Estudio del efecto de sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de surfactantes aniónicos usados en recobro mejorado de petróleo

Angie Melissa Suárez Mejía y Jheriany Camila Ruiz Duarte

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Químico

Modalidad Trabajo de Investigación

Director

Ronald Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

DEDICATORIA

A Dios primeramente por todas las bendiciones que ha puesto en mi camino, por ser mi guía y dejarme llegar a culminar este logro. A mi abuelita por su amor, por ser mi fortaleza y no dejarme rendir nunca siendo mi apoyo incondicional, por todos aquellos consejos que me ha sabido regalar y que los llevaré presentes cada día. A mi papá por enseñarme a ser mejor persona, por brindarme todo su apoyo y acogerme desde siempre, sin él nada de esto sería posible. A mi mamá, mi pilar y mi gran apoyo emocional, porque me ha enseñado a valorar las cosas sencillas y a luchar por todos mis sueños sin dejarme derrumbar por nada. Mis hermanos, son mi motivación más grande, por creer y confiar siempre en mí. A mis amigos con los que siempre puedo contar, que han estado ahí sin importar las circunstancias, brindándome todo su apoyo. A todas aquellas personas con las que pude compartir experiencias, aprendizajes y grandes momentos durante esta etapa de mi vida, los recordaré siempre.

Mil gracias a todos.

Jheriany Camila Ruiz Duarte

DEDICATORIA

Desde el inicio de mi formación, a todas las personas con las que compartí oportunidades de intercambiar experiencias, enseñanzas, conocimientos y aprendizajes significativos.

A mis amigos Lic, Aleja, Erika, Santos, Marlon y Mike, quienes en momentos de alegría y también de dificultades estuvieron ahí presentes sin importar las circunstancias, aquellos con los que puedo contar, a quienes considero una bendición.

A mi papá quien ha estado a través de los años como mi apoyo incondicional y me ha enseñado a trabajar con tenacidad por mis sueños y a dar el valor de apreciar las cosas sencillas de la vida.

Me honra y me llena de orgullo poder culminar este logro para dedicárselo a una persona muy especial. Ella con su ejemplo de amor y resiliencia me dejó como enseñanza perseverar sin importar las circunstancias. Desde mi corazón, sé que me acompañas en este triunfo y es para ti Mamita.

Angie Melissa Suárez Mejía

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un arduo trabajo lleno de retos, sabemos que este logro es un esfuerzo en conjunto. Por este motivo, parte del mérito es para Dios por ser nuestro guía y a nuestras familias quienes han sido nuestro apoyo incondicional durante nuestra formación. Es para nosotras un verdadero placer utilizar este espacio expresarles nuestros agradecimientos a todas las personas que han contribuido para culminar esta tesis.

A la Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química y Parque Tecnológico de Guatiguará extendemos nuestros agradecimientos por brindarnos los recursos y facilitarnos siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo del proyecto.

A todos los miembros que forman parte del Grupo de Investigación en Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte-FIRST por su colaboración y valiosos aportes realizados. Especialmente, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo brindado a través del proyecto interno 2505.

Finalmente queremos expresar nuestros más grandes y sinceros agradecimientos a nuestro director de proyecto Ronald Mercado Ojeda, principal colaborador durante todo este proceso, quien gracias a su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración fue posible llevar a cabo el desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN 11

1. OBJETIVOS 13

1.1. Objetivo General 13

1.2. Objetivos Específicos 13

2. ESTADO DEL ARTE 14

3. METODOLOGÍA 16

3.1. Etapa 1. Estudio del efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada de la sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante. 17

3.2. Etapa 2. Estudio del efecto de la concentración de las sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico. 17

3.3. Etapa 3. Estudio del efecto de NaCl sobre el comportamiento reológico de un sistema surfactante aniónico-sal hidrotrópica. 18

4. RESULTADOS 19

4.1. Efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada de cada sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico. 19

4.2. Efecto de la concentración de las sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico. 22

4.2.1. Curvas de viscosidad 22

4.2.2. Barridos deformación 29

4.2.3. Barrido de frecuencia angular 31

4.3. Efecto adición de NaCl sobre el comportamiento reológico de un sistema surfactante aniónico-sal hidrotrópica. 37

4.3.1. Perfiles de (μ vs γ) 38

4.3.2. Deformación vs G’ 41

5. CONCLUSIONES 44

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Materiales usados en el proyecto 16

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de la metodología..... 19

Figura 2 Viscosidad vs Tasa de Corte **A)** 3% Enordet - 0,5 % Sal hidrotrópica **B**) 1% Enordet - 5% sal hidrotrópica 21

Figura 3 Viscosidad vs Tasa de corte **A)** 5% Enordet - 12TMAB **B)** 5% Enordet - 14TMAB .. 24

Figura 4 Viscosidad vs Tasa de Corte **A)** 3% Enordet - 14TMAB **B)** 3% Enordet - 16TMAB . 26

Figura 5 Viscosidad a Tasa de corte constante 0,316 s^{-1} para el sistema Enordet - 12TMAB . 28

Figura 6 Viscosidad a Tasa de corte constante 0,316 s^{-1} para el sistema Enordet - 14TMAB ... 29

Figura 7 Barrido Deformación Enordet - Sal hidrotrópica frecuencia de 1 rad/s..... 30

Figura 8 Barrido Frecuencia angular **A)** 5% Enordet - 3% y 5% 12TMAB **B)** 5% Enordet - 3% y 5% 14TMAB..... 32

Figura 9 Barrido Frecuencia angular de 3% Enordet - Sal hidrotrópica 34

Figura 10 Viscosidad vs Tasa de corte Enordet - Sal hidrotrópica y Polímero..... 35

Figura 11 Barrido de Frecuencia angular de Enordet - Sal hidrotrópica y Polímero 36

Figura 12 Viscosidad vs Tasa de Corte con adición de NaCl **A)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #1 **B)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #2 39

Figura 13 Barrido de deformación con adición de NaCl **A)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #1 **B)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #2 42

LISTA DE APÉNDICES

Apéndice A. Viscosidad vs Tasa de Corte **A)** 5% Enordet - 3% Sal hidrotrópica **B)** 5% Enordet - 5% Sal hidrotrópica..... 48

Apéndice B. Viscosidad vs Tasa de corte **A)** 1% Enordet - 12TMAB **B)** 1% Enordet - 14TMAB **C)** 1% Enordet - 16TMAB 49

Apéndice C. Viscosidad vs Tasa de Corte 3% Enordet - 12TMAB 50

Apéndice D. Viscosidad vs Tasa de corte 5% Enordet - 16TMAB 50

Apéndice E. Turbidez sistema Enordet vs Concentración de 12TMAB..... 50

Apéndice F. Turbidez sistema Enordet vs Concentración de 14TMAB 51

Apéndice G. Sistema Enordet vs Concentración de 16TMAB **A)** Viscosidad a Tasa de corte constante **B)** Turbidez 51

Apéndice H. Barrido Deformación Enordet - Sal hidrotrópica 52

Apéndice I. Barrido Frecuencia angular 3% Enordet - 3% 12TMAB y 3% 16TMAB 52

Apéndice J. Barrido Deformación con adición de NaCl **A)** 5% Enordet - 5% 12TMAB orden #1 **B)** 5% Enordet - 5% 12TMAB orden #2 53

Apéndice K. Barrido Frecuencia angular con adición de NaCl **A)** 5% Enordet - 5% 12TMAB orden #1 **B)** 5% Enordet - 5% 12TMAB orden #2 54

RESUMEN

Título: Estudio del efecto de sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de surfactantes aniónicos usados en recobro mejorado de petróleo.

Autores: Angie Melissa Suárez Mejía, Jheriany Camila Ruiz Duarte.

Palabras Clave: Recuperación Mejorada de Petróleo, sales hidrotrópicas, surfactante aniónico, sal inorgánica, viscosidad, micelas, módulo elástico, módulo viscoso.

La recuperación terciaria y/o mejorada de petróleo (RMP), es un método que usa técnicas eficientes para extraer el crudo residual en el yacimiento luego de la recuperación primaria y secundaria. Una de las técnicas de operación en RMP es la inundación química con polímeros y/o soluciones de surfactantes. La solución de polímero al ser sometida a condiciones de operación como altas temperaturas, salinidades, cizallamientos, entre otras; causan la disminución de su efecto viscosante en la fórmula, siendo necesaria la inyección de nuevas soluciones poliméricas. Por este motivo, en este proyecto se estudió el efecto de tres sales hidrotrópicas con diferentes tamaños de cadenas hidrocarbonadas y concentraciones, sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico de tipo extendido usado en RMP a concentraciones de sal hidrotrópica y NaCl.

A partir de los resultados obtenidos, se observaron en algunos sistemas un importante aumento en el perfil de viscosidad y desviaciones de la Ley de Newton; evidenciando la influencia que tiene la longitud de la cadena hidrocarbonada y su concentración sobre el comportamiento reológico y las propiedades viscoelásticas del sistema. Igualmente, se demuestra que la adición de NaCl tiene un impacto sobre el complejo surfactante aniónico-sal hidrotrópica, debido a que provoca cambios a nivel molecular, formando estructuras micelares que modifican la viscosidad y el comportamiento viscoelástico del sistema.

ABSTRACT

Title: Study of the effect of hydrotropic salts on the rheological behavior of anionic surfactants used in enhanced oil recovery.

Authors: Angie Melissa Suárez Mejía, Jheriany Camila Ruiz Duarte.

Key Words: Enhanced oil recovery, hydrotropic salts, anionic surfactant, inorganic salt, viscosity, micelles, elastic modulus, viscous modulus.

Tertiary or enhanced oil recovery (EOR) is a method that uses efficient techniques to extract residual crude oil in the reservoir after primary and secondary recovery. One of the operation techniques in RMP is chemical flooding with polymers and/or surfactant solutions. The polymer solution when subjected to operating conditions such as high temperatures, salinity, shearing, among others; cause the decrease of its viscous effect in the formula, being necessary the injection of new polymer solutions. For this reason, this project studied the effect of three hydrotropic salts with different hydrocarbon chain sizes and concentrations on the rheological behavior of an extended anionic surfactant solution used in RMP at hydrotropic salt and NaCl concentrations.

From the results obtained, a significant increase in the viscosity profile and deviations from Newton's Law were observed in some systems; evidencing the influence that the length of the hydrocarbon chain and its concentration have on the rheological behavior and viscoelastic properties of the system. Likewise, it is demonstrated that the addition of NaCl has an impact on the anionic surfactant-hydrotropic salt complex, because it causes changes at the molecular level, forming micellar structures that modify the viscosity and viscoelastic behavior of the system.

INTRODUCCIÓN

La recuperación mejorada de petróleo, “Enhanced Oil Recovery” (EOR), implica la inyección de fluidos destinados a desplazar el petróleo atrapado por las fuerzas capilares. Uno de los métodos más complejos, pero más prometedor es la inyección de surfactante para producir bajas tensiones o microemulsiones; al bajar la tensión interfacial, las gotas de petróleo se movilizan (Salager & Antón, 1992).

El factor de recuperación de petróleo de los campos atendidos por las empresas petroleras más progresistas en Colombia alcanza un 19%, además que el 88% de los campos se encuentran produciendo en la etapa primaria, el 11% en la producción secundaria y sólo el 1% para el recobro mejorado (López Suárez, 2017). El método de drenaje micelar/polímero ha sido probado en varios ensayos de laboratorio con resultados no concluyentes. Cuando funciona, permite recuperar casi el 100% del aceite residual en la zona barrida. Pero cuando no funciona, no produce prácticamente ninguna mejora respecto a la inyección de agua (Salager J. L., 2005).

Con el recobro mejorado, las empresas petroleras no sólo buscan aumentar la producción y rentabilidad de sus campos, sino de paso incrementar el número de barriles en las reservas de crudo. Por tanto, se ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas técnicas enfocadas a aumentar el porcentaje de recuperación de hidrocarburos, reducir costos y ser sostenible ambientalmente.

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen una parte polar y una parte apolar. Por tal razón, se encuentran en general ubicados en una interfase aceite-agua y son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera. Entre las propiedades más importantes de las soluciones de surfactantes, se destacan: reducción de la tensión superficial e interfacial, solubilización micelar, modificación de la mojabilidad y formación de espumas (Winsor, 1968).

La cantidad adecuada de surfactante agregado a la formulación de la solución acuosa juega un papel importante respecto a la tensión superficial haciendo que esta se reduzca, para obtener un mayor porcentaje de recuperación sobre las redes de gotas de crudo.

En este orden de ideas, algunos trabajos han permitido establecer que la viscosidad (y probablemente el comportamiento reológico) de una solución de surfactantes catiónicos, puede aumentar hasta 5 órdenes de magnitud al incluir diferentes tipos de sales (Mercado & Martínez, 2019). Teniendo esto en cuenta, las sales hidrotrópicas son moléculas anfifílicas que no pueden formar estructuras bien organizadas, pero incrementan la solubilidad de materiales orgánicos en soluciones acuosas (Hodgdon & Kaler, 2007) y al ser incluidas en la formulación, se puede modificar el comportamiento reológico de surfactantes aniónicos y aumentar el porcentaje de recuperación mejorada de crudo.

Este proyecto busca mejorar las propiedades reológicas de un surfactante aniónico, eliminando el polímero y adicionando un segundo surfactante (catiónico o sal hidrotrópica) a bajas concentraciones de sal del yacimiento, con el fin de aumentar la viscosidad de la formulación mediante pruebas de interacción surfactante-sal orgánica.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de diferentes sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes aniónicos usados en recuperación mejorada de petróleo.

1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Evaluar el efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada de la sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes.
- ✓ Evaluar el efecto de la concentración de las sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico.
- ✓ Determinar el efecto del NaCl sobre el comportamiento reológico de un sistema surfactante aniónico-sal hidrotrópica.

2. ESTADO DEL ARTE

Como ya se ha mencionado anteriormente, la solución de polímero al ser sometida a condiciones de operación tales como altas temperaturas, salinidades, cizallamientos, entre otras; causan la disminución del efecto viscosante en la fórmula. Esto ha motivado a mejorar las propiedades reológicas del surfactante aniónico mediante el reemplazo del polímero por la adición de un surfactante (catiónico o sal hidrotrópica) con el fin de aumentar la viscosidad en la formulación. Esta posible aplicación es reciente para el campo de RMP, sin embargo, en la próxima sesión se abordará un resumen sobre los temas relacionados que están reportados en la literatura.

Los surfactantes son compuestos que poseen una doble afinidad. Una parte es afín a sustancias polares como el agua (hidrofílica) y otra afín a sustancias apolares como el aceite (lipofílica), por consiguiente, pueden estabilizar o desestabilizar una interfase agua-aceite, ubicando espacialmente una parte de su estructura dentro del agua y otra dentro del aceite (Dhapte & Mehta, 2016).

