

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE  
HIDROFÍLICAS SOBRE LA VISCOSIDAD DE FORMULACIONES DE GOMA  
XANTANA PARA EL RECOBRO QUÍMICO DE PETRÓLEO

TANNYA ALEXANDRA GUATIBONZA PRECIADO

LUIS ALFREDO SÁNCHEZ MORALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS-INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE  
HIDROFÍLICAS SOBRE LA VISCOSIDAD DE FORMULACIONES DE GOMA  
XANTANA PARA EL RECOBRO QUÍMICO DE PETRÓLEO

TANNYA ALEXANDRA GUATIBONZA PRECIADO

LUIS ALFREDO SÁNCHEZ MORALES

Trabajo de grado para optar por los títulos de ingeniera de petróleos e ingeniero  
químico.

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectora

Dayan Lizeth Buitrago Rincón

Magister en Gestión de Hidrocarburos

Codirectora

Juliana Carolina Vidal Prada

Magister en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS-INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctor Julio Andrés Pedraza Avella por el conocimiento, orientación y correcciones durante de la elaboración de este proyecto de grado.

A la magister Dayan Lizeth Buitrago Rincón por el conocimiento compartido y su colaboración durante la elaboración de este proyecto de grado.

A la magister Juliana Carolina Vidal por su colaboración durante la elaboración de este proyecto de grado.

Al grupo de investigación en Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte de la Universidad Industrial de Santander.

Al grupo de trabajo del laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), por el conocimiento compartido y por permitirnos utilizar los equipos e instalaciones del laboratorio para la elaboración de este proyecto.

*Luis Alfredo Sánchez Morales.*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por el enorme privilegio de la educación, la dedicación de mi madre y mi familia y la presencia de todas las personas que contribuyeron con este trabajo.

Al doctor Julio Pedraza por su apoyo, comprensión y siempre amable disposición para guiar la realización del proyecto.

A la Mg. Dayan Buitrago Rincón quien direccionó siempre el desarrollo de la tesis, por su apoyo, paciencia y comprensión... ¡Infinitas Gracias!

A la Mg. Juliana Vidal quien con la mejor disposición nos brindó su conocimiento y experiencia para obtener el mejor provecho de la investigación.

A Luis Alfredo por su apoyo y constante colaboración en el desarrollo de la investigación.

A Sergio por su apoyo incondicional, por persistir incluso más que yo y por su invaluable colaboración.

Juan por estar siempre ahí y no dejarme desistir; y sobre todo por solucionar mis dudas cuando lo necesité.

Al grupo de investigación en Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte de la Universidad Industrial de Santander y a los integrantes del grupo de química de producción del Instituto Colombiano del Petróleo y Ecopetrol, por su apoyo y recomendaciones durante la ejecución del proyecto.

*Tannya Alexandra Guatibonza Preciado*

## DEDICATORIAS

A Dios por darme la constancia y fortaleza durante el curso de mis estudios.

A mi madre por su paciencia, amor, apoyo, dedicación y compañía. Por los esfuerzos realizados para ayudarme a cumplir esta meta.

A mis padrinos por su cariño, consejos, apoyo y compañía a largo de mi formación personal y profesional.

A mi compañera de tesis por su dedicación, paciencia, cariño, apoyo, comprensión y compañía a lo largo de mi formación profesional.

*Luis Alfredo Sánchez Morales*

A mi madre por su inagotable amor y apoyo, por su sacrificio y entrega, por los valores que me ha inculcado y por inspirarme para ser mejor cada día.

A mis tíos por haberme adoptado como una hija más, por su apoyo y sacrificio por mí. A mis primos y abuelos por hacerme genuinamente feliz.

A mis amigos, colegas y todos aquellos que me han acompañado durante este camino.

*Tannya Alexandra Guatibonza Preciado*

## TABLA DE CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN .....   | 16 |
| 1. OBJETIVOS .....   | 20 |
| 1.1. OBJETIVO GENERAL .....  | 20 |
| 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 20 |
| 2. REFERENTE TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE .....   | 21 |
| 2.1. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO .....  | 21 |
| 2.2. RECUPERACIÓN QUÍMICA DE PETRÓLEO.....   | 21 |
| 2.3. RAZÓN DE MOVILIDAD .....  | 22 |
| 2.4. INYECCIÓN DE POLÍMEROS .....  | 22 |
| 2.4.1. Principales polímeros utilizados en procesos EOR.....   | 24 |
| 2.4.1.1. Polímeros Sintéticos. ....  | 24 |
| 2.4.1.2. Biopolímeros.....   | 24 |
| 2.5. NANOTECNOLOGÍA .....  | 25 |
| 2.5.1. Nanopartículas de Sílice .....  | 26 |
| 3. METODOLOGÍA.....  | 29 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....   | 37 |
| 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO .....  | 37 |
| 4.2. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAMENTE<br>INFLUYENTES SOBRE LA VISCOSIDAD DE LAS FORMULACIONES ..... | 38 |
| 4.3. FORMULACIÓN DE NANOFLUÍDOS.....   | 42 |

