterogénea sea esta propiedad mayor éxito se tendrá. Además, si el yacimiento tiene estratos con altas permeabilidades y otros con bajas, el agua va a irrumpir primero en los primeros quedando una importante cantidad de petróleo en los de baja permeabilidad.
- **Continuidad de las propiedades de la roca:** la continuidad es de primordial interés en un proyecto de inyección de agua, ya que el flujo de fluidos va esencialmente en la dirección de los planos de estratificación. En esta parte es importante conocer si el yacimiento está dividido por estratos separados por lutitas o rocas densas, esto se puede saber con una sección trasversal del horizonte productor el cual puede indicar si el estrato individual tiende a reducirse en distancias relativamente cortas o si está presente en un área uniforme.
- **Magnitud y distribución de la saturación de los fluidos:** entre mayor sea la saturación de petróleo al inicio de la inyección de agua mayor será la eficiencia de recobro.
- **Propiedades de los fluidos y permeabilidad relativa:** La propiedades físicas de los fluidos como su viscosidad y las permeabilidades relativas de la roca yacimiento y el fluido desplazante y desplazado son de mayor importancia, ya que estos están

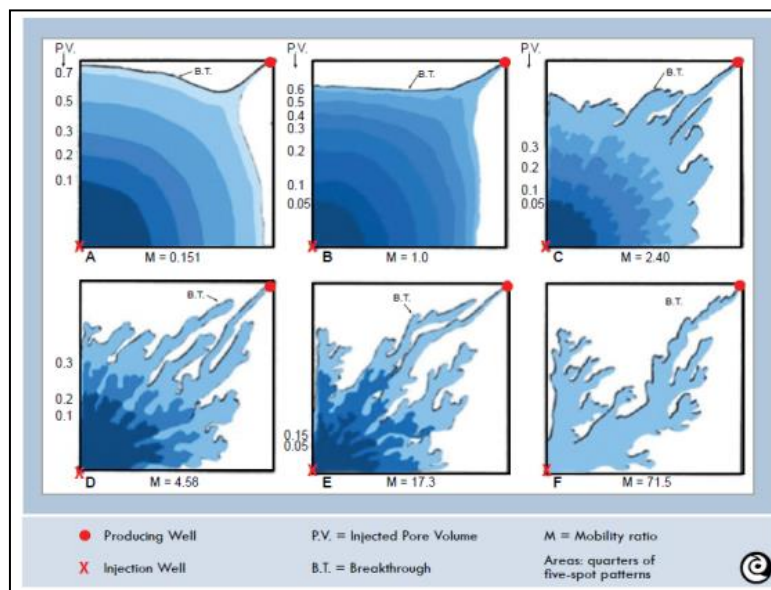
directamente relacionados con la movilidad y la movilidad es un factor determinante para estimar la eficiencia de recobro de petróleo.

La movilidad es la relación de movilidad entre el fluido desplazante y el desplazado. De esta manera, entre mayor sea M menor será el recobro al alcanzar la irrupción de agua; en consecuencia, mayor será la cantidad de agua producida para recuperar una determinada cantidad de petróleo.

La movilidad se calcula como la relación entre la permeabilidad efectiva de la roca a un fluido y la viscosidad de este. La razón de movilidad se designa con la letra M y representa la relación entre la fase desplazante (K_w/μ_w) y la fase desplazada (K_o/μ_o). En yacimientos heterogéneos, las características de las permeabilidades relativas varían areal y verticalmente; como resultado el fluido desplazante no formara un frente uniforme a medida que avanza la inyección y tenderá a canalizarse hacia los estratos o áreas que tengan mayor razón de movilidad, ver figura 3.

El control de la movilidad se posiciona como uno de los conceptos más importantes en cualquier proceso de recuperación mejorada de petróleo. El control de la movilidad se puede lograr a través de la inyección de productos químicos para cambiar la viscosidad del fluido de desplazamiento [20].

Figura 3. Estabilidad del frente de desplazamiento.



Fuente: Ecopetrol 2013 [16]

- **Número Capilar:** El número capilar es un número adimensional que relaciona las fuerzas viscosas y la fuerza de tensión interfacial, de esta manera entre mayor sea este número, mayor va a ser la eficiencia de desplazamiento de petróleo. La ecuación (1) describe esta relación:

$$N_c = \mu \cdot u / \sigma \quad \text{También puede ser expresada de la siguiente forma.} \quad N_c = K \cdot \Delta p / \sigma \cdot L \quad (1)$$

μ = viscosidad del fluido desplazante.

U = velocidad de Darcy.

σ = tensión interfacial.

K = permeabilidad efectiva de fluido desplazado

$\Delta p/L$ = gradiente de presión

- **Humectabilidad:** esta es la propiedad petrofísica más importante a tener en cuenta para la inyección de agua, ya que de esta depende la eficiencia en la recuperación de petróleo. De esta manera, proyectos de inyección de agua en yacimientos con humectabilidad preferencial al agua son más eficientes que los que son preferencialmente mojados al petróleo, esto se debe a que cuando la fase mojante es el agua, esta se encuentra en contacto directo con la roca en las gargantas más pequeñas y el petróleo en las gargantas más grandes, de esta manera el petróleo residual aparece llenando completamente los canales de flujo, lo que hace más fácil el empuje del petróleo y por ende sea más eficiente [19] [20].

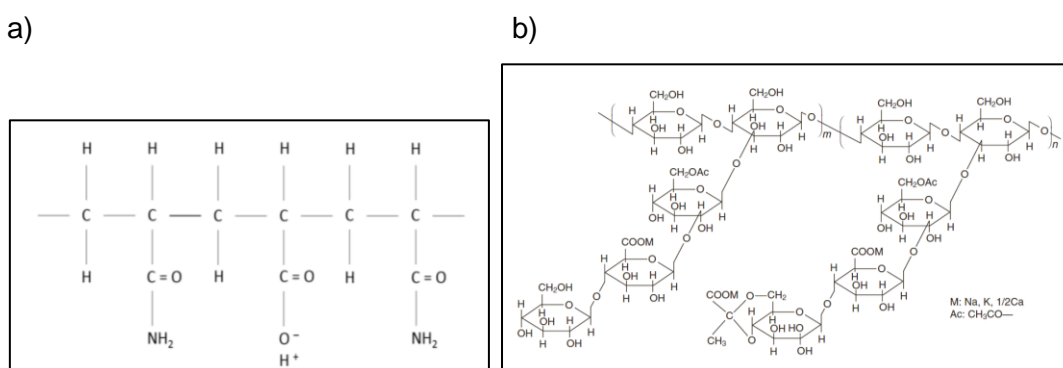
2.3 Inyección de polímeros

La inyección de polímero es un proceso comercial de recobro mejorado perteneciente a la familia del recobro químico. Esta tiene la capacidad de disminuir la relación de movilidad que existe entre el agua y el petróleo, mejorando de esta manera la eficiencia del barrido y por ende el aumento de las reservas recuperables [22]. El uso de polímeros en procesos de recobro mejorado se ha venido realizando desde hace más de 50 años, esta tecnología se ha probado en varios países en el mundo tales como China, Canadá, EEUU, Oman,

Colombia y muchos más; a pesar de tener tantos años solo hasta la década de los 80's se empezaron a reportar casos exitosos principalmente de China donde la producción de petróleo proveniente de procesos CEOR es significativa [20] [21].

Hasta el momento, se han usado principalmente dos tipos de polímeros: los sintéticos de poli(acrilamida parcialmente hidrolizada) (HPAM) y polisacáridos tales como goma xanthan, ver figura 4; siendo la poli(acrilamida parcialmente hidrolizada) (HPAM) la más usada para procesos de EOR [5]. HPAM es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, el cual está formado por poli-electrolito con cargas negativas en el grupo carboxílico (COO^-) lo cual implica una fuerte interacción de la cadena polimérica y cationes presentes en el agua [23]. Cuando el HPAM es disuelto en agua fresca los grupos carboxílicos (COO^-) de las cadenas moleculares se repelen entre sí, haciendo que su estructura se extienda, por lo tanto a mayor volumen hidrodinámico de la cadena molecular se obtiene un incremento de la viscosidad del polímero. Por otro lado, cuando se agrega sal, las cargas negativas de sus cadenas laterales son neutralizadas por los cationes presentes en la sal (Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , K^+) los cuales generan una contracción molecular y por consiguiente se presenta disminución de la viscosidad del polímero [6]. Hay otros factores que generan degradación de los polímeros tales como altas temperaturas, factores biológicos y altos caudales de corte [24].

Figura 4. Estructura molecular del polímero: a) HPAM y b) goma xanthan



Fuente: Modern chemical enhanced oil recovery [6]

2.3.1 Estabilidad de las soluciones poliméricas

El polímero presenta degradación por factores químicos, mecánicos, térmicos y biológicos; por lo tanto, es importante evaluar el comportamiento del polímero ante estos factores antes de inyectarlos al yacimiento

▪ Degradación química

La degradación química del polímero se refiere al rompimiento de sus moléculas, estas se pueden dar por el efecto del oxígeno y el hierro o por procesos relacionados a la hidrólisis. La presencia de oxígeno tiende a degradar el polímero, sin embargo, a baja temperatura este efecto puede no ser tan significativo y la solución polimérica puede permanecer estable por un largo periodo de tiempo.

Por otro lado, el HPAM y en sistemas abiertos presenta alta pérdida de viscosidad cuando hay presencia del hierro, este fenómeno se vuelve más severo al aumentar la concentración de Fe^{2+} . Cuando hay oxígeno, Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} , produciendo el radical libre O_2^- . O_2^- reacciona con HPAM para producir peróxido y de esta manera romper la columna vertebral del HPAM. O_2^- además reacciona con Fe^{3+} para generar Fe^{2+} el cual es más oxidado para producir Fe^{3+} y O_2^- . Esta reacción en cadena reduce significativamente la viscosidad del polímero [6].

El efecto de la salinidad hace también disminuir la viscosidad. La sal neutraliza las cargas de las cadenas del HPAM. Cuando el HPAM es disuelto en agua, el grupo carboxilo se favorece haciendo que las cadenas de alto peso molecular se repelen unas con otras, generando estiramiento de estas, incrementa el volumen hidrodinámico y por consiguiente aumenta la viscosidad. Al adjuntar la sal, los cationes rodean los grupos carboxilo, entonces, se reducen las fuerzas de repulsión y el volumen hidrodinámico disminuye y la viscosidad decrece. A bajo porcentaje de hidrólisis se tiene incremento de la viscosidad y disminuye la estabilidad al efecto de las sales; cuando los porcentajes de hidrólisis son altos la viscosidad tiende a disminuir y se tiene mayor estabilidad química. La sal más común es el NaCl, sin embargo, los iones divalentes tienen un gran efecto en la viscosidad. En general el orden de efecto es: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , de tal manera que la actividad de esos iones es mucho menor que los valores por reacción química. El efecto salino en soluciones poliméricas es un efecto electrostáticamente reversible.

Efecto de pH: el pH es afectado por la hidrólisis. Por lo tanto, la viscosidad del HPAM depende del pH. Cuando se hace la titulación de HCl a la solución polimérica original con un pH de 9,8, esta presenta una considerable disminución de su viscosidad.

Sin embargo, cuando se adjunta NaOH la viscosidad incrementa; estas observaciones se pueden deber al efecto de la hidrólisis. Según los experimentos realizados la máxima viscosidad se tiene con pH entre 6 a 10 para el HPAM [6].

- **Degradación mecánica:**

La degradación mecánica describe la ruptura de las moléculas en regiones de alto flujo. Este efecto es importante cerca a la cara del pozo, en los equipos de manipulación de polímeros, choques y líneas de inyección. Adicionalmente, los altos caudales de flujo, largas distancia, bajas permeabilidades del medio poroso y pequeños tamaños de la garganta del poro hacen que la degradación mecánica sea más severa.

La degradación mecánica puede ser más severa en agua con altas salinidades, adicionalmente el esfuerzo por cizalla también depende del peso molecular del polímero, así, moléculas largas son más resistentes al flujo.

De manera general los polímeros tienen un comportamiento pseudoplástico lo que implica una reducción de su viscosidad con el aumento de los esfuerzos de cizalla.

- **Degradación térmica:**

La poliacrilamida es estable a altas temperaturas, pero los grupos amida tienden a hidrolizarse a altas temperaturas generando cambios en el contenido total del carboxilato del polímero, este incremento resulta en un importante cambio en la reología de la solución polimérica ya que la hidrólisis del grupo amida es el mecanismo primario de la degradación de la poliacrilamida.