En 1916, el término 'hidrotropía' fue acuñado por el científico Carl A. Neuberg. Los hidrótropos con una estructura molecular anfifílica que poseen la capacidad de aumentar drásticamente la solubilidad de moléculas orgánicas poco solubles en agua. Es un fenómeno molecular por el cual la adición de un segundo soluto (hidrótropo) ayuda a aumentar la solubilidad acuosa de solutos poco solubles. Simplemente la presencia de una gran cantidad de un soluto mejora la solubilidad de otro soluto (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016)**.**

(Hodgdon & Kaler, 2007) han referido especial atención al estudio de los hidrótropos debido a los efectos sinérgicos a menudo muy fuertes cuando se combinan con tensioactivos o polímeros donde la adición de hidrótropos con carga opuesta a las soluciones acuosas de

surfactante iónico puede alterar la CMC (Concentración Micelar Crítica), la tensión superficial, la viscosidad, la solubilidad y la microestructura formada a concentraciones relativamente bajas.

Para el caso específico de la microestructura, formada por tensioactivos en agua, ha sido bien estudiada en función de muchas variables. Recientemente, el estudio de la microestructura en mezclas tensioactivas de hidrótropo acuoso se ha revivido porque la adición de hidrótropos puede alterar la microestructura y las propiedades microscópicas de la solución cuando se agrega a concentraciones relativamente bajas. Se ha informado de la capacidad de los hidrótropos para inducir el crecimiento de micelas esféricas a alargadas para una serie de cuatro isómeros de hidrótropos de butilbencenosulfonato cuando se mezclan con el surfactante catiónico Bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB (Hassan, Raghavan, & Kaler, 2002).

La adición de sal (NaCl) en una solución acuosa de PMES aumenta la adsorción de tensioactivo en la interfase (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016), es decir, los tensioactivos se acumulan en la superficie dando como resultado una disminución de la tensión superficial en presencia de sal. También se encuentra que el efecto de reducción de la tensión superficial del 4% de NaCl es mucho más alto que el de NaCl al 2% en solución de PMES.

Con referencia a estos antecedentes se abre un panorama de oportunidad para seguir indagando acerca del efecto de las sales hidrotrópicas sobre una solución de surfactante aniónico para ser estudiadas en el campo de aplicación de RMP.

3. METODOLOGÍA

En este trabajo de pregrado se quiere demostrar el efecto de sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes aniónicos. En la investigación del proyecto se plantea la siguiente metodología.

Inicialmente, después de la búsqueda bibliográfica se seleccionaron tres sales hidrotrópicas, teniendo en cuenta diferentes tamaños de cadenas hidrocarbonadas. Las tres sales seleccionadas fueron Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (12TMAB), Bromuro de Tetradeciltrimetilamonio (14TMAB) y Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (16TMAB).

En la Tabla 1 se describe de manera detallada los reactivos que se usaron durante el proyecto y la pureza de estos, los cuales fueron las tres sales ya mencionadas anteriormente, un surfactante aniónico de tipo extendido Enordet O242 usado comúnmente en RMP y como solvente se utilizó agua destilada.

Tabla 1

Materiales usados en el proyecto

MATERIALES	NOMBRE	PUREZA
Sales hidrotrópicas	Bromuro de Dodeciltrimetilamonio	98%
	Bromuro de Tetradeciltrimetilamonio	98%
	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	98%
Surfactante aniónico	Enordet O242	20%
Solvente	Agua destilada	99%

3.1. Etapa 1. Estudio del efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada de la sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante.

Las mediciones se realizaron en el reómetro MCR 302 de Anton Paar usando geometría cono-plato fijando la temperatura a 25°C, a una tasa de corte entre 0,1 y 100 [s^{-1}]. Seguido a esto, se definieron las concentraciones de surfactante aniónico [5%; 3% y 1%], estas permanecieron fijas durante el desarrollo de la etapa y se estableció la concentración para cada sal hidrotrópica [5%; 3%; 1%; 0,5% y 0,1%]. Luego, se realizó la caracterización reológica mediante los diagramas de viscosidad vs tasa de corte (μ vs γ) de la solución de surfactante seleccionado en función del tamaño de la cadena hidrocarbonada y de la concentración, para cada una de las tres sales hidrotrópicas. De esta forma, se evaluó tanto el primer como el segundo objetivo.

3.2. Etapa 2. Estudio del efecto de la concentración de las sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico.

En función de los resultados obtenidos en la etapa 1, se realizó un barrido de los perfiles de (μ vs γ) para encontrar la concentración óptima a utilizar de sal hidrotrópica y de surfactante aniónico; se seleccionaron aquellos sistemas que presentaron un importante aumento en el perfil de viscosidad y desviaciones importantes en la ley de Newton. Con el fin de determinar la cantidad de solidos suspendidos de las muestras de la primera etapa, se realizaron pruebas de turbidez, para comparar estos resultados con los obtenidos en la misma fase. Finalmente, para las pruebas oscilatorias se realizó un barrido de deformación en un rango entre 0,01% y 100%, esto con el fin de establecer el rango de viscoelasticidad lineal; por último, se realizó el barrido de frecuencia para determinar las propiedades viscoelásticas de los sistemas asociados a los objetivos 1 y 2.

3.3. Etapa 3. Estudio del efecto de NaCl sobre el comportamiento reológico de un sistema surfactante aniónico-sal hidrotrópica.

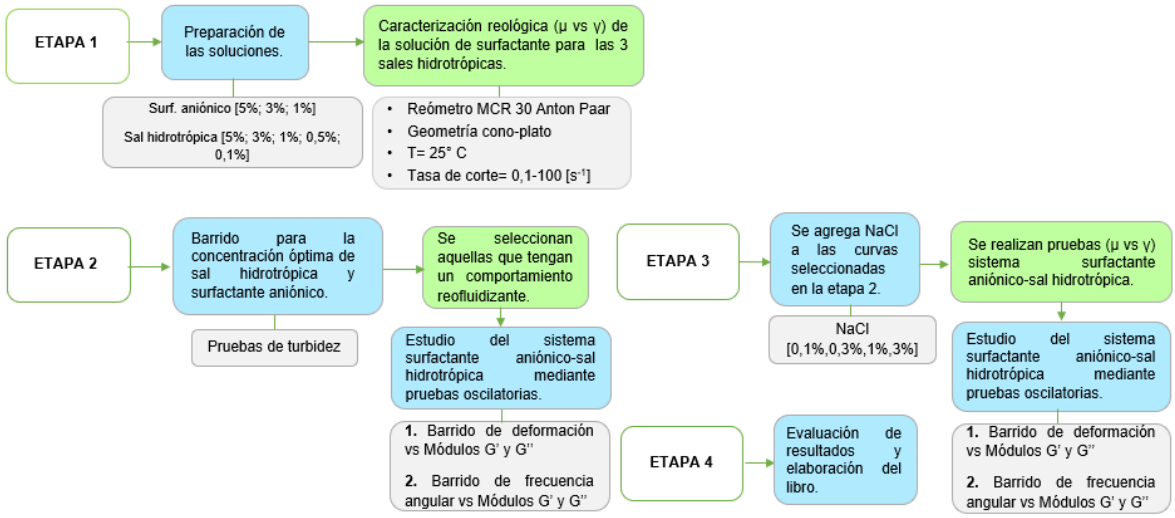
A los sistemas surfactante aniónico-sal hidrotrópica escogidos en la etapa anterior, se le agregó NaCl y se realizaron diferentes pruebas reológicas a salinidades diferentes para determinar el efecto que esta sal tiene sobre el sistema.

En primera instancia, se determinaron los perfiles de (μ vs γ) de estas nuevas formulaciones, la concentración de surfactante se mantuvo fija durante el desarrollo de la etapa y se estableció como variable independiente la concentración de NaCl para cada uno de los sistemas [0,1%; 0,3%; 1% y 3%]. Posteriormente, se realizaron las pruebas oscilatorias, esto con el fin de determinar el rango de viscoelasticidad lineal y escoger aquellos sistemas que tuvieran un comportamiento reofluidizante. Primeramente, se realizó un barrido de deformación dentro del rango de 0,01% a 100%, para así establecer el rango de viscoelasticidad lineal y posteriormente, se realizó el barrido de frecuencia definiendo para los sistemas una deformación de 3% constante y un rango de 0,01 a 100 [rad/s]. Con estas pruebas se abarca el tercer objetivo.

En el diagrama de la Figura 1 se muestra el procedimiento experimental de este proyecto, para llevar a cabo el cumplimiento de cada objetivo planteado.

Figura 1

Diagrama de la metodología



4. RESULTADOS

Finalizada cada etapa se procede a realizar el análisis de resultados, orientados en cumplir cada uno de los objetivos planteados en el presente proyecto.

4.1. Efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada de cada sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico.

La caracterización reológica mediante los diagramas de viscosidad vs tasa de corte (μ vs γ) del complejo surfactante aniónico-sal hidrotrópica se determinaron en función al tamaño de la cadena hidrocarbonada.

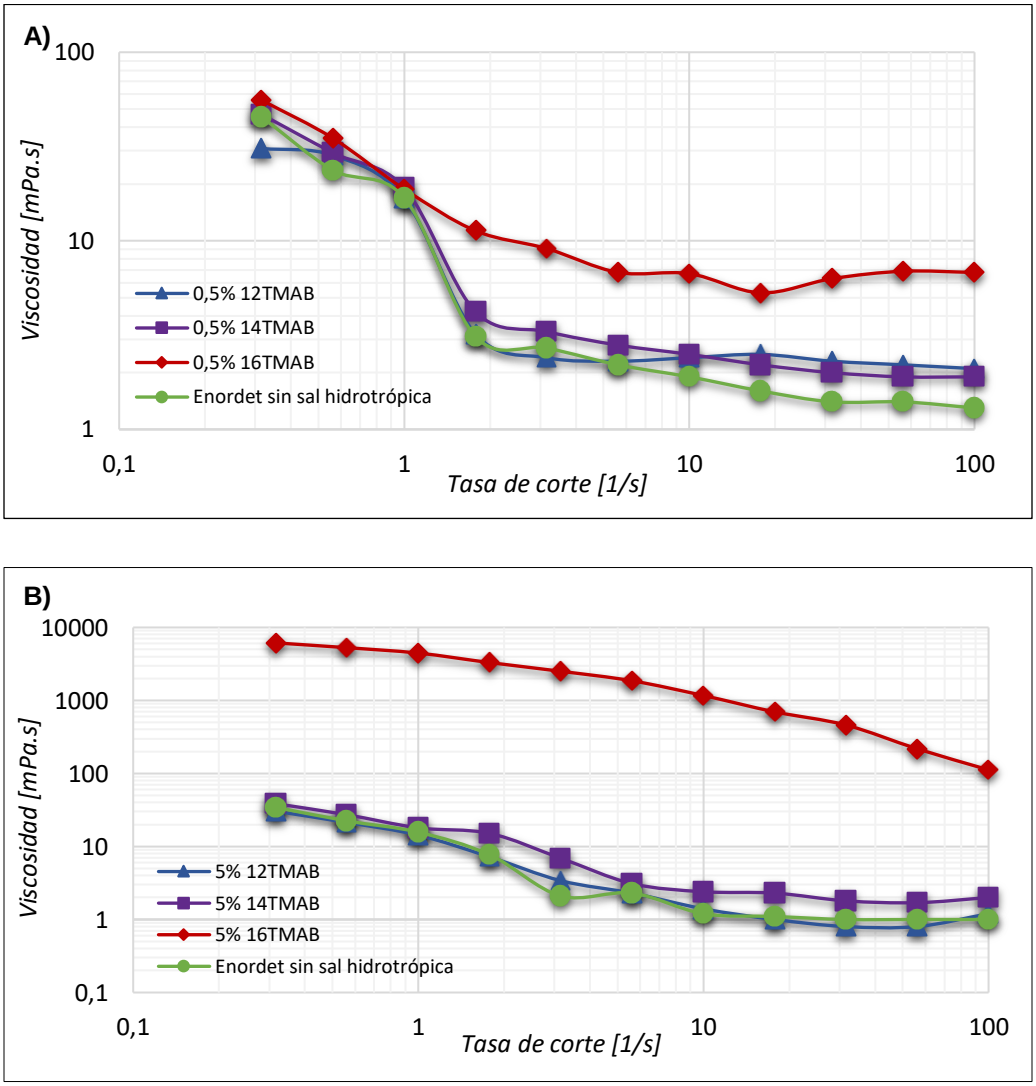
Las curvas de viscosidad obtenidas para el sistema 3% Enordert-0,5% sal hidrotrópica se muestran en la Figura 2A donde se observa como resultado para las cadenas hidrocarbonadas de 12TMAB y 14TMAB, una viscosidad ligeramente mayor a concentración constante en comparación con el sistema patrón de Enordet, mientras que, el comportamiento del sistema con

la cadena hidrocarbonada de 16TMAB dentro de la tasa de corte estudiada [0,1-100], exhibe los mayores valores de viscosidad. La alta viscosidad del sistema 16TMAB con respecto al sistema Enordet sin sal hidrotrópica, se puede explicar debido a que los agregados micelares en estas soluciones se organizan en algún tipo de red supramolecular como consecuencia del aumento en la energía de activación (Ea) y la longitud de la cadena de alquilo a una concentración dada de tensioactivo (Schulte, Enders, & Quitzsch, 1999).

Como se describió anteriormente, se encuentra que la longitud de la cadena afecta el comportamiento reológico del sistema, especialmente la viscosidad. En comparación con el sistema de la Figura 2A, se puede observar para la Figura 2B que la concentración de la sal hidrotrópica aumentó al 5% y en contraste con el sistema patrón de Enordet, los sistemas con longitud de cadena 12TMAB y 14TMAB coinciden aproximadamente en valores similares de viscosidad. Los datos proporcionados en la Figura 2B para el sistema 16TMAB a partir del incremento en la concentración de sal, muestran un evidente aumento en el perfil viscoso. Una posible explicación puede deberse a que el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada conduce a un mayor carácter hidrofóbico del tensioactivo, ya que en realidad se produce un compuesto cataniónico más grande, que puede formar micelas (vesículas) a menor concentración. Es decir, que el número de micelas es mayor a medida que aumenta la cadena, de manera que las interacciones entre ellas son más importantes y esto puede conducir a mayores viscosidades. Además, a partir de una determinada concentración de sal hidrotrópica, la viscosidad aumenta rápidamente en varios órdenes de magnitud (Schulte, Enders, & Quitzsch, 1999). Así, los datos presentados en la Figura 2 permiten demostrar que la adición de la sal tiene influencia en las propiedades reológicas, específicamente en la viscosidad.

Figura 2

Viscosidad vs Tasa de Corte ***A)*** *3% Enordet - 0,5 % Sal hidrotrópica* ***B)*** *1% Enordet - 5% sal hidrotrópica.*



Cabe resaltar, que no todos los sistemas estudiados en esta etapa siguen el mismo comportamiento descrito anteriormente bajo la premisa de a mayor tamaño de cadena hidrocarbonada, mayor perfil de viscosidad.

