

Universidad Nacional del Comahue

Facultad de Ingeniería

Departamento de Química



Proyecto integrador final para optar por el título de
Ingeniero Químico

**DESARROLLO Y ANÁLISIS DE
SOLUCIONES POLIMÉRICAS CON
NANOPARTÍCULAS PARA LA
RECUPERACIÓN MEJORADA DE
PETRÓLEO**

Autor: Hormazabal Cruz Pablo Fernando

Directora: Dra. Fernández Laura Gabriela

Codirectora: Ing. Jara Jessica

Neuquén – Argentina 2024

RESUMEN

El propósito de la recuperación mejorada de petróleo por métodos químicos radica en incrementar la recuperación de petróleo de los yacimientos mediante la introducción de agentes químicos. Estas técnicas buscan mejorar la relación de movilidad entre el fluido desplazante y el desplazado, para lograr una mayor extracción del petróleo que permanece atrapado en los poros de las formaciones rocosas. Estos fluidos permiten superar las limitaciones de los métodos convencionales, como la inyección de agua, que logra obtener bajos porcentaje de recuperación. (Chavez Rivera, 2015)

Los métodos de recuperación mejorada con productos químicos, identificados como CEOR, incluyen la inyección de polímeros solubles en agua, los cuales permiten aumentar la viscosidad del fluido desplazante y, por lo tanto, mejorar la relación de movilidad salmuera/petróleo, favoreciendo la eficiencia de barrido (Lake, 1989). El agregado de surfactantes se utiliza con el objetivo de disminuir la tensión interfacial entre el crudo y la salmuera. (Pizarro, 2018)

No obstante, estas técnicas tienen limitaciones. El comportamiento reológico de las soluciones poliméricas depende de la salinidad de la salmuera, y son susceptibles a sufrir degradación térmica y mecánica debido al esfuerzo de corte que sufre al pasar por los poros de las rocas del reservorio. Por este motivo surge el concepto de incorporar nanopartículas en las soluciones de polímeros, con la idea de mejorar la resistencia a la degradación mecánica y mantener sus propiedades en condiciones extremas. (Pizarro, 2018)

En el presente trabajo, se estudió el potencial de nanopartículas en los procesos de recuperación mejorada de petróleo, específicamente para las condiciones operativas del yacimiento Cerro Dragón en la Patagonia Argentina. Se sintetizaron y analizaron diferentes soluciones poliméricas con surfactante, enriquecidas con la adición de nanopartículas sólidas, incluyendo nanosílice, nanoarcillas obtenidas mediante la exfoliación de una esmectita regional y un nanohíbrido que combina ambas partículas. Se llevaron a cabo análisis del tamaño de partículas en distintos medios, lo que permitió concluir que la presencia de surfactante facilita la formación de agregados de nanopartículas de menor tamaño y su mantenimiento en suspensión.

Además, se realizaron ensayos reológicos para estudiar cómo los fluidos se ven afectados por la temperatura y los esfuerzos aplicados. Se observó que las nanopartículas modifican el comportamiento del fluido desplazante de referencia, siendo las de nanosílice las que mostraron los mejores resultados.

Palabras claves: nano partículas, surfactantes, esmectitas, polímeros, poliacrilamidas, CEOR, ensayos reológicos.

ABSTRACT

The purpose of chemical enhanced oil recovery is to increase oil recovery from oil fields by introducing chemical agents. These techniques seek to improve the mobility relationship between the displacing fluid and the displaced fluid, to achieve greater extraction of the oil that remains trapped in the pores of the rock formations. These fluids allow us to overcome the limitations of conventional methods, such as water injection, which achieve low recovery rates.

Chemical enhanced oil recovery methods, identified as CEOR, include the injection of water-soluble polymers, which increase the viscosity of the displacing fluid and, therefore, improve the brine/oil mobility ratio, favoring sweep efficiency. The addition of surfactants is used with the objective of reducing the interfacial tension between the crude oil and the brine.

However, these techniques have limitations. The rheological behavior of polymer solutions depends on the salinity of the brine, and they are susceptible to thermal and mechanical degradation due to the shear stress they undergo when passing through the pores of the reservoir rocks. For this reason, the concept of incorporating nanoparticles into polymer solutions arises, with the idea of improving resistance to mechanical degradation and maintaining their properties under extreme conditions.

In the present work, the potential of nanoparticles in enhanced oil recovery processes was studied, specifically for the operating conditions of the Cerro Dragón field in Argentine Patagonia. Different polymer solutions with surfactant were synthesized and analyzed, enriched with the addition of solid nanoparticles, including nanosilica, nanoclays obtained by exfoliation of a regional smectite and a nanohybrid that combines both particles. Particle size analyzes were carried out in different media, which allowed us to conclude that the presence of surfactant facilitates the formation of aggregates of smaller nanoparticles and their maintenance in suspension.

In addition, rheological tests were carried out to study how the fluids are affected by temperature and applied stresses. It was observed that the nanoparticles modify the behaviour of the reference displacing fluid, with nanosilica particles showing the best results.

Keywords: nanoparticles, surfactants, esmectitas, polymers, CEOR, rheological tests, sweep tests.

RECONOCIMIENTO Y DEDICATORIAS

A mi familia, especialmente a mi mamá Adriana, mi papá Manuel y mi hermana Victoria, quienes con su inquebrantable apoyo me acompañaron en cada desafío que enfrenté durante esta etapa.

A mis compañeros, con quienes compartí momentos inolvidables y quienes fueron un gran apoyo en cada paso del camino.

A mis tutoras, Jessica y Laura, por su generosidad al brindarme su tiempo y dedicación, sin los cuales no habría sido posible culminar este proyecto.

A la Universidad Nacional del Comahue, por brindarme la oportunidad invaluable de acceder a una educación de calidad de forma gratuita, permitiéndome alcanzar este objetivo que parecía inalcanzable al principio.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
RECONOCIMIENTO Y DEDICATORIAS.....	v
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	xii
I. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Fundamentos.....	2
1.1.1 Recuperación mejorada del petróleo.....	2
1.1.2 Contexto histórico en Argentina	4
1.2 Objetivos.....	5
1.2.1 Objetivos Generales	5
1.2.2 Objetivos Particulares.....	5
1.3 Marco conceptual.....	6
1.3.1 Polímeros.....	6
1.3.2 Arcillas	8
1.3.3 Nanopartículas	14
1.3.4 Viscosidad.....	15
1.3.5 Tensión interfacial	18
1.3.6 Sedimentación de partículas.....	19
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1 Materiales.....	22
2.1.1 Polímeros.....	22
2.1.2 Surfactantes.....	23
2.1.3 Partículas	24
2.2 Métodos.....	25
2.2.1 Preparación de agua de inyección.....	25
2.2.2 Preparación de partículas en suspensión en agua de inyección y surfactante	25
2.2.3 Preparación de los fluidos desplazantes	25

2.2.4	Diámetro hidrodinámico	26
2.2.5	Potencial Zeta (ζ)	27
2.2.6	Ensayos reológicos	29
III.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1	Análisis de diámetros hidrodinámicos de las partículas en distintos medios.	35
3.1.1	Comparación de nanoSílice en distintos medios y concentración	36
3.1.2	Comparación de Nano Alúmina en distintos medios y concentración	39
3.1.3	Comparación de micro Sílice en distintos medios y concentración	42
3.1.4	Diámetros hidrodinámicos de las partículas de EsPVP	45
3.1.5	Conclusiones parciales de los resultados de diámetros hidrodinámicos de las partículas en S1	46
3.1.6	Comparación de diámetro de partículas en surfactante Biosoft	47
3.1.1	Conclusiones parciales de los resultados de diámetros hidrodinámicos de las partículas en S2	48
3.2	Análisis de Potencial Zeta	48
3.3	Ensayos reológicos.....	50
3.3.1	Ensayos rotacionales	50
3.3.2	Ensayos oscilatorios.....	55
3.3.3	Ensayos de barrido de frecuencia	62
IV.	CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFÍA.....	71
4.1	Conclusiones	71
4.2	Bibliografía	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de inyección de surfactantes-polímero (National Petroleum Council, 1984)	3
Figura 2: Clasificación de polímeros según su estructura: (a) Lineal, (b) Ramificado. (Bolaños & Alvarez, 2018).....	6
Figura 3: Ejemplo de degradación mecánica en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015).....	7
Figura 4: Ejemplo de degradación química en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015)	7
Figura 5: Degradación térmica en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015)	8
Figura 6: Representación esquemática de la vista en planta y espacial de la capa tetraédrica. (Picasso, María, & Kou, 2008).....	9
Figura 7: Representación esquemática de la vista en planta y espacial de la capa octaédrica. (Picasso, María, & Kou, 2008)	9
Figura 8: Estructura 1:1. Arcilla caolinita. (Fernandez, 2015).....	10
Figura 9: Representación de a) Láminas, b) Partículas, c) Agregados y d) Ensamblajes de agregados para las arcillas. (Bergaya, 2008)	11
Figura 10: Estructura del filosilicato 2:1 Montmorillonita. (Castro, 2012).....	12
Figura 11: Capas de arcilla apiladas. (Pinnavaia, 1983) (Theng, 1979).....	12
Figura 12: Montmorillonita con iones sodio o amonio en su superficie. (Pinnavaia, 1983)	13
Figura 13: Disposición de los surfactantes entre las láminas de arcilla tras el intercambio iónico. (Schadler, Braun, & Ajayan, 2003) (Rodríguez, 2008).....	14
Figura 14: Estados de agregación de nanopartículas en suspensión. (Pizarro, 2018)....	15
Figura 15: Deformación de un elemento de fluido. (Fox, McDonald, & Pritchard, 2004)	16
Figura 16: Comportamiento de distintos fluidos. (Fox, McDonald, & Pritchard, 2004)	17
Figura 17: Representación de un surfactante y su forma de actuar. (Pereira & Cartes, 2017).....	18
Figura 18: Representación de estructura de una poliacrilamida HPAM. (FLOERGER SNF, 2015)	23
Figura 19: Representación del diámetro hidrodinámico. (Fritsch, s.f.).....	27

Figura 20: Representación del comportamiento de partículas en soluciones. (Malvern Instruments Ltd, 2013)	28
Figura 21: Representación de pH vs potencial Z. (Malvern Instruments Ltd, 2013).....	29
Figura 22: Representación de reómetro rotacional en flujo continuo.	30
Figura 23: Curva de flujo para ensayos reológicos. (Fluidan, s.f.).....	30
Figura 24: Representación de dos ensayos oscilatorio de barrido de amplitud.....	31
Figura 25: Representación de ensayo de barrido de frecuencia.	32
Figura 26: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano sílice a 0,1g/L en distintos medios.....	37
Figura 27: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano sílice a 1g/L en distintos medios.....	38
Figura 28: Distribución de tamaños para las partículas de Nano Sílice.	39
Figura 29: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano alúmina a 0,1g/L en distintos medios.	40
Figura 30: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano alúmina a 1g/L en distintos medios.	41
Figura 31: Distribución de tamaños para las partículas de Nano Alúmina.	42
Figura 32: Comparación de diámetros hidrodinámicos de micro Sílice a 0,1g/L en distintos medios.	43
Figura 33: Comparación de diámetros hidrodinámicos de micro Sílice a 1g/L en distintos medios.....	44
Figura 34: Distribución de tamaños para las partículas de Sílice.....	45
Figura 35: Diámetros hidrodinámicos para 1g/L EsPVP+S1.....	46
Figura 36: Distribución de tamaños para las partículas de EsPVP, nSi y nH con S2. ...	48
Figura 37: Potencial Zeta vs pH para las partículas de EsPVP y nSi.....	50
Figura 38: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 25°C.	52
Figura 39: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 40°C.	53
Figura 40: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 70°C	53
Figura 41: Comportamiento de las cadenas de polímero y las nanopartículas cuando se somete al fluido a altas tasas de deformación (Pizarro, 2018).	55
Figura 42:Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nF1.	57
Figura 43: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nF2.	57

Figura 44: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nH.	58
Figura 45: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nF1.	58
Figura 46: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nF2.	59
Figura 47: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nH.	59
Figura 48: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nF1.	60
Figura 49: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nF2.	60
Figura 50: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nH.	61
Figura 51: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nF1.....	64
Figura 52: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nF2.....	64
Figura 53: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nH.....	65
Figura 54: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nF1.....	65
Figura 55: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nF2.....	66
Figura 56: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nH.....	66
Figura 57: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nF1.....	67
Figura 58: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nF2.....	67
Figura 59: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nH.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación general de filosilicatos. (Fernandez, 2015)	10
Tabla 2 : Ventajas y desventajas de utilizar polimeros parcialmente hidrolizados en procesos de EOR. (FLOERGER SNF, 2015).....	23
Tabla 3: Composición del agua de producción del yacimiento Cerro Dragon.....	25
Tabla 4: Configuración de Z sizer Nano ZS para la medición de diámetros.....	35
Tabla 5: Diámetros hidrodinámicos para las diferentes soluciones de las partículas de Nano sílice.	38
Tabla 6: Diámetros hidrodinámicos para las diferentes soluciones de las partículas de Nano Alúmina	41
Tabla 7: Diámetros hidrodinámicos para las diferentes soluciones de las partículas de sílice.....	44
Tabla 8: Resultados de las mediciones de potencial Zeta para las partículas de EsPVP y el nSi.....	49
Tabla 9: Abreviación de los sistemas utilizados para los ensayos rotacionales y oscilatorios.....	50
Tabla 10: Rango de comportamiento reológicos y tasa de corte para los distintos fluidos.	54
Tabla 11: Región de viscoelasticidad lineal (LVE) para los distintos fluidos analizados.	56
Tabla 12: Comparación de G' y G'' para la región viscoelástica LVE.....	56
Tabla 13: Resultados de los ensayos oscilatorios de amplitud para los fluidos de inyección.....	62
Tabla 14: Comparación de los valores de G' y G'' para los distintos fluidos.....	62
Tabla 15: Valores de frecuencia de corte y tiempo de relajación.....	63
Tabla 16: Comparación de G' y G'' con respecto al fluido de referencia para los ensayos de barrido de frecuencia para 1 rad/s.....	69

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

τ	Esfuerzo cortante o de cizalla, Tensión de corte, Fuerza superficial, Shear Stress
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación. Shear rate
G'	Módulo elástico / Almacenamiento
G''	Módulo viscoso / Perdida
h	Altura
F	Fuerza tangencial
Δx	Distancia horizontal
μ	Viscosidad dinámica o absoluta
ν	Viscosidad cinemática
η	Viscosidad aparente
T	Temperatura
t_0	Esfuerzo umbral
t	Tiempo
Å	Angstrom
nm	Nanómetro
ζ	Potencial Zeta
FR	Factor de recuperación
Mi	Movilidad del fluido “i”
PVP	Polivinilpirrolidona
PAM	Poliacrilamida
PVAc	Polivinilacetato
Es	Esmectita
EsPVP	Esmectita modificada con PVP
S1	Surfactante sintetizado
S2	Surfactante BIO-SOFT N25-12
nSi	Nanopartículas de sílice en polvo (DCP N150)
mSi	Micropartículas de sílice en polvo (CemPLUS Geo D178)
γ Al	γ Alúmina (544833 Sigma-Aldrich)
P3630s	FLOPAAM™ FP 3630s
PS	3g/L de FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)
nF1	3g/L de Esmectita modificada con Polivinilpirrolidona (PVP) en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)
nF2	3g/L de Nanosílice en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)
nH	3g/L de Nanosílice + Esmectita modificada con Polivinilpirrolidona (PVP) en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Fundamentos, objetivos y marco conceptual.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamentos

1.1.1 Recuperación mejorada del petróleo

El petróleo representa una de las fuentes de energía más importante para el desarrollo energético de un país. Según la etapa de producción en la que se encuentre el yacimiento, la extracción de petróleo se puede clasificar en tres métodos. En la recuperación primaria, se aprovecha la energía del yacimiento, utilizando el gradiente de presión entre el fondo y la boca del pozo para extraer los fluidos. A medida que transcurre el tiempo este gradiente de presión disminuye, por esto, surgen los métodos de recuperación secundaria, los cuales se basan en un aporte externo de energía para favorecer la extracción. En estos casos se inyectan fluidos de menor costo que el petróleo para así desplazar el petróleo móvil presente en el yacimiento. Estos fluidos pueden ser agua o gas. Uno de los fluidos desplazantes más populares en la recuperación secundaria es la inyección de agua, lo cual principalmente se debe a su disponibilidad, fácil inyección, facilidad de propagación en el yacimiento y eficiencia para desplazar petróleo. La recuperación secundaria permite obtener un factor de recuperación de crudo (FR, *Ecuación 1*) que ronda entre el 25 al 30%.

$$FR = \frac{\text{Producción acumulada de crudo}}{\text{Volumen original de crudo en el yacimiento}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Tras los métodos de recuperación secundaria, en el yacimiento puede quedar un remanente de alrededor del 60-80% de petróleo, por lo que es útil recurrir a los métodos de recuperación mejorada (EOR), entre los que están los químicos y térmicos. (Pizarro, 2018)

Los métodos químicos (CEOR) consisten en inyectar sustancias que pueden, o no, estar en el yacimiento, pero inyectadas a condiciones específicas para alterar las propiedades de los fluidos contenidos, o modificar las interacciones de los fluidos con la roca que los almacena, esto es, el sistema roca-fluidos. Como resultado, se incrementa el factor de recuperación movilizandovolumenes de petróleo que no se podrían extraer por métodos convencionales.

Según la sustancia que se inyecta, se puede clasificar en métodos miscibles (solventes, dióxido de carbono o microemulsiones), métodos de baja tensión (surfactante), métodos

alcalinos, inyección de agua viscosa (polímeros) y combinación de los anteriores, por ejemplo, inyección de un sistema polímero-surfactante. También existen casos en los que se combina a los polímeros con partículas, de manera de mejorar su resistencia a la degradación mecánica y térmica.

La inyección de surfactantes tiene como objetivo disminuir la tensión interfacial entre el agua y crudo. Sin embargo, por sí solo no es efectivo porque requiere una gran cantidad de surfactante, los cuales son muy costosos. La inyección de soluciones poliméricas logra incrementar la viscosidad del agua y así mejorar la eficiencia de barrido y por ende la recuperación del crudo. (Chavez Rivera, 2015)

En la Figura 1 se muestra una representación del proceso de inyección de surfactante-polímero. La región 1 muestra la zona de petróleo residual que queda en el yacimiento luego de la recuperación secundaria. En primer lugar, se inyecta un Batch de surfactante como se muestra en la región 2 de la Figura 1 y con el fin de desplazar eficientemente, se inyecta un Bach de polímeros solubles en agua (región 3). Por lo general, se continúa inyectando agua después del polímero para continuar el desplazamiento de los fluidos (región 4). (Chavez Rivera, 2015)

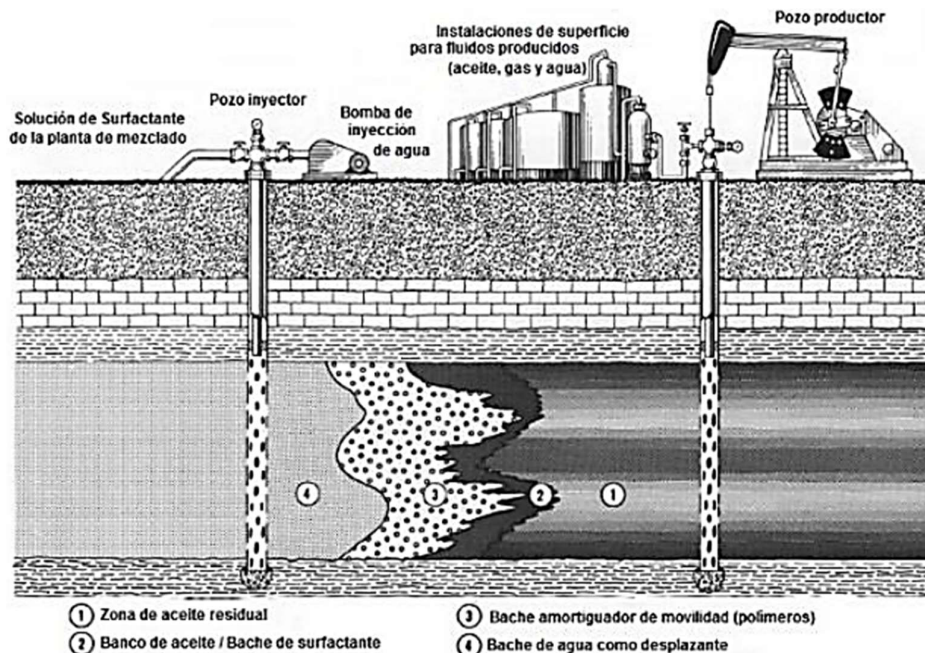


Figura 1:Esquema de inyección de surfactantes-polímero (National Petroleum Council, 1984) .

1.1.2 Contexto histórico en Argentina

La implementación de proyectos de recuperación mejorada de petróleo mediante la inyección de polímeros (CEOR) en Argentina se remonta al año 1993, cuando tres compañías pioneras situaron sus proyectos en las regiones de la Cuenca Neuquina y el golfo San Jorge.

Actualmente, en el país se llevan a cabo seis proyectos de recuperación terciaria, distribuidos equitativamente entre la Cuenca Neuquina y el golfo San Jorge. (más energía, 2021)

El primer proyecto fue liderado por PECOM en 1993 en el yacimiento Catriel Oeste, cerca de la ciudad de Catriel, en Río Negro. Sin embargo, este proyecto enfrentó desafíos significativos debido al taponamiento de los pozos inyectoros con el polímero, lo que llevó a su discontinuación. (más energía, 2021)

En 2007, las compañías Capsa-Capex pusieron en marcha su proyecto en el yacimiento Diadema, en Chubut, marcando así la primera experiencia de masificación de polímeros en Argentina. (más energía, 2021)

En 2012, la multinacional Pluspetrol implementó la inyección de polímeros en el yacimiento El Corcobo Norte. La fase piloto demostró la factibilidad de la implementación a mayor escala con un riesgo técnico reducido, ya que se aplicó sobre reservas probadas. (Perea García, Manfre Jaimes, Batycky, & Thiele, 2024)

YPF inició su incursión en la recuperación terciaria en 2015 con un piloto en Manantiales Behr, Chubut. Posteriormente, en la zona Grimbeek, se masificó el proyecto con la incorporación de 80 pozos y la puesta en servicio de 5 plantas modulares de inyección de polímeros entre 2019 y 2020. (YPF, 2020)

En 2016, YPF también puso en marcha un piloto en Desfiladero Bayo, en la zona de Rincón de los Sauces, con 4 plantas de inyección. Además, en 2020, se inició una prueba piloto en Los Perales, al norte de Santa Cruz. (más energía, 2021)

Por otro lado, Capex tiene planes para iniciar un piloto en el bloque La Guitarrita, ubicado a 50 kilómetros de Comodoro Rivadavia, Chubut, donde se ha inyectado agua durante los últimos 30 años. (más energía, 2021)

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Generales

Analizar y desarrollar un fluido desplazante innovador para el proceso de recuperación mejorada de petróleo basado en la adición de nanopartículas a soluciones poliméricas.