La temperatura es un factor determinante en la estabilidad del polímero, en conclusión se tiene que a alta temperatura tanto la velocidad como el grado de hidrólisis es alto.

A alta temperatura la acrilamida se hidroliza progresivamente en ácido acético, de esta manera la hidrólisis incrementa linealmente. De esta manera la viscosidad disminuye. Cuando la temperatura incrementa la fricción entre las moléculas del polímero se reduce por lo tanto, la resistencia al flujo se baja y la viscosidad disminuye [6].

- **Degradación biológica:**

La degradación biológica se refiere a la descomposición microbiana de macromoléculas de polímeros por bacterias durante el almacenamiento en el yacimiento.

La degradación biológica es más predominante en biopolímeros, sin embargo esta también puede ocurrir en polímeros sintéticos. Se ha encontrado que el HPAM pueden ser fuente de alimentación para las bacterias sulfato reductoras. A medida que estas bacterias aumentan la viscosidad disminuye. La degradación biológica es importante únicamente a bajas temperaturas o en ausencia de biocida. A medida que los polímeros se degradan por causas químicas y mecánicas, generan cadenas cortas que son utilizadas por la bacterias y por ende se favorece el desarrollo bacteriológico. El método más utilizado para el manejo de la degradación biológica es el uso de biocidas, sin embargo hay que tener cuidado con el tipo de biocida a usar ya que este puede generar desestabilización química [6].

2.3.2 Criterios de selección (Screening)

La inyección de polímeros puede estar afectada por varios parámetros, sin embargo los más críticos son la temperatura del yacimiento, la salinidad del agua de formación, contenido de cationes, contenido de arcilla, viscosidad del aceite y permeabilidad de la formación.

- **Formación:**

La mayor cantidad de proyectos de inyección de polímeros son realizados en areniscas, hay pocas aplicaciones de esta tecnología en yacimientos carbonatos, esto es debido a que el polímero aniónico como el HPAM tiene una alta adsorción en carbonatos. Además yacimientos heterogéneos tienen baja permeabilidad por lo que las moléculas largas del polímero no podrían entrar.

- **Salinidad del agua de formación:**

La salinidad del agua de formación puede afectar el polímero cuando este es mezclado al ser inyectado. Una manera de mitigar este efector es inyectar un pre-flujo de agua fresca. Es importante mencionar que si se usa agua salina para mezclar la solución polimérica la viscosidad del polímero se ve afectado más directamente. En yacimientos con altas salinidades se recomienda usar biopolímeros que son más tolerantes a las aguas salinas. De manera general, independientemente del tipo de polímero la salinidad impacta negativamente a la viscosidad de este, de tal manera que a mayor salinidad menor viscosidad final de la solución polimérica.

- **Temperatura del yacimiento:**

Esta es una de las principales consideraciones al momento de seleccionar polímeros en un proyecto EOR, se debe revisar si el polímero a usar tolera las temperaturas del yacimiento, en el mercado existen termo-polímero que contiene monómero amónico 2 – acrilamido-2-metil propano sulfonado que podría mantenerse estable durante más de 180 días a 120°C, lo que amplía el margen de esta limitante en yacimientos con altas temperaturas. De esta manera, tanto la profundidad como la temperatura del yacimiento están relacionadas entre sí como un solo criterio de selección, ya que la temperatura del yacimiento se encuentra en función de la profundidad del mismo. Al presentar altos valores de temperatura en el yacimiento, se puede presentar tendencia a la floculación, la aceleración de reacciones de descomposición y la adsorción de la roca.

- **Permeabilidad de la formación:**

Este parámetro es importante porque en formaciones de baja permeabilidad las moléculas del polímero presentan dificultades para fluir a través de las gargantas de poro. Se considera que valores de permeabilidad mayores a 50 md son buenos. Valores de permeabilidad menor a 50 md causan presiones de inyección más altas y el polímero puede estar sometido a degradación mecánica. Los yacimientos heterogéneos son buenos candidatos ya que en estos la solución polimérica reduce la permeabilidad de la roca y adicionalmente puede llegar a áreas del yacimiento que no han sido barridas o que presentan baja eficiencia de barrido.

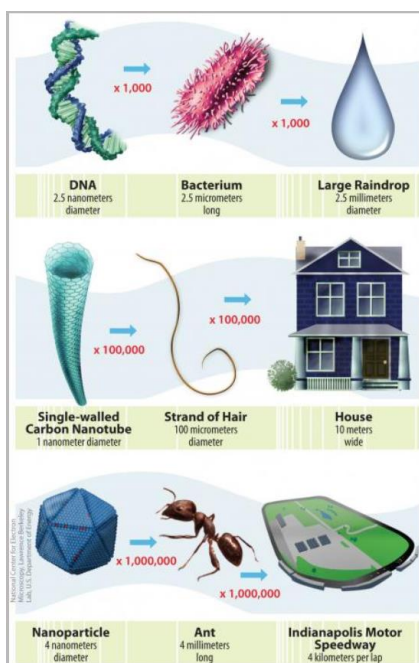
- **Viscosidad del petróleo:**

Una gran cantidad de yacimientos donde se han probado los polímeros han presentado viscosidades menores a 10 Cp, sin embargo hay un incremento interesante en yacimiento de petróleo pesado [25] con viscosidades superiores a 10.000 Cp. Debido a que es necesario investigar aún más sobre el uso de polímeros en yacimientos de crudo pesado [26], se establece un criterio para viscosidad de petróleo de alrededor a los 150 Cp. Algunos autores consideran la gravedad API como criterio de selección, sin embargo, el criterio de viscosidad es más relevante [27].

2.4 Nanotecnología

La nanotecnología comprende el estudio y aplicación de cosas extremadamente pequeñas que pueden ser utilizadas en los campos de la ciencia, la química, la biología, la física, la ciencia de los materiales y la ingeniería. El prefijo nano denota una dimensión de 10^{-9} m. en general el termino nanomaterial se refiere a objetos que tienen una dimensión de 1 a 100 nm, ver figura 5. A escala nanométrica, el comportamiento de la materia no es el mismo que a escala macroscópica, utilizando la nanotecnología, los materiales se pueden hacer efectivamente más resistentes, más livianos, más duraderos, más reactivos o mejores conductores eléctricos, entre muchos otros rasgos. En general a esta escala las fuerzas de van der Waals, electrostática y magnética se vuelven más relevantes [10].

Figura 5. Ejemplos visuales del tamaño y la escala de la nanotecnología, que muestran cómo son realmente las cosas pequeñas a nanoescala.



Fuente: <https://www.nano.gov> [10]

2.4.1 Uso de la nanotecnología en la industria petrolera

En particular para la industria petrolera, se han propuesto diferentes aplicaciones usando nanopartículas y nanofluidos, dentro de estas aplicaciones se tienen las operaciones de

perforación, mejoramiento de la producción, inhibición del daño de formación, recobro mejorado de petróleo, mejoramiento en la transferencia de calor, tratamiento de aguas residuales y mejoramiento de la movilidad del petróleo pesado tanto en superficie como en el yacimiento [28], [29].

- **Inhibición y remediación del daño de formación:**

El daño de formación por asfaltenos es generado por una reducción en la productividad del pozo productor o reducción de la inyectividad en un pozo inyector. El daño de formación por depositación o precipitación de asfaltenos es uno de los más difíciles de superar, ya que al haber cambios de presión durante la producción de petróleo estos son excluidos de la matriz del hidrocarburo y se depositan sobre la roca, lo que a su vez provoca el bloqueo del medios porosos y la alteración de la humectabilidad del sistema. Algunos investigadores han estudiado las interacciones de los asfaltenos con las nanopartículas y encontraron una mayor eficiencia adsorptiva de las nanopartículas funcionalización con mayor cantidad de óxido de níquel (NiO) con valores adsorbidos de 160 mg/g. adicionalmente los autores observaron que las nanopartículas fueron capaces de alcanzar el equilibrio de adsorción en un tiempo inferior a 10 minutos [30].

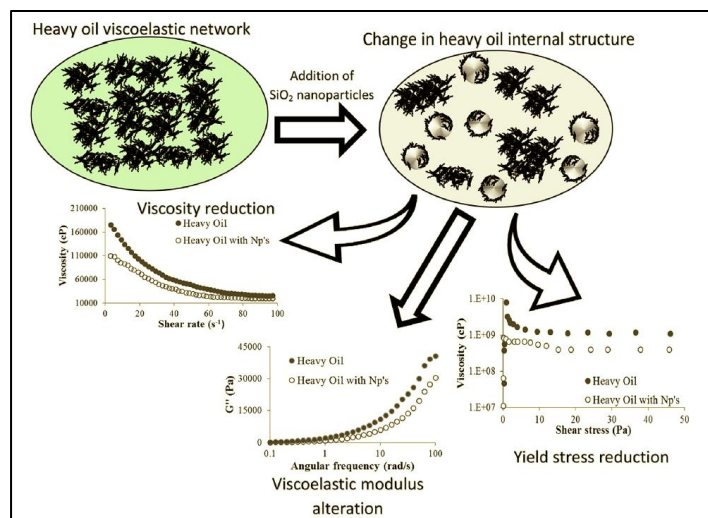
El daño de formación por migración de finos puede ser mitigado mediante un diseño específico el cual puede consistir en generar una monocapa de nanopartículas en la superficie porosa para que así contribuya a la estabilización de las fuerzas de atracción entre la partícula fina y la matriz de la roca. Se han evaluado nanopartículas de sílice observando que estas pueden retener partículas finas sin importar la humectabilidad de la roca.

En los fluidos de perforación y de fracturamiento hidráulico se han realizado estudios usando nanopartículas, encontrando que estas pueden inhibir la inducción al daño y ahorrar el uso de algunos aditivos que son requeridos en los fluidos convencionales de perforación. Las nanopartículas pueden hacer que el espesor de la torta de lodo disminuya y evitar que hallan pérdidas de filtrado del lodo en lodos base agua. Por su parte, para el fracturamiento hidráulico se han evaluado nanopartículas con tamaños medios (8-19 nm) con modificación de superficie acida y básica dentro del fluido de fractura para reducir la carga de metanol y mejorar el retorno del flujo. Esta evaluación se realizó mediante pruebas de reología, humectabilidad y prueba de inyección de corazón, lo que permitió

modificar el fluido de fracturamiento al disminuir la carga de metanol hasta un 33% y alterar la humectabilidad del medio poroso a estado humectado por agua.

Especialmente para petróleos pesados y extra-pesados se han desarrollado experimentos con nanofluidos y nanopartículas. Se ha estudiado el efecto del nanofluido en la reología y movilidad del petróleo pesado en medio poroso; en el experimento probó un nanofluido incrementando su concentración hasta valores 10.000 mg/L, generando una reducción de la viscosidad del 90%. Las pruebas reológicas mostraron un fluido no-newtoniano a 25°C. La prueba de desplazamiento a condiciones de yacimiento indicó que la adición de nanopartículas mejora la movilidad del petróleo pesado alcanzado un recobro de petróleo de 16%. El efecto de las nanopartículas fue atribuido únicamente a la reducción de viscosidad, pero adicionalmente el sistema presentó cambio de humectabilidad. De esta manera, las nanopartículas pueden disminuir la viscosidad del petróleo haciendo disminuir la saturación de aceite residual y un desplazamiento de las curvas de permeabilidad relativa indicando un cambio de humectabilidad. Además, se ha demostrado mediante técnicas reológicas dinámicas que los cambios en la red viscoelástica de asfaltenos intrínsecos a una estructura de petróleo pesado después de la adición de nanopartículas de sílice fueron el mecanismo de conducción para reducir la viscosidad ver figura 6, contrario a las teorías de viscosidad de Einstein en sistemas de partículas [31].