Por ejemplo, esta situación se presenta para los sistemas 5% Enordet-3%Sal hidrotrópica y 5%Enordet-5%Sal hidrotrópica, ver apéndice A. Los perfiles de viscosidad de 12TMAB y 14TMAB, se encuentran por encima del sistema 16TMAB. La concentración máxima usada en las pruebas experimentales fue 5% surfactante aniónico (Enordet), ante el aumento de concentración del surfactante hay una caída en la curva de viscosidad de 16TMAB. La explicación podría deberse al hecho de que el surfactante alcance el límite de solubilidad, en consecuencia, cualquier cantidad adicional añadida de surfactante ya no formará más micelas (Paternina, Londoño, Rondon, Mercado, & Muñoz, 2019). Al saturarse el sistema, no se evidencian cambios en la viscosidad, dando lugar a que ocurra una pérdida de las interacciones entre el surfactante aniónico y la sal hidrotrópica.

4.2. Efecto de la concentración de las sales hidrotrópicas sobre el comportamiento reológico de una solución de surfactante aniónico.

4.2.1. Curvas de viscosidad

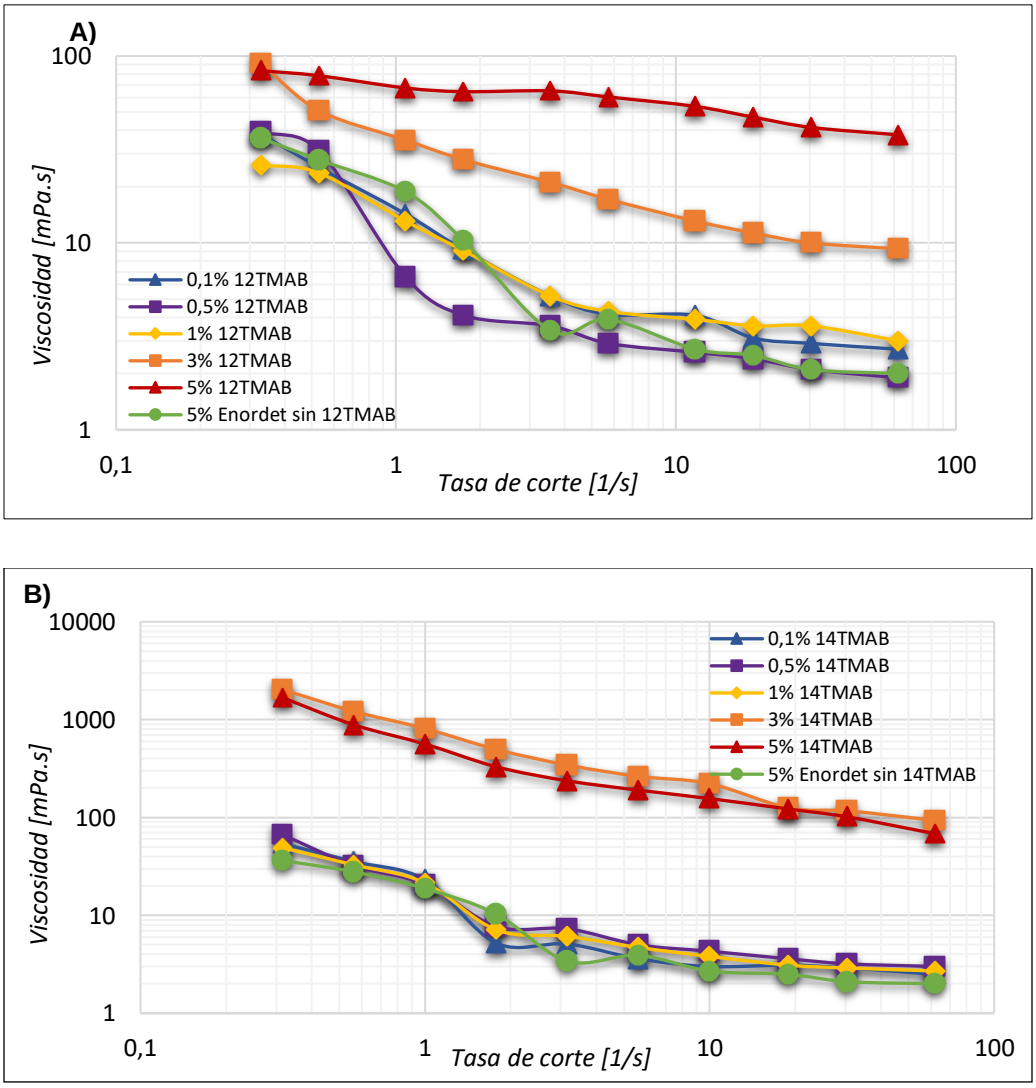
Se realizaron las pruebas de viscosidad vs tasa de corte de la solución de surfactante seleccionado, en función de cada una de las tres sales hidrotrópicas y en ausencia de ellas con las concentraciones ya mencionadas. Aquellos sistemas que indiquen una mayor viscosidad a velocidades de corte bajas pueden resultar favorables generando un aumento durante el proceso de inyección (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016). Los resultados que no mostraron incrementos significativos en el perfil de viscosidad serán mostrados en los apéndices B, C y D ya que no son de interés para este proyecto.

En la Figura 3, se muestra el comportamiento reológico de las soluciones acuosas para 5% de Enordet variando la concentración de sal hidrotrópica. Se observa en la Figura 3A la variación

con la sal hidrotrópica 12TMAB y también se presenta el factor de comparación que es el surfactante aniónico en ausencia de esta sal, el cual fue tomado como referencia para seleccionar aquellos sistemas que presentaran un perfil de viscosidad más alto. Se puede establecer que la influencia a bajas concentraciones de sal hidrotrópica no presentan variaciones drásticas en la viscosidad; caso contrario para 3% y 5% donde la viscosidad presenta un aumento apreciable. La solución de Enordet sin sal hidrotrópica, muestra un comportamiento no Newtoniano por debajo de una tasa de corte de 5,7 [s^{-1}]. Para el caso de 3% de 12TMAB, se puede observar un perfil de viscosidad mayor en comparación con las de baja concentración de sal hidrotrópica, obteniendo un valor de 51 [mPa.s] a una tasa de corte de 0,53 [s^{-1}], registrando un comportamiento reofluidizante. Esto se puede fundamentar en que las micelas de un fluido viscoelástico se unen formando estructuras en forma de gusano; una velocidad de corte baja mantiene dichas estructuras desordenadas dentro del fluido haciéndolo más viscoso, al aumentar la velocidad de corte las estructuras tienden a organizarse ocasionando una reducción en la viscosidad (Cárdenas, López, & Pinto, 2011). Teniendo esto en cuenta, se escogieron aquellos sistemas que presentaron altas viscosidades y desviaciones importantes de la ley de Newton, lo cual se puede asociar a que los fluidos presentan viscoelasticidad, siendo estos atractivos por su buena eficiencia en rocas de alta permeabilidad, en comparación con un fluido polimérico (Cárdenas, López, & Pinto, 2011).Los sistemas seleccionados para la siguiente etapa fueron 3% y 5% de 12TMAB.

Figura 3

*Viscosidad vs Tasa de corte **A)** 5% Enordet - 12TMAB **B)** 5% Enordet - 14TMAB.*



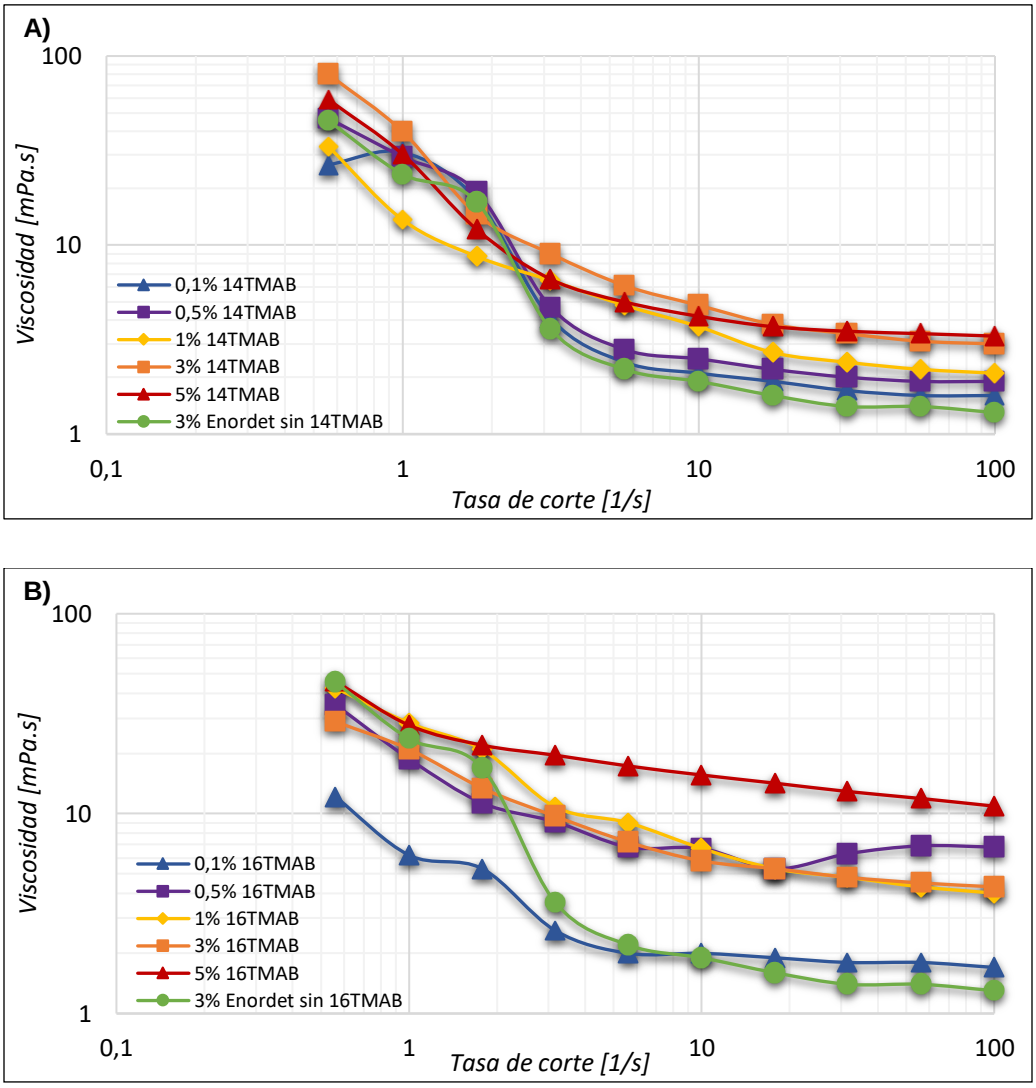
Para el caso de la Figura 3B, se tiene el sistema con la sal hidrotrópica 14TMAB. Se puede evidenciar que para las concentraciones de 3% y 5%, se reflejan altos perfiles de viscosidad alcanzando valores de 1214,8 y 886,3 [mPa.s] respectivamente, donde se presentan desviaciones importantes en la Ley de Newton. Los valores de viscosidad altos y consistentes son deseables cuando el surfactante penetra en el yacimiento a velocidades de corte bajas, mejorando así el control de la movilidad y la eficiencia de recuperación (Sastry, Dave, & Valand, 1999). A

concentraciones bajas de 0,1 a 1% para este sistema, existe un pequeño incremento sobre la viscosidad a medida que decrece la tasa de corte, pasando la viscosidad por los 10 [mPa.s], sin embargo, al ser valores pocos significativos no se tienen en cuenta estas concentraciones. Por consiguiente, las concentraciones óptimas presentadas para las pruebas de la siguiente fase son 3% y 5% de 14TMAB.

El siguiente sistema para analizar está compuesto de 3% de Enordet y se varía la concentración de 14TMAB. Los resultados se pueden observar en la Figura 4A. Al 0,1% de esta sal hidrotrópica, se nota que la viscosidad no es tan significativa comparado a una alta concentración, donde se muestra que la viscosidad empieza a aumentar y esto es debido a que se formará una mayor cantidad de micelas que se mantienen en contacto entre sí (Cárdenas, López, & Pinto, 2011), mostrando un cambio más significativo en la viscosidad, esto para el caso de 3% de 14TMAB donde se destaca un perfil de viscosidad mayor en todo el rango estudiado, alcanzado un valor de 80 [mPa.s] a una tasa de corte de aproximadamente 0,56 [s^{-1}]. Por otra parte, a 5% de 14TMAB se logra incrementar el perfil de viscosidad sin sobrepasar la concentración del 3%. Con lo anterior, se escoge como concentración a estudiar en la siguiente fase 3% de 14TMAB.

Figura 4

*Viscosidad vs Tasa de Corte **A)** 3% Enordet - 14TMAB **B)** 3% Enordet - 16TMAB.*



Se observa en la Figura 4B que a la misma concentración de Enordet con la sal hidrotrópica 16TMAB; a una concentración de 0,1% no se muestra un comportamiento reológico significativo, perdiendo viscosidad respecto a la solución de Enordet sin añadir sal hidrotrópica. Sin embargo, al empezar a aumentar la concentración como en el caso de 0,5% de sal, se observa una variación en la viscosidad a tasa de corte infinita (valor de meseta a altas tasas de corte), la cual es cada vez mayor a medida en que se aumenta la concentración de sal hidrotrópica. Es de resaltar la influencia

de la concentración de sal en la viscosidad del fluido, como se muestra para 5% de 16TMAB, esto se puede explicar por el aumento en el entrecruzamiento micelar, desarrollando así un comportamiento altamente reofluidizante y probablemente un carácter viscoelástico.

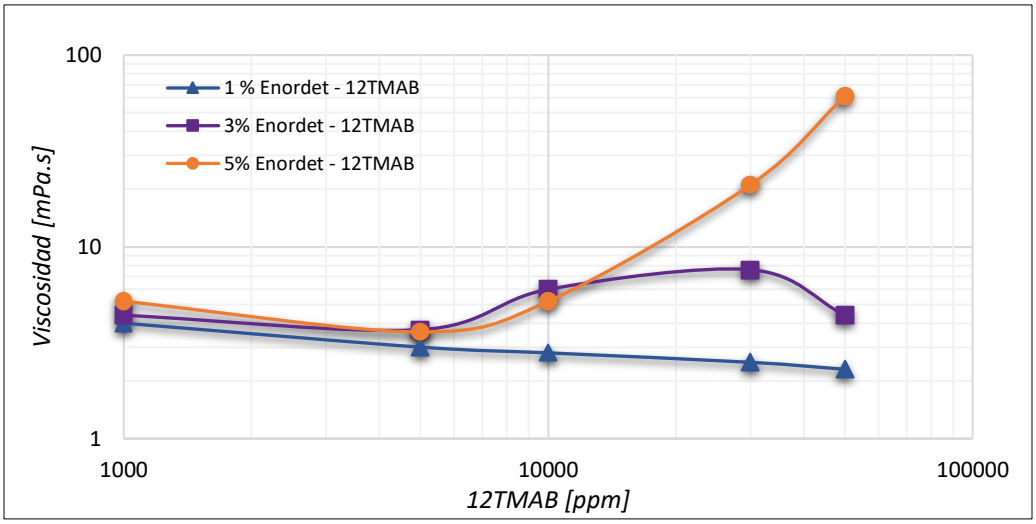
Luego de los resultados anteriormente descritos, se hizo necesario realizar un seguimiento de parámetros fisicoquímicos mediante pruebas de turbidez, esto con el fin de correlacionar el cambio de micelización del sistema, para posteriormente comparar la viscosidad de cada sistema en función de la concentración de sal hidrotrópica, a una tasa de corte constante de 0,316 s^{-1}. El diagrama en función de la sal 16TMAB se encuentra en el apéndice G, ya que estos resultados no tuvieron alguna influencia significativa en las pruebas. Las medidas se realizaron en el turbidímetro MI415 de Milwaukee Electronics.