1.2.2 Objetivos Particulares

1. Comprender los procesos de recuperación de petróleo y el impacto de los posibles aditivos químicos en el proceso.
2. Caracterizar el comportamiento de las distintas partículas en diferentes medios.
3. Sintetizar diferentes fluidos desplazantes, a partir de soluciones poliméricas con surfactantes y nanopartículas.
4. Analizar la reología de los fluidos desplazantes a diferentes temperaturas.
5. Analizar la existencia de comportamiento viscoelástico en los diferentes sistemas.
6. A través de ensayos oscilatorios, analizar los módulos de pérdida y almacenamiento, además de determinar el tiempo de relajación de los distintos fluidos.

1.3 Marco conceptual

1.3.1 Polímeros

La palabra polímero está formada por dos sufijos, el sufijo “mero” significa “unidad”, mientras que “poli” significa “muchas”, por lo tanto, la palabra polímero significa “muchas unidades”. En este contexto, el término polímero se refiere a un grupo unitario de átomos o moléculas que define una distribución característica para un polímero. Los polímeros son materiales formados por cadenas de moléculas. Las cadenas tienen pesos moleculares promedio que van de 10.000 a más de un millón de g/mol y que se forman al unir muchos meros o unidades mediante un enlace químico para formar moléculas gigantes conocidas como macromoléculas. (Askeland & Wright, 2017)

Existen distintas clasificaciones para los polímeros (Askeland & Wright, 2017), una de ellas es según la estructura de las cadenas:

- Polímero lineal está formado de cadenas moleculares en forma de espagueti, Figura 2.(a).
- Polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas secundarias más pequeñas (ramales) que nacen de las cadenas principales, Figura 2.(b).

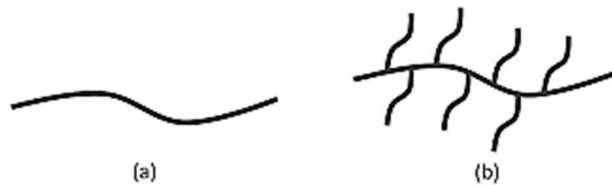


Figura 2: Clasificación de polímeros según su estructura: (a) Lineal, (b) Ramificado. (Bolaños & Alvarez, 2018)

Según el acomodamiento de las cadenas moleculares

- Amorfos son aquellos polímeros que al solidificar lo hacen sin un orden específico. Este desorden es el que define sus propiedades físicas.
- Cristalinos al solidificar sus cadenas buscan formar estructuras en la cual se observa un acomodo molecular.

Según su composición química

- Homopolímeros son aquellos polímeros en los que todos los monómeros que los constituyen son iguales.
- Copolímeros están formados por dos o más monómeros diferentes.

Los polímeros pueden degradarse según las condiciones a la que son sometidos. Pueden degradarse mecánicamente debido a caídas de presión específicas. Por ejemplo, durante el pasaje del polímero a través de dispositivos de corte, como válvulas, Figura 3. Por ejemplo, las poliacrilamidas son sensibles al cizallamiento que degrada el polímero en moléculas más pequeñas.

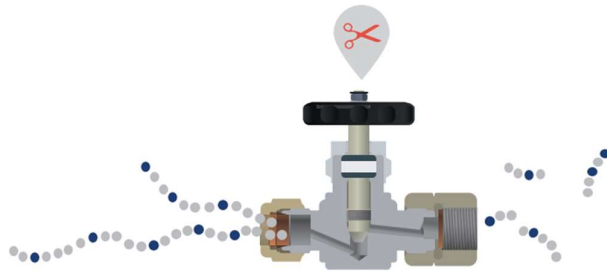


Figura 3: Ejemplo de degradación mecánica en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015)

En el diseño de las instalaciones para la inyección de fluidos poliméricos se debe tener en cuenta:

- Equipos de disolución e inyección superficial,
- Velocidad del fluido,
- Líneas de inyección (restricción, estranguladores),
- Superficie de perforaciones,
- Permeabilidad del embalse,
- Reducción de la superficie de inyección por taponamiento.

Otro problema que pueden sufrir los polímeros durante los procesos de recuperación de petróleo es la degradación química, la cual es causada por radicales libres. Es fundamental minimizar la degradación química eliminando los radicales libres, eliminando el oxígeno y cubriendo los equipos de disolución, Figura 4.

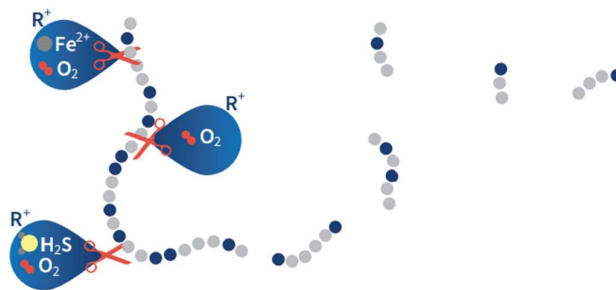


Figura 4: Ejemplo de degradación química en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015)

Además de los problemas mencionados, también existen problemas con la degradación térmica, que está relacionado con la hidrólisis del polímero y la precipitación con cationes divalentes, Figura 5.

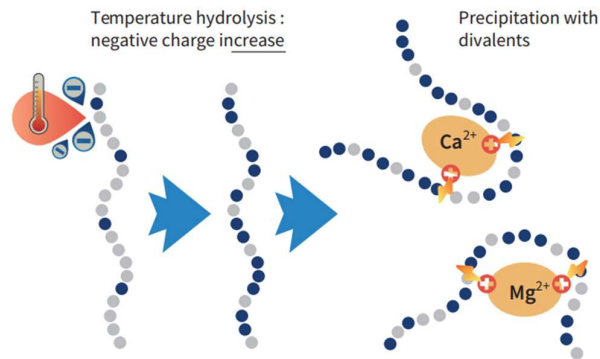


Figura 5: Degradación térmica en polímeros aplicados en procesos de CEOR. (FLOERGER SNF, 2015)

Los copolímeros acrilamida/ácido acrílico son estables hasta 75°C. Por encima de 75 °C y hasta 120 °C, se pueden utilizar polímeros que contengan acrilamida u otros monómeros resistentes al calor.

Por encima de 50°C, se producirá la hidrólisis del polímero, lo que dará como resultado una mayor anionicidad. Cuando la anionicidad aumenta por encima de un nivel crítico (35 % a 40 %), se producirá precipitación con iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}), lo que provocará una pérdida de viscosidad.

En los yacimientos de temperatura media a alta, se debe privilegiar los polímeros de baja anionicidad. La calidad del proceso de fabricación del polímero es fundamental para evitar una alta polidispersidad. (FLOERGER SNF, 2015)

1.3.2 Arcillas

Una arcilla se puede definir como un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de grano fino (menor a 4 μm), el cual es generalmente plástico con el contenido apropiado de agua y se endurecen al ser secados al aire o calcinados. (Guggenheim & Martin, 1995)

La estructura cristalina de las arcillas está formada por dos estructuras fundamentales, una constituida por tetraedros de sílice (SiO_4), que polimerizados y unidos por sus vértices compartiendo los oxígenos, forma una malla hexagonal con una estructura continua en dos dimensiones denominada capa Tetraédrica (T), Figura 6. (Sampietro, 2018)

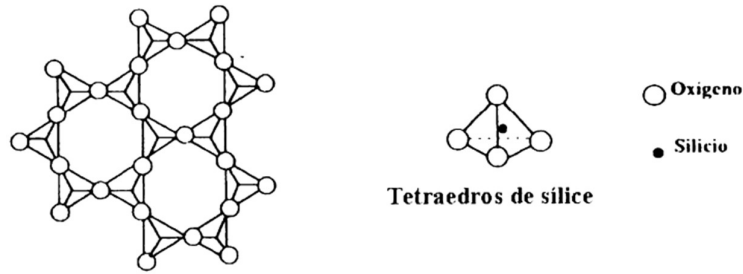


Figura 6: Representación esquemática de la vista en planta y espacial de la capa tetraédrica. (Picasso, María, & Kou, 2008)

La otra unidad está constituida por octaedros de alúmina que también polimerizan y comparten los oxígenos. La estructura es bidimensional y forma lo que se denomina capa octaédrica (O), Figura 7. Los cationes que participan en esta unidad son: Al^{+3} , Mg^{+2} y Fe^{+2} ; pero otros cationes como el Li^{+} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} pueden reemplazarlos en forma isomórfica y generando cargas negativas en las láminas formadas. (Bailey, 1980)

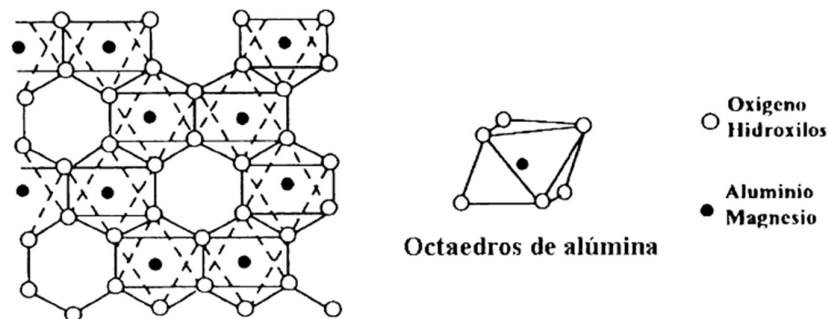


Figura 7: Representación esquemática de la vista en planta y espacial de la capa octaédrica. (Picasso, María, & Kou, 2008)

Cuando una capa tetraédrica (T) se une a una octaédrica (O), a través de sus oxígenos apicales, se forma una lámina del tipo 1:1 (T-O). Ejemplo de este tipo son el grupo de las caolinitas (Figura 8). Si el empaquetamiento es de dos tetraédricas rodeando una octaédrica, es una del tipo 2:1 o T-O-T, un ejemplo de estas son las estructuras de la illita, vermiculita y esmectita. (Fernandez, 2015)

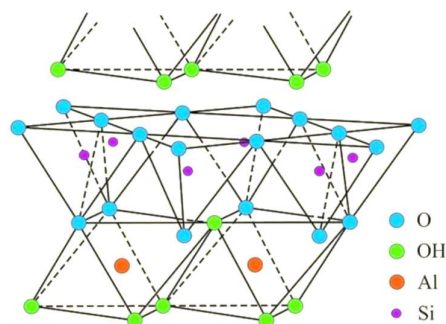


Figura 8: Estructura 1:1. Arcilla caolinita. (Fernandez, 2015)

Dentro de cada grupo de minerales arcillosos existe una segunda clasificación en subgrupos que tiene su base en la composición de la hoja octaédrica. Aquellos minerales arcillosos en los cationes centrales de las posiciones octaédricas son trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} tendrán solo dos de cada tres posiciones ocupadas y por lo tanto se denominan dioctaédricos. Cuando estas posiciones son ocupadas por cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+} no hay posiciones vacantes y el mineral se denomina trioctaédrico. (Fernandez, 2015)

Según la AIPEA, los filosilicatos se pueden clasificar según el tipo de apilamiento, el tipo de catión en la hoja octaédrica, la carga neta estructural y tipo de catión (moléculas o agua) en el espacio interlamina.

Tabla 1: Clasificación general de filosilicatos. (Fernandez, 2015)

Tipo de capa	Material Interlámina	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1 (T:O)	Ninguna o agua de hidratación	Caolinita-Serpentina ($x=0$)	Caolinita (Dioctaédrica)	Caolinita, Halloysita
			Serpentina (Trioctaédrica)	Crisotilo
2:1 (T:O:T)	Ninguno	PirofilitaTalc o ($x\approx 0$)	Pirofilita (Dioctaédrica)	Pirofilita
			Talco (Trioctaédrica)	Talco
	Cationes hidratados intercambiables	Esmectitas ($x\approx 0,2-0,6$)	Dioctaédricas	Montmorillonita Beidelita
			Trioctaédricas	Sapionita, Hectorita, Sauconita
			Dioctaédricas	Vermiculitas Dioctaédricas
			Trioctaédricas	Vermiculitas Trioctaédricas
	Cationes	Mica ($x\approx 1$)	Dioctaédricas	Muscovita, Paragonita
			Trioctaédricas	Flogopita, Biotita, Lepidolita

2:1:1 (T:O:T:O)	Hidróxidos	Mica Frágil ($x \approx 2$)	Dioc-taédricas	Margarita
			Trioctaédricas	Clintonita, Anandita
		Cloritas ($x \approx \text{variable}$)	Dioc-taédricas	Donbassita
			Di-Trioctaédricas	Cookerita, Sudoita
2:1 (Fibrosas)	Ninguno	SepiolitaPaly gorskita ($x \approx \text{variable}$)	Trioctaédricas	Clinocloro, Chamásita, Nimita
			Sepiolitas Paligorskitas	Sepiolitas Paligorskitas

La interacción de las arcillas con su entorno está influenciada por muchos factores, como el carácter ácido-básico (pH y fuerza iónica) y las condiciones termodinámicas (presión y temperatura) del medio circundante.

Para una arcilla, se puede referir al conjunto de capas como una “partícula” y a un conjunto de partículas como un agregado, a organizaciones de mayor número y tamaño denominados ensambles, Figura 9. La estructura porosa de las arcillas son resultado de los diferentes espacios interpartícula generados.

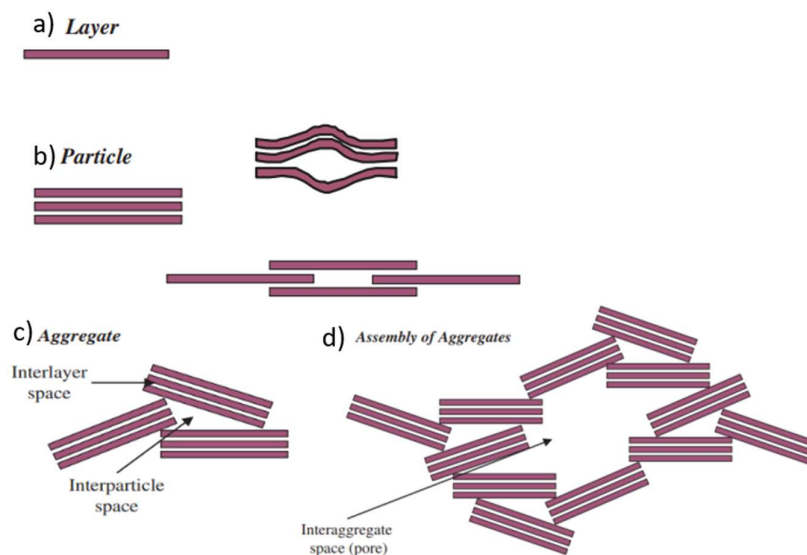


Figura 9: Representación de a) Láminas, b) Partículas, c) Agregados y d) Ensamble de agregados para las arcillas. (Bergaya, 2008)

1.3.2.1 Descripción general de la Montmorillonita

La Montmorillonita es un mineral del grupo de los filosilicatos, perteneciente al grupo de la Esmectita y presenta la estructura típica de un filosilicato del grupo 2:1 (Redón, 2009). Se estructura trilaminar está formada por dos láminas tetraédricas de silicato (SiO_2) y una

lámina octaédrica intermedia de alúmina o magnesio, la cual está unida por los extremos a dos tetraedros externos de sílice, de modo que los iones oxígenos de la lámina octaédrica también pertenecen a la lámina del tetraedro (Figura 10). Estas láminas se organizan en capas formando apilamientos con un espacio regular entre ellas. Un parámetro que caracteriza a las arcillas es la distancia basal, la cual indica la separación existente entre la superficie basal de una capa y la correspondiente a la capa siguiente. (Castro, 2012)

Como se muestra en la Figura 10, el espacio interlaminar o intercapas existente entre las láminas de una arcilla se conoce como “galería”. Este espacio puede variar en función de varios factores, como la cantidad de agua adsorbida, la naturaleza de los cationes presentes, y la incorporación de otros compuestos, como surfactantes o polímeros. (Bergaya, 2008)

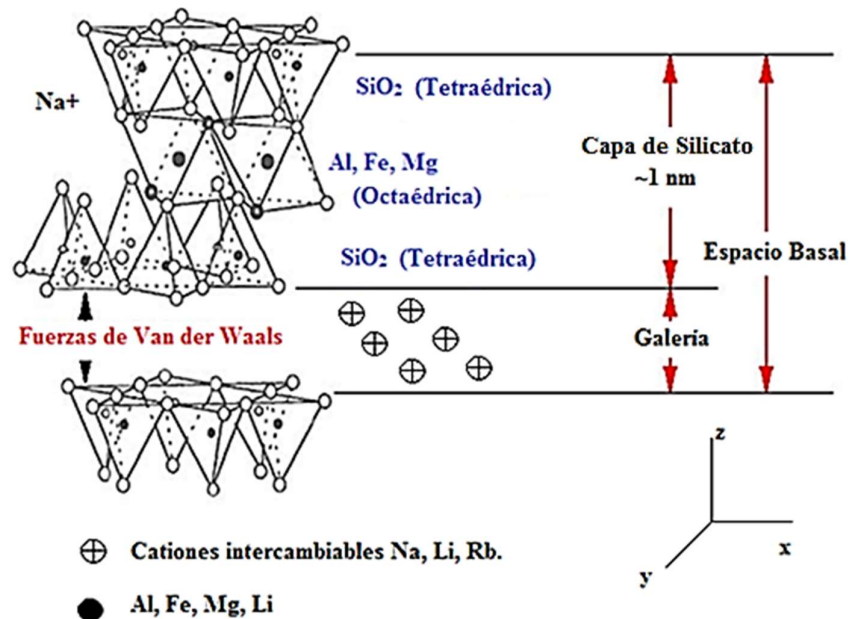


Figura 10: Estructura del filossilicato 2:1 Montmorillonita. (Castro, 2012)

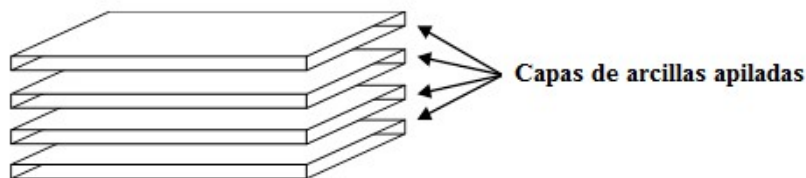


Figura 11: Capas de arcilla apiladas. (Pinnavaia, 1983) (Theng, 1979)

La montmorillonita se caracteriza por ser un material expandible, esto se debe a que en la distancia intercapa pueden situarse cationes, como Na⁺ o Ca²⁺, o también moléculas polares como de agua o moléculas orgánicas, que dependiendo de su geometría, causan

la separación de las capas. De esta manera la distancia basal de la esmectita no es fija, puede variar hasta la completa separación de las capas individuales. (Castro, 2012)

1.3.2.2 Conceptos de intercalación y exfoliación de arcillas

Como las arcillas presentan un comportamiento hidrofílico, esto no permite un mezclado con un polímero (hidrofóbico) para formar un nanocompuesto. Por este motivo surgen las técnicas de modificación orgánica de la superficie de las arcillas. Para conseguir la correcta dispersión de los silicatos, se suelen utilizar agentes de acoplamiento o precursores, que son moléculas de surfactantes o aminoácidos, constituidas por grupos específicos que le brindan carácter hidrofílico y otros grupos con carácter organofílico. Si estas moléculas precursoras, están presentes en la galería de por ejemplo una esmectita, prevalece un ambiente hidrofóbico, favoreciendo la intercalación del polímero.

En particular, la lámina de la Montmorillonita presenta una carga negativa y por eso atrae iones positivos, como los iones sodio. Los cationes no están fuertemente unidos a la superficie de la arcilla, de manera que pueden ser sustituidos por los cationes de pequeñas moléculas. En la Figura 12, se puede observar las láminas de montmorillonita con cationes de sodio. Si se sustituyen estos iones por alguno como por ejemplo iones amonio cuaternarios, los cuales tienen una larga cadena de alcoholes, lo que hace que la arcilla presente una mayor compatibilidad con polímeros orgánicos, la energía superficial de la arcilla modificada es más baja en comparación con la arcilla no modificada. (Castro, 2012)

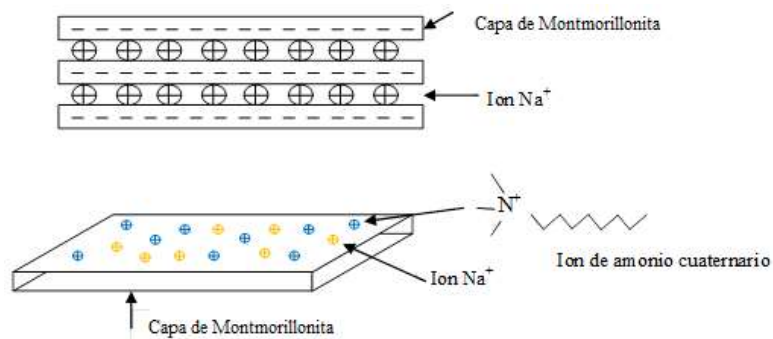


Figura 12: Montmorillonita con iones sodio o amonio en su superficie. (Pinnavaia, 1983)

El polímero puede intercalarse en el interior de las galerías. El número de iones susceptibles de intercambio depende de la densidad de carga de la arcilla y de la capacidad de intercambio iónico. Esta propiedad junto con la longitud de la cadena del surfactante determina la separación de las capas. Cuando existe baja densidad de carga, el surfactante

suele disponerse en capas simples. Conforme aumenta la densidad de carga, se forman capas dobles y triples (Figura 13). En los casos en los que la capacidad de intercambio iónico es alta ($CIC > 120 \text{ meq}/100 \text{ g}$) y además la cadena de surfactante es larga (más de 15 átomos de carbono), el empaquetamiento del surfactante entre las láminas de arcilla puede ser tipo parafina (Schadler, Braun, & Ajayan, 2003) (Rodríguez, 2008).