Figura 6. Alteración de la estructura viscoelástica por la adición de nanopartículas de sílice



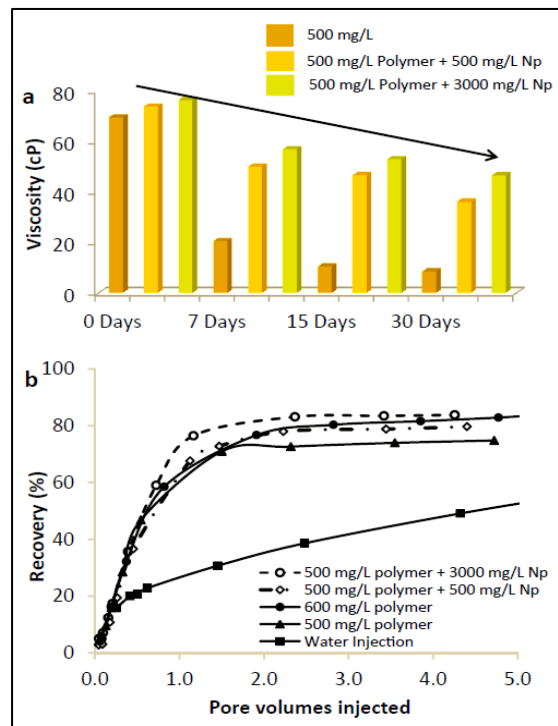
Fuente: Taborda et al. [31]

- **Nanotecnología en procesos recobro mejorado**

El concepto de nanotecnología en procesos recobro mejorado de petróleo es basado en el uso de nanotecnología para mejorar procesos tradicionales de EOR. Se incluirá nanotecnología en procesos EOR no térmico, así como en proceso de inyección de calor.

En procesos no térmicos de EOR se tiene la tecnología de inyección de polímeros, por medio de estas tecnologías se mejora la eficiencia de barrido, ya que se incrementa la viscosidad de la fase desplazante y por consiguiente la relación de movilidad entre la fase desplazante y la fase desplazada disminuye. Sin embargo la eficiencia de estos se ve afectada por factores como bloqueo excesivo de la garganta de poro, adsorción del polímero sobre la superficie del medio poroso y la degradación de la solución polimérica debido a procesos térmicos, químicos, biológicos y mecánicos que producen disminución de la viscosidad del polímero. En este sentido se han investigado la interacción de nanopartículas con polímeros, el enfoque ha sido en la investigación de los fenómenos de adsorción del polímero en las nanopartículas de sílice, se ha observado una interacción multicapa que fue atribuida a las fuerzas intermoleculares entre el componente más polar del polímero y el grupo silanol presente en las nanopartículas de sílice. Los resultados indican que las nanopartículas repotencializan el polímero volviéndolo menos vulnerable a factores de degradación, permitiendo de esta manera mayor recuperación de petróleo [1], ver figura 7.

Figura 7. A) Evolución de la viscosidad y b) Curvas de recobro de petróleo con inyección de agua, polímero y polímero + nanopartículas



Fuente: Franco et al. (2017) [29]

Otros investigadores han enfocado sus estudios en el uso de nanopartículas para la inhibición de formación de emulsiones como alternativa para aplicaciones in-situ, encontrando que las nanopartículas de sílice presentan un buen rendimiento en la inhibición de emulsiones ya que estas tienen una gran capacidad adsorptiva de asfaltenos los cuales pueden activar los procesos de generación de emulsiones. Así, la capacidad de los nanofluidos para mejorar la transferencia de calor incrementa como el tamaño de la nanopartícula disminuye, de esta manera los estudios han sido dirigidos a la transferencia de calor con nanofluidos, concluyendo que la relación de convectiva a conductiva que trasfiere calor es directamente influenciada por el tipo y volumen de la nanopartícula. Adicionalmente los cambios de humectabilidad y transferencia de calor mejoran la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas, además ayudan a incrementar el factor de recobro [32].

2.4.2 Tipos de nanopartículas usadas en la industria del petróleo

Se han realizado experimentos con diferentes tipos de nanopartículas entre los cuales están las nanopartículas de sílice, alúmina, cobre, zinc, magnesio, hierro, zirconio, níquel, ect. El objetivo ha sido determinar la mejor interacción de nanopartículas en procesos de EOR y estimulación de pozo

En este orden, se han investigado las interacciones de diferentes tipos de nanopartículas en procesos EOR y de esta manera se concluyó cuáles presentaban mejor comportamiento en cuanto incremental de factor de recobro. Se han realizado experimentos usando nanopartículas de óxido de aluminio, zinc, magnesio, hierro, zirconio, níquel, estaño, y sílice. Como medio de dispersión se usó agua destilada, salmuera, etanol y diésel. Los resultados indicaron que el óxido de aluminio y el óxido de sílice mostraron un mejor comportamiento en procesos de EOR usando como medio de dispersión agua destilada y salmuera. Con estas nanopartículas se observaron cambios de humectabilidad de la roca, cambios de viscosidad y también se observó una reducción de la tensión interfacial entre el petróleo y el agua. En cuanto a recuperación de petróleo con el uso de nanopartículas de aluminio, níquel y óxido de hierro fue aceptable. Pero por su parte las nanopartículas de magnesio y zinc dispersas en agua destilada y salmuera presentaron disminución de la permeabilidad de la roca [33].

Otros autores también han usado Np de sílice ya que con estas han experimentado un aumento de las propiedades viscosas y viscoelásticas del polímero en condiciones de alta temperatura y alta salinidad. Con el FTIR se confirmó que la formación de enlaces de hidrogeno entre el grupo carboxílico del HPAM y la funcionalización con silanol en la superficie de las Np de sílice mejoran el rendimiento. Las pruebas de oscilación sirvieron para ver que la sílice facilita los enlaces entrecruzados de la molécula del polímero e hizo que los híbridos fueran más elásticos. Para una concentración de polímeros se encontró que hay una concentración óptima de Np que puede indicar el estado de adsorción Np polímero y que la salinidad también afecta viscosidad [34].

De manera general las nanopartículas de sílice han presentado una buena interacción tanto para procesos EOR como de daño de formación. Estas presentan buena afinidad con los polímeros, surfactantes y tienen buena capacidad para interactuar con los asfaltenos que son grandes causantes del daño presentado en los pozos. Adicionalmente estas son las nanopartículas más comerciales [33].

3 Sección experimental

3.1 Materiales

El polímero usado fue poliacrilamida parcialmente hidrolizada (Floopam 3230) obtenido de la empresa Nalco (Colombia S.A.). Para la preparación de las soluciones poliméricas se usó agua desionizada (sin presencia de cationes ni aniones). El peso molecular y el grado de hidrólisis del Flopaam 3230 son 2-6 MDa y 30% respectivamente. Se usaron nanopartículas comerciales de sílice de la compañía Sigma Aldrich (San Luis, USA), el valor estimado de área superficie es de 389 m²/g y tamaño de nanopartícula de 7 nm. Adicionalmente, se usó NaCl de la compañía PanReac Applichm (Colombia) cuya masa molecular es de 58,44 g/mol. Los productos químicos usados no se les realizó ninguna purificación adicional, estos se usaron tal como se recibieron con una purificación mayor al 99%.

3.2 Metodología

La selección de la concentración de polímero en cuanto a viscosidad se hizo teniendo como punto de partida un yacimiento con una viscosidad de petróleo de 24 cp y agua de inyección con alta salinidad (NaCl 14K mg/L). Bajo este escenario y con el objetivo de tener una relación de movilidad entre el agua y el petróleo cercano a 1, se buscó alcanzar una viscosidad del polímero aproximada de 20 Cp a un shear rate de 7,1 S⁻¹ y temperatura de 20°C después de que la viscosidad del polímero disminuya por el efecto del NaCl [35]. De acuerdo a investigaciones realizadas por algunos autores, la disminución de la viscosidad por presencia de sales es de aproximadamente un 90% [23]. Teniendo en cuenta esta información y estudios reológicos previos realizados en la Universidad Nacional se seleccionó una concentración de polímero de 2K mg/L con una concentración de NaCl de 14K mg/L.

Por su parte, la selección de la concentración de nanopartículas en cuanto a viscosidad se realizó con base en un trabajo previo realizado por Giraldo et al. (2017) donde se usó polímero (Floopam 3230) y varias concentraciones de Np de sílice, de esta manera se

encontró que a 2k mg/L de Np de sílice se alcanzaba una viscosidad promedio a las concentraciones usadas (74 Cp @ shear rate 7.1 s^{-1} y temperatura de 25°C).

3.2.1 Preparación de la solución polimérica

Siguiendo la norma API-RP-63 [36] se preparó solución madre de HPAM a concentración de 4K mg/L a continuación se describe el procedimiento.

Se pesó la cantidad de agua desionizada y HPAM necesarios, posteriormente en un vaso de precipitado se agregó agua, se usó un agitador de hélice que se ajustó a $\frac{1}{4}$ de la altura desde el fondo del vaso y se inició la agitación a una velocidad de 500 rpm verificando la forma del vórtice que ocupe aproximadamente el 70% del volumen, posteriormente se empezó a agregar el HPMA previamente pesado (teniendo en cuenta su humedad), se agregó lentamente sobre el hombro del vórtice de manera continua, formando un hilo. La solución polimérica se dejó en agitación por 2 h, posteriormente se reduce la agitación a 250 rpm hasta completar 24 h y así promover la completa hidratación del polímero.

Una vez lista la solución madre se procedió a realizar la solución diluida de HPAM a una concentración de 2k mg/l. Esta solución diluida de HPAM se dividió en 4 frascos para agregarles las concentraciones de NaCl (0, 7, 14 y 21k mg/L) y dejaron mezclando por 30 min en una mezcladora termo científica HP130915Q. Por último se realizó la dispersión de las Np de sílice a una concentración de 2K mg/L en cada uno de los frascos, agregando las Np lentamente para garantizar la homogeneidad de la mezcla, en este paso se usó un mezclador termo científico HP130915Q.

3.2.2 Caracterización

La caracterización de los tamaños de agregado en fase acuosa con y sin NaCl del HPAM y HPAM con Np de sílice fue realizado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, Nanoplus-3 de Micromeritics Norcross, ATL) equipado con una celda de vidrio de 0,9 ml, ver figura 8. Se realizó análisis termogravimétrico a las muestras con el TGA Q50

(TA Instruments, Inc., New Castle, DE) a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C} / \text{min}$, de 25°C a 800°C bajo atmósfera de N_2 y aire seco a un caudal fijo de $100 \text{ ml} / \text{min}$.

3.2.3 Prueba de adsorción

En esta sección se realizaron dos pruebas de adsorción, la primera se hizo variando la concentración de NaCl y dejando fija la concentración de HPAM y Np de sílice, esto con el fin de determinar la interacción y capacidad adsortiva del HPAM con NaCl en Np de sílice; la segunda prueba de adsorción se realizó con Np de sílice y NaCl, dejando fija la concentración de Np de sílice y variando la concentración de NaCl, esto con el fin de conocer la interacción y capacidad adsortiva del NaCl en Np de sílice. Las pruebas se realizaron mediante análisis termogravimétricos. 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 25°C y una temperatura máxima 800°C.

3.2.4 Pruebas reológicas

Las mediciones reológicas para las soluciones poliméricas se realizaron mediante un reómetro rotativo Kinexus Pro+ (Malvern Instruments, Worcestershire - UK) con geometría de los cilindros concéntricos, equipada con una placa Peltier para el control de la temperatura, ver figura 10. Cada corrida se realizó a 25 y 70 °C en un intervalo de velocidad de corte de 1 y 250 s⁻¹. Esto se hace con el fin de conocer el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de NaCl en presencia y ausencia de Np de sílice en función de la viscosidad.

3.2.5 Pruebas de screen factor, filtrabilidad, y degradación mecánica

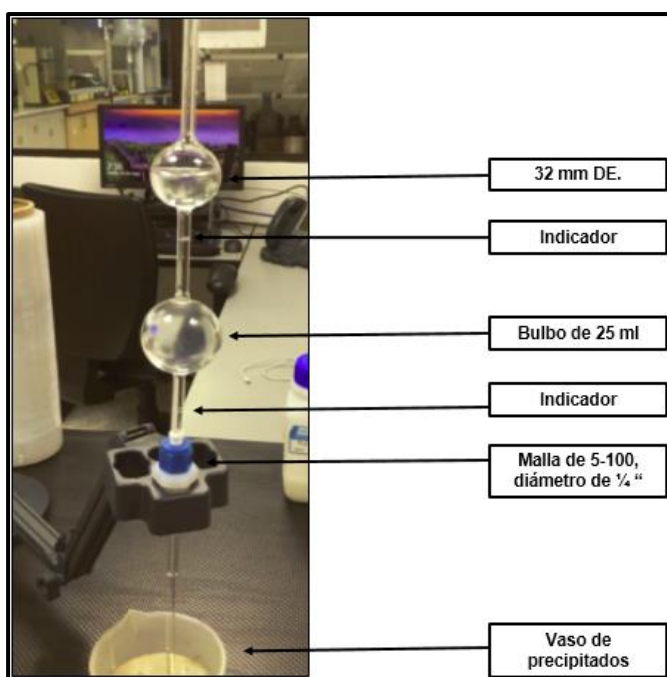
- Screen factor: La prueba de screen factor fue realizada de acuerdo a la norma API-RP-63. Esta se realizó a la solución polimérica con la concentración de NaCl seleccionado con el objetivo de conocer su comportamiento viscoelástico y la diferencia con el comportamiento a la misma concentración de polímero con nanopartículas a la concentración de NaCl seleccionado. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente usando malla de 100 mesh (150 μm), ver figura 8. Se registró el tiempo de

flujo entre los bulbos para la solución polimérica, previamente filtrada a través de una malla de acero inoxidable de 325 mesh ($45\ \mu\text{m}$) y para el agua de preparación (previamente filtrada por $0.45\ \mu\text{m}$). El SF se calculó utilizando la ecuación (2):

$$ST = SF/STV \quad (2)$$

En donde, ST y STV son los tiempos (en s), requeridos para filtrar la solución polimérica y el agua de preparación, respectivamente.