La variación de la viscosidad para el sistema Enordet-12TMAB con tasa de corte constante de 0,316 s^{-1}, se observa en la Figura 5. Para 1% de Enordet, al aumentar la concentración de 12TMAB se evidencia un decrecimiento en la viscosidad y puede deberse que a una concentración alta de sal hidrotrópica, las micelas de Enordet en la solución se pueden romper (Wang, Jia, & Zhang, 2002), formando moléculas del compuesto cataniónico, pero no las suficientes para que estas formen agregados, de modo que la viscosidad disminuye. En el sistema 3% Enordet, la viscosidad muestra primero una leve disminución y luego a 10.000 ppm de sal hidrotrópica un aumento lento. El incremento de la viscosidad se debe probablemente a la formación de estructuras micelares a partir de las moléculas cataniónicas, las cuales sobrepasan una concentración crítica sobre la cual sus interacciones son importantes. Cuando la concentración es de 5% Enordet, se observa un incremento progresivo en la viscosidad desde 5.000 ppm de 12TMAB, lo que ocurre con este sistema puede estar asociado igualmente a un cambio en la micelización de las moléculas del surfactante original que se unen a la sal hidrotrópica para formar el compuesto cataniónico

(Wang, Jia, & Zhang, 2002). A mayor 12TMAB, más importantes son las interacciones micelares (muy probablemente vesículas), produciendo un aumento en la viscosidad. No se puede evidenciar un cambio en la turbidez, debido a que se encuentra en el valor límite de los 1.000 NTU (ver Apéndice E).

Figura 5

Viscosidad a Tasa de corte constante 0,316 s^{-1} para el sistema Enordet - 12TMAB.

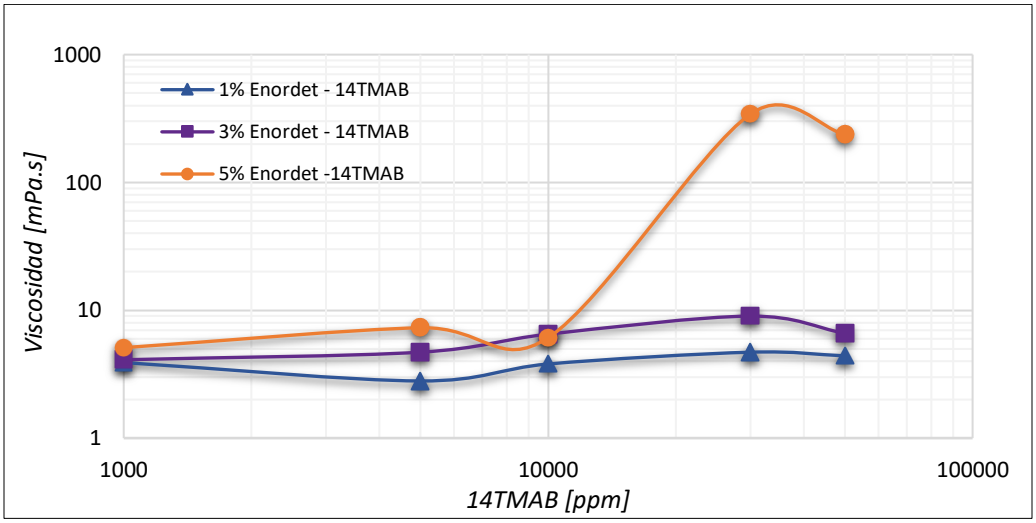


En la Figura 6, no existe un cambio significativo en la viscosidad cuando se aumenta la concentración de 14TMAB para los sistemas de 1% y 3% de Enordet, esto se debe probablemente que para estas concentraciones no hay suficientes moléculas cataniónicas para tener suficiente concentración de vesículas. A 5% Enordet, es evidente el aumento de la viscosidad llegando a 343,8 [mPa.s]; este comportamiento se debe a la formación y crecimiento de las micelas cataniónicas, las cuales aumentan para ser más flexibles y puedan curvearse fácilmente (Hassan, Raghavan, & Kaler, 2002), lo que puede dar como resultado un rápido aumento en la viscosidad. Sin embargo, se puede apreciar que a una alta concentración de 14TMAB, la viscosidad no sigue aumentando, y esto puede deberse a que se está agotando el contenido de Enordet para formar más

compuesto cataniónico. Para este sistema tampoco fueron apreciables los cambios con la turbidez, ya que se encontraban en el valor límite (ver Apéndice F).

Figura 6

Viscosidad a Tasa de corte constante 0,316 s^{-1} para el sistema Enordet - 14TMAB.

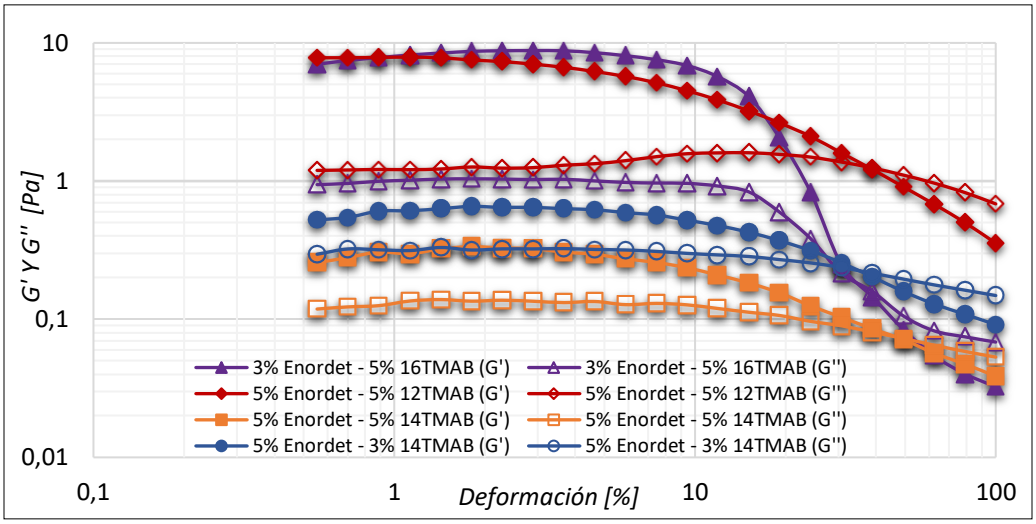


4.2.2. Barridos deformación

Con el fin de establecer el rango de viscoelasticidad lineal de cada fórmula, se realizó el barrido de deformación vs módulos G' y G'' sobre los sistemas seleccionados en el inciso anterior, ver Figura 7; los cuales presentaron altas viscosidades y desviaciones importantes de la ley de Newton y esto se puede asociar a que los fluidos presenten viscoelasticidad; lo que se traduce en el siguiente comportamiento: a bajos esfuerzos el fluido viscoelástico se comporta como un sólido elástico y a altas deformaciones, estos fluyen de forma viscosa; es decir, como líquidos (Rojas, Briceño, & Avendaño, 2012). Los sistemas que no se analizan en esta fase se pueden observar en el apéndice H.

Figura 7

Barrido Deformación Enordet - Sal hidrotrópica frecuencia de 1 rad/s.



El fluido sometido a deformación tiene dos componentes, uno elástico también llamado de almacenamiento, cuantificado por el módulo G' y otro viscoso o conocido como módulo de pérdida, denotado como G''. Para este caso, en la Figura 7 se tienen algunas de las soluciones escogidas en la fase anterior, cada una con sus respectivos módulos. El rango de viscoelasticidad lineal empieza a partir de 0,56% a 10% de deformación y se puede notar que en este rango el fluido se comporta como un sólido elástico, en el que responde de manera instantánea al esfuerzo y alcanza una deformación dada que se mantiene mientras se le aplique dicho esfuerzo (Rojas, Briceño, & Avendaño, 2012). También, se puede percibir que el componente de elasticidad (G') es el factor de control y es el más influyente, sin embargo, existe una decadencia y punto de cruce entre los componentes a medida que aumenta la deformación. Esto indica que los sistemas van perdiendo elasticidad a medida que aumenta la deformación. Probablemente, esto se debe a la desestabilización de las micelas, disminuyendo su interacción. Es decir, que debido al esfuerzo que se realiza, se llega a un rompimiento de las estructuras, perdiendo así elasticidad.

Según algunos trabajos ligados a la RMP, una alta viscoelasticidad es más beneficiosa para las capas iniciales con permeabilidad media y baja, barriendo el aceite residual en los extremos ciegos (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016); es por esto, que las soluciones con una mayor viscoelasticidad, se seleccionaron para ser evaluadas en la última fase (efecto de la incorporación de la sal inorgánica), como lo fueron las de 3% Enordet-5% 16TMAB y 5% Enordet-5% 12TMAB.

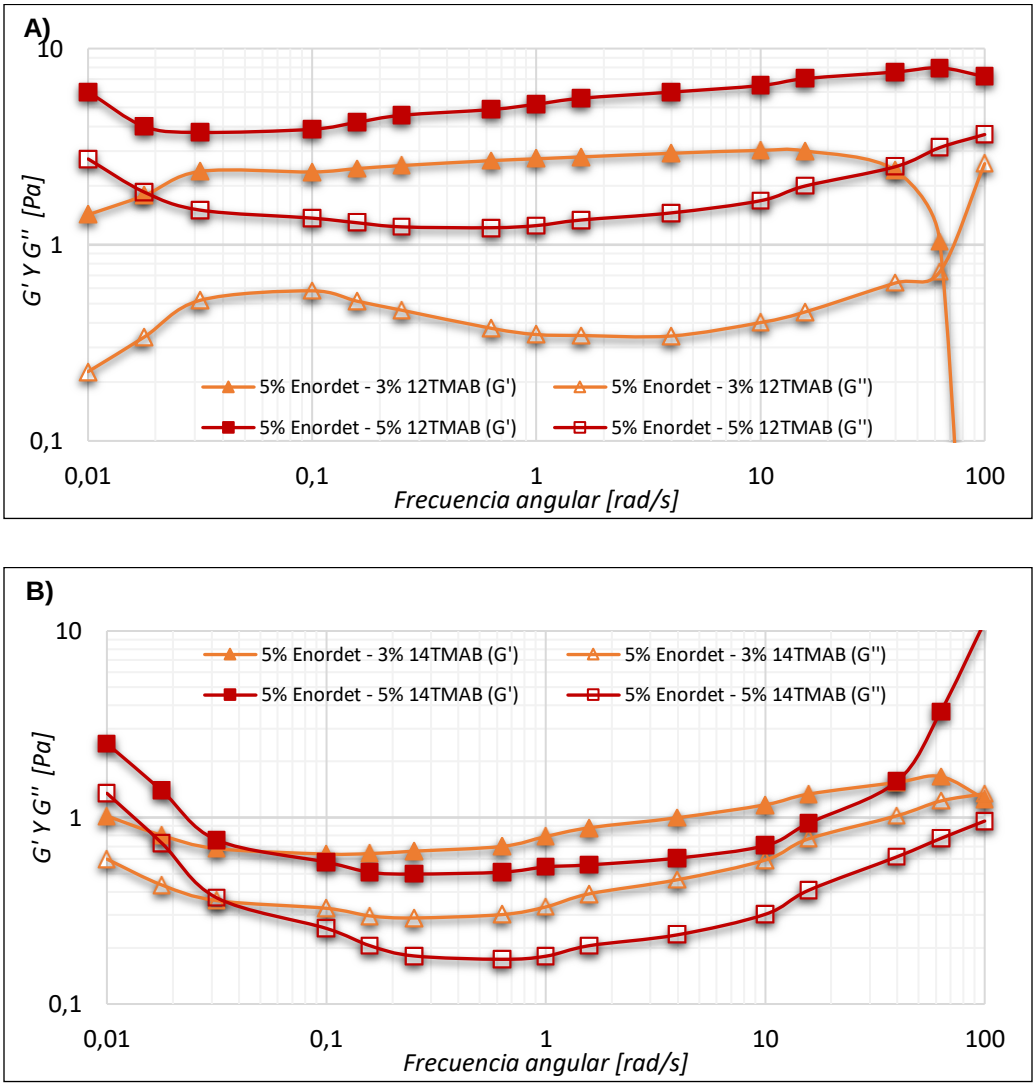
4.2.3. Barrido de frecuencia angular

Para esta segunda parte se realizó el barrido de frecuencia angular, teniendo en cuenta los sistemas escogidos en las pruebas de viscosidad vs tasa de corte de la segunda fase; esto con el fin de determinar las propiedades viscoelásticas de las mismas. Los resultados, se pueden apreciar en las Figuras 8 y 9. Los sistemas no escogidos para este análisis se muestran en el apéndice I.

Para el caso de la Figura 8A, se estudian las sales al 3% y 5% de 12TMAB, ambas a una concentración de 5% Enordet. En estos dos casos, se observa que el módulo de almacenamiento (G’) es consistente y siempre está por encima del módulo de pérdida (G’’), lo que indica que el fluido es más elástico que viscoso. Sin embargo, al 3% de sal hidrotrópica, el módulo elástico empieza a decaer a altos valores de frecuencia, aproximadamente en 40 [rad/s], esto se debe probablemente a la destrucción de los sistemas que se están formando, por ende, al rompimiento de las micelas (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016); y es aquí en este punto, que el componente viscoso domina las propiedades viscoelásticas de las soluciones.