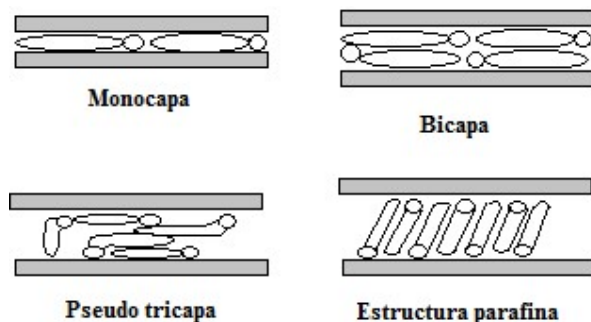


Figura 13: Disposición de los surfactantes entre las láminas de arcilla tras el intercambio iónico. (Schadler, Braun, & Ajayan, 2003) (Rodríguez, 2008)

Debido al elevado CIC de la Montmorillonita, puede ser fácilmente modificada mediante reacciones de intercambio catiónico, modificando así su polaridad. Los cationes que se encuentran en la región interlamilar pueden intercambiarse por otros de igual carga con un mayor tamaño. Generalmente los iones utilizados para modificar las Montmorillonitas suelen ser surfactantes catiónicos, es decir moléculas orgánicas con un carácter ambipolar. El grupo catiónico se une en la superficie de la arcilla mediante fuerzas coulombicas, mientras que la parte polar queda en la parte exterior. Con este tipo de modificación se obtiene una arcilla más a fin a las cadenas del polímero que son apolares. (Castro, 2012)

Se dice que la arcilla está en su estado exfoliado cuando el espacio basal aumenta hasta tal grado en el cual nos encontramos con capas de arcillas que no interactúan entre sí, eliminándose la atracción de fuerza entre ellas. En dicho estado las capas están completamente individuales (no agrupadas). (Castro, 2012)

1.3.3 Nanopartículas

Las nanopartículas son materiales con dimensiones en la escala nanométrica, es decir, en el rango de 1 a 100 nanómetros. Esta dimensión les confiere propiedades únicas que difieren significativamente de las de sus contrapartes a escala macroscópica o molecular. Los factores principales de esta diferencia son los efectos de superficie y efectos

cuánticos. Estos factores hacen que los nanomateriales exhiban propiedades mecánicas, térmicas, magnéticas, electrónicas, ópticas y catalíticas mejoradas o novedosas. (Llanos Gallo, Manrique Ventura, Quintero, & Castro, 2020)

Las nanopartículas tienen un tamaño extremadamente pequeño, lo que les otorga una alta relación superficie-volumen. Esta característica les confiere propiedades distintivas, como una mayor reactividad química y una mayor área de superficie disponible para la adsorción de moléculas. (Llanos Gallo, Manrique Ventura, Quintero, & Castro, 2020)

La composición de las nanopartículas y los procesos químicos que tienen lugar en su superficie pueden alcanzar una gran complejidad. Las nanopartículas pueden agruparse o permanecer en estado libre, dependiendo de las fuerzas de atracción o repulsión que intervengan entre ellas (Figura 14). Debido a la naturaleza altamente aleatoria de las interacciones entre las partículas y su entorno, no se encontrarán en un tamaño único ni en un único estado de agregación, sino que existirá una distribución de estos fenómenos. (Pizarro, 2018)

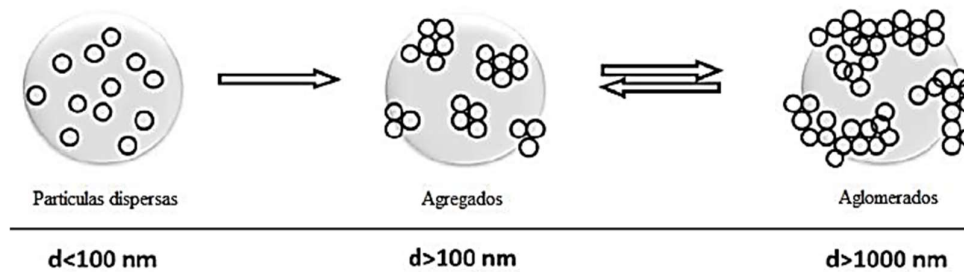


Figura 14: Estados de agregación de nanopartículas en suspensión. (Pizarro, 2018)

1.3.4 Viscosidad

La viscosidad es una propiedad física de un fluido que caracteriza su resistencia a fluir. (Fox, McDonald, & Pritchard, 2004)

Se considera el comportamiento de un elemento fluido entre las dos placas infinitas que se muestran en la Figura 15. La placa superior se mueve a velocidad constante, δu , bajo la influencia de una fuerza aplicada constante, δF_x . El esfuerzo cortante, τ_{yx} , aplicado al elemento fluido está dado por la Ecuación 2.

$$\tau_{yx} = \frac{\delta F_x}{\delta A_y} \left[\frac{N}{m^2} = Pa \right] \quad \text{Ecuación 2}$$

donde δA_y [m^2] es el área de contacto de un elemento fluido con la placa, y δF_x [N] es la fuerza ejercida por la placa sobre ese elemento.

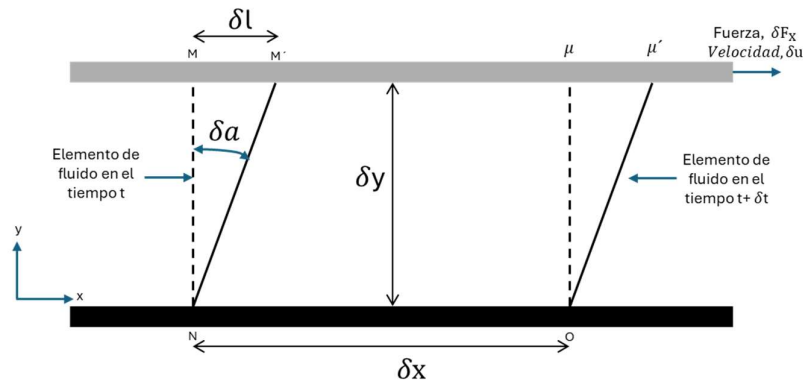


Figura 15: Deformación de un elemento de fluido. (Fox, McDonald, & Pritchard, 2004)

Así, el elemento fluido de la Figura 15, cuando se somete a un esfuerzo cortante τ_{yx} , experimenta una tasa de corte dada por $\frac{du}{dy} = \dot{\gamma}$ [s^{-1}].

Según sea el comportamiento del esfuerzo cortante de un fluido con respecto a la velocidad de deformación, se puede clasificar a los fluidos de distinta manera.

Los fluidos newtonianos son aquellos en los que el esfuerzo de corte es directamente proporcional a la velocidad de deformación, *Ecuación 3*.

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy} = \mu * \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde la constante de proporcionalidad μ representa la viscosidad absoluta (o dinámica), medida en centipoises (cP) y $\frac{du}{dy}$ es velocidad de deformación o cizalla, también conocida tasa de corte o también llamado shear rate.

En mecánica de fluidos, a menudo se relacionan la viscosidad absoluta μ y la densidad ρ (medida en $\frac{kg}{m^3}$). Esta relación se denomina viscosidad cinemática ν , la cual se mide en m^2/s . Se puede expresar mediante la *Ecuación 4*.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Ecuación 4}$$

Un fluido es considerado no newtoniano cuando el esfuerzo cortante no es directamente proporcional a la velocidad de deformación. Los fluidos no newtonianos comúnmente se clasifican en comportamiento independiente o dependiente del tiempo. En el diagrama

reológico de la Figura 16 se muestran ejemplos de comportamientos independientes del tiempo.

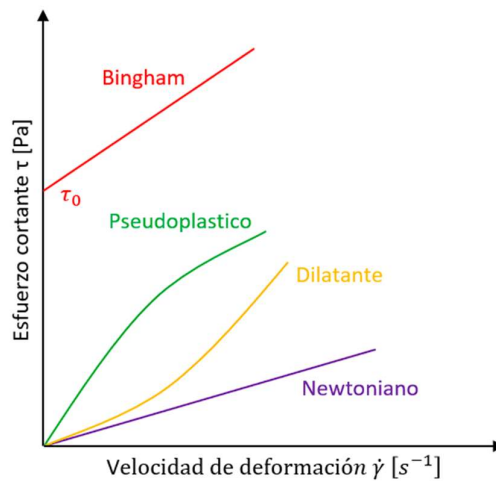


Figura 16: Comportamiento de distintos fluidos. (Fox, McDonald, & Pritchard, 2004)

Para los fluidos no newtonianos se suele utilizar el concepto de viscosidad aparente (η), la cual se mide al igual que la viscosidad cinemática en cP. La viscosidad aparente se define como el cociente entre el esfuerzo de corte (τ_{yx}) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), según se muestra en la Ecuación 5.

$$\eta = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Para este tipo de fluidos en muchas aplicaciones de ingeniería suele ser adecuado el modelo de ley de potencia, Ecuación 6.

$$\tau_{yx} = k \left(\frac{du}{dy} \right)^n = k * \dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación 6}$$

donde el exponente, n , se denomina índice de comportamiento del flujo y el coeficiente k [$Pa * s^n$], índice de consistencia.

Los fluidos para los cuales la viscosidad aparente disminuye al aumentar la deformación ($n < 1$) se denominan fluidos pseudoplásticos. Si la viscosidad aparente aumenta al aumentar la tasa de deformación ($n > 1$), el fluido se denomina dilatante (o espesamiento por cizallamiento). Un "fluido" que se comporta como un sólido hasta que se supera un límite elástico mínimo (τ_{yx0}) y posteriormente muestra una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de deformación se denomina plástico ideal o de Bingham. El modelo de tensión cortante correspondiente responde a la Ecuación 7. (Pizarro, 2018)

$$\tau_{yx} = \tau_{yx0} + \mu_p \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde μ_p es la constante de proporcionalidad una vez superado el límite elástico τ_{yx0} , denominada viscosidad aparente.

Las suspensiones de arcilla, los lodos de perforación y la pasta de dientes son ejemplos de sustancias que presentan este comportamiento.

Después de la deformación, algunos fluidos vuelven parcialmente a su forma original cuando se libera la tensión aplicada; tales fluidos son llamados viscoelásticos.

1.3.5 Tensión interfacial

La tensión interfacial (TIF) es una propiedad de la interfaz entre dos fases inmiscibles. Es la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas. Es una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas que interactúan en la frontera de dos fases. (Schlumberger)

En general, las moléculas de surfactantes se sitúan en la interfaz y por lo tanto disminuyen la tensión interfacial. Para agua en equilibrio con hidrocarburo es del orden de 35 dina/cm (o mN/m). En presencia de surfactante se reduce generalmente a 1 ó 0,1 dina/cm, pudiendo alcanzar 0,001 dina/cm. Una baja tensión interfacial es esencial para la recuperación de petróleo.

Los surfactantes, también conocidos como tensoactivos, son compuestos orgánicos de carácter anfifílico, debido a que están conformados por un grupo apolar, constituido por una cadena de carbonos, y un grupo polar en la misma molécula, Figura 17 (a). La parte hidrófoba (cola) es soluble en hidrocarburos y la parte hidrofílica (cabeza) es soluble en agua.

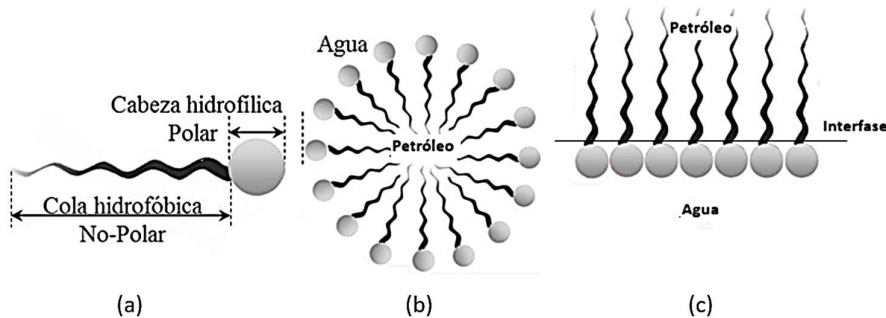


Figura 17: Representación de un surfactante y su forma de actuar. (Pereira & Cartes, 2017)

Cuando el conglomerado de moléculas tensoactivas forma una micela, esta rodea y cubre en su interior al hidrocarburo, produciendo así una microemulsión (mezcla de dos fases inmiscibles, agua- petróleo), la cual permite movilizar con mayor facilidad el petróleo residual hacia los pozos productores, Figura 17 (b).

Los surfactantes reducen la tensión interfacial adsorbiéndose en la interfase líquido-líquido (Figura 17 (c)), es por ello que todas sus aplicaciones y usos provienen de dos propiedades fundamentales: la capacidad de adsorberse en las interfaces y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas.

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer total o parcialmente su doble afinidad polar- no polar. (Pizarro, 2018)

1.3.6 Sedimentación de partículas

La sedimentación es el proceso por el cual las partículas sólidas en suspensión en un fluido se separan y se depositan en el fondo debido a la gravedad. La velocidad de sedimentación de una partícula se describe mediante la Ley de Stokes para partículas esféricas en un fluido viscoso bajo condiciones de flujo laminar (Lightfoot, Bird, & Stewart, 1992). Esta ley sigue la *Ecuación 8*.

$$v_s = \frac{2r^2(\rho_p - \rho_f)g}{2\eta} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

- v_s es la velocidad de sedimentación,
- r es el radio de la partícula,
- ρ_p es la densidad de la partícula,
- ρ_f es la densidad del fluido,
- g es la aceleración debida a la gravedad,
- η es la viscosidad del fluido.

La temperatura influye significativamente en la velocidad de sedimentación, especialmente debido a su efecto en la viscosidad del fluido. Generalmente, al aumentar la temperatura, la viscosidad de los líquidos disminuye, lo que reduce la resistencia al movimiento de las partículas y resulta en una mayor velocidad de sedimentación.

La concentración de partículas también afecta la velocidad de sedimentación. Este fenómeno, conocido como sedimentación impedida, se refiere a la reducción en la velocidad de sedimentación de las partículas debido a la interacción entre ellas en

suspensiones concentradas. Cuando la concentración de partículas es suficientemente alta, las partículas comienzan a interferir entre sí, creando un efecto de "atrapamiento" que reduce la velocidad de sedimentación individual. (Lightfoot, Bird, & Stewart, 1992)

Capítulo II
MATERIALES Y MÉTODOS

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Polímeros

El objetivo de la inyección de polímero en un reservorio es mejorar la eficiencia del barrido de petróleo, disminuyendo el contraste de movilidad entre el agua y el petróleo. Por esto se busca alcanzar un factor de movilidad lo más cercana a uno. La definición del factor de movilidad se muestra en la *Ecuación 9*.

$$\text{Factor de movilidad} = \frac{M_{\text{petróleo}}}{M_{\text{agua}}} = \frac{k_{\text{petróleo}}/\mu_{\text{petróleo}}}{k_{\text{agua}}/\mu_{\text{agua}}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

- $M_{\text{petróleo}}$ y M_{agua} son las movilidades del petróleo y agua respectivamente.
- $\mu_{\text{petróleo}}$ y μ_{agua} son las viscosidades del petróleo y agua respectivamente.
- $k_{\text{petróleo}}$ y k_{agua} son las permeabilidades relativas para el petróleo y el agua.

Al optimizar el factor de movilidad, se busca equilibrar las movilidades de ambos fluidos, facilitando un desplazamiento más uniforme del petróleo por parte del fluido de inyección. (Lake, 1989)

Mientras que, en la recuperación secundaria, el fluido desplazante del petróleo es el agua, en los procesos de recuperación mejorada de petróleo (CEOR), se busca aumentar la viscosidad aparente del fluido desplazante. Este efecto se logra con la incorporación de una poliacrilamida, como agente viscosificante. El petróleo (fluido desplazado) es barrido entonces, con una solución de poliacrilamida (fluido desplazante).

Actualmente los polímeros más utilizados en estos procesos son las poliacrilamidas en su forma parcialmente hidrolizada (HPAM) y el biopolímero Xanthan o Xantano. El HPAM (Figura 18) es un co-polímero de PAM y ácido poliacrílico, obtenido por hidrólisis parcial de PAM o por co-polimerización de acrilato de sodio con acrilamida. (FLOERGER SNF, 2015)

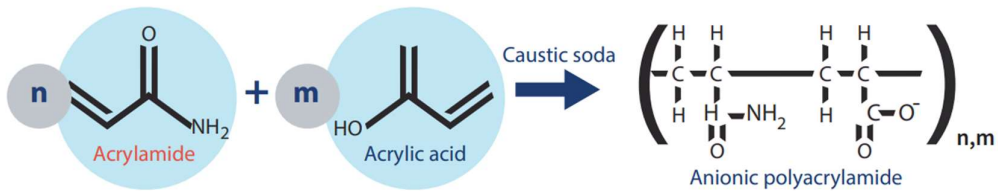


Figura 18: Representación de estructura de una poliacrilamida HPAM. (FLOERGER SNF, 2015)

En la Tabla 2 se muestra una comparación entre ventajas y desventajas de utilizar HPAM en los procesos de recuperación de petróleo.

Tabla 2 : Ventajas y desventajas de utilizar polimeros parcialmente hidrolizados en procesos de EOR. (FLOERGER SNF, 2015)

Ventajas	Desventajas
Excelente inyectividad y propagación.	Sensible al corte.
Alto poder viscosificante.	Sensible a la sal y la temperatura.
Buena estabilidad en el tiempo a temperaturas de reservorio moderadas.	Sensible a la degradación química.
Rentable y alta capacidad de producción en todo el mundo.	Baja biodegradabilidad.
No tóxico.	

La serie de polímeros FLOPAAM™ (FP) de la marca SNF Floerger son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas. Esta serie de polímeros suelen ser utilizados en un gran número de proyectos de CEOR.

En este trabajo, particularmente se utilizó el polímero FLOPAAM™ (FP) 3630s, el cual posee un peso molecular de 14 millones de Dalton y tiene un porcentaje de hidrólisis del 35%, lo cual brinda una elevada solubilidad en agua, requiriendo bajos períodos de tiempo de hidratación al momento de preparar soluciones.

2.1.2 Surfactantes

Uno de los surfactantes utilizados en este trabajo fue formulado previamente en el laboratorio de operaciones de la Facultad de Ingeniería de la UNCo. Consiste en una mezcla de dos surfactantes aniónicos diseñada específicamente para las condiciones del yacimiento Cerro Dragón. La composición exacta de este surfactante es confidencial. En este trabajo, será denotado como S1.

Además, se empleó otro surfactante comercial no iónico conocido como BIO-SOFT N25-12. Este surfactante es un etoxilato de alcohol lineal C12-15 con características de humectación y formación de espuma moderada. Este surfactante será denotado como S2.

2.1.3 Partículas

La incorporación de partículas en soluciones poliméricas puede tener diversos efectos, como aumentar la viscosidad del fluido o mejorar su resistencia a la deformación mecánica o térmica. Esto permite trabajar en condiciones desfavorables y con una menor concentración de polímero en el fluido desplazante, lo que a su vez reduce los costos del proceso.

Se llevaron a cabo ensayos con diferentes tipos de partículas para determinar cuáles serían las más beneficiosas para combinarlas con el polímero. Las partículas utilizadas fueron las siguientes:

- Nanopartículas de sílice en polvo (DCP N150), denotadas en este trabajo como nSi.
- Micropartículas de sílice en polvo (CemPLUS Geo D178), denotadas en este trabajo como mSi.
- γ Alúmina (544833 Sigma-Aldrich), denotadas en este trabajo como γ Al.
- Esmectita exfoliada con polivinilpirrolidona (PVP K30, 40000 Da), denotadas en este trabajo como EsPVP.

Particularmente, las partículas de arcillas son regionales, provenientes de un depósito localizado en la Provincia de Río Negro (Área Lago Pellegrini), constituida por un 98 % de montmorillonita. Estas partículas de arcillas fueron exfoliadas con polivinilpirrolidona (PVP). Esta modificación fue realizada con anterioridad en los laboratorios de operaciones de la facultad de ingeniería de la UNCo por Romina Castro (2012) (FLOERGER SNF, 2015). Fueron diseñadas con el propósito de obtener dispersiones de arcillas estables en una poliacrilamida de interés en CEOR, y se exfoliaron con el objetivo de disminuir su tamaño a escala nanométrica.

La incorporación de la PVP K30 como agente precursor en la exfoliación de la montmorillonita se basa en que es un polímero biocompatible de la elevada estabilidad térmica y de carácter hidrofílico. Estas características permiten una buena afinidad química entre las poliacrilamidas y la arcilla modificada, y podrían mejorar la estabilidad térmica del fluido resultante.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparación de agua de inyección

Para preparar las soluciones utilizadas en las diferentes experiencias, fue necesario replicar las condiciones de salinidad del agua de producción del yacimiento Cerro Dragón de la provincia de Chubut. La composición de sales de esta agua se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición del agua de producción del yacimiento Cerro Dragon.

Compuesto	Concentración [g/L]
<i>Na₂SO₄</i>	0,0266
<i>NaHCO₃</i>	0,201
<i>NaCl</i>	1,599
<i>KCl</i>	5

Se siguió el orden de agregado de las sales al agua destilada según lo establecido por la norma API RP 45, comenzando con Na₂SO₄, seguido de NaHCO₃, NaCl y finalmente KCl. El procedimiento consistió en disolver cada sal por separado en 50 ml de agua destilada y luego mezclarlas en el orden mencionado anteriormente. La solución resultante se llevó al volumen necesario y se dispuso en un agitador magnético durante 30 minutos antes de su uso.

2.2.2 Preparación de partículas en suspensión en agua de inyección y surfactante

Para llevar a cabo los ensayos de medición de diámetro hidrodinámico, primero fue necesario suspender las partículas en un líquido. Se analizó el efecto de la adición de un surfactante al agua de producción. Luego de agregar las partículas, se agitaron durante 5 minutos en un vortex para garantizar una dispersión adecuada para su medición.

2.2.3 Preparación de los fluidos desplazantes

La preparación de los fluidos poliméricos se llevó a cabo siguiendo lo indicado por la norma API RP 63 (A.P.I, 1990). Se utilizó el polímero FLOPAAM 3630s lote RUD1047 de origen chino, que se caracteriza por tener un peso molecular de 14 millones de Daltons.

Las partículas fueron agregadas a la solución de poliacrilamida para dar lugar al nanofluido.

El fluido de desplazamiento de referencia considerado fue el sistema polímero-surfactante. Para su preparación, en primer lugar, se agregó el surfactante al agua de

inyección en un recipiente sobre un agitador y se homogeneizó utilizando el agitador magnético. Posteriormente, se aumentó la velocidad de agitación hasta la formación de un vórtice y se agregó lentamente la cantidad necesaria de polímero sólido en polvo para alcanzar la concentración deseada sobre el hombro del vórtice. Luego, se disminuyó la agitación a 200 rpm y se mantuvo durante 72hs para permitir la disolución e hidratación completa.

Para la preparación de los sistemas con nanopartículas (PSN), primero se agitaron en el vortex durante 2 minutos las partículas dispersas en agua de inyección con surfactante, asegurando una correcta dispersión. Luego, se calentaron a baño maría en un baño de agua a 60°C para facilitar su dispersión, tras lo cual se añadieron a un volumen de agua de inyección y se agitaron. El polímero sólido se agregó siguiendo las indicaciones mencionadas anteriormente.