Figura 8. Screen factor



Fuente: ICP

- **Filtrabilidad:** la prueba de filtrabilidad se realizó con el fin de verificar el paso de la solución polimérica a través de un sistema representativo. El procedimiento (de acuerdo a API-RP-63) consiste en pasar la solución polimérica por una malla de $5\ \mu\text{m}$ y $44\ \text{mm}$ de diámetro aplicando una presión de $22\ \text{psi}$ en el sistema y tomando el tiempo que toma en pasar la solución por intervalos de volumen de $100\ \text{ml}$ hasta completar $300\ \text{ml}$. Si no hay taponamiento del sistema, el radio de filtrabilidad no debe ser mayor de 1, pero teniendo en cuenta la tolerancia del proceso y la

incertidumbre en las mediciones, se aceptan valores hasta de 1.2. La prueba de filtrabilidad fue realizada a las soluciones seleccionadas (HPAM con NaCl y HPAM con NaCl y Np de sílice) con el objetivo de conocer su comportamiento. La filtrabilidad se calculó utilizando la ecuación (3):

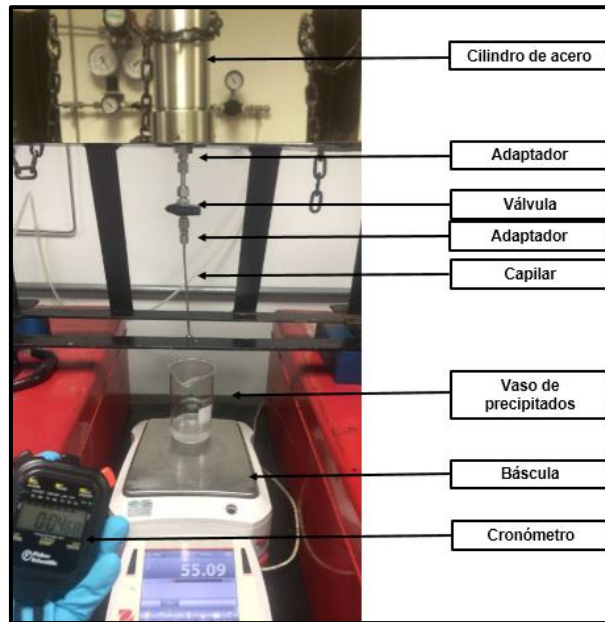
$$F = \frac{t_{300} - t_{200}}{t_{200} - t_{100}} \quad (3)$$

En donde, t_{300} , t_{200} y t_{100} son los tiempos (en s), requeridos para filtrar 300, 200, y 100 mL de la solución, respectivamente.

- Degradación mecánica: Para la prueba de degradación mecánica (de acuerdo a API-RP-63) que tiene como objetivo simular el esfuerzo de corte causado por el flujo de la solución polimérica a través de las facilidades de inyección, estado mecánico y cañoneos en la zona de interés, la solución polimérica fue presurizada para pasar a través de un tubo capilar a una tasa de flujo específica que causa un esfuerzo de corte semejante al estimado debido al paso del fluido por los equipos usados en superficie y el pozo inyector ver figura 9, esta prueba se realizó a la muestra polimérica con NaCl seleccionada con el objetivo de identificar la pérdida de viscosidad en ausencia y presencia de nanopartículas después de aplicar el esfuerzo de corte. El shear rate o esfuerzo de corte se puede calcular con la ecuación (4):

$$Sr = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4)$$

Donde Q= caudal (cm³/s), R: radio del capilar (cm).

Figura 9. Equipo usado para la prueba de degradación mecánica

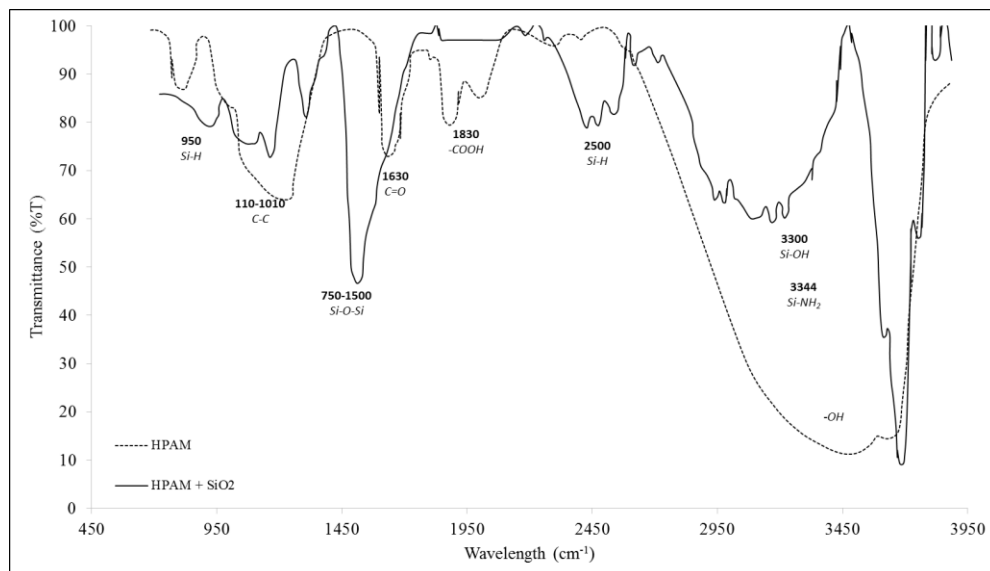
Fuente: ICP.

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización del polímero y nanopartículas

La Figura 10 presenta el espectro FTIR del HPAM 3.230 y Np de sílice. Este se realizó con el objetivo de conocer la formación de enlaces de hidrogeno entre el HPAM y las Np de sílice. En esta se pueden observar el cambio de algunos grupos funcionales ubicados en la longitud de onda de 3.300 cm^{-1} y 1.630 cm^{-1} donde se pueden observar vibraciones y estiramientos de los grupos amino y carbonilo respectivamente. Al funcionalizar el HPAM con las Np de sílice los grupos silanol se pueden observar a una longitud de onda de 3.300 cm^{-1} y 3.344 cm^{-1} generación de enlaces Si-OH, Si-NH₂, también se genera vibración y estiramiento de los grupos Si-H a 2.500 cm^{-1} . Se alcanza a apreciar vibraciones y estiramientos entre 750 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} con un pico sobresaliente el cual se atribuye a la banda asimétrica de Si-O-Si; a 950 cm^{-1} se encuentra un pico debido a la combinación de enlaces de amida con hidróxido en la superficie de sílice, lo que indica formación de enlaces de hidrogeno entre el HPAM y las Np de sílice [1], [11], [37], [38].

Figura 10. Espectro FTIR del polímero HPAM 3230 y HPAM+Np sílice



(Fuente: Giraldo et al., año 2017)

En la Tabla 1 se presentan los diámetros hidrodinámicos de los agregados del HPAM y del HPAM funcionalizado con Np de sílice con y sin NaCl obtenidos en el DLS, las concentraciones para el HPAM y Np de sílice fueron de 2K mg/L cada uno y las concentraciones de NaCl se variaron. Los resultados son representados en el tamaño promedio de la muestra (D50) y todos los tamaños se encuentran presentados en nanómetros. Las interacciones que se generan entre el catión de Na^+ y los grupos carboxilo de la cadena del HPAM producen contracciones moleculares que pueden ser evidenciadas por la disminución de los tamaños de agregado los cuales disminuyeron en promedio 87%, ver tabla 1. El mismo efecto se puede observar en los tamaños de agregado del HPAM funcionalizado con Np de Sílice preparados en agua con y sin NaCl, en esta se aprecia que los tamaños de agregado presentaron una disminución del 67% en promedio en presencia del catión de Na^+ , sin embargo, esta disminución no fue tan fuerte como la del HPAM con NaCl, este fenómeno puede deberse a las interacciones que se generan entre las Np de sílice y el catión de Na^+ que mitigan la contracción de las moléculas del HPAM.

Por otro lado, debido a la alta concentración usada de Np de sílice (2k mg/L) se generaron interacciones muy fuertes de estas con grupo carboxilo lo que posiblemente generó un aumento en el volumen hidrodinámico y cuyo resultando se refleja en tener mayores tamaños de agregado en la solución de HPAM con Np de sílice.

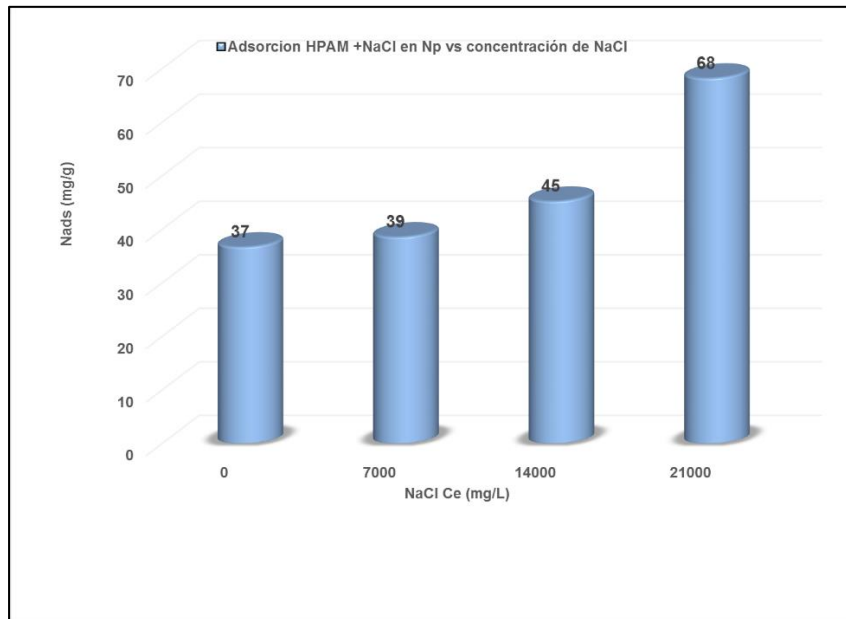
Tabla 1. Tamaño de agregado del HPAM y HPAM funcionalizado con Np de sílice en función de la concentración de NaCl.

Concentración NaCl (mg/L)	Tamaño de agregado del HPAM (nm)	Tamaño de agregado del HPAM+Np sílice (nm)
0	107	232
7000	9	71
14000	11	75
21000	20	85

4.2 Prueba de adsorción

Para tener la tendencia adsortiva, se realizaron 2 pruebas, la primera se realizó usando concentraciones fijas de HPAM y Np de sílice (2k mg/L) y se varió la concentración de NaCl (0k, 7k, 14k y 21k mg/L). En la figura 11 se puede observar este experimento en donde se tiene en el eje X la variación de la concentración de NaCl y en el eje Y la cantidad adsorbida de HPAM y NaCl en las nanopartículas de sílice, en esta se puede apreciar una mayor adsorción de HPAM y NaCl en las nanopartículas de sílice a medida que se incrementa la concentración de sal, esto indica una buena interacción entre las nanopartículas de sílice con el sistema HPAM-NaCl.