Figura 8

Barrido Frecuencia angular ***A)*** *5% Enordet - 3% y 5% 12TMAB* ***B)*** *5% Enordet - 3% y 5% 14TMAB.*



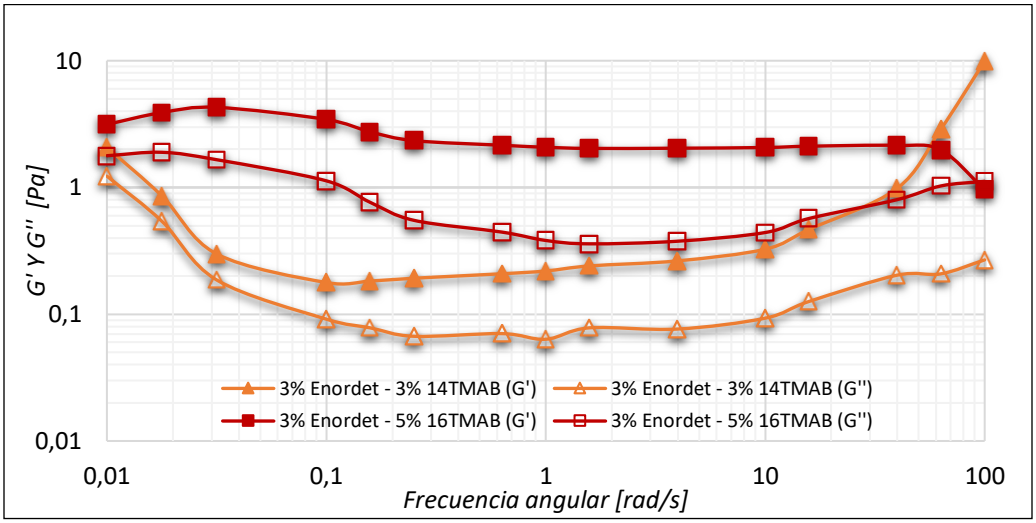
En la Figura 8B, se muestra el barrido de frecuencia para las soluciones 3% y 5% de 14TMAB también a una concentración de 5% Enordet. Al llegar a 100 [rad/s], los módulos G' y G'' se encuentran en un punto de cruce para el sistema 3% de 14TMAB, indicando el punto de transición entre la fase elástica y la fase viscosa. Igualmente, para la solución 5% 14TMAB el módulo G' aumenta, siguiendo el comportamiento de un polímero comúnmente usado en recobro

mejorado de petróleo (Shashkina, y otros, 2004), el tiempo es tan corto a altas frecuencias que las micelas formadas no logran relajarse y por esto aumenta rápidamente el componente elástico. Es de importancia destacar el efecto del tipo de sal y de la concentración sobre el comportamiento reológico del sistema; demostrando que a una mayor concentración de sal afectó las propiedades viscoelásticas notablemente, caso contrario a lo que ocurre con un tamaño de cadena hidrocarbonada más larga. Esta diversidad en el comportamiento reológico de las soluciones se puede atribuir a la flexibilidad o rigidez de las micelas cataniónicas formadas (Feng & Han, 2016).

Para el siguiente sistema apreciado en la Figura 9, en ambos casos el componente de elasticidad o de almacenamiento (G') es el factor de control y es el más influyente, indicando un sistema con comportamiento elástico. Sin embargo, para el caso a una concentración de 3% Enordet con 5% 16TMAB al llegar al máximo valor de frecuencia angular 100 [rad/s] se vuelve a presentar el punto de cruce de ambos componentes, mostrando la transición entre el comportamiento elástico y viscoso, dominando este último, las propiedades viscoelásticas de la solución. Mientras que, para el sistema a la misma concentración de Enordet con 3% 14TMAB ocurre lo contrario con el componente elástico, este al llegar a una frecuencia de 15,8 [rad/s] empieza a incrementar su valor logrando llegar a un valor de 10 [Pa]; indicando que, a una alta frecuencia, las micelas no logran relajarse y se dispara el componente de elasticidad.

Figura 9

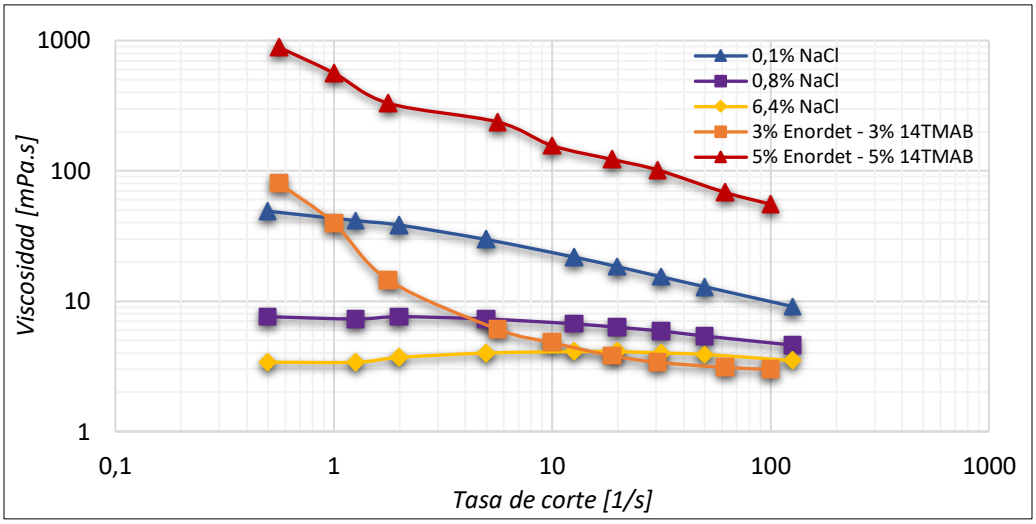
Barrido Frecuencia angular de 3% Enordet - Sal hidrotrópica.



Teniendo en cuenta el análisis anteriormente descrito, se hizo necesario realizar la comparación de las soluciones estudiadas con un polímero usado generalmente en recobro mejorado de petróleo, para este caso el polímero seleccionado fue poliacrilamida parcialmente hidrolizada 3430 (HPAM) y se estudió el perfil de viscosidad fijando la concentración del polímero a 0,1% en función a varias salinidades (NaCl) como se muestra en la Figura 10.

Figura 10

Viscosidad vs Tasa de corte Enordet - Sal hidrotrópica y 0,1% HPAM 3430 a varias salinidades.



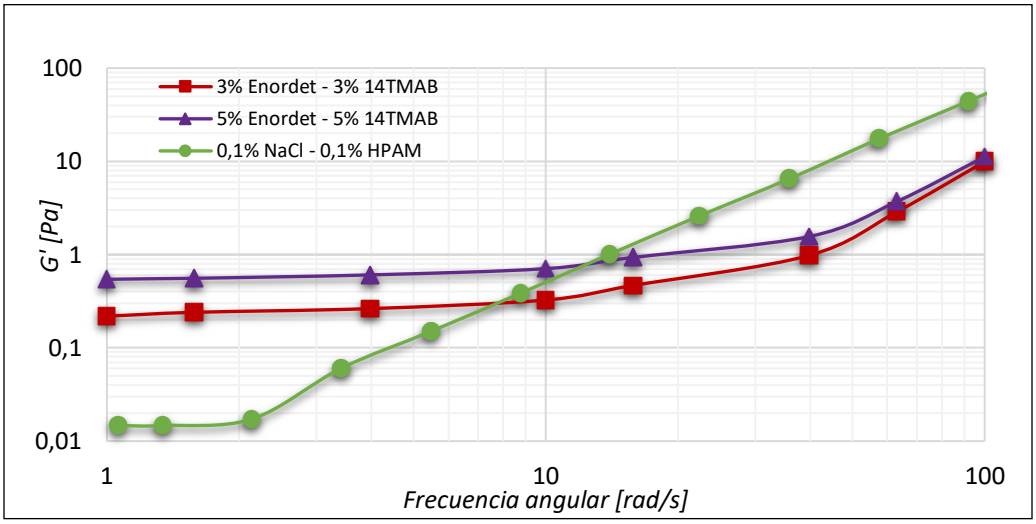
En la Figura 10 se puede observar que a mayor salinidad, las soluciones del polímero presentan menores viscosidades y esto puede estar asociado al apantallamiento de la repulsión electrostática, lo cual disminuye las interacciones de las cargas de las moléculas del polímero (Shashkina, y otros, 2004). Es importante tener esta comparación con los sistemas que anteriormente arrojaron un comportamiento similar al polímero en el módulo elástico, el cual se evaluará en la siguiente figura.

En la Figura 11, se observan los sistemas seleccionados del análisis del barrido de frecuencia de las Figuras 8 Y 9. La concentración de NaCl en la solución polimérica se estableció en 0.1 %, la cual presenta el mayor perfil de viscosidad, y quien seguramente exhibirá propiedades viscoelásticas más importantes. Para este caso, se tuvieron en cuenta aquellas soluciones donde el módulo de almacenamiento (G') fuera directamente proporcional a la frecuencia angular, ya que bajo la aplicación de un esfuerzo, un sólido elástico ideal se recupera completamente, mientras que un líquido no (Rojas, Briceño, & Avendaño, 2012) y es característico que los sistemas

estudiados presenten estos comportamientos debido a que es un buen potencial para RMP (Nilanjan, Keshak, & Ajay, 2016).

Figura 11

Barrido de Frecuencia angular de Enordet - Sal hidrotrópica y Polímero 0,1% HPAM 3430 a varias salinidades.



En la Figura 11 se observa un comportamiento similar de las soluciones de surfactante. Estas soluciones mantienen un componente elástico constante por debajo de 40 rad/s. En contraste, el polímero exhibe un crecimiento constante a partir de 2 rad/s y su módulo elástico sobrepasa al de las soluciones de surfactante solo por encima de 10 rad/s. El hecho de que los sistemas Enordet/sal hidrotrópica presenten propiedades elásticas constantes en un amplio rango de frecuencias, es beneficioso para su aplicación en RMP, ya que podrá exhibir elasticidad bajo diferentes condiciones de flujo en el yacimiento. El fluido con mayor elasticidad exhibe una caída de presión significativamente mayor durante el flujo a través de medios porosos, lo que ayuda a mejorar la eficiencia de barrido microscópico (Dehghanpour & Kuru, 2010). El resultado es una mejora de la recuperación de aceite mediante el desplazamiento de aceite residual inmovilizado.

4.3. Efecto adición de NaCl sobre el comportamiento reológico de un sistema surfactante aniónico-sal hidrotrópica.

El efecto del tipo de sal en propiedades fisicoquímicas de un sistema se observó primero hace más de cien años por Hofmeister, quien evaluó la dependencia de solubilidad de la proteína con el tipo de electrolito inorgánico agregado; el autor determinó que los aniones tienen un impacto mucho más fuerte que los cationes (Collins & Washabaugh, 1997). Además, el efecto de electrolitos modifica la organización del surfactante en el agua; esto depende del tipo de ion, bien sea para inducir el efecto de incrementar o disminuir la solubilidad del surfactante (del inglés salting-in o salting-out, respectivamente). Como puede observarse, las sales han ganado una gran importancia en estos últimos años, ya que están siendo utilizadas en diferentes campos de aplicación, especialmente en aplicaciones prácticas de recuperación química mejorada de petróleo (EOR), al utilizar como fluido base agua de mar que contiene alrededor de 3,5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) sobre soluciones de surfactantes para agregar viscoelasticidad al sistema (Kumar Jha, Iglauer, & Jitendra, 2018). Por lo tanto, en este trabajo se propone evaluar el efecto del NaCl sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes aniónicos usados en EOR.

El estudio del efecto de la concentración de NaCl se realizó para los sistemas surfactante aniónico-sal hidrotrópica de 3% Enordet-5% 16TMAB y 5% Enordet-5% 12TMAB, cabe mencionar que se mantuvo una relación constante de concentración de surfactante/sal hidrotrópica y se estableció como variable independiente la concentración de NaCl [0,1%; 0,3%; 1% y 3%]. Los sistemas por evaluar en esta etapa fueron seleccionados en base a que tuvieron los mejores resultados de viscoelasticidad en los barridos de deformación y frecuencia angular realizados en la Etapa 2. La adición de NaCl para los sistemas anteriormente mencionados se llevó a cabo en dos formas diferentes con el fin de determinar si el orden de adición tiene influencia sobre las

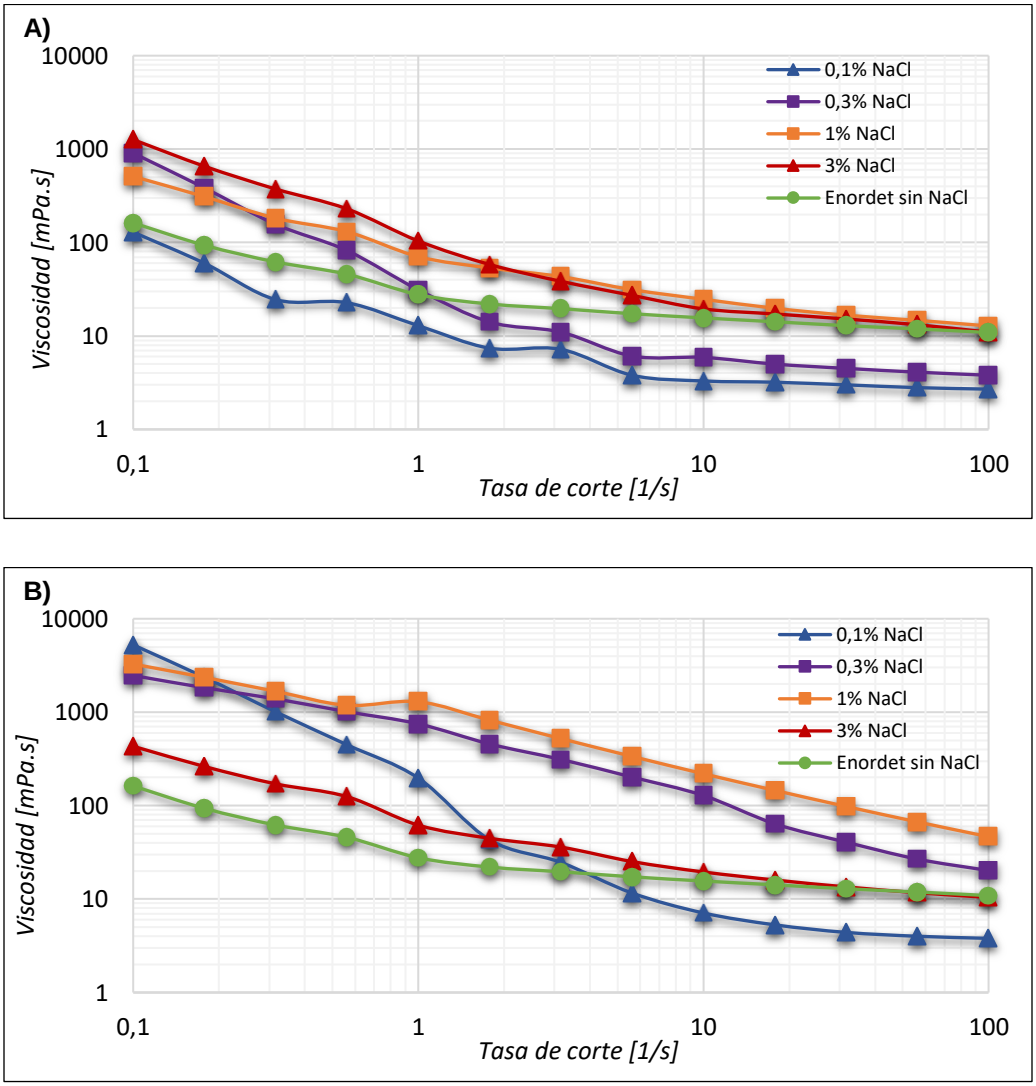
propiedades reológicas del complejo surfactante aniónico-sal hidrotrópica. De esta manera, se prepararon las formulaciones en el orden #1 (Enordet, luego sal hidrotrópica, luego NaCl, finalmente agua destilada) y el orden #2 (Enordet, luego NaCl, luego sal hidrotrópica, finalmente agua destilada). A continuación, se describirá el sistema 3% Enordet-5% 16TMAB y en el apéndice J y K se encontrarán los resultados correspondientes al sistema 5% Enordet-5% 12TMAB.