2.2.4 Diámetro hidrodinámico

El diámetro hidrodinámico representa el tamaño aparente de las partículas en el medio líquido. Es fundamental para comprender su comportamiento e interacción con el entorno circundante.

Entre los métodos empleados para determinar el diámetro hidrodinámico se encuentra la dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS), ampliamente utilizado en la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas dispersas en un líquido.

El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y, por lo tanto, del tamaño de la partícula a través de la relación de Stokes-Einstein. (Malvern Panalytical)

Es importante destacar que cuando una partícula dispersa se mueve en un medio líquido, suele adherirse una capa eléctrica dipolar a su superficie, como se ilustra en la Figura 19. Esta capa eléctrica ejerce influencia en el movimiento de la partícula y, por tanto, en la dispersión de luz dinámica (DLS), lo que conlleva a que el diámetro medido sea mayor en comparación con las medidas obtenidas mediante técnicas como el microscopio electrónico de transmisión (TEM). La magnitud del espesor de esta capa está sujeta a diversos factores, incluida la conductividad eléctrica del líquido. (Fritsch, s.f.)

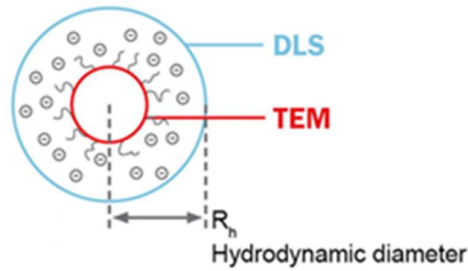


Figura 19: Representación del diámetro hidrodinámico. (Fritsch, s.f.)

Para llevar a cabo la medición de los diámetros hidrodinámicos, se utilizó el equipo Zsizer Nano ZS de Malvern. Para ello, es necesario conocer en primera instancia la viscosidad del líquido, el índice de refracción de las partículas y del solvente, y la constante dieléctrica del solvente.

2.2.5 Potencial Zeta (ζ)

El potencial Zeta (ζ) es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que afectan la estabilidad. (Malvern Panalytical)

El desarrollo de una carga neta en la superficie de una partícula afecta la distribución de iones en la región interfacial circundante, lo que resulta en una mayor concentración de iones cerca de la superficie, Figura 20. La capa líquida que rodea la partícula se divide en dos regiones; una región interna, llamada capa de Stern, donde los iones están fuertemente unidos y una región externa, difusa, donde existe menor atracción. Por lo tanto, existe una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico dentro del cual los iones y partículas forman un sistema estable. Cuando una partícula se mueve, los iones dentro del límite se mueven con ella, pero los iones más allá del límite no viajan con la partícula. Este límite se llama superficie de corte hidrodinámico o plano de deslizamiento. El potencial que existe en este límite se conoce como potencial Zeta. (Malvern Instruments Ltd, 2013)

El potencial Zeta es una técnica de caracterización del sólido, es decir, no importa donde luego estará la partícula.

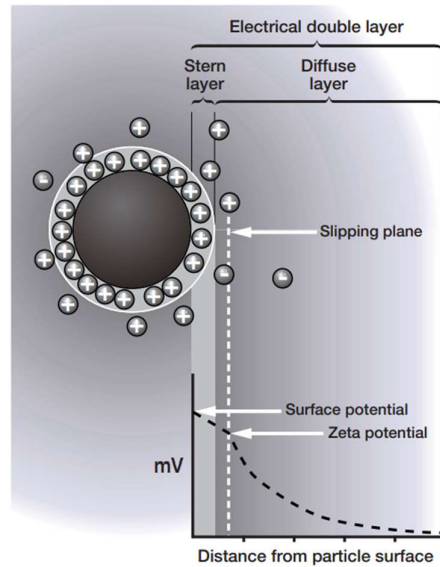


Figura 20: Representación del comportamiento de partículas en soluciones. (Malvern Instruments Ltd, 2013)

Cuando las partículas tienen un potencial Zeta elevado en valor absoluto (positivo o negativo), indica una mayor repulsión electrostática entre las partículas, lo que resulta en una dispersión más estable de las partículas en el líquido. Sin embargo, si las partículas tienen un potencial Zeta bajo o cercano a cero, indica una menor repulsión electrostática y puede llevar a la aglomeración o floculación de las partículas, es decir, un sistema inestable. La región de potencial Zeta comprendida entre ± 30 mV se suele considerar como suspensiones inestables. Mientras que para valores más positivos que +30 mV o más negativos que -30 mV normalmente se consideran estables. (Malvern Instruments Ltd, 2013)

El factor que más afecta al potencial Zeta es el pH. La capacidad de aceptar o donar protones en soluciones acuosas que presentan algunas partículas coloidales, les confiere propiedades de carga variable dependiendo del pH del medio.

En la Figura 21 se muestra una gráfica típica para la variación del potencial Zeta versus el pH. El punto donde el potencial Zeta se hace cero es llamado “punto isoelectrico” y representa las condiciones para la cual el sistema coloidal es menos estable.

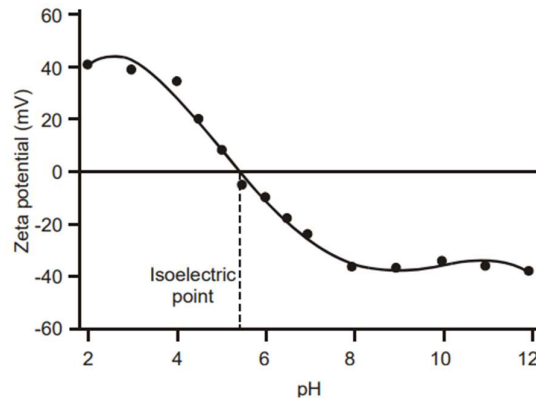


Figura 21: Representación de pH vs potencial Z. (Malvern Instruments Ltd, 2013)

Para realizar las mediciones de potencial Zeta se utilizó el equipo Zsizer Nano ZS de Malvern, a partir de la suspensión de las partículas en muestras de pH conocido. Para ajustar el pH de las muestras se cuenta con soluciones de NaOH y HCL.

La serie Zsizer Nano calcula el potencial Zeta mediante técnicas de electroforesis, donde se aplica un campo eléctrico a la suspensión de partículas y se mide la velocidad a la que las partículas se mueven en respuesta al campo eléctrico (movilidad electroforética). Este movimiento se relaciona directamente con el potencial Zeta de las partículas a partir de la ecuación de Henry. (Malvern Instruments Ltd, 2013)

2.2.6 Ensayos reológicos

La reología es la rama de la física que se ocupa del estudio de la deformación y el flujo de los materiales. La deformación se refiere al cambio en la forma o tamaño de un material debido a la aplicación de fuerzas externas, conocidas como esfuerzos. Estos esfuerzos representan la fuerza aplicada por unidad de área sobre el material.

La reología nos permite describir y evaluar cómo responden los materiales a los esfuerzos aplicados y cómo fluyen en diferentes condiciones. Esto es crucial en numerosas industrias, ya que nos proporciona información sobre la viscosidad, la elasticidad y otras propiedades mecánicas de los materiales, lo que nos ayuda a comprender su comportamiento en aplicaciones prácticas.

2.2.6.1 Ensayos rotacionales

El ensayo de reología rotacional simula cómo se comporta un material bajo esfuerzos de cizallamiento, es decir, cuando se aplican fuerzas cortantes paralelas al plano de deformación del material. Este tipo de esfuerzos se replican en un reómetro rotacional, que consiste en dos platos paralelos, uno de los cuales es móvil y el otro fijo. La muestra

se coloca entre estos platos. Para aplicar un esfuerzo de cizallamiento, se hace girar el plato móvil con respecto al plato fijo.

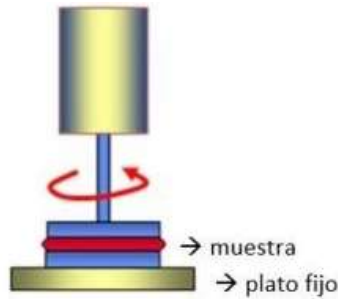


Figura 22: Representación de reómetro rotacional en flujo continuo.

El ensayo realizado con el reómetro rotacional permite obtener la “Curva de Flujo”, Figura 23, la cual muestra la variación de la viscosidad de la muestra en función de la velocidad de deformación (o también llamado shear rate), medido en s^{-1} . Estos ensayos proporcionan información valiosa sobre la naturaleza del material a nivel estructural, como los pesos moleculares, los efectos de la carga añadida, las degradaciones, los entrecruzamientos y el comportamiento reológico, entre otros aspectos. Los cambios observados en la curva de viscosidad de un material en comparación con un material de referencia pueden brindar una comprensión más profunda de la estructura molecular en diferentes estados o tratamientos, así como la influencia de diversos aditivos y formulaciones.

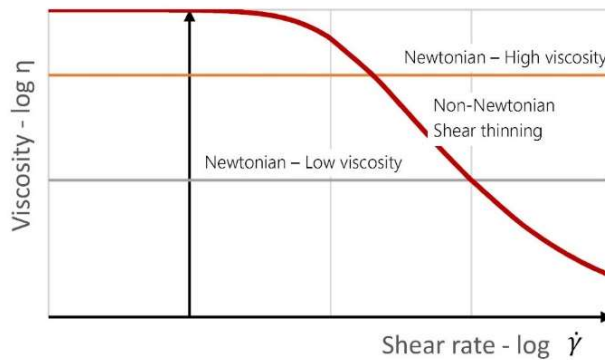


Figura 23: Curva de flujo para ensayos reológicos. (Fluidan, s.f.)

2.2.6.2 Ensayos oscilatorios

Estos ensayos están comprendidos en dos tipos distintos. En la Figura 24 se representa un ensayo de barrido de amplitud, que implica fijar una frecuencia a un valor constante mientras se varía la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$. Se observa cómo responden el módulo

de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' en función de esta variación, representándolos en ambos ejes en escala logarítmica.

El módulo de almacenamiento G' se mide en Pa y representa la contribución elástica del comportamiento viscoelástico, que describe el comportamiento en estado sólido de la muestra. El módulo de pérdida o viscoso G'' también se mide en Pa y caracteriza la contribución viscosa del comportamiento viscoelástico, que se interpreta como el comportamiento en estado líquido de la muestra.

El comportamiento viscoso surge de la fricción interna entre los componentes de un fluido en movimiento, es decir, entre moléculas y partículas. Esta fricción siempre va acompañada de la generación de calor por fricción en la muestra y, en consecuencia, de la transformación de la energía de deformación en energía térmica. Esta fracción de la energía es absorbida por la muestra, se agota por los procesos de fricción interna y ya no está disponible para el comportamiento posterior del material de la muestra. Esta pérdida de energía también se denomina disipación de energía.

La contribución elástica de la energía se almacena en el material deformado, es decir, extendiendo y estirando las superestructuras internas sin sobrecargar las interacciones y sin estirar demasiado o destruir el material. Cuando posteriormente se libera el material, esta energía almacenada no utilizada actúa como una fuerza impulsora para reformar la estructura a su forma original. (Anton Paar, s.f.)

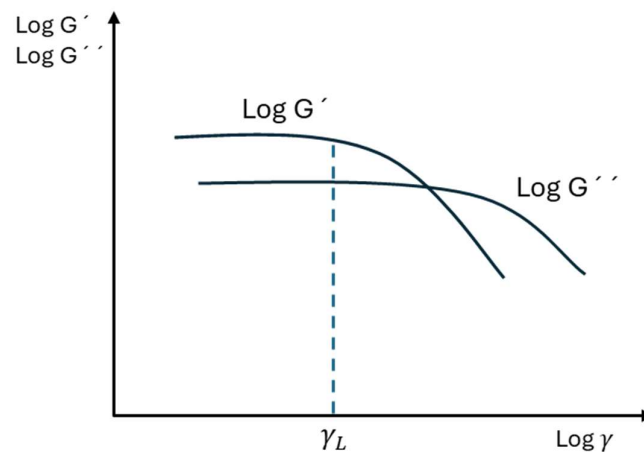


Figura 24: Representación de dos ensayos oscilatorio de barrido de amplitud.

En general, en estos ensayos, se identifica a la región en la cual tanto G' como G'' permanecen constantes con la variación de la velocidad de deformación. Esta región se la

reconoce como la región viscoelástica lineal (LVE), donde es posible realizar la prueba sin alterar la estructura de la muestra.

Otro aspecto significativo que se puede obtener de estos ensayos es el comportamiento del fluido en la región viscoelástica. Para ello, se comparan los valores de G' y G'' en la región LVE. Si $G' > G''$, la muestra exhibe una estructura sólida similar a un gel, y puede clasificarse como un material sólido viscoelástico. Por otro lado, si $G'' > G'$, la muestra presenta una estructura fluida y se puede considerar un líquido viscoelástico. (Anton Paar, s.f.)

Una vez determinada la existencia de una región con comportamiento viscoelástico, se pueden realizar ensayos de barrido de frecuencia. Estos ensayos implican fijar un valor de velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ dentro del rango LVE y variar la frecuencia ω . La respuesta del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' se grafica en una escala logarítmica en función de la frecuencia ω . En la Figura 25 se muestra un ejemplo de un ensayo de barrido de frecuencia.

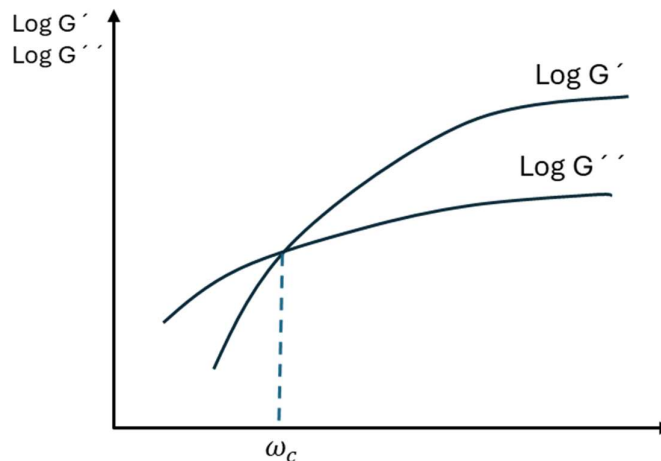


Figura 25: Representación de ensayo de barrido de frecuencia.

Los ensayos de barrido de frecuencia son valiosos para entender el comportamiento dependiente del tiempo de una muestra en el rango viscoelástico. Las frecuencias altas simulan movimientos rápidos en escalas de tiempo cortas, mientras que las frecuencias bajas representan movimientos lentos en escalas de tiempo largas o en reposo (Anton Paar, s.f.). En la práctica, estos ensayos son métodos probados para recopilar información sobre el comportamiento y la estructura interna de los polímeros, así como sobre la estabilidad a largo plazo de las dispersiones.

Algunos de los parámetros importantes que se pueden obtener de los ensayos de barrido de frecuencia son:

- El tiempo de relajación τ , es una medida del tiempo característico necesario para que el material vuelva a su estado inicial después de aplicar una deformación oscilatoria.
- Punto de corte: Es la frecuencia en la que el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida son iguales. Representa la transición entre el comportamiento elástico y viscoso del material y puede proporcionar información sobre su estructura y dinámica molecular.

Los ensayos reológicos se llevaron a cabo en un reómetro Anton Paar modelo MCR 302. Para los ensayos reológicos rotacionales, se trabajó con un rango de tasas de deformación variable comprendido entre $[0,01 - 1000]s^{-1}$, mientras que la temperatura se varió en 25°C, 40°C y 70°C para simular diversas condiciones ambientales y de reservorio. El objetivo es observar si las soluciones poliméricas exhiben comportamiento newtoniano o no newtoniano.

En cuanto a los ensayos reológicos oscilatorios, se llevaron a cabo a la temperatura de 25°C, 40°C y 70°C para simular condiciones ambientales y de reservorio. En primera instancia se utilizó el equipo en modo de operación oscilatorio de amplitud para determinar la presencia de una región de comportamiento viscoelástico. Se aplicó una deformación que variaba entre 0,01 y 100. Posteriormente, dado que se identificó la presencia de una región viscoelástica, se utilizó el equipo en modo de operación oscilatorio de frecuencia para determinar el tiempo de relajación y caracterizar el comportamiento viscoelástico de cada fluido. Se varió la frecuencia en un rango de 0,1 a 100 rad/s.

Capítulo III

Desarrollo experimental

Determinación y análisis de resultados

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Análisis de diámetros hidrodinámicos de las partículas en distintos medios.

Para realizar el análisis de los diámetros hidrodinámicos de las partículas se prepararon diversas dispersiones utilizando una salmuera que simula las condiciones de salinidad del agua de producción del yacimiento correspondiente al bloque de Cerro Dragón (denotada en este trabajo como agua CD).

Estas dispersiones se formularon incorporando partículas en el agua CD, en presencia y ausencia de surfactante. Se emplearon concentraciones de partículas de 0,1 g/L y 1 g/L.

Las mediciones de los diámetros hidrodinámicos se realizaron a temperaturas de 25°C, 40°C, 60°C y 70°C. Estas temperaturas fueron seleccionadas para evaluar el comportamiento del fluido tanto a temperatura ambiente, en la que se prepara el fluido, como a diversas temperaturas que podrían encontrarse en las condiciones del reservorio.

Para realizar estas mediciones, se configuró el equipo utilizando agua como dispersante y estableciendo la temperatura, para la cual el equipo especifica la viscosidad del agua correspondiente e índice de refracción (IR) 1,330. Por ejemplo, a 25°C, la viscosidad informada por el equipo es de 0,8872 cP. Para llevar a cabo las mediciones se utilizó la celda Glass Cuvettes PCS115. La configuración específica del equipo para cada tipo de partícula se detalla en la Tabla 4.

Tabla 4: Configuración de Z sizer Nano ZS para la medición de diámetros.

Material	IR	Absorción
Nano Sílice	1,772	0,0000
Nano alúmina	1,78	0,0000
Esmectita modificada con PVP	1,400	0,0000
Agua CD+ Surfactante	1,590	0,0000

Para la medición de las distintas muestras, primero se agitaron en un Vortex para asegurar una adecuada dispersión de las partículas en el medio. Posteriormente, la muestra se colocó en la cubeta de medición y se midió en el equipo correspondiente. Se utilizó una única muestra para las mediciones a diferentes temperaturas, comenzando con la temperatura más baja de 25°C y aumentando progresivamente hasta 70°C.

Los resultados se presentan en forma de gráficos que representan el diámetro hidrodinámico en función de la temperatura. Esta representación permite visualizar claramente la influencia de la temperatura en el tamaño de las partículas en las diferentes dispersiones.

También es relevante mencionar que las mediciones realizadas de manera consecutiva, de izquierda a derecha en cada gráfico, representan lecturas sucesivas tomadas una tras otra. Este procedimiento nos permite evaluar la estabilidad de las partículas en el medio con el paso del tiempo, observando si mantienen su comportamiento o si experimentan alguna variación significativa.

3.1.1 Comparación de nanoSílice en distintos medios y concentración

En la Figura 26 se presenta la variación del diámetro hidrodinámico de las partículas de nSi 0,1 g/L a la temperatura de 25°C, 40°C, 60°C y 70°C en diferentes medios, mientras que en la Figura 27 se muestra lo mismo, pero para una concentración de 1g/L de partículas.

Hay que destacar que para la dispersión de 0,1 g/L de nSi la medición del diámetro hidrodinámico se realizó solamente en una tanda de 3 mediciones a cada temperatura.

Para concentraciones de 0,1 g/L de nSi, se observa que a 25°C el tamaño de las partículas resulta del orden de 96 nm, mientras que al transcurrir el tiempo y aumentar la temperatura a 40°C y 60°C su tamaño aumenta, dando indicios de que las partículas forman agregados. A 70°C se observa que el tamaño de estas disminuye al orden de los 100 nm, este resultado se interpreta como la sedimentación luego de un corto tiempo de los agregados de las partículas más grandes.

En el caso de 0,1 g/L de nSi+S1, se observa una cinética de formación de agregados, es decir, se comienza con partículas de menor tamaño que eventualmente se aglutinan en agregados más grandes, los cuales sedimentan con el tiempo. Estos agregados, aunque de menor tamaño en comparación con los formados en agua CD, pueden mantenerse en suspensión durante períodos más prolongados y a temperaturas más altas. Este efecto del surfactante S1 resulta beneficioso para el interés de este trabajo.

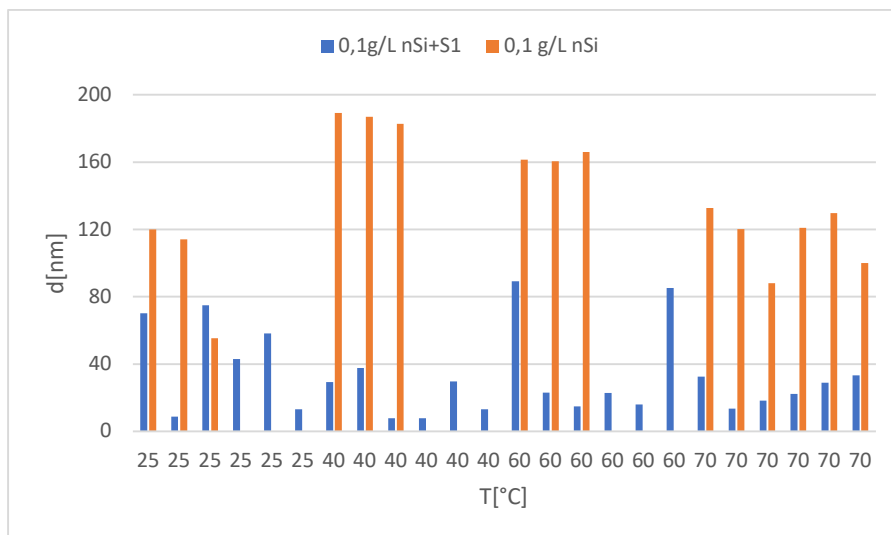


Figura 26: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano sílice a 0,1g/L en distintos medios.

En la Figura 27 para concentraciones de 1 g/L de nSi en ausencia de surfactante, se observa una formación similar de agregados, que aumentan de tamaño con la temperatura y el tiempo, siendo los agregados formados a 70°C los de mayor tamaño. Al comparar con los datos obtenidos para 0,1 g/L de nSi, se observa que a temperaturas de 40°C y 60°C, los diámetros son mayores para las dispersiones de menor concentración. Estos resultados se explican por el fenómeno de sedimentación impedida, gobernado por la ley de Stokes. A mayor concentración, la velocidad terminal de sedimentación de partículas de igual densidad y geometría disminuye con el aumento de concentración. Por lo tanto, a concentraciones más bajas, el tiempo experimental permite que a mayor velocidad las partículas se agreguen.