Figura 11. Adsorción HPAM-NaCl-Np

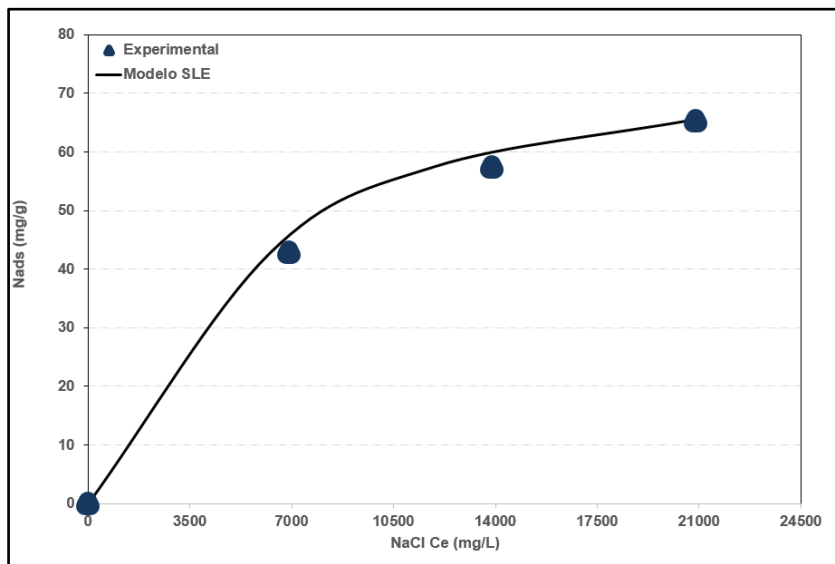


(Fuente: El autor, año 2017)

La segunda prueba se realizó con NaCl y Np de sílice, se fijó la concentración de Np de sílice en 2k mg/L y se varió la concentración de NaCl (0k, 7k, 14k, 21k), la figura 12 muestra este comportamiento donde se aprecia una buena afinidad del NaCl sobre las Np de sílice, esta afinidad es evidenciada ya que con el aumento de concentración de NaCl se aprecia

una mayor capacidad adsorbida del adsorbente, este fenómeno puede estar relacionado con la fuerte interacción que existe entre los cationes y los átomos de oxígeno que están unidos a los grupos silanol presentes en las Np de sílice, haciendo que a medida que aumenta la concentración de NaCl se van viendo favorecidas estas interacciones. La tendencia que se tiene es de una isoterma tipo 1b de acuerdo al IUPAC [39]. La forma de la curva muestra una rápida saturación del NaCl sobre el área superficial disponible. Los parámetros obtenidos del modelo SLE son presentados en la tabla 2 los cuales indican alta afinidad y capacidad de adsorción del NaCl sobre la Np de sílice, este ajuste es conformado con el ajuste de error cuadrático (RSME%) del 10,9%.

Figura 12. Adsorción de NaCl en Np de sílice ajustada al modelo SLE



(Fuente: El autor, año 2017)

Tabla 2. Parámetros estimados del modelo SLE para la adsorción del HPAM del NaCl sobre las Np de sílice, variando la concentración de NaCl a temperatura de 25°C.

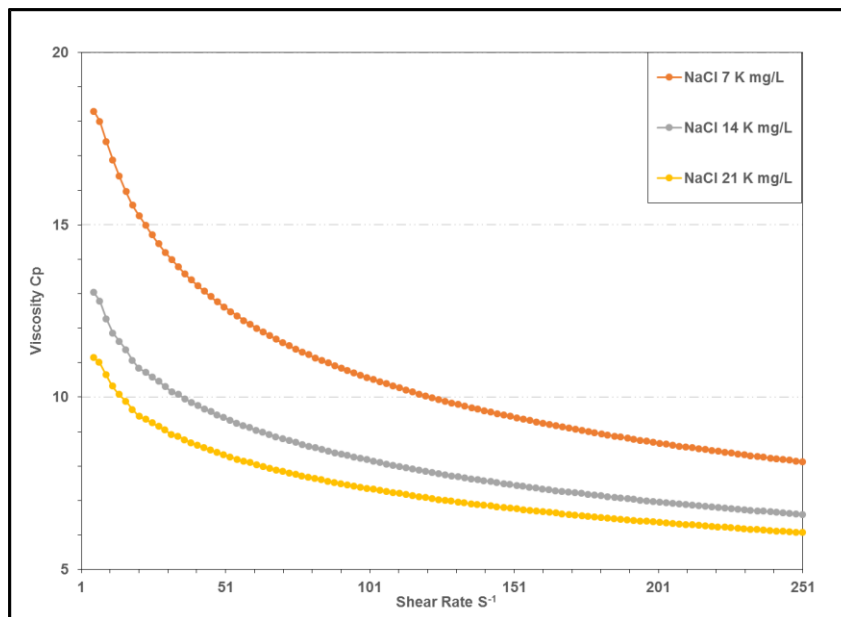
H (mg/g)	Kx10 ⁻³ (g/g)	N _{ads m} (mg/g)	RSME%
97	3,83	102	10,9

4.3 Comportamiento reológico del HPAM con y sin nanopartículas.

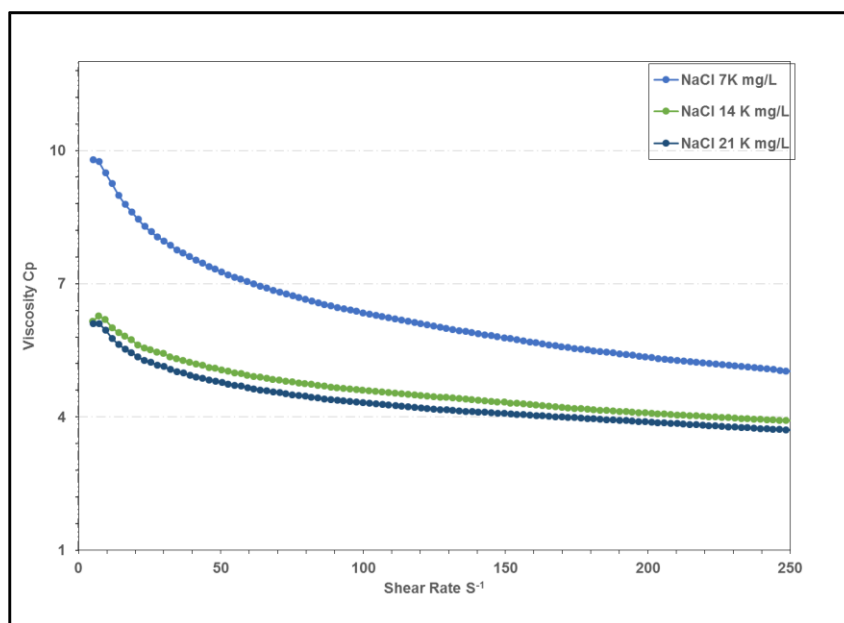
La Figura 13-a y 13-b, presenta el comportamiento reológico de la solución polimérica a diferentes concentraciones de NaCl y diferente temperatura en función del esfuerzo de cizalla, la tendencia es típica de un fluido pseudoplástico y es clara la proporcionalidad entre la concentración del polímero, concentración de NaCl y viscosidad. La viscosidad de la solución polimérica se ve afectada con el aumento de la concentración de NaCl (7K, 14K, 21K mg/L). De acuerdo a esto, las viscosidades de las soluciones de HPAM con diferentes concentraciones de NaCl (7K, 14K, 21K mg/L) son 18, 13 y 11 Cp respectivamente a una temperatura de 25°C y shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$, Ver figura 13-a. La figura 13-b indican una menor viscosidad influenciada por el aumento de temperatura, cuyos resultados a la referencia de shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$ y temperatura de 70°C fueron: 10, 6 y 6 Cp respectivamente de acuerdo a cada concentración de NaCl.

Figura 13. Reología HPAM a 2 K mg/L a diferentes concentraciones de NaCl para: a) 25°C y b) 70°C

a)



b)

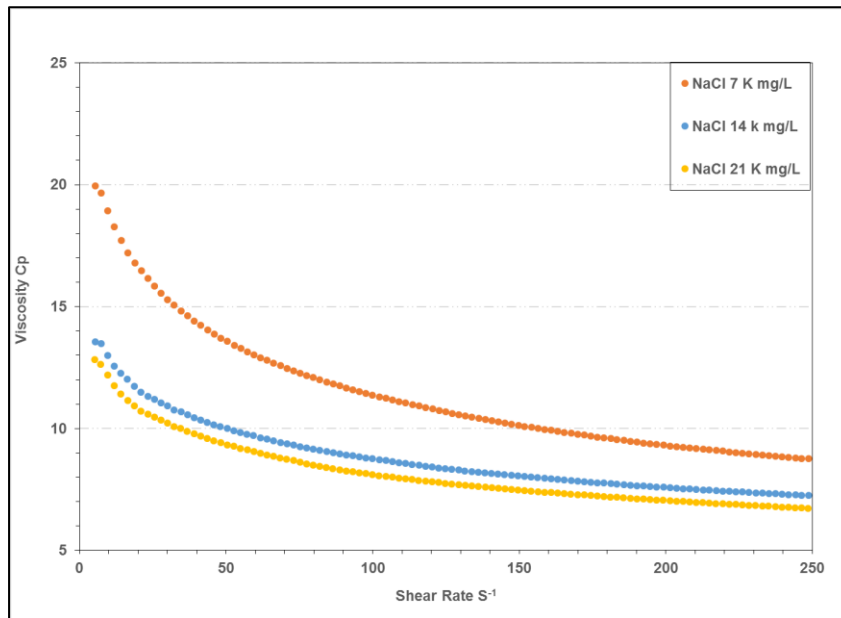


(Fuente: El autor, año 2017)

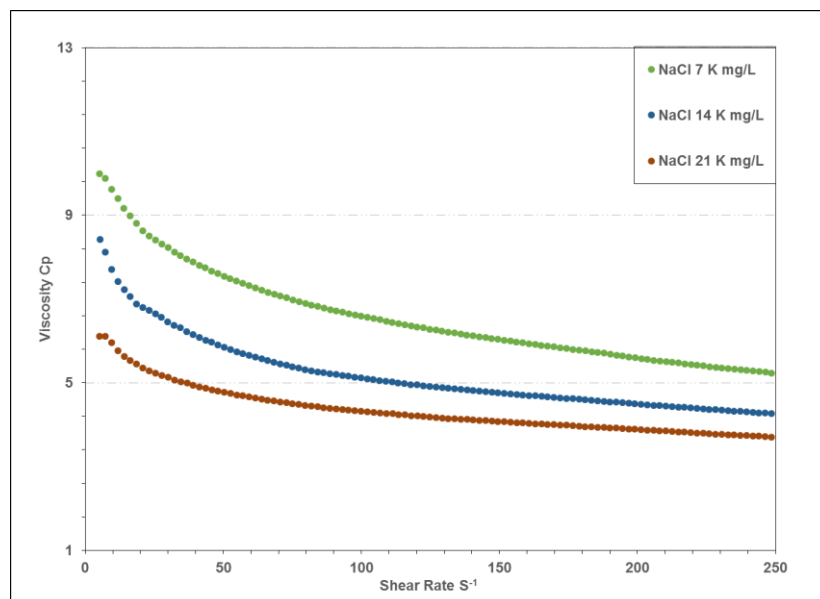
La figura 14-a y 14-b, indica el comportamiento reológico de la solución polimérica funcionalizada con nanopartículas de sílice a diferentes concentraciones de NaCl (7k, 14k y 21 k mg/L), este comportamiento se realizó a las temperaturas 25 y 70°C. De igual manera se aprecia un comportamiento pseudoplástico y se observa la proporcionalidad de acuerdo a la concentración de NaCl. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una viscosidad 20, 14 y 12 Cp para cada una de las concentraciones de NaCl mencionadas anteriormente, a un sheara rate de referencia es de 7,1 S⁻¹ y temperatura de 25°C, para el comportamiento reológico a temperatura de 70°C se alcanzaron viscosidades de 10, 8 y 6 Cp a la referencia de sheara rate.