4.3.1. Perfiles de (μ vs γ)

Inicialmente, se realizaron las curvas de viscosidad para los sistemas representados en la Figura 12. En la Figura 12A, se observa que para el orden #1 de la formulación tanto la solución patrón de Enordet como las curvas a diferente % NaCl exhiben un comportamiento reofluidizante El aumento del perfil de viscosidad se podría explicar debido a que, por encima de una concentración crítica de NaCl, las moléculas de surfactantes interaccionan entre sí para formar más agregados micelares, en consecuencia, generan un aumento en la viscosidad del sistema. A una concentración de 0,1% NaCl, hay un cambio significativo en el comportamiento reológico, es decir, disminuye la viscosidad en comparación con el sistema patrón de Enordet sin NaCl. A partir de 0,3% NaCl, se presenta un aumento en las desviaciones a la Ley de Newton y, además de un incremento en la viscosidad que se mantiene cuando se incrementa el porcentaje a 1 y 3% NaCl, lo que implica que para el orden #1 el sistema tiene un comportamiento proporcional entre salinidad y viscosidad.

Figura 12

Viscosidad vs Tasa de Corte con adición de NaCl ***A)*** *3% Enordet - 5% 16TMAB orden #1* ***B)*** *3% Enordet - 5% 16TMAB orden #2*



Por otro lado, en la Figura 12B se pueden observar los perfiles de viscosidad para el orden #2. En comparación con el orden #1, a baja concentración de NaCl (0,1%), se evidencia mayor diferencia en el aumento de la viscosidad (reofluidización más pronunciada) con respecto al sistema patrón Enordet sin NaCl. Luego, tenemos que el sistema alcanza a 1% NaCl su valor máximo de perfil de viscosidad. Teniendo en cuenta lo anterior, el análisis de las curvas de flujo

obtenidas a partir de la adición de sal muestra un incremento en el perfil de viscosidad a medida que se aumenta el porcentaje de NaCl. En consecuencia, la adición de sal inorgánica genera interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes, las cuales se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se formen espontáneamente mayor asociación de micelas (Salager J. , 1993).

Para los surfactantes iónicos, la disminución de la concentración micelar crítica (c.m.c.) se debe, esencialmente, a la modificación del espesor de la doble capa eléctrica que rodea las micelas, lo que produce una disminución de las fuerzas de repulsión entre grupos hidrofílicos vecinos y como consecuencia permite la formación de micelas a concentración de surfactante baja, (Alan & Wolfgang, 2013). Esto quiere decir, que el NaCl potencia el incremento de viscosidad, debido al aumento de la concentración de micelas. Sin embargo, en la Figura 12 se puede observar una reducción de la viscosidad del sistema a la mayor concentración de NaCl evaluada (3% NaCl). De este modo, existe un límite para agregar NaCl (concentración máxima crítica), a partir de la cual el sistema tiende a disminuir su viscosidad y estar por debajo con respecto al perfil de viscosidad del sistema Enordet-sin sal.

Uno de los aspectos importantes, es el orden de adición de los compuestos. Al agregar la sal inorgánica (NaCl) primero, seguida de la sal hidrotrópica, se obtiene a bajas concentraciones de NaCl [0,1-0,3%], altos perfiles de viscosidad que alcanzan los rangos entre 1.000-10.000 [mPa.s]. De esta manera, al incrementar la concentración del anfífilo, se forma una molécula de mayor tamaño que favorece el crecimiento micelar y para el caso del contraión inorgánico Cl^-, se une a las micelas catiónicas. Por lo tanto, existe un crecimiento micelar gradual donde las micelas esféricas en forma de varilla o cilíndricas puedan cambiar a micelas flexibles en forma de gusano utilizando menores proporciones de sal inorgánica (Hassan, Raghavan, & Kaler, 2002).

El orden de adición está afectando la cinética de formación de las micelas. De manera que con el orden 1, los agregados micelares producidos aumentan la viscosidad, pero que estos agregados en el transcurso del tiempo terminarán formando los que se producen con el orden 2.

4.3.2. Deformación vs G'

Para evaluar la influencia de la sal inorgánica (NaCl) sobre las propiedades viscoelásticas se realizaron pruebas oscilatorias teniendo en cuenta el orden de adición de la sal en estudio. Las formulaciones se prepararon en el orden #1 y en el orden #2, como ya se mencionó anteriormente, ver Figura 13.

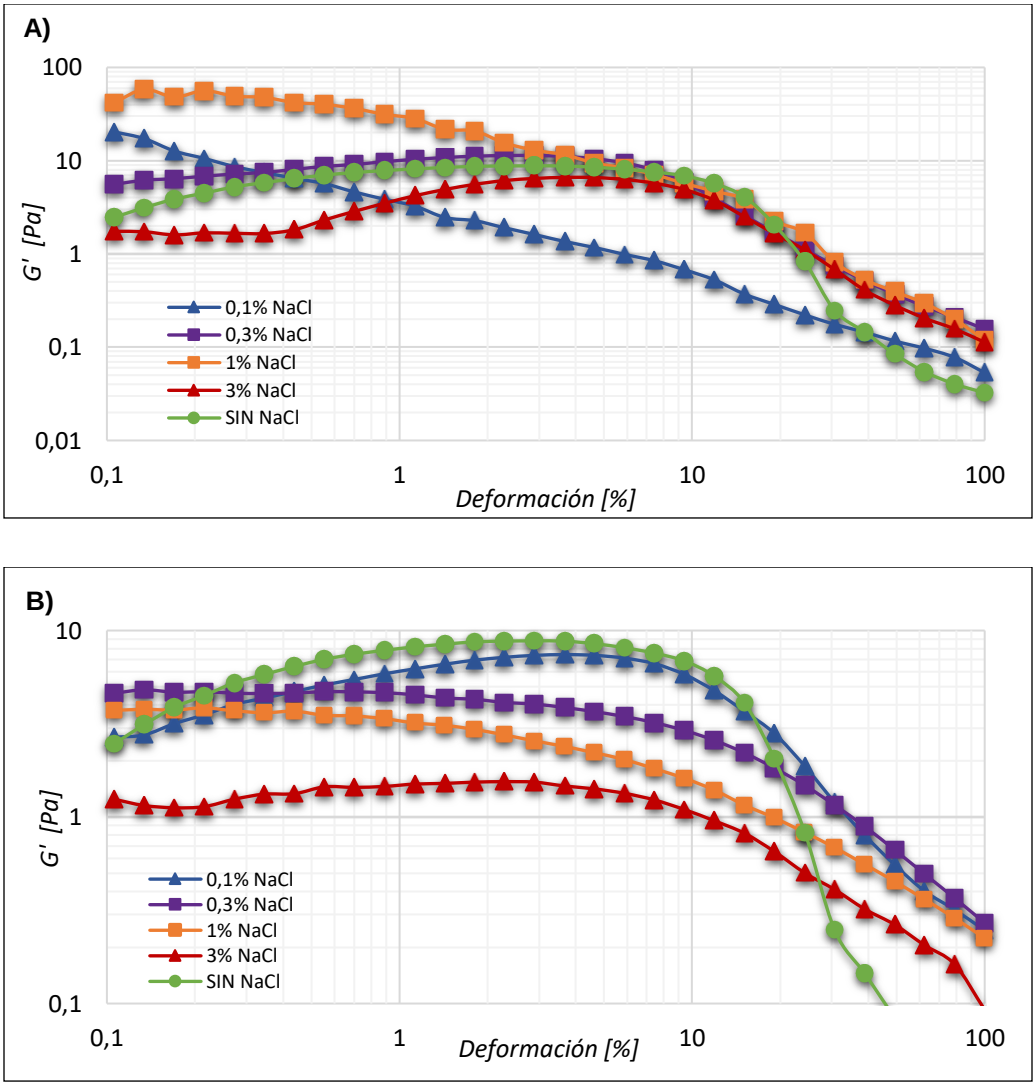
Inicialmente, se determina la zona de elasticidad lineal a través de barridos de deformación a frecuencia constante de 1 rad/s, variando la deformación entre 0,1% y 100%, a temperatura constante (25°C).

En la Figura 13A se encuentra representado el módulo elástico o de almacenamiento (G') correspondiente al sistema 3% Enordet-5% 16TMAB con orden de adición # 1. El comportamiento del módulo de almacenamiento para el sistema 0,1% NaCl, es el único que empieza a decaer continuamente a medida que aumenta la deformación. Ante este comportamiento, no es posible que se formen estructuras estables para esta solución porque hay un cambio de micelización continuo donde las micelas se rompen, reforman y cambian su forma. Posteriormente, los sistemas de 0,3% y 1% NaCl presentan un módulo elástico (G') superior comparado con el sistema patrón Enordet sin NaCl. Aunque existe formación de estructuras estables a bajas deformaciones [0,1-1%], por encima de este rango se genera rompimiento de las estructuras a medida que aumenta la deformación. El incremento en la concentración de sal inorgánica conlleva a producir una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y, por lo tanto, resulta en un

efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas (Salager J. , 1993).

Figura *13*

*Barrido de deformación con adición de NaCl **A)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #1 **B)** 3% Enordet - 5% 16TMAB orden #2*



El efecto de la adición de NaCl para el sistema 3% Enordet-5% 16TMAB correspondiente al orden #2 (Enordet, NaCl, sal hidrotrópica, agua destilada) se puede observar en la Figura 13B. Se tiene a una concentración de 0,1% NaCl, un comportamiento muy similar que se aproxima a la

curva que representa el módulo elástico (G') del sistema patrón sin NaCl. Las soluciones de 0,3% y 1% exhibieron una disminución en los valores de sus módulos elásticos. Así mismo, como ocurre una disminución en la curva del módulo G' en el orden #1 y 3% NaCl, se presenta que para el orden #2 y 3% NaCl, decae la viscoelasticidad y, además, el perfil viscoelástico está por debajo del sistema patrón sin NaCl.

En cuanto a la adición de NaCl, existen diferencias sobre el comportamiento reológico del sistema al preparar las soluciones usando el orden#1 (Enordet, luego sal hidrotrópica, luego NaCl, finalmente agua destilada) y el orden #2 (Enordet, luego NaCl, luego sal hidrotrópica, finalmente agua destilada). Inicialmente, el módulo elástico o de almacenamiento (G') para el orden #1 presenta un comportamiento proporcional donde a medida que aumenta la concentración de NaCl, aumenta la viscoelasticidad del sistema, caso contrario a lo que sucede para el orden #2 donde el módulo G' es inversamente proporcional, en el cual a medida que aumenta la concentración de NaCl, disminuye la viscoelasticidad del sistema. Como resultado, la influencia de las sales orgánicas en el comportamiento viscoelástico de las soluciones es mucho más fuerte que la de NaCl y probablemente se puede atribuir a las interacciones sinérgicas (fuerzas electrostáticas e hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno) entre las moléculas de los surfactantes (Chen, Liu, Guo, & Yan, 2018).

5. CONCLUSIONES

A partir de los análisis experimentales realizados, se puede concluir que existe relación entre el tamaño de la cadena hidrocarbonada de la sal hidrotrópica agregada y el perfil viscoso del sistema obtenido. Cuando la longitud aumenta de 12 a 16 carbonos, de manera general incrementa el perfil de viscosidad.

Igualmente, se determinó que a bajas concentraciones de sal hidrotrópica, no se presenta un aumento importante sobre el perfil de viscosidad ni sobre la elasticidad, independientemente de la concentración de Enordet. El efecto de la concentración de sal hidrotrópica sobre el comportamiento reológico de los sistemas es evidenciable cuando la concentración de Enordet y sal hidrotrópica están por encima de 3%. A su vez, el incremento de la viscosidad y elasticidad están condicionados a la forma de los agregados micelares formados. Finalmente, las propiedades viscoelásticas evidenciadas en los sistemas estudiados podrían ser favorables para lograr mejorar el comportamiento reológico de surfactantes aniónicos y contrarrestar las diferentes condiciones en el yacimiento.

La adición de NaCl tiene un impacto positivo sobre las propiedades reológicas del complejo surfactante aniónico-sal hidrotrópica. Se puede concluir que el rango de concentración óptimo de la sal inorgánica se encuentra entre 0,1%-1%. El orden de adición de los componentes tiene un impacto significativo sobre los procesos cinéticos, de manera que cuando se emplea el orden #2 (Enordet, NaCl, sal hidrotrópica, agua destilada), el sistema desarrolla mayor viscosidad, mientras que, cuando se emplea el orden #1 (Enordet, sal hidrotrópica, NaCl, agua destilada), desarrolla mayor elasticidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alan, P., & Wolfgang, F. (2013). Viscoelasticity of anionic wormlike micelles: effects of ionic strength and small hydrophobic molecules. Soft Matter, 8-9.

Babu, K., Saxena, V., Mandal, A., & Pal, N. (2016). Síntesis y caracterización de un nuevo tensioactivo polimérico para la recuperación de petróleo mejorada químicamente. Chem. Ing.

Cárdenas, J., López, O., & Pinto, K. (2011). Estudio reológico de los fluidos viscoelásticos surfactantes utilizados en operaciones de fracturamiento hidráulico . El reventón energético.

Chen, X., Liu, Q., Guo, Y., & Yan, H. (2018). Effects of additives on the viscoelastic responses of cationic gemini surfactant solution. Soft Matter, 6696-6707.

Collins, K. D., & Washabaugh, M. (1997). The Hofmeister effect and the behavior of water at interfaces. Biophys, 18(4):323-422.

Dehghanpour, H., & Kuru, E. (2010). Una nueva mirada al fluido viscoelástico flujo en medios porosos: un posible mecanismo de formación de torta interna y control de daños por formación. SPE 121640.

Dhapte, V., & Mehta, P. (2016). Avances en soluciones hidrotrópicas. Universidad Politécnica de San Petersburgo: Física y Matemáticas.

Feng, Y., & Han, Y. (2016). Efecto del tamaño del contraión en micelas parecidas a gusanos formadas por una cola C22-tensioactivo aniónico. República Popular de China: Journal of Molecular Liquids .

Hassan, P., Fritz, G., & EW, K. (2003). Estudio de dispersión de neutrones en ángulo pequeño del crecimiento micelar de dodecil sulfato de sodio impulsado por la adición de una sal hidrotrópica. J Coloide Interface Sci, 257: 154 - 62.