Para concentraciones de 1 g/L de nSi+S1, se sigue nuevamente una cinética de formación de agregados, pero comparado con la dispersión sin surfactante, las partículas forman agregados de menor diámetro hidrodinámico y se mantienen dispersas durante un mayor tiempo. En comparación con los datos obtenidos para 0,1 g/L de nSi+S1, el aumento de concentración no provoca una variación significativa en el diámetro de las partículas.

De lo expuesto, se concluye que la presencia de surfactante es esencial para mantener la estabilidad del sistema a lo largo de la duración del experimento, independientemente de la concentración de la suspensión.

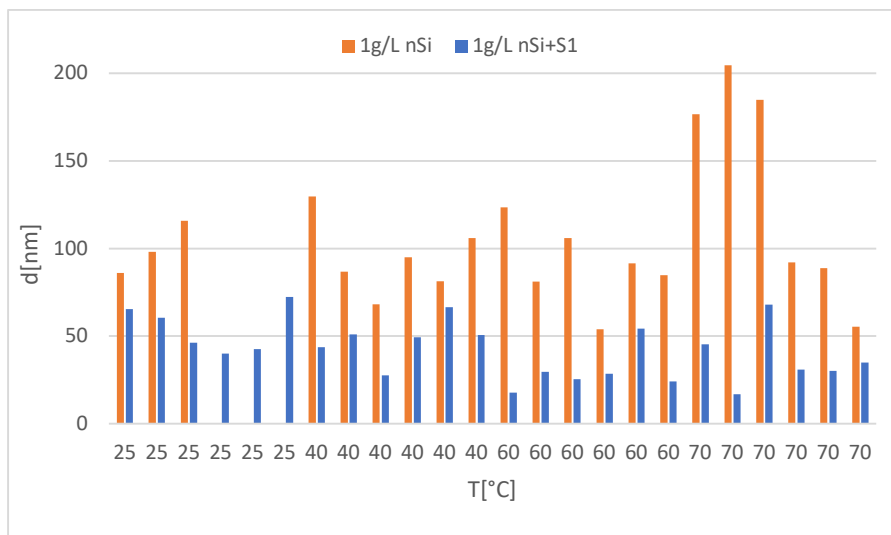


Figura 27: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano sílice a 1g/L en distintos medios.

En la Tabla 5 se resumen los diámetros hidrodinámicos promedio para las distintas dispersiones de nano sílice, mientras que en la Figura 28 se muestra la distribución en número de tamaños de las partículas, resultando una distribución monomodal, dando como resultado que en la muestra predomine un único tamaño característico de partículas en la dispersión.

Tabla 5: Diámetros hidrodinámicos para las diferentes soluciones de las partículas de Nano sílice.

Sistema	d[nm]	Desvío
1g/L nSi+S1	42,58	±9,995
1g/L nSi	115,8	±43,19
0,1g/L nSi+S1	23,13	±6,525
0,1 g/L nSi	132,9	±23,99

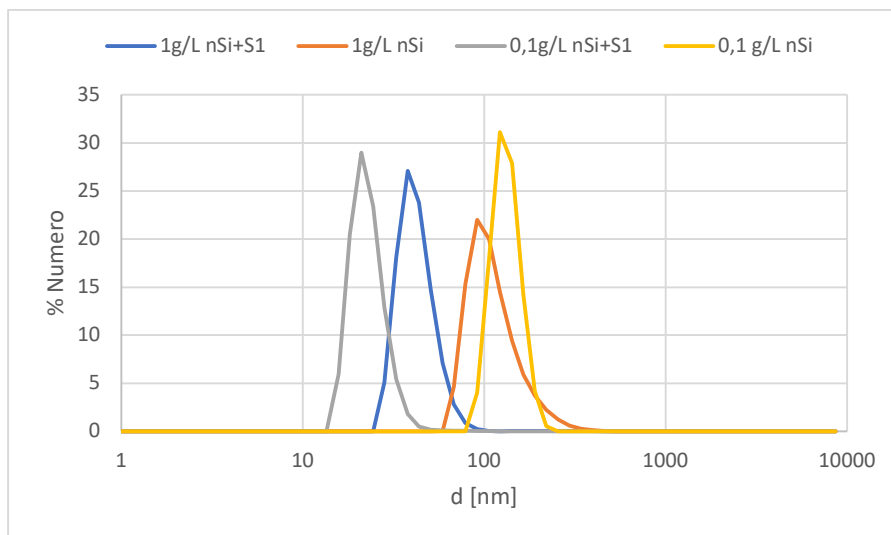


Figura 28: Distribución de tamaños para las partículas de Nano Sílice.

3.1.2 Comparación de Nano Alúmina en distintos medios y concentración

En la Figura 29 se presenta la variación del diámetro hidrodinámico de las partículas de nano alúmina 0,1g/L a temperaturas de 25°C, 40°C, 60°C y 70°C en diferentes medios, mientras que en la Figura 30 se muestra lo mismo, pero para una concentración de 1g/L de partículas.

En la Figura 29 se muestra que, para concentraciones de 0,1 g/L de γ Al, el diámetro de las partículas es menor a 25°C. A 40°C, los diámetros alcanzan sus valores máximos y posteriormente disminuyen conforme la temperatura continúa aumentando. En presencia de surfactante (γ Al+S1), también se observa que el tamaño de las partículas es irregular, el tamaño aumenta y decrece constantemente a lo largo de las distintas temperaturas. Los tamaños de las partículas son más pequeños en comparación con la muestra sin surfactante. A partir de 70°C, estas partículas sedimentan, permaneciendo las más pequeñas en suspensión.

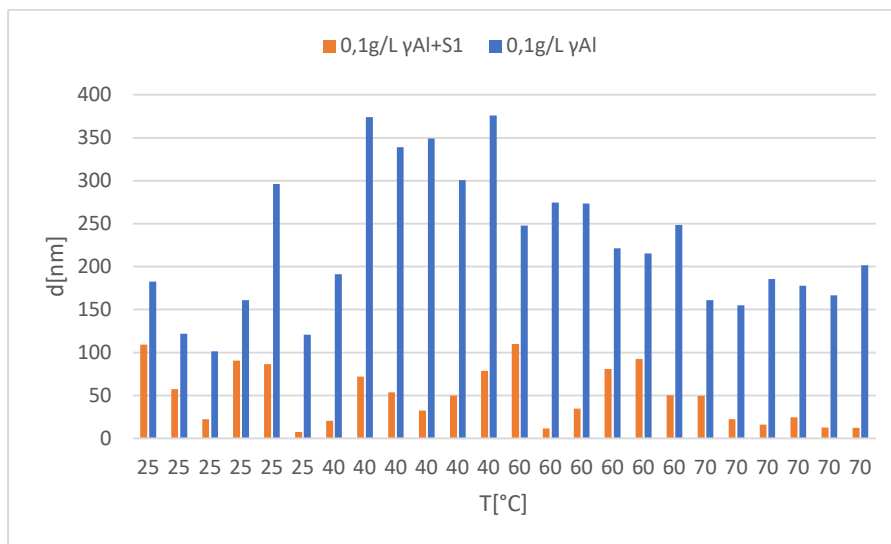


Figura 29: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano alúmina a 0,1g/L en distintos medios.

En la Figura 30 se observa que para concentraciones de 1 g/L de γ Al se alcanza el tamaño de partícula mayor en la segunda medición a 25°C (1478nm), luego el diámetro decrece. A partir de 40°C el diámetro crece de un tamaño muy pequeño (28nm) hasta los 60°C, observándose que a 70°C no se detectan partículas, se puede decir que las mismas sedimentan debido a su gran tamaño

Al comparar las muestras de γ Al en ausencia de surfactante se observa que al aumentar la concentración los agregados formados son de mayor tamaño, con el problema que sedimentando más rápido.

En la Figura 30, para el caso de 1 g/L de γ Al+S1, se observa que los tamaños de las partículas varían de manera irregular. Comparando con la disolución sin surfactante (1 g/L de γ Al) se observan diámetros de partículas más pequeños y una mayor estabilidad en suspensión en comparación con la muestra sin surfactante. Comparando la muestra de menor concentración de γ Al+S1, se observa que los agregados formados no varían significativamente el diámetro de las partículas.

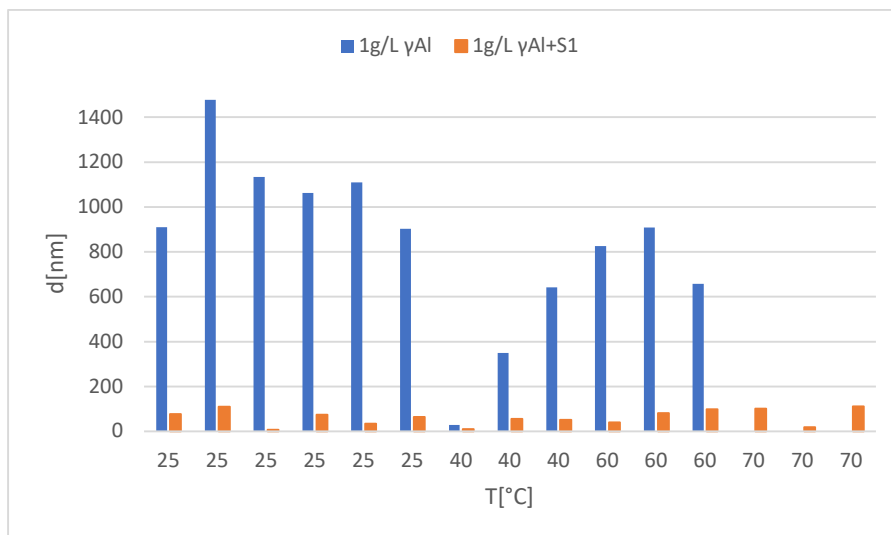


Figura 30: Comparación de diámetros hidrodinámicos de Nano alúmina a 1g/L en distintos medios.

En la Tabla 6 se resume los diámetros hidrodinámicos promedio para las distintas dispersiones de γAl , mientras que en la Figura 31 se muestra la distribución en número de tamaños de las partículas, resultando para todas las muestras una distribución monomodal, dando como resultado que en la muestra predomine un único tamaño característico de partículas en la dispersión.

Tabla 6: Diámetros hidrodinámicos para las diferentes soluciones de las partículas de Nano Alúmina

Sistema	d[nm]	Desvío
1g/L $\gamma\text{Al+S1}$	64,48	$\pm 34,33$
1g/L γAl	826,5	$\pm 155,7$
0,1g/L $\gamma\text{Al+S1}$	49,91	$\pm 19,73$
0,1g/L γAl	221,5	$\pm 23,09$

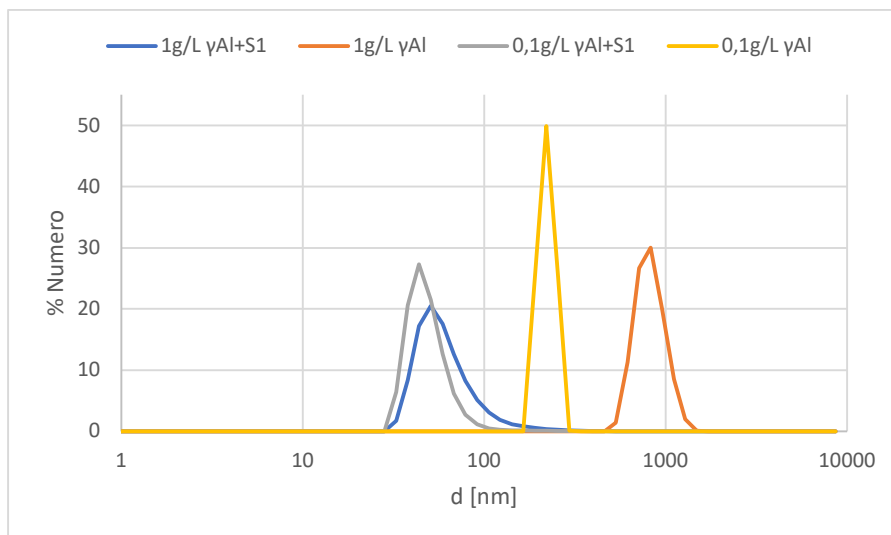


Figura 31: Distribución de tamaños para las partículas de Nano Alúmina.

3.1.3 Comparación de micro Sílice en distintos medios y concentración

En la Figura 32 se presenta la variación del diámetro hidrodinámico de las partículas de mSi 0,1g/L a temperaturas de 25°C, 40°C, 60°C y 70°C en diferentes medios, mientras que en la Figura 33 se muestra lo mismo, pero para una concentración de 1g/L de partículas.

En la Figura 32 se observa que para la muestra de concentración de 0,1 g/L de mSi, el tamaño de partículas varía de manera irregular con diámetros menores a 50nm, particularmente a 60°C y 70°C se observa que se forman agregados de tamaño más considerable. Mientras que para la muestra de 0,1 g/L de mSi+S1 se observa que el diámetro se mantiene casi constante con el aumento de la temperatura, variando significativamente a 70°C, tomando valores más pequeños.

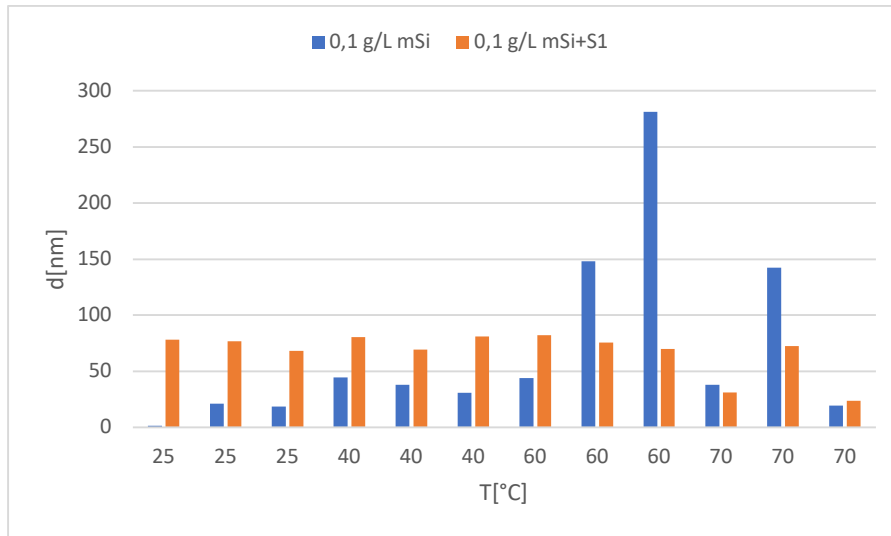


Figura 32: Comparación de diámetros hidrodinámicos de micro Sílice a 0,1g/L en distintos medios.

En la Figura 33 para la muestra de mSi+S1 se observa que solo se realizaron tres mediciones a 25°C. Además, para la concentración de 1 g/L de mSi el tamaño de partícula aumenta en las tres primeras mediciones, pero en este caso el diámetro aumenta sustancialmente a partir de la última medición a 25°C, se forman agregados de gran tamaño y se mantienen en suspensión, esto se debe a la disminución de la velocidad terminal de sedimentación de partículas, según la ley de Stokes.

Comparando con la dispersión de menor concentración el aumento de concentración también favoreció la formación de agregados de mayor tamaño. Para el caso de 1 g/L de mSi+S1 se observa que el tamaño de los agregados formados se mantiene casi constante con el aumento de temperatura.

Comparando las muestras con surfactante (mSi+S1), se observa que, al aumentar la concentración, el diámetro no varía considerablemente con la temperatura y el tiempo.

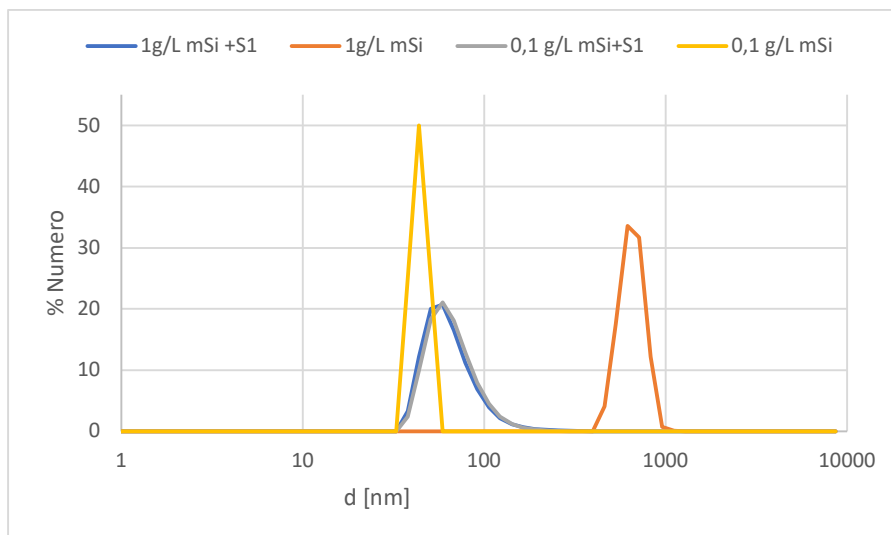


Figura 34: Distribución de tamaños para las partículas de Sílice.

3.1.4 Diámetros hidrodinámicos de las partículas de EsPVP

Para el caso de partículas de nano arcillas, se trabajó con una concentración de 1 g/L en presencia del surfactante S1, para asegurar que las partículas permanezcan en suspensión el mayor tiempo posible.

En la Figura 35 se muestran los diámetros hidrodinámicos de las partículas de EsPVP a una concentración de 1 g/L en Agua CD con surfactante S1. A 25°C, se observa que las partículas forman agregados de mayor tamaño con el tiempo, dejando en suspensión las partículas de menor tamaño en la última medición. A 40°C ocurre un fenómeno similar, donde los agregados aumentan de tamaño y luego decrecen con el tiempo. En cambio, a 60°C y 70°C, no se forman agregados de gran tamaño y solo se detectan partículas con diámetros menores a 25 nm.

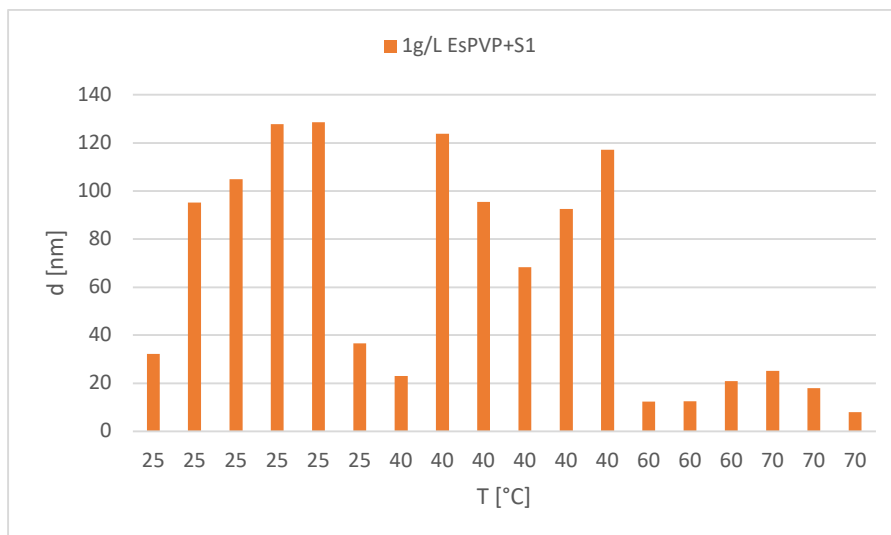


Figura 35: Diámetros hidrodinámicos para 1g/L EsPVP+S1.

3.1.5 Conclusiones parciales de los resultados de diámetros hidrodinámicos de las partículas en S1

Los resultados analizados muestran que la presencia de surfactante es fundamental para mantener las partículas en suspensión durante períodos prolongados a diferentes temperaturas. El surfactante evita la formación de agregados de gran tamaño y asegura un tamaño de partícula más uniforme.

Las partículas de micro sílice, nano sílice, nano alúmina y esmectitas poseen cargas superficiales que pueden ser positivas o negativas dependiendo del pH del medio. En ausencia de surfactante, las fuerzas de Van der Waals entre las partículas pueden superar las fuerzas repulsivas, provocando que las partículas se acerquen y formen agregados de mayor tamaño.

Se puede decir que el surfactante S1 funciona como un agente estabilizador, permite que las partículas no se aglomeren fácilmente, aumentando la estabilidad de la suspensión. El surfactante iónico S1 se adsorbe en la superficie de las partículas, proporcionando una capa adicional de carga eléctrica. Esto incrementa la repulsión electrostática entre las partículas, previniendo su acercamiento y posterior agregación.

Las moléculas de surfactante tienen colas hidrofóbicas que interactúan con el agua circundante, creando una barrera física que previene el contacto directo entre partículas y, por ende, la formación de agregados. (Goodvin, 2004)

Un tamaño de partícula más uniforme y una menor formación de agregados grandes resultan en propiedades reológicas más predecibles y controlables, fundamental para una etapa posterior industrial.

Debido a los resultados obtenidos, para la formulación del sistema nanohíbrido, se optó por utilizar partículas de nSi, ya que presentan un tamaño promedio menor y más uniforme en comparación con las otras partículas. Estas se combinarán con partículas de arcillas de esmectita "EsPVP", que pueden aportar características adicionales beneficiosas al fluido de desplazamiento.

3.1.6 Comparación de diámetro de partículas en surfactante Biosoft

Debido a dificultades para replicar el surfactante S1 inicialmente utilizado, se optó por trabajar con uno comercial conocido como BIO-SOFT N25-12, denotado como S2 en este trabajo. Se caracteriza por ser un surfactante no iónico. En este surfactante, se investigó el comportamiento de las partículas de EsPVP, nSi y un nanohíbrido, la cual consiste en una suspensión mixta de ambos sólidos. Este último consiste en una dispersión que combina ambas partículas. Las mediciones se realizaron a 25°C, y la concentración de las partículas fue de 3 g/L en agua de producción con bio-soft al 1% (S2). Se optó por utilizar esta concentración para replicar las condiciones del trabajo "*Enhancing the Performance of HPAM Polymer Flooding Using Nano CuO/Nanoclay Blend* (Kumar, Tiwari, Husein, Kumar, & Yadav, 2020)", el cual se utilizó como referencia.

En la Figura 36 se presenta la distribución de tamaños de partículas para las distintas suspensiones. En particular, para la suspensión preparada con EsPVP se obtuvo la distribución de tamaños monomodal centrada en un diámetro de $7,499 \pm 1,380$ nm. Para el caso de la dispersión de nSi, también se obtuvo una distribución de tamaños monomodal, pero en este caso desplazada y centrada en un diámetro de $9,081 \pm 1,162$ nm. A diferencia con los otros dos sistemas, el nanohíbrido presentó una distribución bimodal centrada en $99,96 \pm 15,14$ nm y $1163 \pm 249,6$ nm. Cabe destacar que el modo centrado a 1163nm aporta un 3,7%, es decir que en la dispersión se tiene una muy pequeña cantidad de partículas con este tamaño. Sin embargo, estas pueden provocar problemas de taponamiento de poros en la formación.