Figura 14. Comportamiento reológico del HPAM a 2 K mg/L con nanopartículas de sílice a 2 K mg/L a diferentes concentraciones de NaCl para: a) 25°C y b) 70°C.

a)



b)



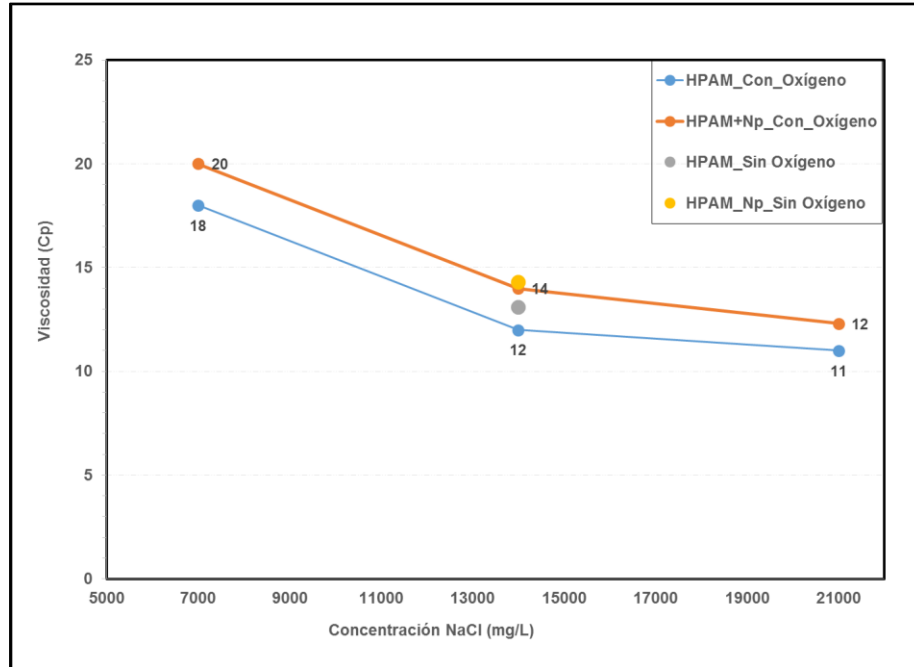
Fuente: El autor, año 2017

En la figura 15, se encuentran los resultados del cambio de la viscosidad con el aumento de la concentración de NaCl con y sin nanopartículas de sílice en un ambiente aeróbico y anaeróbico, estos datos esta tomados a un shear rate de referencia de $7,1 \text{ S}^{-1}$ y temperatura de 25°C . El experimento se realizó a una concentración de HPAM de 2K mg/L , Np de sílice a concentración de 2K mg/L y concentración de NaCl de 7k , 14k y 21k mg/L . Los resultados muestran un incremento de la viscosidad al adicionar Np de sílice de 18 a 20 Cp , 13 a 14 Cp y 11 a 12 Cp respectivamente para cada una de las concentraciones de NaCl. Estos incrementos indican que hay una buena interacción de las nanopartículas de sílice con el NaCl y el HPAM. La explicación de este fenómeno puede estar fundamentada en que las Np de sílice dispersadas en el agua se pueden unir con átomos de oxígeno adyacentes. Los átomos de oxígeno de las Np de sílice reaccionan con los cationes, que en este caso es el Na^{+} y de esta manera evitar una disminución en la viscosidad por la presencia de electrolitos. Adicionalmente las Np de sílice pueden generar una red con cadenas de polímeros utilizando enlaces de hidrógeno que aumentan la viscosidad [15].

Por otra parte, se hace una comparación de los resultados obtenidos en un ambiente anaeróbico con y sin Np, esta comparación se realiza a concentración NaCl de 14k mg/L , shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$, temperatura de 25°C , HPAM de 2k mg/L y Np de sílice de 2K mg/L ; de esta manera los resultados fueron de 13 y $14,3 \text{ Cp}$ sin y con Np respectivamente, si comparamos estos datos con los obtenidos en ambiente aeróbico a estas mismas referencias se tienen viscosidades muy similares, indicando poca influencia del oxígeno en la solución en presencia del catión Na^{+} .

La importancia de estos incrementos de viscosidad con la adición de las nanopartículas puede significar una mayor eficiencia de barrido, ya que algunas investigaciones han concluido que las nanoparticulas aumentan la viscosidad, disminuyen la relación de movilidad y cambian en sierto grado la mojabilidad de la roca [7].

Figura 15. Comparación de la viscosidad del polímero con y sin nanopartículas de sílice Vs concentración de NaCl, con y sin oxígeno @ shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$ y 25°C .



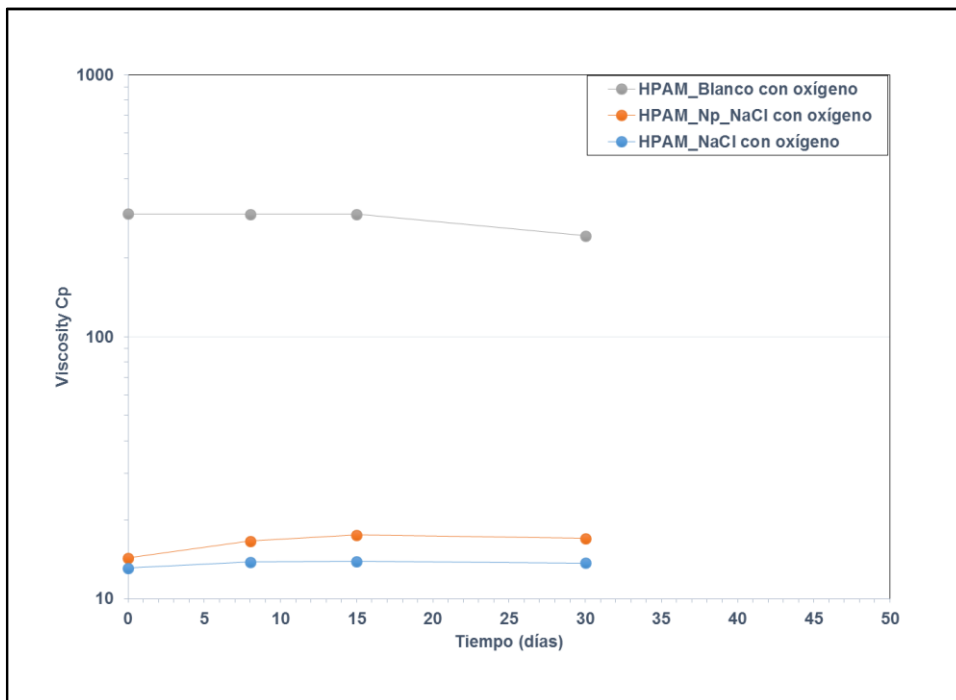
(Fuente: El autor, año 2017)

Se realizó seguimiento a la viscosidad con el tiempo, este se realizó con HPAM a una concentración de 2 K mg/L, también se le hizo seguimiento al HPAM con y sin Np de sílice a una concentración de 2k mg/L después de adicionar NaCl a una concentración de 14k mg/L; el otro factor evaluado fue la ausencia de oxígeno. En la figura 16-a se pueden observar los resultados de este experimento del cual podemos concluir, que a una temperatura de 25°C y después de la disminución de la viscosidad inicial por la presencia de NaCl no existe una apreciable disminución adicional de esta con el tiempo. Por otro lado, la figura 16-b muestra el escenario de HPAM sin oxígeno a una temperatura de 70°C , el cual indica una disminución de la viscosidad del HPAM sin NaCl de 300 a 81 Cp en 45 días, esto puede estar influenciado por un fenómeno combinado entre temperatura y oxígeno, pues las muestras permaneció en un horno a 70°C que combinado con la presencia de algunas trazas de oxígeno puede generar esta disminución de la viscosidad, este fenómeno lo reportó Sheng en su libro (página 136) donde experimentó el efecto de la estabilidad del HPAM por presencia de oxígeno a temperaturas de 90°C y encontró que

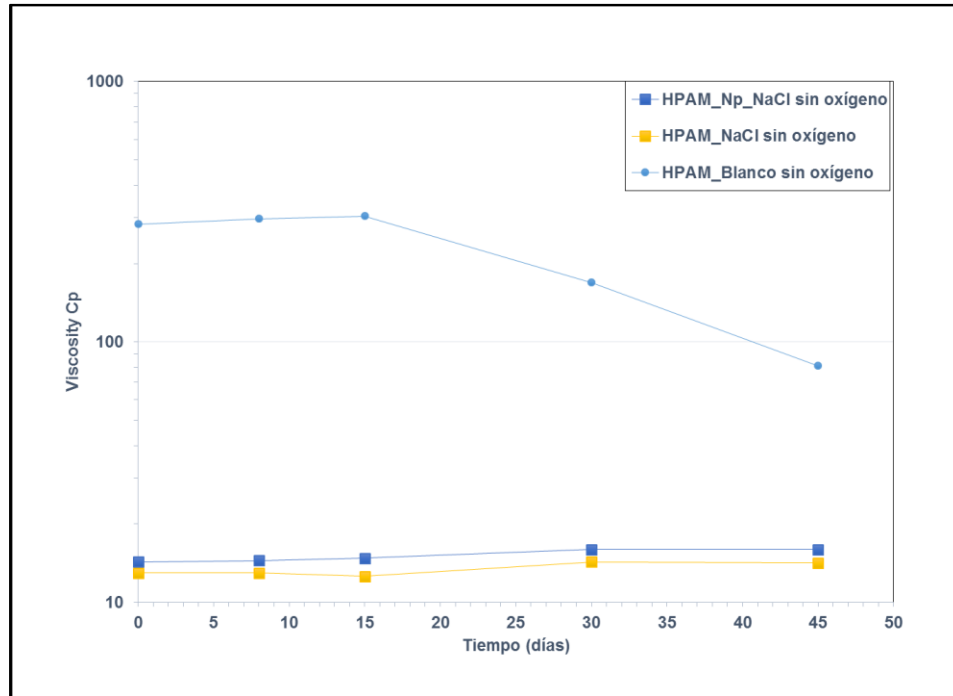
sin oxígeno a esa temperatura la viscosidad se mantenía, pero cuando esta solución tenía trazas de oxígeno a esta temperatura la viscosidad disminuía [6].

Figura 16. Comportamiento de la Viscosidad vs tiempo a concentraciones de HPAM 2k mg/L, Np sílice 2k mg/L y NaCl 14k mg/L; a) temperatura de 25°C y con oxígeno. b) temperatura de 70°C y sin oxígeno

a)



b)

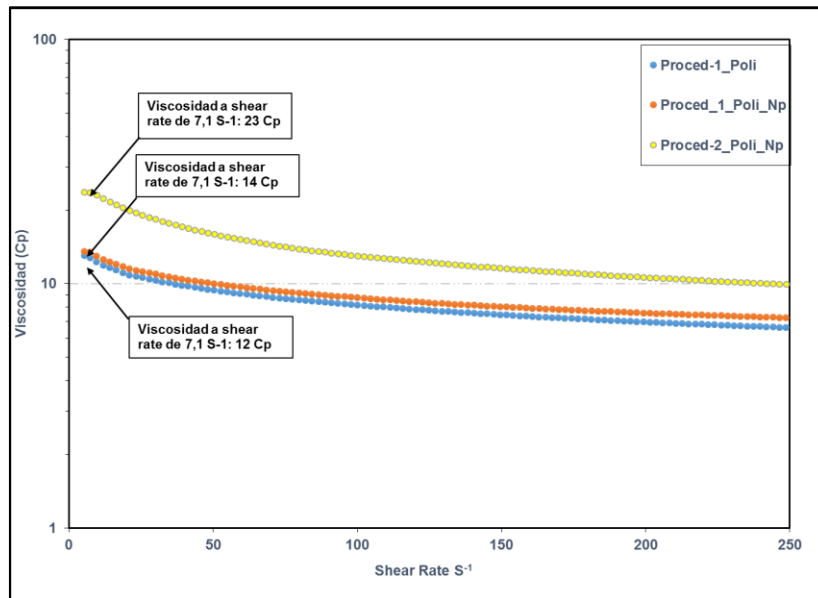


(Fuente: El autor, año 2017)

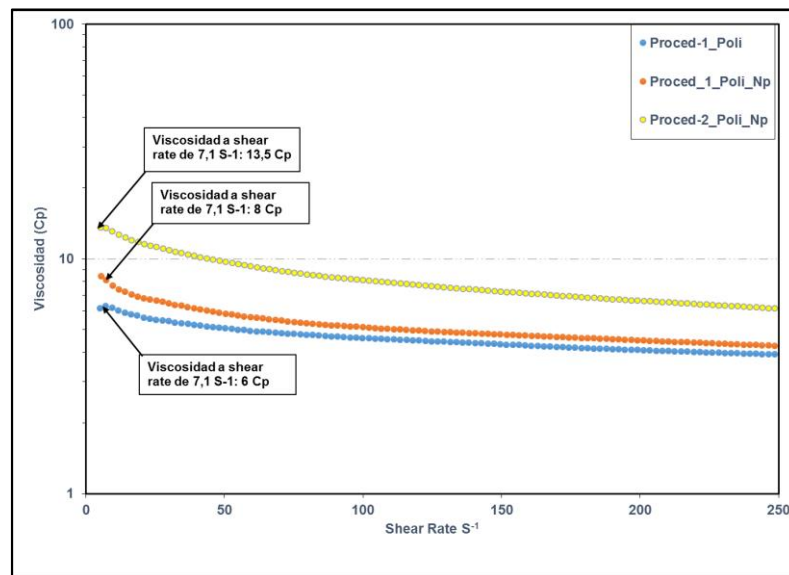
Se realizó un experimento cambiando el procedimiento y que en esta sección se llama procedimiento 2, donde se preparó agua con NaCl a 14 K mg/L posteriormente se le adicionó Np de sílice a una concentración de 2k mg/L y por último se agregó HPAM a 2k mg/L, los resultados muestran un aumento en la viscosidad si la comparamos con la metodología 1 donde se preparó el HPAM en agua con NaCl y por último se adicionó las Np de sílice, ver figura 17-a y 17-b. De esta manera, cuando disolvemos el HPAM en agua con NaCl y le agregamos Np de sílice se tiene un incremento de viscosidad de 2 Cp (método 1). Pero si disolvemos Np de sílice en agua con NaCl y le agregamos HPAM se tiene un incremento de viscosidad de 11 Cp (procedimiento 2). Estos datos fueron comparados con la viscosidad del HPAM disuelto en agua con NaCl y medidos a un shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$ y temperatura de 25°C . La figura 17-b muestra el mismo efecto pero a temperatura de 70°C , donde se aprecian proporciones similares de incrementos de viscosidad por los dos métodos usados.