Hassan, P., Raghavan, S., & Kaler, E. (2002). Cambios microestructurales en las micelas SDS inducidas por sal hidrotrópica. Langmuir.

Hodgdon, T., & Kaler, E. (2007). Soluciones hidrotrópicas. Newar de 19716.

Kumar Jha, N., Iglauer, S., & Jitendra, S. (2018). Effect of Monovalent and Divalent Salts on the Interfacial Tension of n-Heptane against Aqueous Anionic Surfactant Solutions. Journal of Chemical & Engineering Data, 2341–2350.

López Suárez, A. (1 de Marzo de 2017). Ecopetrol desarrolla con éxito 19 proyectos de recobro de petróleo. PORTAFOLIO.

Mercado, R., & Martínez, R. (2019). Estudio del efecto de sales hidrotrópicas e inorgánicas sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes aniónicos usados en recuperación mejorada de petróleo.

Nilanjan, P., Keshak, B., & Ajay, M. (2016). Tensión superficial, dispersión dinámica de la luz y estudios reológicos de un nuevo tensioativo polimérico para su aplicación en a recuperación mejorada de petróleo. Journal Of Petroleum Science and Engineering, 591-600.

Patarroyo, M., Carvajal, G., Quintero, M., Urdaneta, J., Gomez, A., & Pacheco, J. (2014). El nuevo arte de construir pozos horizontales y altamente desviados ayuda a maximizar la recuperación y producción de los campos de petróleo pesado en Colombia. SPE Internacional, 1, 98-110.

Paternina, C., Londoño, A., Rondon, M., Mercado, R., & Muñoz, S. (2019). Influence of salinity and hardness on the micellization of an extended surfactant studied by turbidimetry. Journal of Petroleum Science and Engineering 182 (2019) 10, 182.

Rojas, O., Briceño, M. I., & Avendaño, J. (2012). Fundamentos de reología. Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S521C.

Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa. Mérida: 8-9.

Salager, J. L. (2005). Recuperación Mejorada del Petróleo. Em Cuaderno FIRP N°S357C (pp. 22-32). Universidad de los Andes Mérida. Venezuela.

Salager, J. L., & Antón, R. (1992). El mundo de los surfactantes. Univerdad de los Andes, Mérida. Venezuela.

Sastry, N., Dave, P., & Valand, M. (1999). Comportamiento de solución diluida de poliacrilamidas en medios acuosos. 517-525.

Scharamm, L. L. (2000). Surfactantes: Fundamentos y aplicaciones en la industria del petróleo. Cambridge, U.K, New York: Prensa de la Universidad de Cambridge.

Schulte, J., Enders, S., & Quitzsch, K. (1999). Rheological studies of aqueous alkylpolyglucoside surfactant solutions. Colloid Polym Sci, 827-836.

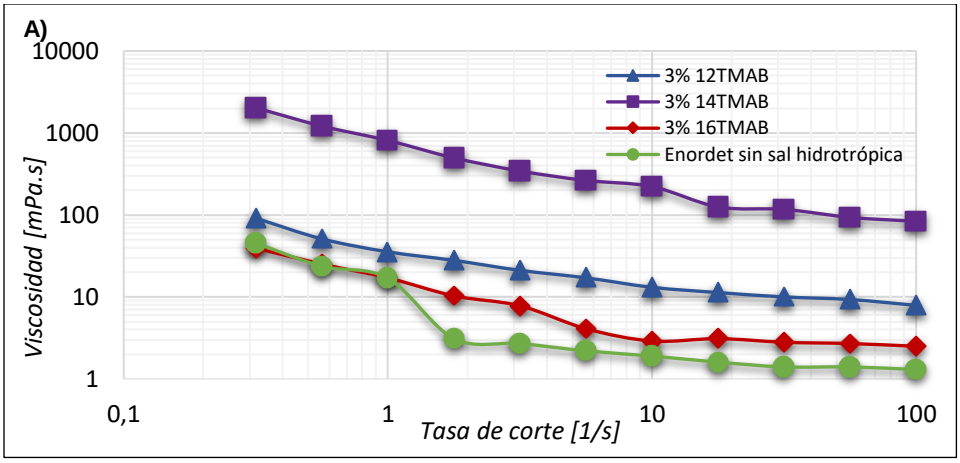
Shashkina, J., Philippova, O., Zaroslov, Y., Khokhlov, A., Pryakhina, T., & Blagodatskikh, I. (2004). Reología de soluciones viscoelásticas de surfactante catiónico. Efecto del polímero asociado agregado. Moscú, Rusia: Langmuir.

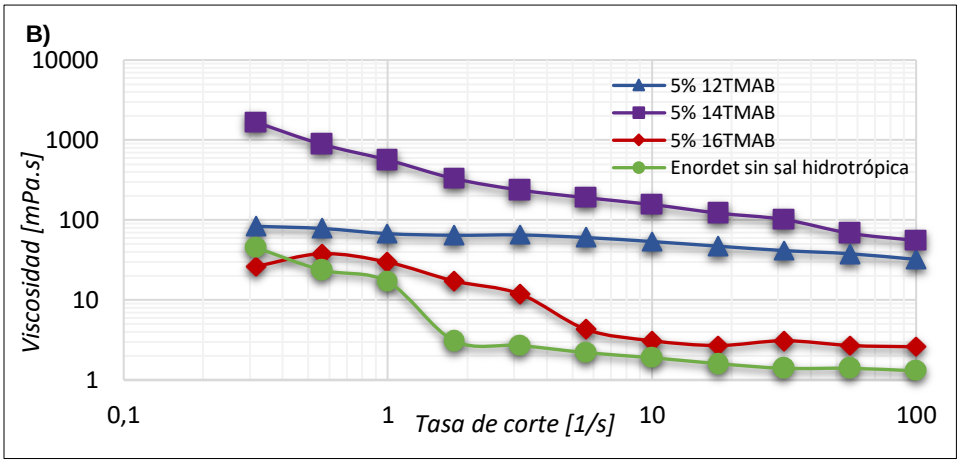
Wang, H.-X., Jia, X.-L., & Zhang, G.-Y. (2002). Propiedades reológicas y microestructuras de soluciones micelares aniónicas en presencia de diferentes sales inorgánicas. China.

Winsor, P. A. (1968). Química. Rev. 68,1.

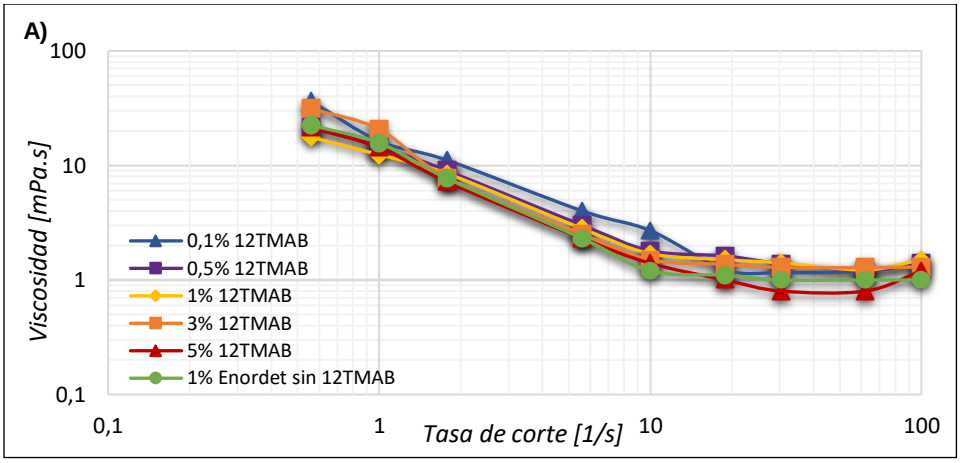
APÉNDICE

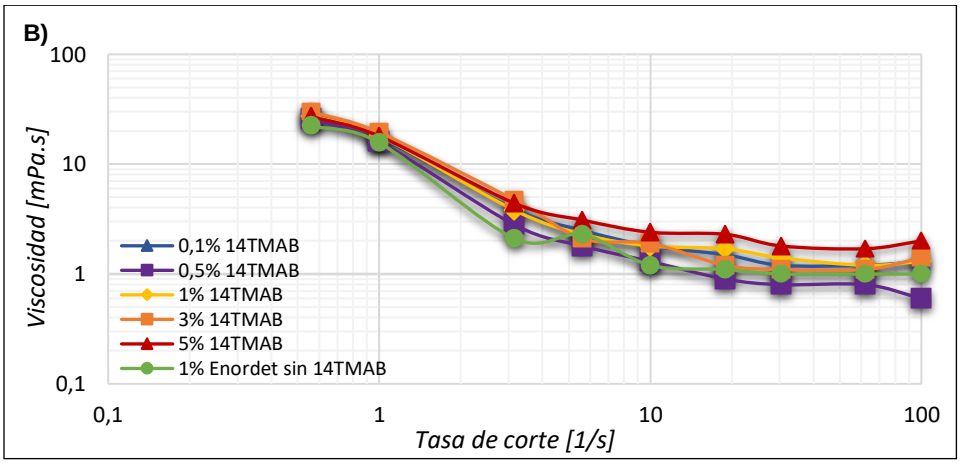
Apéndice A. *Viscosidad vs Tasa de Corte* ***A)*** *5% Enordet - 3% Sal hidrotrópica* ***B)*** *5% Enordet - 5% Sal hidrotrópica*

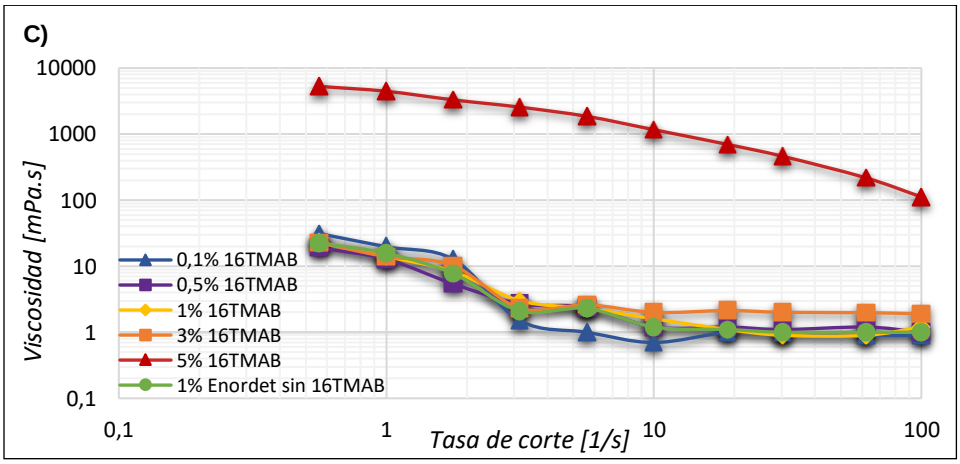




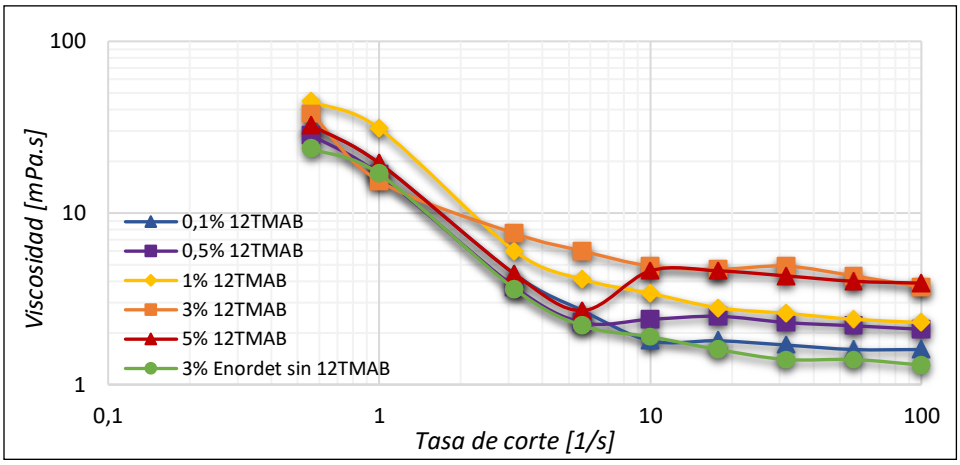
Apéndice B. *Viscosidad vs Tasa de corte* ***A)*** *1% Enordet - 12TMAB* ***B)*** *1% Enordet - 14TMAB* ***C)*** *1% Enordet - 16TMAB*



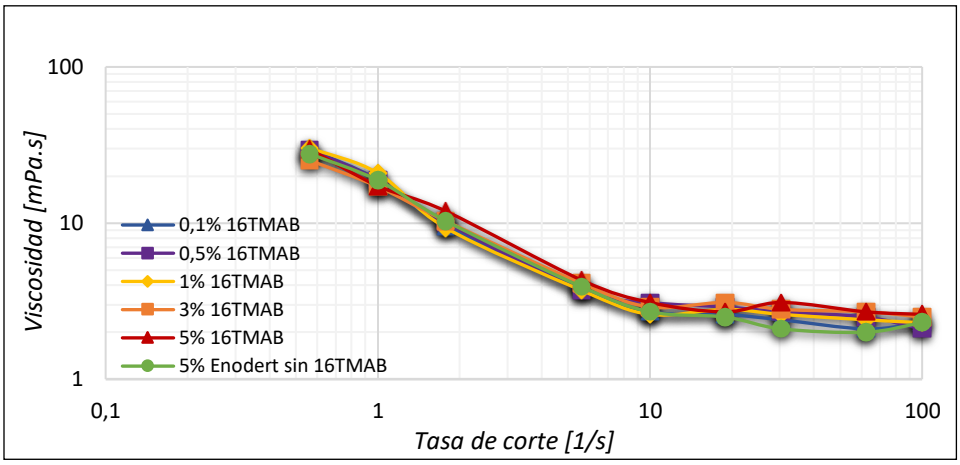




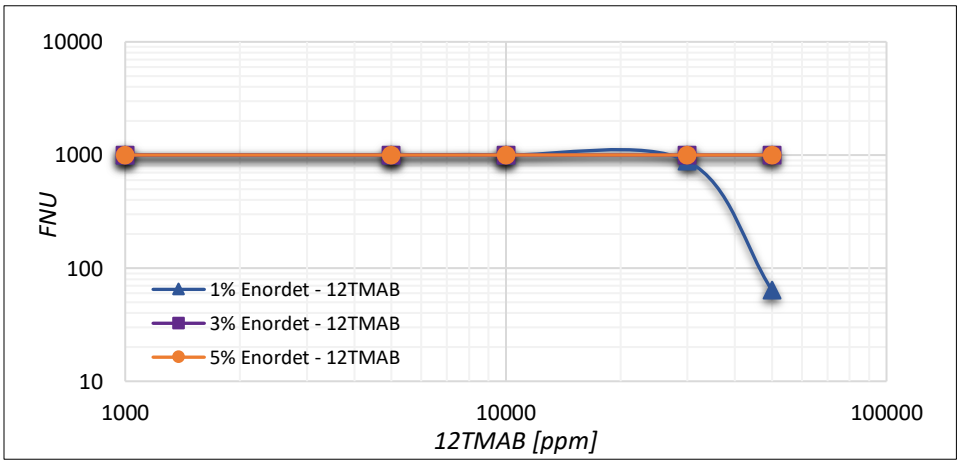
Apéndice C. *Viscosidad vs Tasa de Corte 3% Enordet - 12TMAB.*