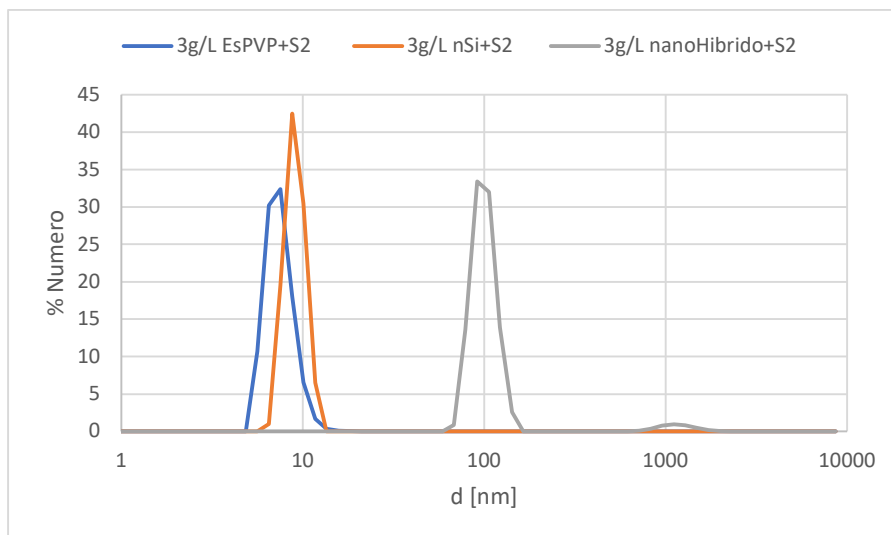


Figura 36: Distribución de tamaños para las partículas de EsPVP, nSi y nH con S2.

3.1.1 Conclusiones parciales de los resultados de diámetros hidrodinámicos de las partículas en S2

Los resultados indican que, a 25°C, las partículas de nSi y EsPVP en presencia del surfactante S2 permanecen en dispersión sin formar agregados de gran tamaño, manteniendo diámetros menores a 10 nm. Este comportamiento contrasta con el observado en presencia de S1, donde las partículas tienden a formar agregados mayores.

Este efecto puede explicarse debido a que el surfactante S2 es no iónico y estabiliza las partículas principalmente a través de mecanismos estéricos. Las largas cadenas hidrofóbicas del surfactante crean una barrera física alrededor de las partículas, impidiendo su agregación. Este mecanismo de estabilización no depende de cargas electrostáticas, por lo que no se ve afectado por la presencia de otras especies iónicas en la solución.

Para un mejor análisis del comportamiento de las partículas en S2, es recomendable analizar la dispersión a diferentes temperaturas y tiempos, ya que la interacción entre las partículas y el surfactante puede verse alterada con estos factores.

3.2 Análisis de Potencial Zeta

Para las mediciones de potencial Zeta [ζ en mV], se utilizó el equipo Nano Z Sizer con una celda DTS 1070, se configuró para la muestra de EsPVP como dispersante en agua con un índice de refracción de 1,4. Mientras que para las muestras de nano Sílice el índice de refracción fue de 1,544.

En primera instancia se midió el pH del agua destilada. Luego se prepararon las dispersiones a muy baja concentración de partículas de nSi y de EsPVP en agua destilada, denominando a estas soluciones a pH libre. Se midió el potencial Zeta de ambas dispersiones. Posteriormente, se ajustó el pH agregando HCL 3N hasta alcanzar un pH ácido, y se midió el potencial Zeta. A continuación, se adicionó NaOH 0,4M a las mismas soluciones para alcanzar un pH básico y se midió nuevamente el potencial Zeta. Los resultados se observan en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados de las mediciones de potencial Zeta para las partículas de EsPVP y el nSi.

EsPVP			nSi		
pH	ζ [mV]	Desvió	pH	ζ [mV]	Desvió
2,33	-12,43	4,57	2,05	-2,16	5,18
5,60	-26,30	5,14	5,60	-18,60	15,32
10,95	-28,45	16,63	10,95	-35,15	21,83

En la Figura 37 se observa que no existe un punto isoelectrico para las partículas de EsPVP ni para el nSi en el rango de pH medido. Sin embargo, se puede inferir que podría haber un punto isoelectrico en valores de pH inferiores a 2, como sugiere la tendencia observada. Es importante tener en cuenta que la degradación estructural de las partículas puede ocurrir a pH extremadamente bajos, por lo que no es de interés este escenario.

Para las partículas de nSi, se observa que a pH superiores a 9, las partículas tienden a ser estables, ya que el potencial Zeta alcanza valores más negativos que -30mV. En el caso del sistema de partículas de EsPVP, el potencial Zeta se mantiene relativamente constante a valores de pH superiores a 6, estabilizándose en torno a -28,45 mV. Aunque este valor no es tan negativo como el umbral de -30 mV, aún se puede considerar que el sistema es estable en esas condiciones.

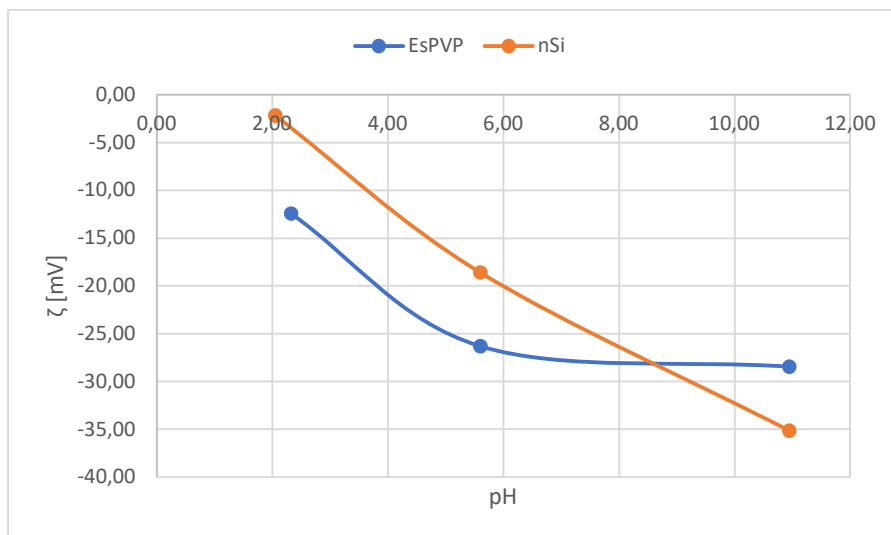


Figura 37: Potencial Zeta vs pH para las partículas de EsPVP y nSi.

3.3 Ensayos reológicos

3.3.1 Ensayos rotacionales

Se prepararon diferentes muestras utilizando el polímero FLOPAAM 3630s a una concentración de 1500 ppm, con la adición de 3 g/L de partículas de nano sílice, esmectita modificada con polivinilpirrolidona (PVP) y un nanohíbrido que consiste en ambas partículas combinadas. Todos los ensayos se realizaron utilizando una concentración de 3 g/L para todas las partículas y las mediciones se llevaron a cabo a temperaturas de 25°C, 40°C y 70°C. Estas temperaturas fueron consideradas de manera de tener registro del comportamiento a condiciones ambientales, y a dos posibles temperaturas para yacimientos. Se emplearon las celdas de geometrías CC27 y CC10 en el reómetro para la realización de los ensayos.

En la Tabla 9 se resume los distintos sistemas analizados junto con una abreviación para cada uno de ellos.

Tabla 9: Abreviación de los sistemas utilizados para los ensayos rotacionales y oscilatorios.

Sistema	Abreviación
3g/L de FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)	PS
3g/L de Esmectita modificada con Polivinilpirrolidona (PVP) en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)	nF1
3g/L de Nanosilice en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)	nF2
3g/L de Nanosilice+ Esmectita modificada con Polivinilpirrolidona (PVP) en FLOPAAM 3630s 1500ppm + biosoft (1%)	nH

En la Figura 38, Figura 39 y Figura 40 se muestran los ensayos reológicos rotacionales, comparando los distintos sistemas a una temperatura fija en cada caso. Se observa que el comportamiento reológico varía según la velocidad de deformación aplicada para el rango de temperaturas de 25°C, 40°C y 70°C. Además, para las muestras del polímero de referencia PS, nF1 y nF2 se identifica la presencia del comportamiento newtoniano, pseudoplástico y dilatante. Para la muestra de nH, las mediciones a bajas tasas de deformación resultaron inestables y, por lo tanto, fueron eliminadas, lo que impide observar el comportamiento newtoniano. Sin embargo, al aumentar la velocidad de deformación, se detectaron comportamientos pseudoplásticos y dilatantes.

Para el fluido de referencia PS, se nota una disminución en la viscosidad con el aumento de la temperatura, comportamiento típico de una poliacrilamida lineal.

Al comparar los resultados para el nF1 a las distintas temperaturas ensayadas con el polímero de referencia PS, se observa que las nanoarcillas no modifican significativamente la reología, excepto a 25°C y a bajas tasas de deformación como se observa en la Figura 38, donde se registra un ligero aumento en la viscosidad en comparación con el sistema de referencia PS.

A las distintas temperaturas ensayadas se observa que para los fluidos nF2 y nH el comportamiento dilatante se ve retrasado en comparación con el fluido de referencia PS.

Para el nanohíbrido, a las distintas temperaturas ensayadas, no se observa una región en la cual la viscosidad se mantenga constante. Por lo tanto, no se puede concluir que el fluido presente comportamiento newtoniano. A medida que el fluido se deforma, no retorna a su estado inicial, lo que podría implicar una mayor dificultad en el diseño y operación del movimiento del fluido en ciertas circunstancias.

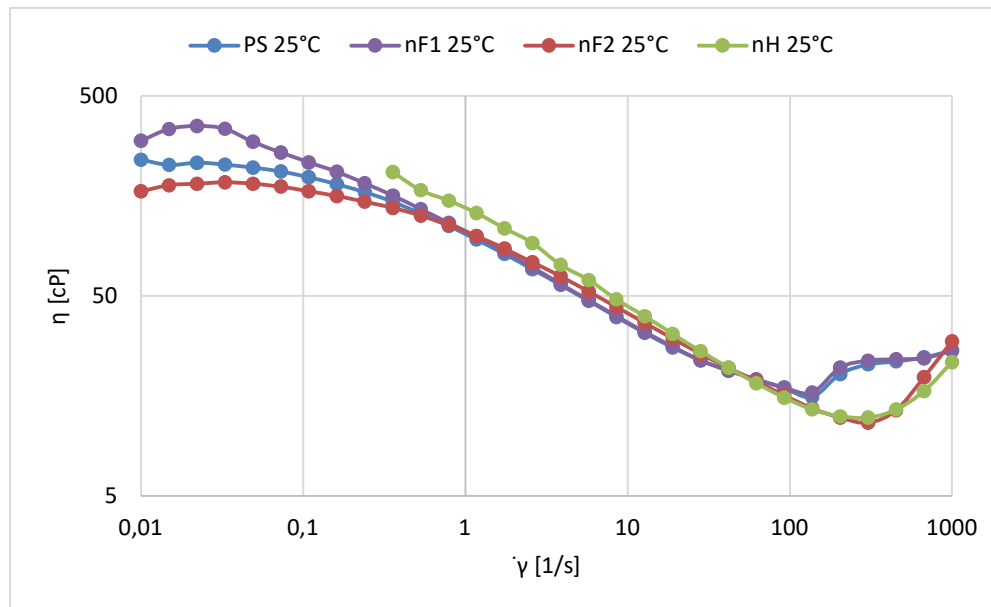


Figura 38: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 25°C.

A las distintas temperaturas ensayadas se observa que para el fluido nF2 toma valores de viscosidad menores que el fluido de referencia PS a bajas y altas tasas de deformación. Además, para el fluido nF2 se observa que el efecto de la dilatancia se ve retrasado debido a las partículas de nano Sílice en comparación al fluido de referencia PS.

En las muestras del nF2 se observa que para las temperaturas medidas, la viscosidad se encuentra por debajo de las muestras de referencia PS a lo largo de las distintas tasas de deformación medidas, excepto a 25°C como se observa en la Figura 38 donde para tasas de deformación intermedia la viscosidad es algo mayor que para el fluido de referencia PS.

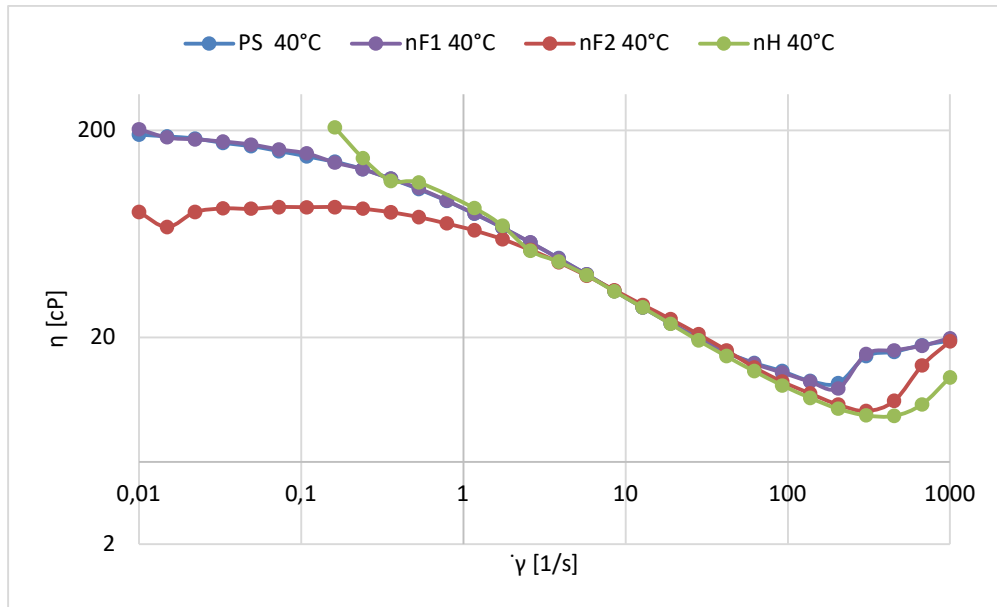


Figura 39: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 40°C.

Para la muestra del nanohíbrido, se observa en la Figura 38 y Figura 40 que a 25°C y 70°C respectivamente, la viscosidad aumenta ligeramente a tasas de deformación intermedias, en comparación con el fluido de referencia PS. Mientras que, a altas tasas de deformación la viscosidad disminuye, además que el comportamiento dilatante se ve retrasado en comparación con el fluido de referencia PS.

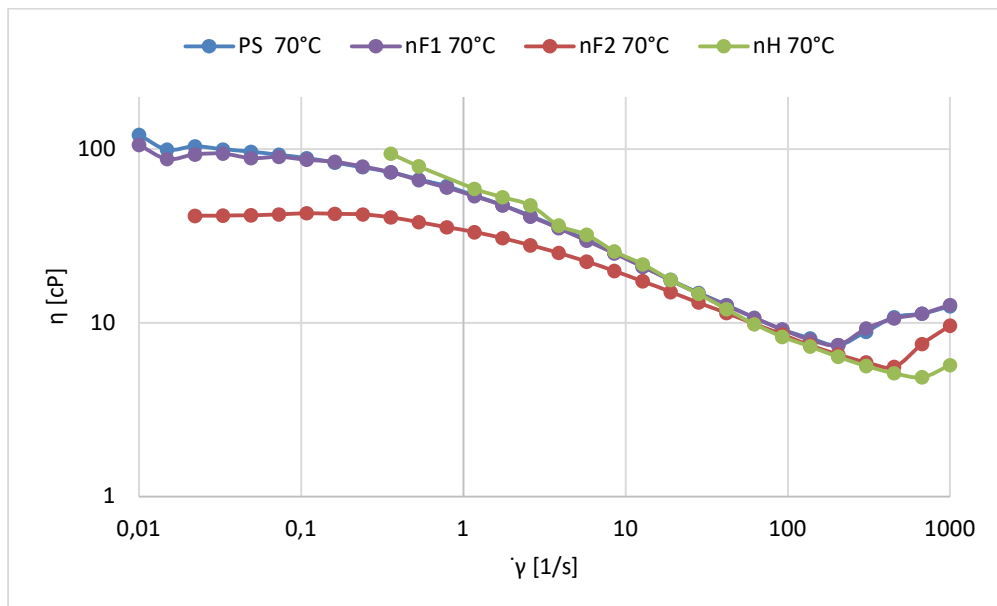


Figura 40: Comparación de ensayos rotacionales para los distintos fluidos a 70°C

En la Tabla 10 se detalla para cada fluido los rangos de valores de tasas de corte para las regiones de comportamiento newtoniano, pseudoplástico y dilatante.

Tabla 10: Rango de comportamiento reológicos y tasa de corte para los distintos fluidos.

Fluido	Comportamiento	Temperatura		
		25°C	40°C	70°C
		Tasa de corte [s ⁻¹] entre		
PS	Newtoniano	0,01- 0,0329	0,01- 0,0329	0,01- 0,0489
	Pseudoplastico	0,0329 – 137	0,0329 - 204	0,0489 - 204
	Dilatante	137 – 1000	204 – 1000	204 – 1000
nF1	Newtoniano	0,01- 0,0329	0,01- 0,0329	0,01- 0,0728
	Pseudoplastico	0,0329 – 137	0,0329 - 204	0,0728 - 204
	Dilatante	137 – 1000	204 – 1000	204 – 1000
nF2	Newtoniano	0,01- 0,0489	0,01- 0,356	0,01- 0,356
	Pseudoplastico	0,0489 – 304	0,356 - 304	0,356 - 452
	Dilatante	304 – 1000	304 – 1000	452 – 1000
nH	Newtoniano	-	-	-
	Pseudoplastico	0,356-304	0,161-452	0,356-672
	Dilatante	304-1000	452-1000	672-1000

Para la concentración de polímero en estudio, las cadenas moleculares se entrelazan o enmarañan, lo que provoca una resistencia al flujo cuando se aplica una tasa de corte, confiriendo al sistema sus propiedades viscosificantes. A medida que la tasa de corte aumenta, las cadenas moleculares se desenmarañan, lo que resulta en una disminución de la viscosidad y, por lo tanto, de la capacidad del polímero para viscosificar el sistema.

El incremento de la viscosidad para los fluidos nF1 y nH, en comparación con el sistema sin partículas a 25°C, se atribuye al efecto de obstáculo que ejercen las partículas sobre el desenredo de las cadenas poliméricas cuando se aplica un esfuerzo de corte. Este fenómeno dificulta el flujo del polímero, lo que resulta en una mayor viscosidad del sistema.

Por otro lado, la reducción de la viscosidad cuando el fluido experimenta esfuerzos de corte elevados puede explicarse por la alineación de las cadenas poliméricas en la dirección del flujo. Cuando el esfuerzo de corte supera las interacciones intermoleculares, las cadenas tienden a alinearse, lo que reduce la resistencia al flujo del polímero. En este contexto, las nanopartículas esféricas también pueden rodar y acompañar el flujo, contribuyendo a la disminución de la viscosidad, como se ilustra en la Figura 41 .

A medida que la temperatura aumenta, las cadenas de polímeros experimentan una mayor facilidad de deformación, lo cual se ve potenciado por la presencia de las partículas. Como resultado, la viscosidad disminuye de manera más pronunciada. Este fenómeno puede atribuirse a la mayor energía térmica disponible, lo que facilita la movilidad molecular y el deslizamiento de las cadenas poliméricas, especialmente en presencia de las partículas, que actúan como centros de reducción de la viscosidad (Pizarro, 2018).

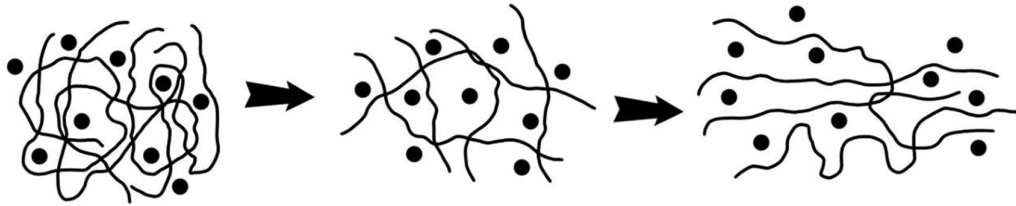


Figura 41: Comportamiento de las cadenas de polímero y las nanopartículas cuando se somete al fluido a altas tasas de deformación (Pizarro, 2018).

3.3.2 Ensayos oscilatorios

3.3.2.1 Ensayos de barrido de amplitud (Amplitude sweep)

En la Figura 42 a Figura 50, se representan los ensayos oscilatorios de barrido de amplitud. En los mismos se muestra el comportamiento de cada fluido en comparación con el fluido de referencia PS a 25°C, 40°C y 70°C. Para realizar los ensayos se utilizó la celda CC10 en el reómetro y se fijó una frecuencia de $\omega = 5 \frac{rad}{s}$.

Para las distintas temperaturas ensayadas, se observa en los fluidos una zona horizontal donde tanto G' como G'' se mantienen constantes, representando el comportamiento viscoelástico. A partir de las Figura 42 a Figura 50 se determinó la región de viscoelasticidad lineal (LVE) para cada temperatura. La Tabla 11 resume el rango de la región LVE para los fluidos ensayados a las diferentes temperaturas.

Para el fluido de referencia PS, el aumento de temperatura no modifica significativamente la región LVE. En el caso del fluido nF1, la región LVE es más amplia a 25°C en comparación con el fluido de referencia PS, pero se reduce a 40°C y 70°C. Por otro lado, el fluido nF2 muestra una región LVE mayor que la del fluido de referencia PS, manteniéndose constante a través de las distintas temperaturas medidas. En cuanto al fluido nH, la región LVE es mayor que la del fluido de referencia a 25°C y 40°C, pero se reduce a 70°C.

Tabla 11: Región de viscoelasticidad lineal (LVE) para los distintos fluidos analizados.

Fluido	Deformación [%]		
	25°C	40°C	70°C
PS	6,31-25,1	6,31-25,1	6,31-25,1
nF1	3,98-25,1	10,1-25,1	10,1-25,1
nF2	3,98-25,1	3,98-25,1	3,98-25,1
nH	3,98-25,1	3,98-25,1	10,1-25,1

En la Tabla 12 se resume una comparación para G'' y G' para el rango LVE para los distintos fluidos estudiados.

Tabla 12: Comparación de G' y G'' para la región viscoelástica LVE.