Figura 17. Comportamiento reológico usando diferentes metodologías, a concentración de HPAM de 2k mg/L, Np 2k mg/L y NaCl 14k mg/L: a) 25°C y b) 70°C

a)



b)

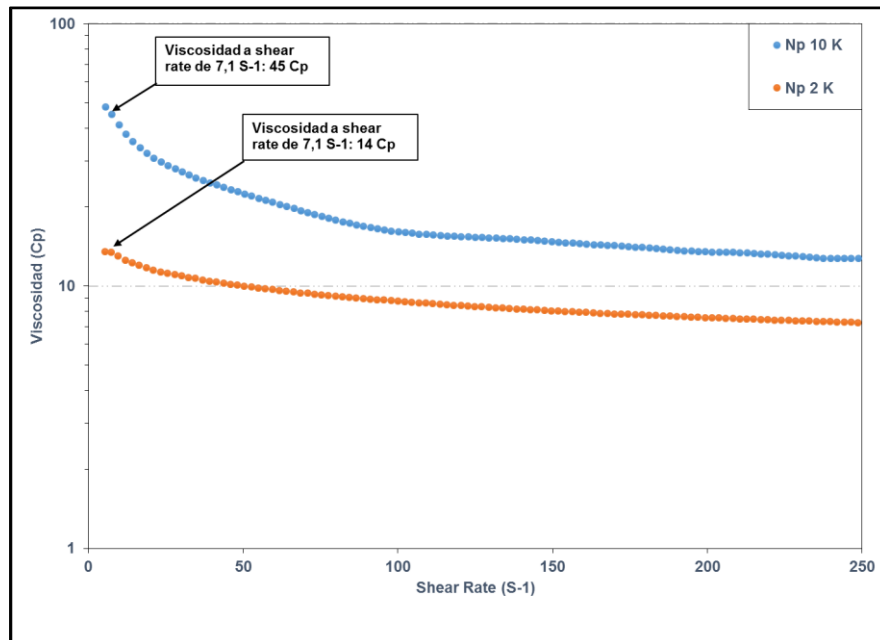


(Fuente: El autor, año 2017)

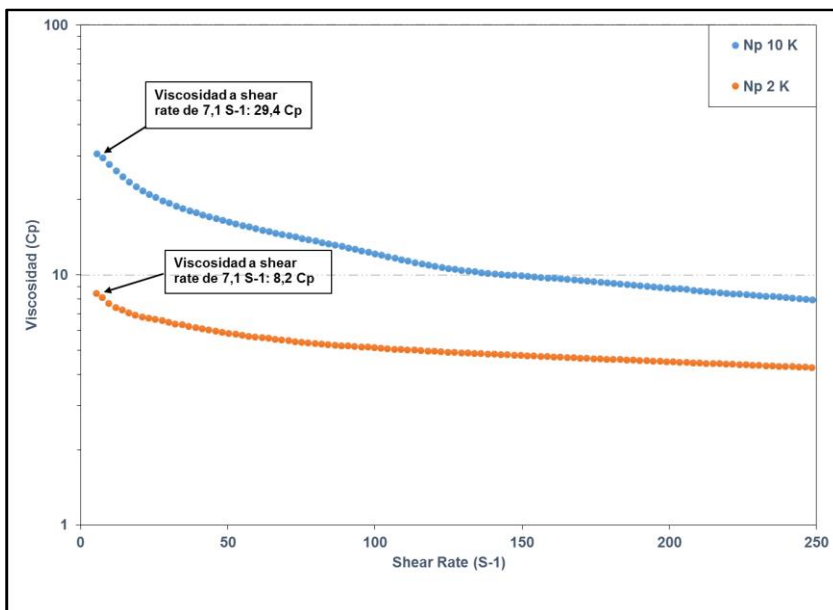
En la figura 18-a y 18-b se puede apreciar el comportamiento reológico de la solución de HPAM variando las concentraciones de Np de sílice. Para este experimento se dejaron fijas las concentraciones de HPAM y NaCl en 2k mg/L y 14k mg/L respectivamente, las concentraciones de Np de sílice fueron de 2K y 10K mg/L, bajo estas condiciones a un shear rate de $7,1 \text{ S}^{-1}$ se tuvieron unas viscosidades de 14y 45 Cp respectivamente; los resultados indica que a mayor concentración de Np de sílice mayor es la viscosidad de la solución, este fenómeno estar relacionado con la interacción de las Np de sílice con el catión de sodio, evitando de esta manera que las moléculas del HPAM se contraigan y por consiguiente no se pierde tanto la viscosidad. La figura 10-b muestra el mismo experimento pero a temperatura de 70°C , donde se aprecia incremento de la viscosidad de 8 a 29 Cp.

Figura 18. Comportamiento reológico del HPAM a una concentración de 2 k mg/L, NaCl a 14 K mg/L y dos concentraciones de Np de sílice: a) 25°C y b) 70°C

a)



b)



(Fuente: El autor, año 2017)

4.4 Pruebas de Screen factor (SF) filtrabilidad y degradación mecánica.

A continuación se analizarán los resultados obtenidos de las pruebas de screen factor, filtrabilidad y degradación mecánica. Las concentraciones usadas para estas pruebas fueron: HPAM 2K mg/L, Np de sílice 2K mg/L y NaCl 14K mg/L.

- **Screen factor:**

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3 donde se puede observar que a mayores valores de screen factor más tiempo le toma a la solución polimérica pasar por el dispositivo, comparada con el agua de preparación, esta prueba se realizó a temperatura ambiente (25°C). De manera general los valores de screen factor obtenidos fueron de 11 para el HPAM y 23 para el HPAM con Np de sílice, indicando mayor viscoelasticidad de la solución con Np de sílice. Estos resultados nos indican que la solución con Np de sílice es más viscosa lo que favorece la disminución de relación de movilidad y se tendría un

mayor recobro de petróleo, sin embargo, antes de inyectar en el yacimiento HPAM con Np de sílice a concentraciones de 2K mg/L, se deben hacer pruebas de desplazamiento en corazones para determinar si hay taponamiento de las gargantas de poro.

Tabla 3. Resultados Screen Factor

SOLUCIÓN	TIEMPO (Seg)	SCREEN FACTOR
HPAM+NaCl	71	11
HPAM +Np+NaCl	140	23

-
- **Filtrabilidad**

Se realizaron pruebas de filtrabilidad a la solución polimérica seleccionada con el objetivo de conocer su comportamiento y la diferencia con el comportamiento a la misma concentración de HPAM con Np de sílice. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4, donde se puede observar que la filtrabilidad del HPAM con NaCl presenta valores de 0,99 siendo aceptables valores no mayores a 1,2. Por su parte los resultados del HPAM funcionalizado con Np de sílice y NaCl sobrepasaron el tiempo, evidenciando cierto grado de taponamiento de la membrana del filtro. Estos resultados nos indican que la solución de HPAM con Np de sílice a estas concentraciones puede generar cierto grado de bloqueos en el yacimiento, sobre todo si el yacimiento es de baja permeabilidad (+/- 1 md), por lo tanto, se deben hacer pruebas de desplazamiento en corazones y así determinar si hay taponamiento de las gargantas de poro.

Tabla 4. Relación de filtrabilidad

NOMBRE	RELACIÓN DE FILTRABILIDAD
HPAM+NaCl	0,99
HPAM+Np+NaCl	Supera tiempo de medición

▪ Degradación mecánica

La figura 19 indica de manera gráfica la pérdida de viscosidad para el HPAM y el HPAM con Np de sílice después de ser sometido a esfuerzo mecánico, los resultados muestran un porcentaje de disminución de la viscosidad de 13 y 12% respectivamente, indicando que el HPAM con Np de sílice evidencia una menor degradación de la solución por este efecto. También se evidencia un menor shear rate del HPAM con Np de sílice calculado a partir del caudal que tuvo la solución al pasar por el capilar de 0,088 cm de radio a una presión de 80 psi, ver tabla 5. Adicionalmente, se destaca el bajo porcentaje de

degradación mecánica de estas soluciones con la presencia de NaCl colocando como tope máximo una disminución de viscosidad de 40%. Para este caso de evaluación, se aplicó una presión de 80 psi para empujar la solución polimérica a través del capilar. Los resultados obtenidos de esta prueba indican efectos positivos de la solución de HPAM con Np de sílice, pues esta mostró menor porcentaje de degradación mecánica, la cual representa el esfuerzo de corte que puede tener la solución al pasar por las facilidades que se tienen en superficie de este tipo de proyectos y por los perforados del pozo.

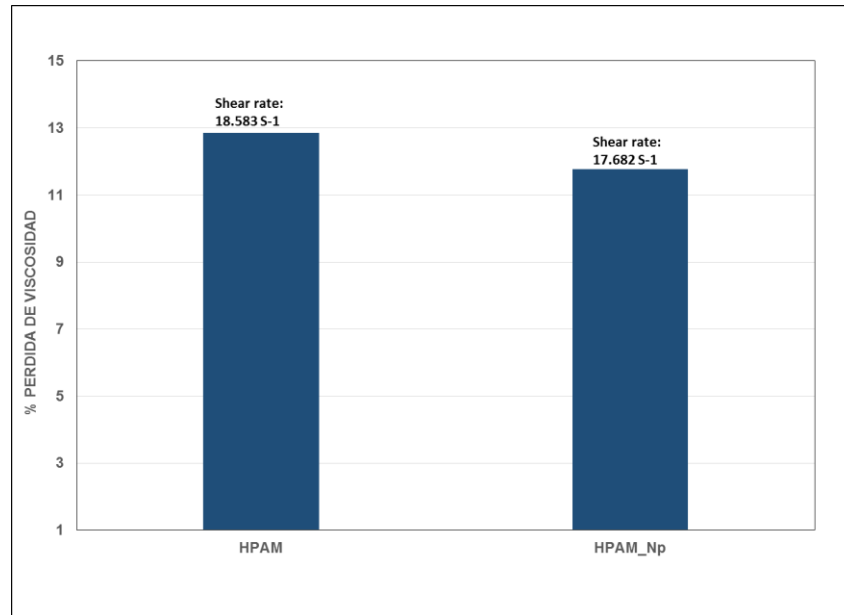
Tabla 5. Shear rate después de la degradación mecánica.

SOLUCIÓN	PRESION (PSI)	PESO (GR)	TIEMPO (seg)	Q cm3/seg	Sr	Viscosidad (Cp) @ Shear Rate 7,1 s-1
HPAM-NaCl-Np	80	60	6,3	9,5	17682	14,3
HPAM-NaCl	80	60	5,7	9,9	18583	12,20

$$Sr = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Donde Q= caudal (cm³/s), R: radio del capilar (cm).