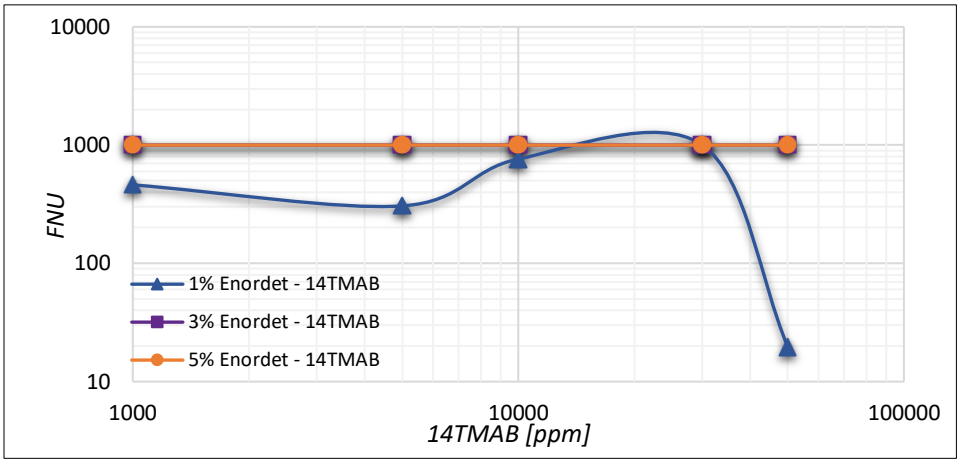
Apéndice D. *Viscosidad vs Tasa de corte 5% Enordet - 16TMAB.*



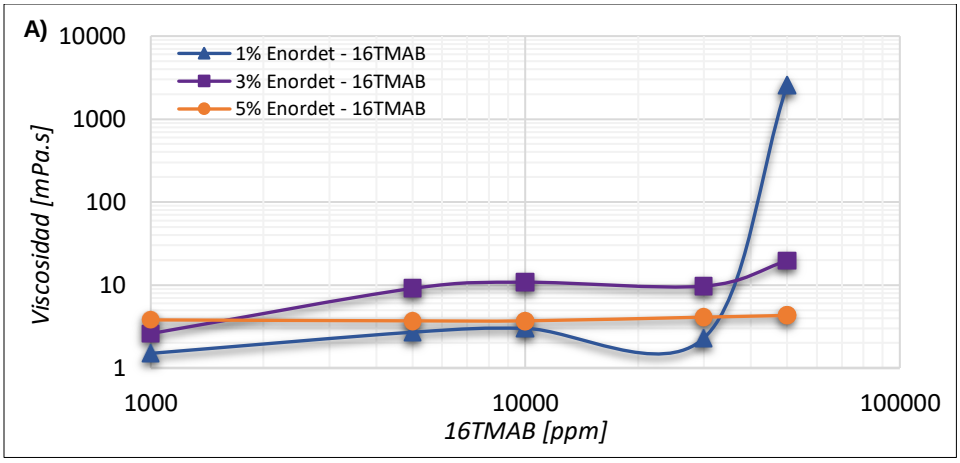
Apéndice E. *Turbidez sistema Enordet vs Concentración de 12TMAB.*

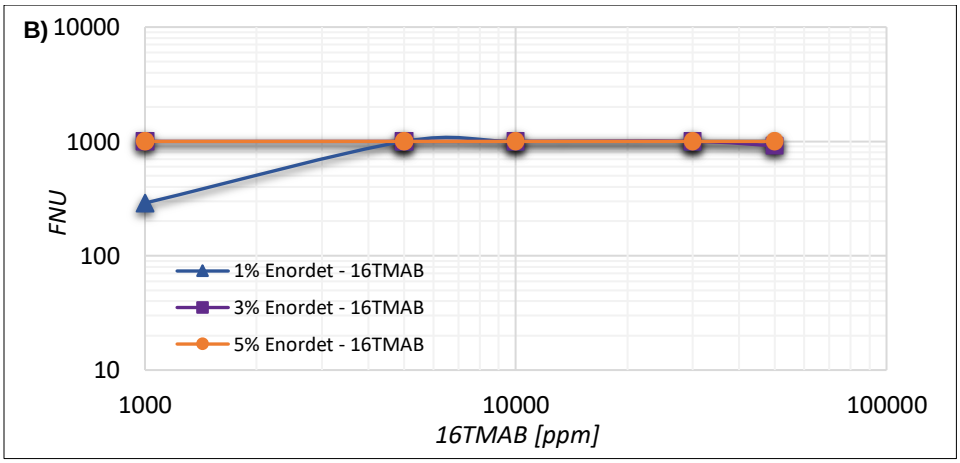


Apéndice F. *Turbidez sistema Enordet vs Concentración de 14TMAB.*

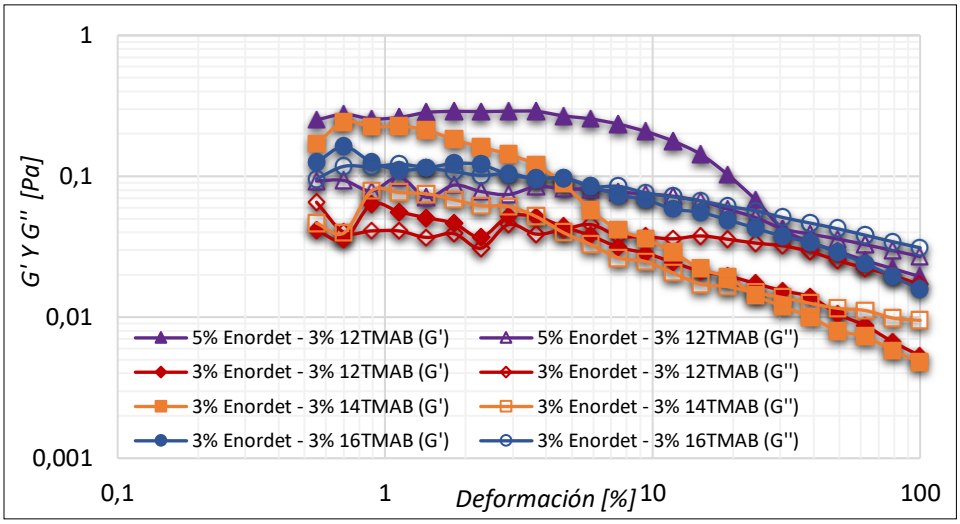


Apéndice G. *Sistema Enordet vs Concentración de 16TMAB* ***A)*** *Viscosidad a Tasa de corte constante* ***B)*** *Turbidez*

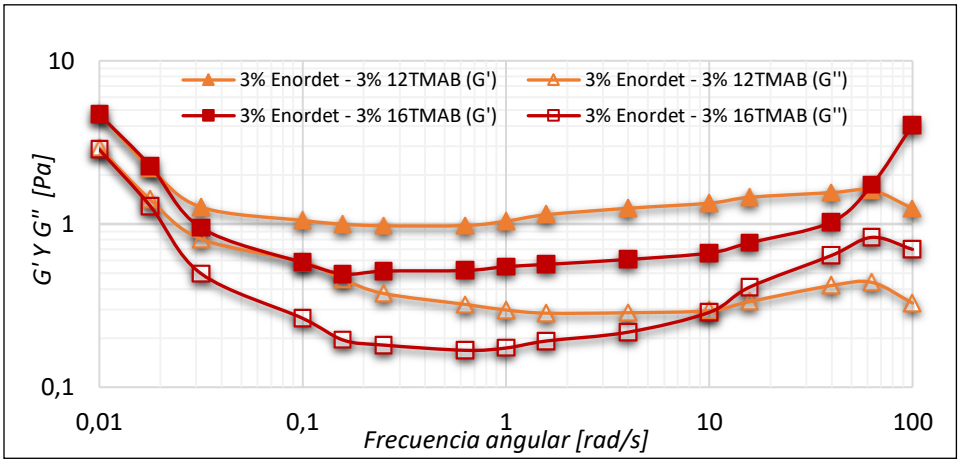




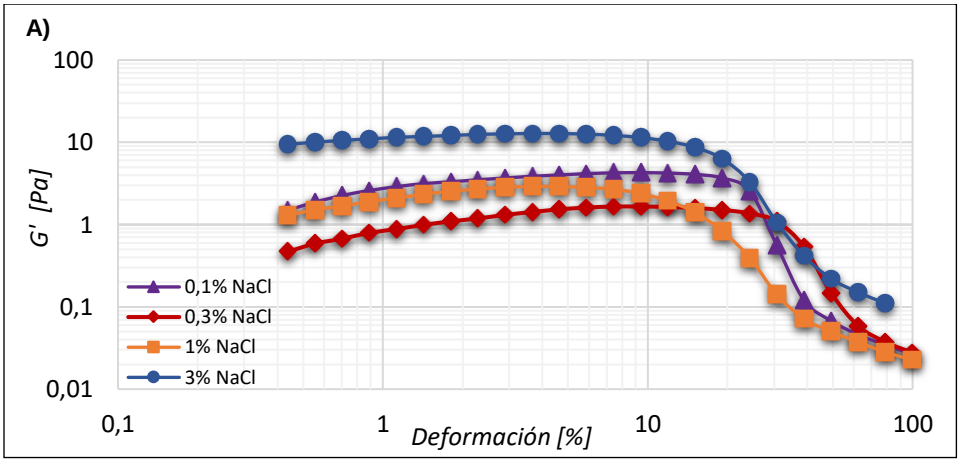
Apéndice H. *Barrido Deformación Enordet - Sal hidrotrópica.*

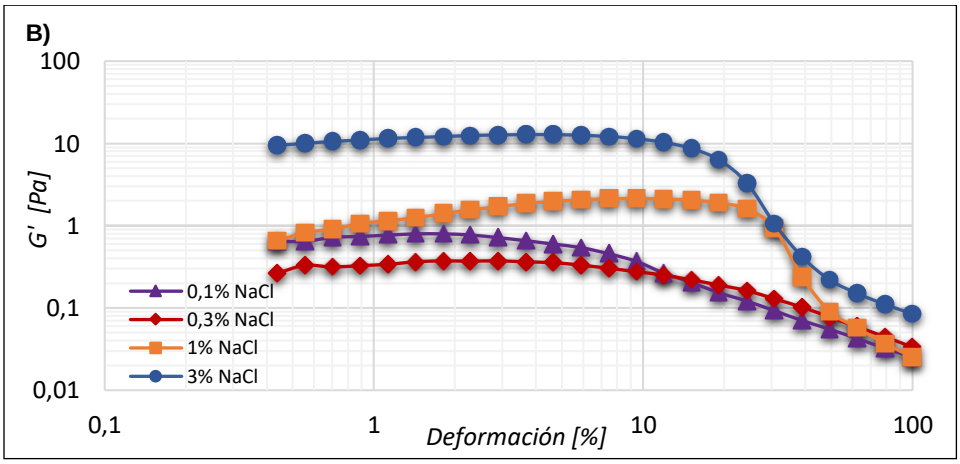
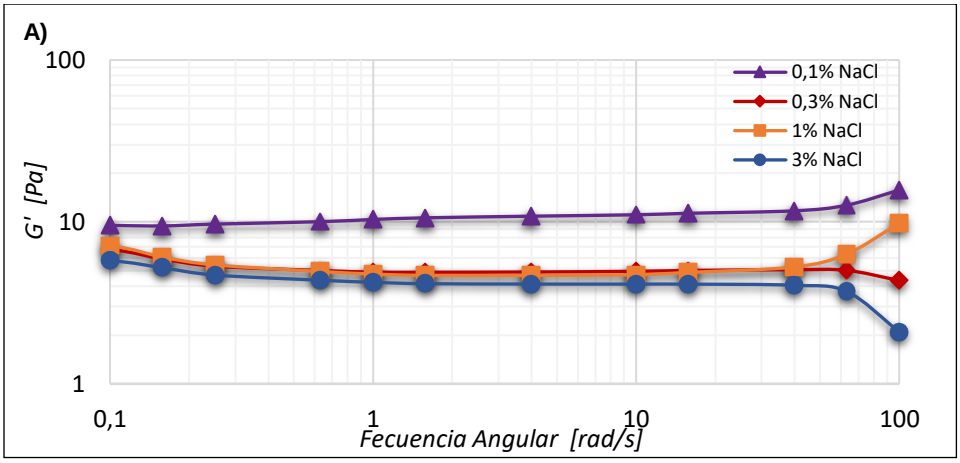
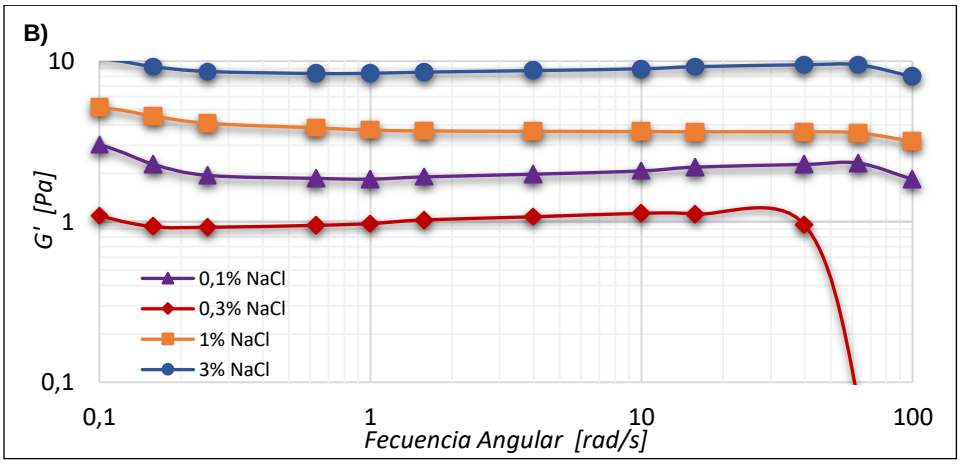


Apéndice I. *Barrido Frecuencia angular 3% Enordet - 3% 12TMAB y 3% 16TMAB.*



Apéndice J. *Barrido Deformación con adición de NaCl* ***A)*** *5% Enordet - 5% 12TMAB orden #1* ***B)*** *5% Enordet - 5% 12TMAB orden #2*





Apéndice K. *Barrido Frecuencia angular con adición de NaCl* ***A)*** *5% Enordet - 5% 12TMAB orden #1* ***B)*** *5% Enordet - 5% 12TMAB orden #2*