	25°C	40°C	70°C
PS	$G''=G'$	$G''>G'$	$G''>G'$
nF1	$G''<G'$	$G''>G'$	$G''>G'$
nF2	$G''=G'$	$G''>G'$	$G''>G'$
nH	$G''>G'$	$G''>G'$	$G''>G'$

Particularmente para el caso del fluido nF1 a 25°C se tiene que $G''<G'$, esto quiere decir que predomina el comportamiento elástico, el fluido inyectado tiene una buena capacidad de almacenamiento de energía elástica, lo que permite que el fluido pueda soportar y mantener su estructura bajo el entorno poroso del yacimiento, lo que puede ayudar a mejorar la propagación del fluido en el yacimiento.

Mientras que para los fluidos en el que $G''>G'$, significa que predomina el comportamiento viscoso, esto sugiere que el fluido disipa más energía en forma de flujo viscoso, lo que beneficia al fluido en su capacidad a adaptarse a las variaciones en el entorno del yacimiento, facilitando el desplazamiento del petróleo.

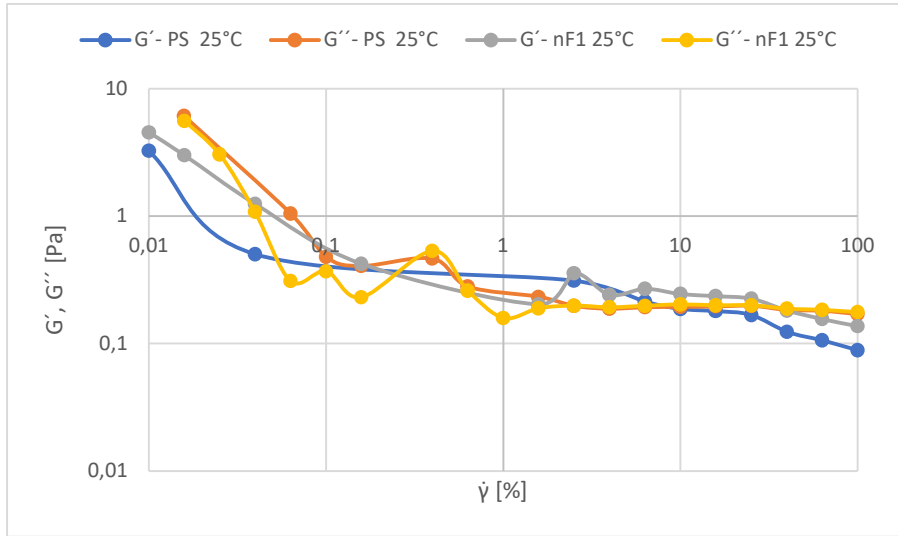


Figura 42: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nF1.

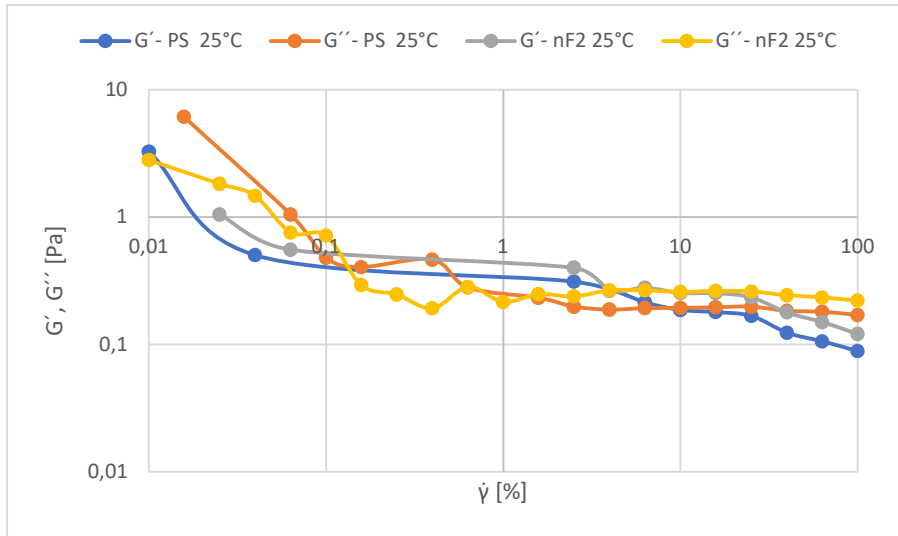


Figura 43: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nF2.

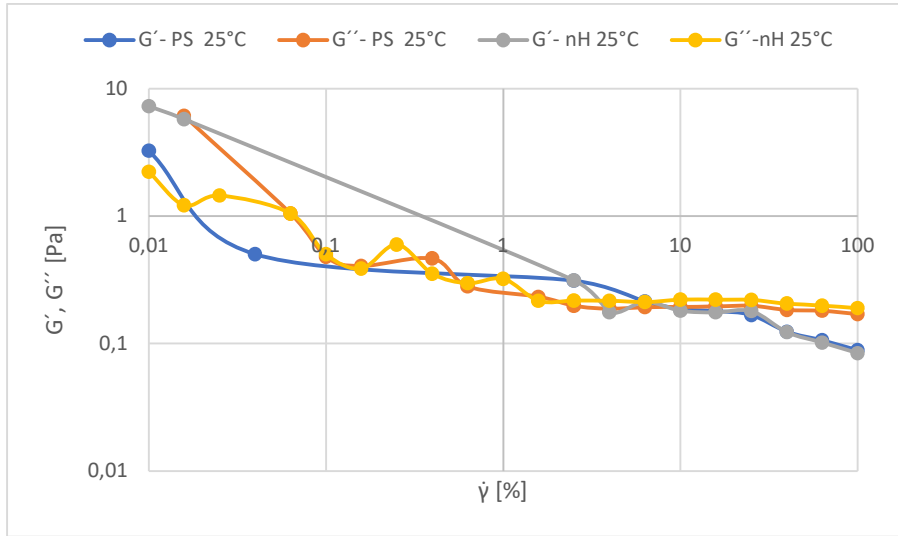


Figura 44: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 25°C para el fluido PS y nH.

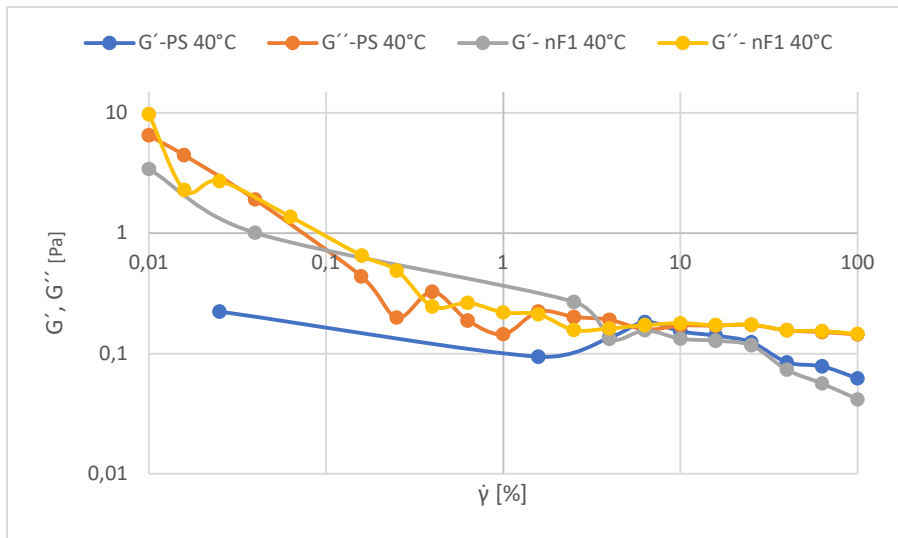


Figura 45: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nF1.

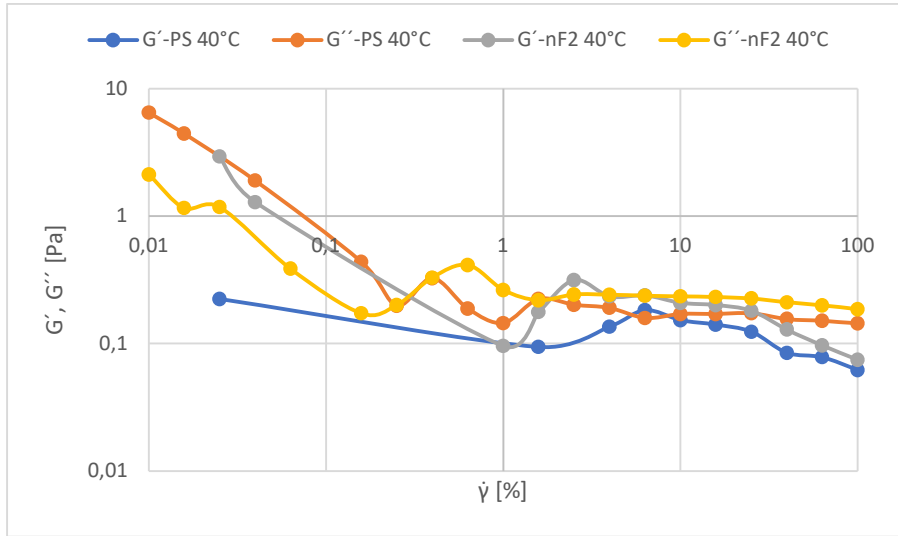


Figura 46: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nF2.

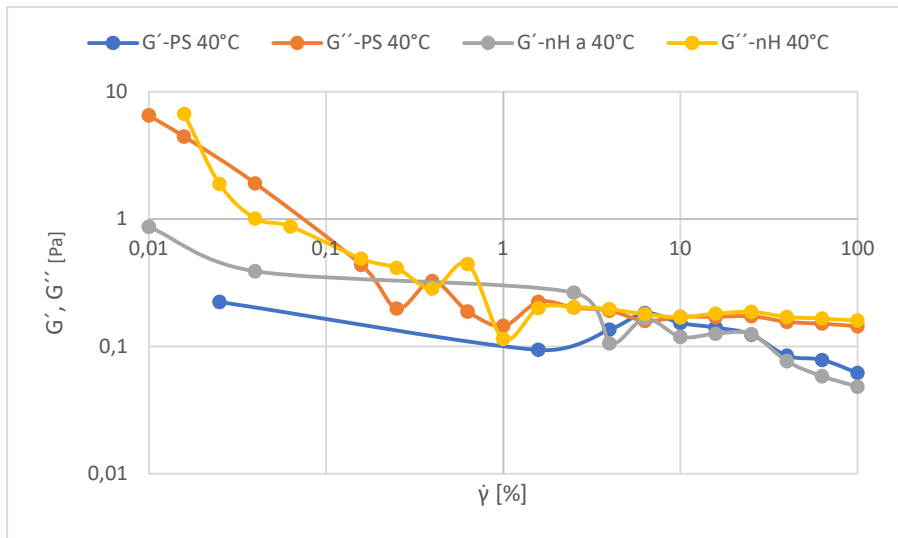


Figura 47: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 40°C para el fluido PS y nH.

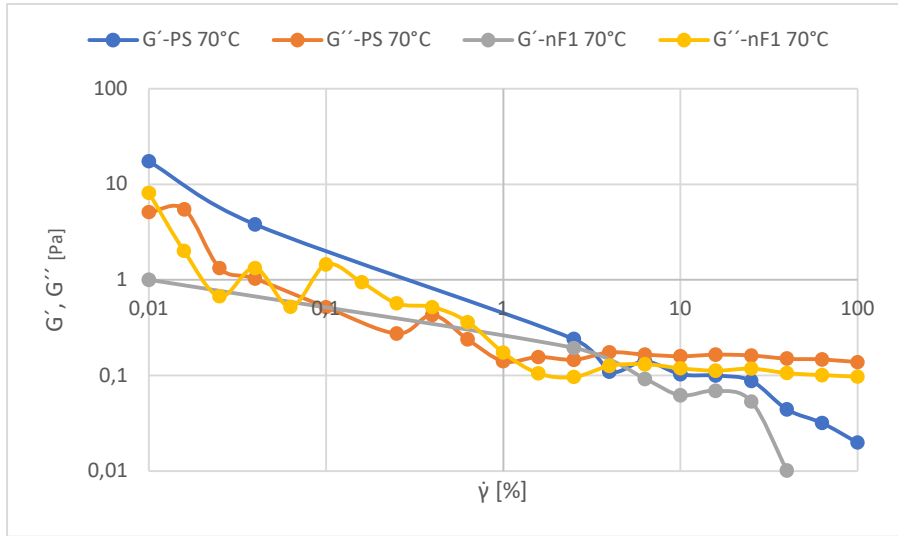


Figura 48: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nF1.

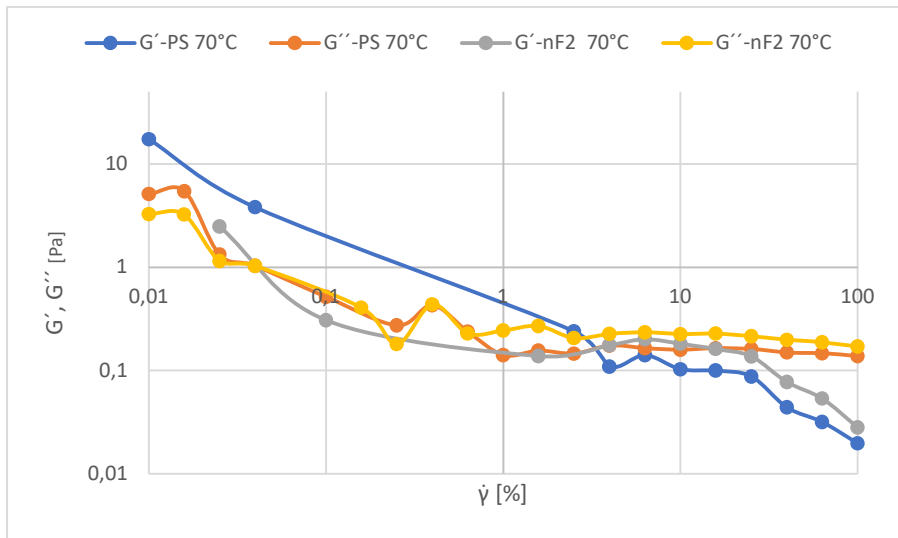


Figura 49: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nF2.

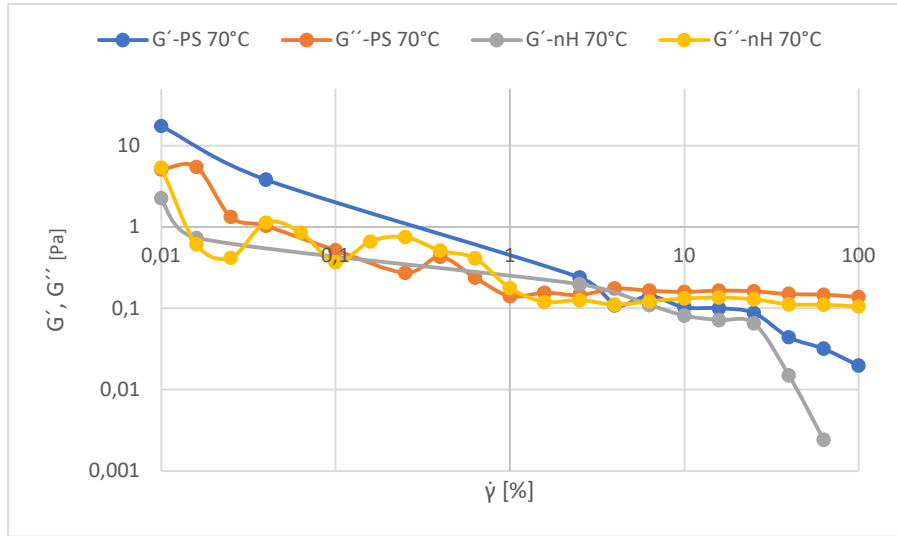


Figura 50: Comparación de ensayo de barrido de amplitud a 70°C para el fluido PS y nH.

En la Tabla 13 se muestra el módulo elástico (G') y el viscoso (G'') para los fluidos, expresados como porcentajes relativos al fluido de referencia PS a una deformación constante ($\dot{\gamma} \% = 4\%$) y dependiente de la temperatura (Ecuación 10 y Ecuación 11). Este valor de $\dot{\gamma} \%$ se eligió dado que se observa que está dentro del rango LVE.

$$\Delta G'_{rel} (4\%) = \frac{G'_{nan i}(4\%) - G'_{ref}(4\%)}{G'_{ref}(4\%)} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde $G'_{nan i}(4\%)$ es el módulo elástico para la muestra de nanofluido “i” a un porcentaje de deformación del 4%, $G'_{ref}(4\%)$ es el módulo elástico para el fluido de referencia PS a un porcentaje de deformación del 4%.

$$\Delta G''_{rel} (4\%) = \frac{G''_{nan i}(4\%) - G''_{ref}(4\%)}{G''_{ref}(4\%)} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde $G''_{nan i}(4\%)$ es el módulo viscoso para la muestra de nanofluido “i” a un porcentaje de deformación del 4%, $G''_{ref}(4\%)$ es el módulo viscoso para el fluido de referencia PS a un porcentaje de deformación del 4%.

A 25°C, se observa que todas las muestras aumentan sus módulos, pero las muestras de nF1 y nF2 presentan un aumento más notable en sus módulos. A 40°C, el nF2 aumenta en mayor medida sus módulos en comparación a los otros sistemas. A 70°C, el único que presenta una mejora es el nF2.

Tabla 13: Resultados de los ensayos oscilatorios de amplitud para los fluidos de inyección.

	nF1	nF2	nH
25°C			
$\Delta G'_{rel} (4\%)$	+43%	+56%	+4%
$\Delta G''_{rel} (4\%)$	+3%	+41%	+15%
40°C			
$\Delta G'_{rel} (4\%)$	+3%	+73%	-22%
$\Delta G''_{rel} (4\%)$	-15%	+27%	+3%
70°C			
$\Delta G'_{rel} (4\%)$	-59%	+61%	-39%
$\Delta G''_{rel} (4\%)$	-28%	+30%	-37%

3.3.3 Ensayos de barrido de frecuencia

Durante los ensayos de barrido de amplitud, se identificó la presencia de una región viscoelástica lineal (LVE). En consecuencia, se decidió seleccionar una deformación dentro de este rango para llevar a cabo los ensayos de barrido de frecuencia, optando por una deformación de $\dot{\gamma} = 10\%$ para realizar las mediciones correspondientes.

En las Figura 51 a Figura 59 se muestra los resultados de los ensayos de barrido de frecuencia, a las temperaturas de 25°C, 40°C y 70°C.

Para el fluido de referencia PS, a 25°C y 70°C se observa que a bajas frecuencias G' es mayor que G'' . Sin embargo, a 40°C se observa que el G' es menor a G'' para cualquier frecuencia medida.

Para el nF1, a 25°C G' es menor que G'' para cualquier frecuencia. A 40°C $G'' < G'$ para $\omega < 0,251$ y a 70°C, a bajas frecuencias $G'' < G'$ para $\omega < 6,31$.

Para el nF2, a 25°C, $G'' > G'$ para todas las frecuencias medidas. A 40°C, $G'' < G'$ para $\omega < 0,251$ y para 70°C, según el comportamiento de las gráficas es posible que para frecuencias menores a 0,1 rad/s $G'' < G'$.

Para el nH, a 25°C, 40°C y 70 °C, $G'' > G'$ para todas las frecuencias medidas.

En la Tabla 14 se muestra un resumen de la comparación de los módulos G' y G'' para los distintos fluidos a las temperaturas medidas.

Tabla 14: Comparación de los valores de G' y G'' para los distintos fluidos.

	25°C	40°C	70°C
PS	$G'' < G'$ para $\omega < 0,158$	$G'' > G'$	$G'' < G'$ para $\omega < 0,158$
	$G'' > G'$ para $\omega > 0,158$		$G'' > G'$ para $\omega > 0,158$

nF1	$G'' > G'$	$G'' < G'$ para $\omega < 0,251$ $G'' > G'$ para $\omega > 0,251$	$G'' < G'$ para $\omega < 6,31$ $G'' > G'$ para $\omega > 6,31$
nF2	$G'' > G'$	$G'' < G'$ para $\omega < 0,251$ $G'' > G'$ para $\omega > 0,251$	$G'' < G'$ para $\omega < 0,1$ $G'' > G'$ para $\omega > 0,1$
nH	$G'' > G'$	$G'' > G'$	$G'' > G'$

En la Tabla 15, se presentan las frecuencias de corte y los tiempos de relajación para los sistemas analizados. Estos representan la intersección entre las curvas G' y G'' , lo que marca la transición entre el comportamiento elástico y viscoso del fluido. Se observa que el mayor tiempo de relajación obtenido es para el nF2 a 70°C, es decir exhibe un comportamiento más viscoso y tarda más en recuperarse de una deformación oscilatoria. Mientras que el nF1 a 70°C presenta el menor tiempo de relajación, es decir tiende a ser más elástico y responder rápidamente a los cambios en la carga. Para ciertas temperaturas no se observa el corte entre las curvas G' y G'' , por lo tanto, no se pudo calcular ω_c .

Tabla 15: Valores de frecuencia de corte y tiempo de relajación.

		PS	nF1	nF 2	nH
25°C	$\omega_c \left[\frac{rad}{s} \right]$	0,158	-	-	-
	$\tau [s]$	6,33	-	-	-
40°C	$\omega_c \left[\frac{rad}{s} \right]$	-	0,251	0,251	-
	$\tau [s]$	-	3,98	3,98	-
70°C	$\omega_c \left[\frac{rad}{s} \right]$	0,158	6,31	0,1	-
	$\tau [s]$	6,33	0,16	10,00	-

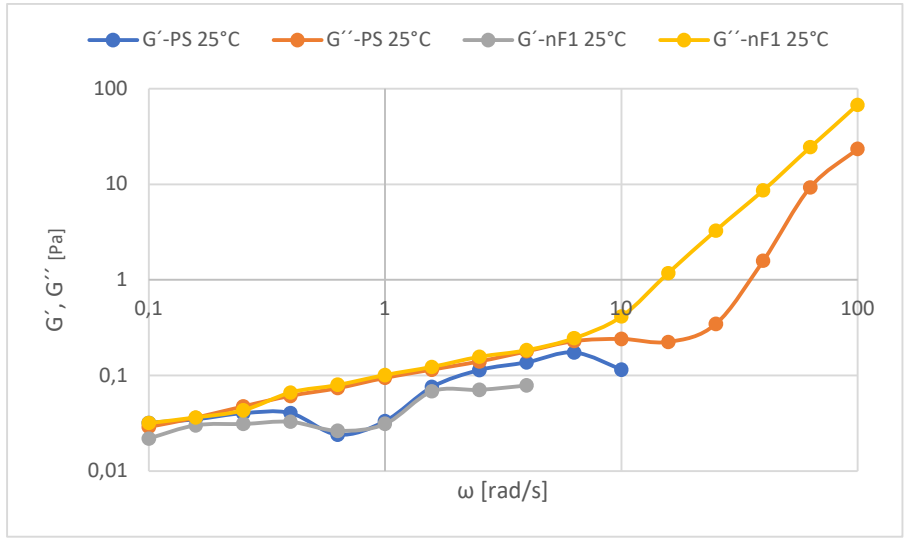


Figura 51: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nF1.