Figura 19. Pérdida de viscosidad para el HPAM con y sin Np después de ser sometida a esfuerzo mecánico



(Fuente: El autor, año 2017)

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- La presencia de NaCl en soluciones de HPAM con y sin Np de sílice presentan disminución de su viscosidad. Sin embargo esta disminución se mitiga con la funcionalización del HPAM con Np de sílice, esto se debe a que las Np de sílice dispersadas en el agua se pueden unir con átomos de oxígeno adyacentes. Los átomos de oxígeno de las Np de sílice reaccionan con los cationes, que en este caso es el Na^+ y de esta manera se evita una mayor disminución de la viscosidad por la presencia de electrolitos.
- Los diferentes procedimientos realizados presentaron importantes cambios de viscosidad, pues se observó que cuando se prepara una solución de Np de sílice con NaCl y por último se agrega el HPAM la viscosidad es mayor que preparando primero la solución de HPAM con NaCl y por último se agregando las Np de sílice, todo parece indicar que cuando primero están en contacto los cationes con las Np de sílice hay mayor interacción entre estas evitando que cuando se agrega el HPAM, los cationes afecten los grupos carboxilo de los polímeros y de esta manera se tiene mayor viscosidad. Se comprobó que estas interacciones también se hacen mayores al incrementar la concentración de Np de sílice, que gracias a la reacción que estas tienen con los cationes y a los enlaces que estas pueden generar con el HPAM hacen que la viscosidad aumente.
- En los tamaños de agregado tanto del HPAM como del HPAM con Np de sílice se evidenciaron también las fuertes interacciones de los grupos carboxilo del HPAM con los cationes del NaCl, las cuales generaron disminución de los tamaños de agregado, sin embargo las disminuciones fueron 20% menores en la solución con Np de sílice, este fenómeno puede deberse a las interacciones que se generan entre las Np de sílice y el catión de Na^+ que mitigaron en cierto grado la contracción de las moléculas del HPAM. Por otro lado, debido a la alta concentración usada en este proyecto de Np de sílice (2k mg/L) se generaron interacciones muy fuertes de estas con grupo carboxilo lo que posiblemente generó un aumento en el volumen
- hidrodinámico y cuyo resultado se refleja en tener mayores tamaños de agregado en la solución de HPAM con Np de sílice.

- Se evidencia una buena afinidad entre las Np de sílice con el NaCl. El aumento de la cantidad adsorbida de NaCl en las Np de sílice con la concentración de NaCl indican fuertes interacciones entre los cationes presentes en el NaCl y los átomos de oxígeno que están unidos a los grupos silanol presentes en las Np de sílice, haciendo que a medida que aumenta la concentración de NaCl estas interacciones se van viendo favorecidas.
- No se evidenció cambios significativos de la viscosidad con el tiempo en un ambiente aeróbico del HPAM con y sin NaCl y del HPAM con NaCl funcionalizado con Np de sílice. Esto indica que las interacciones de los cationes con los oxígenos que están unidos a los grupos silanol y con los grupos carboxílicos del HPAM son prácticamente instantáneas y después se estabilizan. También se realizó el mismo experimento en ausencia de oxígeno donde se observa estabilidad de la viscosidad.
- La prueba de screen factor indico mejores propiedades viscoelásticas en la solución de HPAM diluida en agua con NaCl y funcionalizada con Np de sílice indicando que esta presenta viscosa favoreciendo de esta manera la disminución de relación de movilidad en un proyecto de EOR y por consiguiente se tendría un mayor recobro de petróleo. Por su parte la prueba de filtrabilidad mostro que la solución de HPAM funcionalizado con Np de sílice preparada en agua con NaCl supero el tiempo de medición lo que puede indicar cierto grado de taponamiento de los poros sobre todo si el yacimiento es de baja permeabilidad.
- La solución de HPAM funcionalizada con Np de sílice preparados en agua con NaCl presentó menor degradación mecánica que la solución de HPAM preparado en agua con NaCl y sin Np de sílice. Esto es un factor muy positivo indicando que las Np de sílice ayudan a mitigar los esfuerzos de corte que puede tener la solución al pasar por las facilidades que se tienen en superficie de este tipo de proyectos y por los perforados del pozo.

5.2 Recomendaciones

- Realizar reologías de las soluciones variando las concentraciones de NaCl con concentraciones menores a 7k mg/L y con concentraciones mayores a 21 mg/L,

esto con el objetivo de corroborar el comportamiento de disminución de la viscosidad con la presencia del catión de NaCl. También a estas concentraciones se recomienda hacer una isoterma con mayor cantidad de datos para corroborar la afinidad del NaCl en las Np de sílice.

- Usar diferentes concentraciones de Nanopartículas de sílice con el objetivo de encontrar la concentración óptima de adsorción del sistema HPAM-Np-NaCl.
- Hacer evaluación económica determinando la concentración técnico-económica más rentable para este proyecto

Bibliografía

1. Giraldo, L.; Giraldo, M.; Llanos, S.; Maya, G.; Zabala, R.; Franco, C.; Alvarado, V.; Cortés, F., The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Oct. 2017.
2. Abidin, A.; Puspasari, T.; Nugroho, W., Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Nov 2012.
3. Maya, G.; Jimenez, R.; Castro, R.; Mantilla, J.; Vargas, J.; Cardenas, F.; Fernandez, F.; Quintero, H.; [ECOPETROL S.A.]; Zaitoun, A.; [POWELTEC]; Manrique, E.; [MI3 Petroleum Engineering]; Romero, J.; [TIORCO LLC]; Putnam, J.; [SNF, INC.], Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field. Paper 177245 presented at the 2015 SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Quito, Ecuador, 18-20 November 2015.
4. Mungan, N.; Smith, F.; Thompson, J., Some Aspects of Polymer Floods. *OnePetro*. Sep 1966, SPE-1628-PA.
5. Manrique, E. J.; Muci, V. E.; Gurfinkel, M. E., EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 2007.
6. Sheng, J., *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing: 2010.
7. Luo, W.; Chemical degradation of HPAM by oxidization in produced water: experimental study. University of Regina. SPE 163751. Published March 2013.
8. Dehghan, A.; Jadaly, A.; Ayatollahi, S.; Masihi, M., *Acidic Heavy Oil Recovery Using a New Formulated Surfactant Accompanying Alkali-Polymer in High Salinity Brines*. Springer. May 2017, Volume 20.

9. Mohamid, S.; Shoaib, M.; AlSumaiti, A.; Alhassan, S., Screening of Polymers for EOR in High Temperature, High Salinity and Carbonate Reservoir Conditions. OnePetro. May 2015, ID IPTC-18436-MS
10. <https://www.nano.gov>
11. Maurya, N.; Mandal, A., Studies on behavior of suspension of silica nanoparticle in aqueous polyacrylamide solution for application in enhanced oil recovery. Petroleum Science and Technology. vol. 34. pp. 429-436. Apr 2016.
12. Yousefvand, H.; Jafari, A., Enhanced oil recovery using polymer/nanosilica. Procedia Materials Science 2015, 11, 565-570.
13. Roustaei, A.; Saffarzadeh, S.; Mohammadi, M., An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs. Egyptian Journal of Petroleum. Oct 2012.
14. Maghzi, A.; Mohebbi, A.; Kharrat, R.; Ghazanfari, M., An experimental investigation of silica nanoparticles effect on the rheological behavior of polyacrylamide solution to enhance heavy oil recovery. Petroleum Science and Technology 2013, 31, (5), 500-508.
15. Yousefvand, H.; Jafari, A., Stability-Flooding Analysis of Nanosilica/ NaCl /HPAM Solution for Enhanced Heavy Oil Recovery. Presented at Journal of Petroleum Science and Engineering 2015.
16. ECOPETROL (2013). Recuperación mejorada [Diapositivas]. Recuperado de http://www.google.com.co/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0ahUKEwj47OW6_qfWAhWKwiYKHa6TDdEQFghXMAg&url=http%3A%2F%2Finteligenciapetrolera.com.co%2Finicio%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F10%2FConferencia-3-Presentaci%25C3%25B3n-Sobre-Recobro-Qu%25C3%25ADmico-para-MME.pptx&usq=AFQjCNHBlu_zifL5NVGt3mVwD_XTiGv55w
17. Smith, J.; Cobb, W., Waterflooding. 1997.
18. Paris, M., Inyección de agua y gas en Yacimientos petrolíferos. Edición Astro Data S.A. Julio 2001.

19. Castro, R.; Maya, G.; Mercado, D.; Trujillo, M.; Soto, C.; Pérez, H.; Lobo, A.; Ordoñez, A.; Sandoval, J., Enhanced Oil Recovery (EOR) Status Colombia. SPE International. SPE-139199-MS. Dec 2010.
20. Habermann, B., The efficiency of miscible displacement as a function of mobility ratio. SPE-1540-G. Oct.1960
21. Castro, R.; Maya, G.; Jimenez, R.; Quintero, H.; Díaz, V.; Colmenares, K.; Palma, J.; Delgadillo, C.; Pérez, R., Polymer flooding to improve volumetric sweep efficiency in waterflooding processes. Ciencia Tecnología y Futuro, vol 6 Num.3, pp 47-66. Jun 2016.
22. Mogollón, J.; Lokhandwala, T., Rejuvenating viscous oil reservoirs by polymer flooding: Lessons learned in the Field. SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Kuala Lumpur, Malaysia 2013 SPE-165275.
23. Lopes, L; Silveira, B; Moreno, R. Rheological Evaluation of HPAM Fluids for EOR Applications. Int. J. Eng. Technol. IJET-IJENS Vol 14. Junio 2014.
24. Sorbie, K., Polymer improved oil recovery. CRC Press Inc. Published 2000.
25. Gao, C., Scientific research and field applications of polymer flooding in heavy oil recovery. This article was published with open access at Springerlink.com, Nov 2011.
26. Wassmuth, F.; Arnold, W.; Green, K.; Cameron, N., Polymer flood application to improve heavy oil recovery at east Bodo. Paper 2007 - 184 presented at Canadian international petroleum conference, Calgary, Canada, 12–14 June 2007
27. Sheng, J.; Leonhardt, B.; Azri, N., Status of Polymer-Flooding Technology. Society of Petroleum Engineers. doi: 10.2118/174541-PA. 2015.
28. Xiaofei, S.; Yanyu, Z.; Guangpeng, C.; Zhiyoung, G., Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum: published March 2017.
29. Franco, C.; Zabala, R.; Cortes, F., Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. Journal of Petroleum Science and Engineering. July 2017.

30. Franco, C.; Nassar, N.; Ruiz, M.; Pereira-Almao, P.; Cortés, F., Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. *Energy&fuels*. May 2013.
31. Taborda, E.A.; Franco, C.A.; Ruiz, M.A.; Alvarado, V.; Cortes, F.B., Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. *Energy & Fuels*. 2017.
32. Llanos, S.; Franco, C.; Cortes, F.B., Effect of SiO₂ and NiO nanoparticles in the inhibition of the formation of water in heavy oil emulsions. In: III Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials, Bogotá, Colombia. 2016.
33. Ogolo, N.; Olafuyi, O.; Onyekonwu, M., Enhanced oil recovery using nanoparticles. Paper SPE 160847, presented at Saudi Arabia 8-11 April 2012.
34. Hu, Z.; Haruna, M.; Gao, H.; Nourafkan, E.; Wen, D., Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles. *Industrial & engineering chemistry research*. February 2017. Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles.
35. Jiménez, R.; Castro, R.; Maya, G.; Pérez, R.; Delgadillo, C.; García, H.; León, J.; Cárdenas, F., Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia. *Acipet*. Bogota, Colombia 2017.
36. API RP 63 de 1990. Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations. First Edition, 1990
37. Zhu, D.; Han, Y.; Zhang, J.; Li, X., Enhancing Rheological Properties of Hydrophobically Associative Polyacrylamide Aqueous Solutions by Hybridizing with Silica Nanoparticles. *Applied polymer science*: 2014.
38. Zhu, D.; Wei, L.; Wang, B.; Feng, Y., Aqueous Hybrids of Silica Nanoparticles and Hydrophobically Associating Hydrolyzed Polyacrylamide Used for EOR in High-Temperature and High-Salinity Reservoirs. *Energies*: 2014.
39. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez, F.; Rouquerol, J., "Physisorption of gases. with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry*. vol. 87. pp. 1051-1069. 2015.