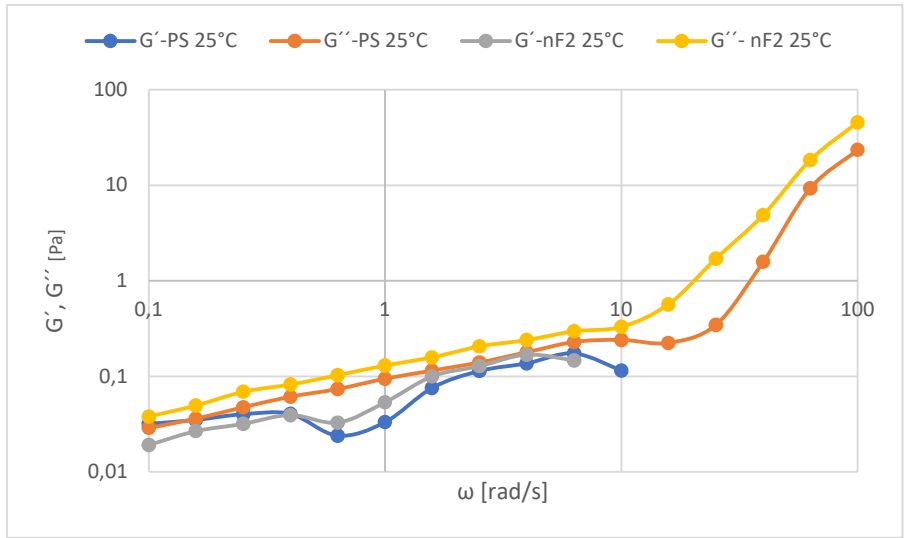


Figura 52: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nF2.

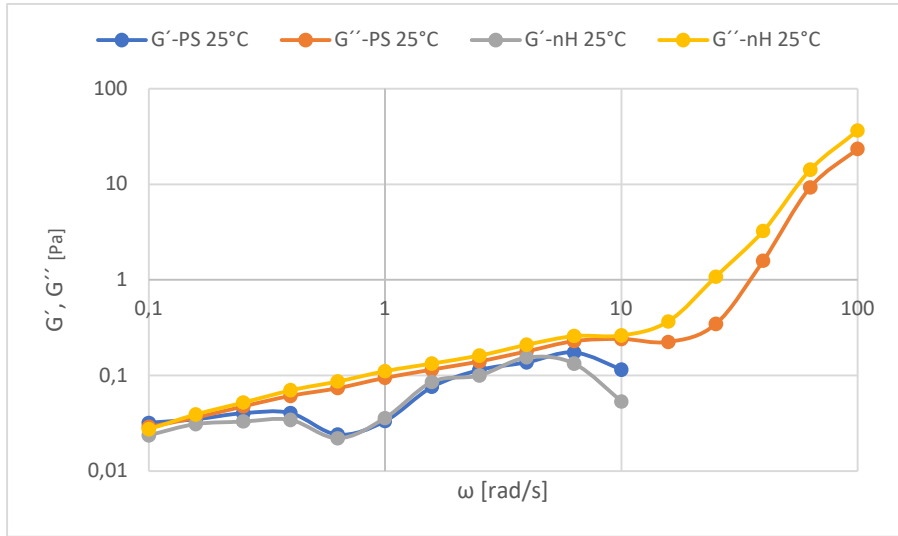


Figura 53: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 25°C para el fluido PS y nH.

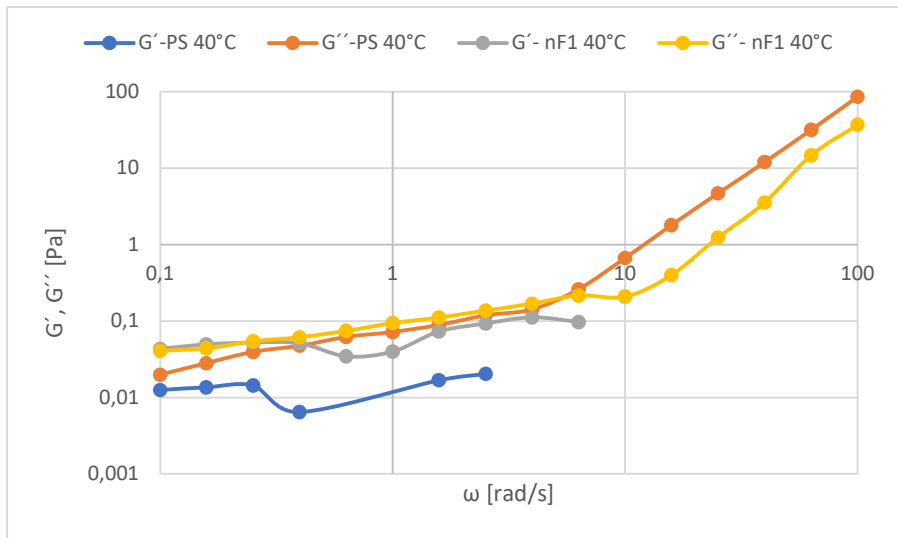


Figura 54: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nF1.

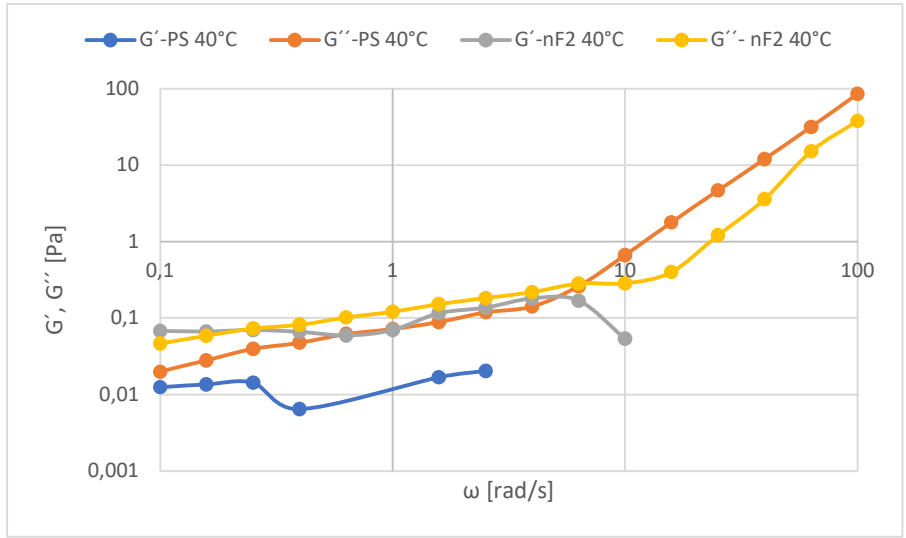


Figura 55: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nF2.

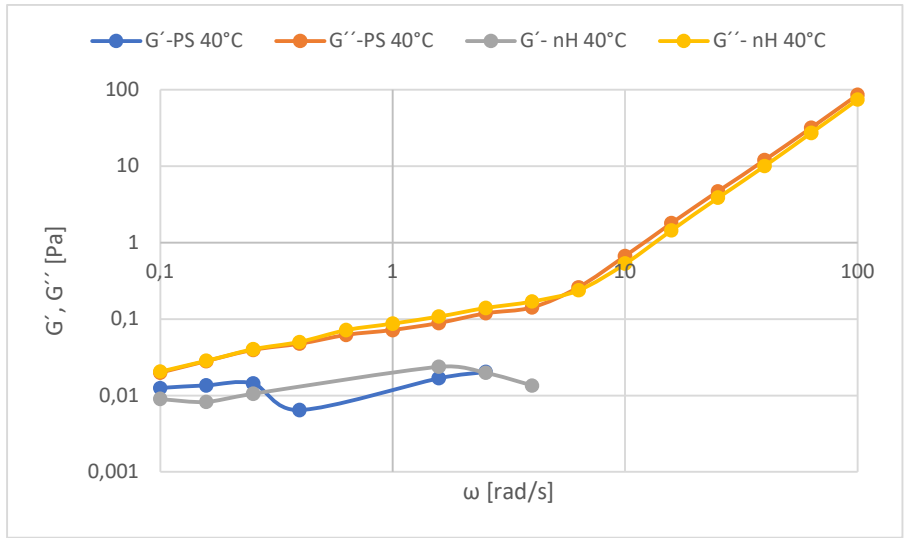


Figura 56: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 40°C para el fluido PS y nH.

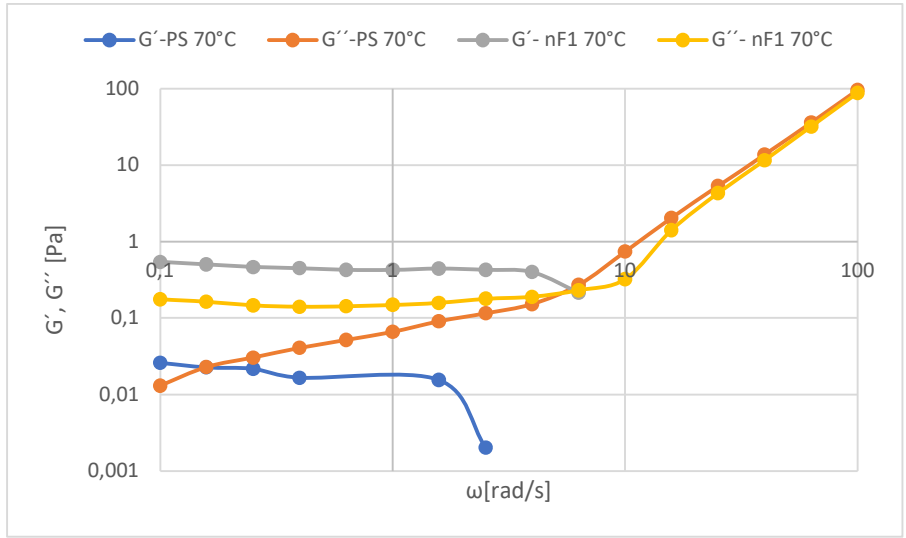


Figura 57: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nF1.

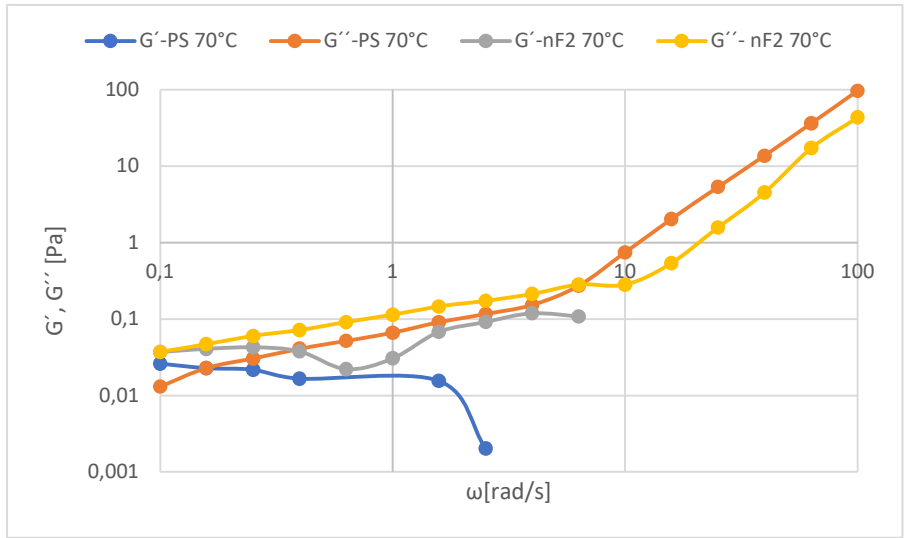


Figura 58: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nF2.

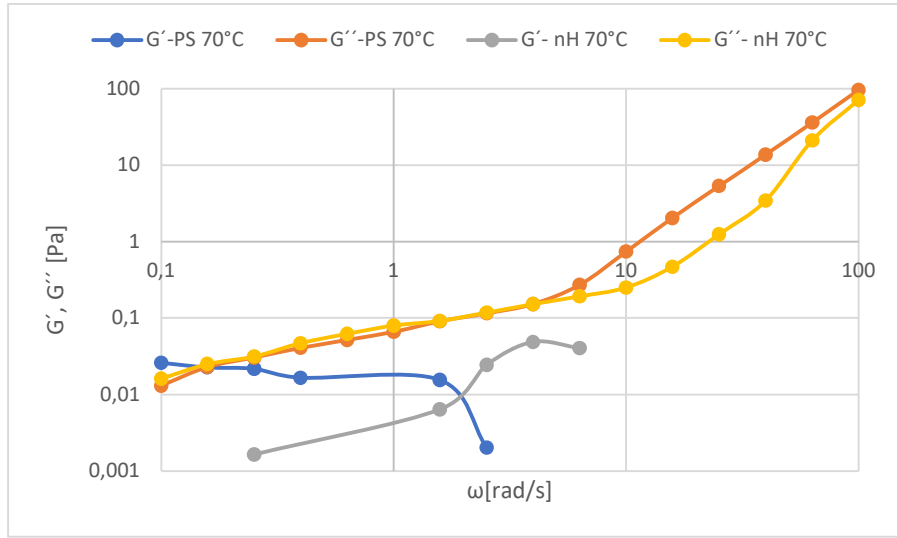


Figura 59: Comparación de ensayo de barrido de frecuencia a 70°C para el fluido PS y nH.

En la Tabla 16, se presenta una comparación entre G' y G'' con respecto al polímero de referencia a una frecuencia de 1 rad/s (Ecuación 12 Ecuación 13). Algunos datos no pudieron ser calculados debido a que el equipo no pudo realizar la medición correcta a la frecuencia dada. A las temperaturas analizadas, se observa que todas las muestras presentan un aumento en el módulo de almacenamiento y pérdida en comparación con el polímero de referencia. Este aumento es más pronunciado para el nF1 y nF2 en comparación con el nanohibrido. Sin embargo, a 70°C el incremento de G'' para el nF1 es mayor.

$$\Delta G'_{rel} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right) = \frac{G'_{nan i} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right) - G'_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)}{G'_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde $G'_{nan i} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)$ es el módulo elástico para la muestra de nanofluido “i” a una frecuencia de 1 rad/s, $G'_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)$ es el módulo elástico para la muestra de referencia PS a un porcentaje de deformación del 1 rad/s.

$$\Delta G''_{rel} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right) = \frac{G''_{nan i} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right) - G''_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)}{G''_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde $G''_{nan i} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)$ es el módulo viscoso para la muestra de nanofluido “i” a una frecuencia de 1 rad/s, $G''_{ref} \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right)$ es el módulo viscoso para la muestra de referencia PS a una frecuencia de 1 rad/s.

Tabla 16: Comparación de G' y G'' con respecto al fluido de referencia para los ensayos de barrido de frecuencia para 1 rad/s.

	nF1	nF2	nH
25°C			
$\Delta G'$ rel (1 rad/s)	61%	61%	8%
$\Delta G''$ rel (1 rad/s)	38%	38%	18%
40°C			
$\Delta G'$ rel (1 rad/s)	-	-	-
$\Delta G''$ rel (1 rad/s)	68%	68%	21%
70°C			
$\Delta G'$ rel (1 rad/s)	-	-	-
$\Delta G''$ rel (1 rad/s)	72%	38%	21%

Capítulo IV

Conclusiones y Bibliografía

IV. CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFÍA

4.1 Conclusiones

La incorporación de surfactante en las soluciones demostró mantener las partículas en suspensión, lo que resultó en un menor diámetro hidrodinámico en comparación con las soluciones que contenían solo agua de producción. Este efecto se evidenció a través de las mediciones de los diámetros hidrodinámicos.

Las partículas de nSi demostraron estabilidad en el medio, como se observa en las mediciones del potencial Zeta. A pH superiores a 9, estas partículas tienden a ser estables debido a los valores negativos del potencial zeta. Por otro lado, las partículas de EsPVP presentan estabilidad a partir de pH superiores a 6, donde su potencial zeta se mantiene constante.

En cuanto al comportamiento reológico, se observó que los sistemas de nF1 y nF2 analizados mostraron un comportamiento newtoniano a bajas tasas de deformación, pseudoplástico a tasas intermedias y dilatante a altas tasas de corte. Mientras que el nH no presenta comportamiento newtoniano a bajas tasas de deformación, pero si presenta el comportamiento pseudoplástico a tasas intermedias y dilatante a altas tasas de corte.

El comportamiento newtoniano puede ser beneficioso para el diseño de equipos de superficie, ya que mantiene constante la viscosidad. Por otro lado, el comportamiento pseudoplástico permite una menor energía para movilizar el fluido, pero puede disminuir la eficiencia del barrido debido a que la viscosidad disminuye con el aumento de la tasa de deformación. En contraste, el comportamiento dilatante a altas tasas de corte indica un aumento en la viscosidad, lo que mejora la movilidad del fluido y, por lo tanto, la eficiencia del barrido.

Los ensayos reológicos también permitieron concluir que los sistemas formados por las partículas y el polímero-surfactante no mostraron una mejora significativa en términos de incremento de viscosidad en comparación con el polímero-surfactante de referencia, efectos encontrados para otras salmueras por *S. Kumar y colaboradores (2020)*. A 25°C se observó un aumento en el poder viscosificante, pero no es útil debido a que la temperatura de operación de un yacimiento típicamente es mayor.

En función de estos resultados, puede enunciarse que tanto la concentración como la composición de la salmuera con la cual se prepara el fluido desplazante, juega un papel muy importante en cuanto al comportamiento reológico del nanofluido.

Todas las muestras exhibieron un rango viscoelástico, lo que es beneficioso ya que les permite recuperar su forma después de sufrir una deformación.

Se puede destacar que el fluido nF2, compuesto por partículas de nSi, presentó una mejora notable en los módulos de pérdida y almacenamiento en comparación con los otros sistemas. Además, mostró el mayor tiempo de relajación a 70°C, lo que indica un comportamiento más viscoso y una mayor resistencia a la deformación oscilatoria.

El sistema que utiliza arcillas modificadas con polivinilpirrolidona no muestra una mejora significativa en comparación con el sistema de referencia de polímero-surfactante, tanto en términos de poder viscosificante, como en el aumento de los módulos de almacenamiento y pérdida en función de la temperatura. En consecuencia, se puede concluir que su utilización en proyectos de recuperación mejorada de petróleo no ofrece beneficios adicionales evidentes.

4.2 Bibliografía

- A.P.I. (1990). *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*, API 63.
- Anton Paar. (s.f.). <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/>
- Anton Paar. (s.f.). <https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/>
- Anton Paar. (s.f.). <https://wiki.anton-paar.com/en/frequency-sweeps/>
- Askeland, D. R., & Wright, W. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage Learning.
- Bailey, S. W. (1980). "Structures of Layer Silicates" en *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Londres.
- Bergaya, F. (2008). *Handbook of clay science*. Elsevier.
- Bolaños, L., & Alvarez, L. (2018). *POLÍMEROS CONDUCTORES: APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS Y DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS*.
- Castro, R. (2012). *Estudio Reológico de Polímeros aplicados a técnicas de Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR)*. Neuquén.
- Chavez Rivera, L. (2015). *Apuntes de Recuperacion Secundaria y Mejorada*. Mexico D.F.
- Fernandez, F. (2015). *Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas*. Neuquén.
- FLOERGER SNF. (2015). *EOR 101 Petroleum Geology, Petroleum Systems*.
- Fluidan. (s.f.). *Fluidan*. <https://fluidan.com/rheology-basics/>
- Fox, R., McDonald, A., & Pritchard, P. (2004). *Introduction to Fluid Mechanics*.
- Fritsch. (s.f.). <https://www.fritsch-international.com/particle-sizing/fritsch-knowledge/hydrodynamic-diameter/>
- Goodwin, J. (2004). *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. Wiley.

- Guggenheim, S., & Martin, R. (1995). *Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclatura and CMS nomenclature committees. Clay and Clay Minerals.*
- Kumar, S., Tiwari, R., Husein, M., Kumar, N., & Yadav, U. (2020). *Enhancing the Performance of HPAM Polymer Flooding Using Nano CuO/Nanoclay Blend.*
- Lake, L. (1989). *Enhanced Oil Recovery.*
- Lightfoot, E., Bird, R. B., & Stewart, W. (1992). *Fenómenos de transporte.*
- Llanos Gallo, S., Manrique Ventura, E., Quintero, H., & Castro, R. (2020). *Nanotecnología aplicada a procesos de recuperación mejorada de petróleo.* Petrotecnia.
- Malvern Instruments Ltd. (2013). *Zetasizer Nano User Manual.* United Kingdom.
<https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20measurement%20principles.pdf>
- Malvern Panalytical.* (s.f.).
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/measurement-type/zeta-potential>
- Malvern Panalytical.* (s.f.).
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
- más energía.* (2021). <https://mase.lmneuquen.com/produccion/una-breve-historia-la-recuperacion-terciaria-argentina-n766251>
- National Petroleum Council. (1984). *Enhanced Oil Recovery.* Washington D.C.
- Perea García, M., Manfre Jaimes, D., Batycky, R., & Thiele, M. (2024). *Inyección de polímero en El Corcobo Norte utilizando streamlines.*
- Pereira, J., & Cartes, P. (2017). *Emulsions as templates agents using in elaboration of porous materials.*

- Picasso, G., María, D., & Kou, S. (2008). *Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas*. Lima.
- Pinnavaia, T. J. (1983). *Intercalated Clay Catalysts*. (Science, Ed.)
- Pizarro, A. D. (2018). *Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo*. Neuquén.
- Redón, M. P. (2009). *Materiales nanocompuestos basados en Polietileno y Filosilicatos laminares obtenidos por mezclado y fundido. Estructura y propiedades*.
- Rodríguez, V. M. (2008). *Evaluación preliminar de propiedades físicas y ópticas de polímeros termoplásticos coloreados con nanopigmentos y otros pigmentos convencionales*. Universidad de Alicante.
- Sampietro, C. (2018). *Bentonitas del Grupo Neuquén en el área de Auca Mahuida. Geología, estratigrafía y estimación de reservas*.
- Schadler, L., Braun, P., & Ajayan, P. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.
- Schlumberger. (s.f.). *Energy Glossary SLB*.
https://glossary.slb.com/es/terms/i/interfacial_tension
- Theng, B. (1979). *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Amsterdam: Elsevier.
- YPF. (2020). YPF S.A. <https://novedades.ypf.com/Los-yacimientos-de-YPF-operan-durante-la-cuarentena-y-marcan-un-record-de-produccion-en-la-zona-Manantiales-Behr.html>