|   |    |
|---|----|
| 4.4. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ..... | 44 |
| 4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl .....                       | 46 |
| 5. CONCLUSIONES.....  | 49 |
| 6. RECOMENDACIONES .....  | 51 |
| BIBLIOGRAFÍA.....   | 53 |
| ANEXOS.....   | 57 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de la metodología utilizada para el proyecto .....  | 29 |
| Figura 2. Espectro infrarrojo para la goma xantana .....   | 38 |
| Figura 3. Diagrama de Pareto para un diseño factorial $2^2$ con presencia de NaCl y nanopartículas como variables sobre la viscosidad del nanofluido.....                            | 40 |
| Figura 4. Diagrama de Pareto para un diseño factorial $2^3$ con salinidad, concentración y orden de adición de nanopartículas como variables sobre la viscosidad del nanofluido..... | 41 |
| Figura 5. Viscosidades de los cuatro métodos para el análisis de orden de adición de nanopartículas .....  | 42 |
| Figura 6. Viscosidad vs concentración de nanopartículas adicionadas .....  | 45 |
| Figura 7. Viscosidad vs razón de deformación para evaluación del efecto de la presencia de nanopartículas en la formulación.....   | 45 |
| Figura 8. Viscosidad exhibida por los métodos para el estudio del efecto de la concentración de NaCl sobre la viscosidad de las formulaciones.....                                   | 47 |
| Figura 9. Viscosidad versus concentración de NaCl.....   | 48 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Variables de entrada para el diseño de experimentos $2^2$ ..... | 33 |
| Tabla 2. Variables de entrada para el diseño de experimentos $2^3$ ..... | 33 |
| Tabla 3. Métodos de preparación en salmuera .....                        | 34 |
| Tabla 4. Métodos de preparación en agua destilada .....                  | 36 |
| Tabla 5. Viscosidades obtenidas con 200 y 600 ppm de goma xantana .....  | 39 |

## LISTA DE ANEXOS

|  |    |
|--|----|
| ANEXO A. Estructura química de la goma xantana.....  | 57 |
| ANEXO B. Certificado de análisis del polímero, suministrado por el proveedor (Suquín Ltda.) .....                    | 58 |
| ANEXO C. Información comercial Aerosil 300 (Hidrofílicas).....   | 59 |
| ANEXO D. Procedimiento para determinar métodos de preparación de formulaciones con Aerosil 300 y Aerosil R-812 ..... | 60 |
| ANEXO E. Información de los diseños de experimentos .....  | 64 |
| ANEXO F. Estabilidad observada en las formulaciones variando concentración de nanopartículas .....                   | 65 |
| ANEXO G. Preparación de fluidos con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas (Recomendación).....                    | 67 |
| ANEXO H. Información comercial Aerosil R812 (Parcialmente hidrofóbicas).....   | 71 |

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE HIDROFÍLICAS SOBRE LA VISCOSIDAD DE FORMULACIONES DE GOMA XANTANA PARA EL RECOBRO QUÍMICO DE PETRÓLEO\*

**AUTORES:** TANNYA ALEXANDRA GUATIBONZA PRECIADO, LUIS ALFREDO SÁNCHEZ MORALES\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Recobro químico, inyección de polímeros, goma xantana, viscosidad, nanopartículas de sílice, eficiencia de desplazamiento.

### **DESCRIPCIÓN:**

La inyección de polímeros hidrosolubles en yacimientos de petróleo constituye una modificación de la técnica de inyección de agua que se basa en el control de movilidad de los fluidos. Diferentes polímeros son adicionados al agua de inyección a fin de incrementar su viscosidad ayudando al fluido a barrer de manera más uniforme y eficiente el crudo remanente en la red de poros mejorando así la recuperación de petróleo.

Los biopolímeros como la goma xantana y las nanopartículas de sílice ofrecen por separado interesantes alternativas para la recuperación adicional de crudo. Sin embargo, hasta el momento la interacción entre ambos no ha sido estudiada en detalle. En virtud de entender la potencialidad del uso de goma xantana y nanopartículas de sílice hidrofílicas en procesos de recuperación química de petróleo, se estudió el efecto de la adición de nanopartículas de sílice sobre la viscosidad de varias formulaciones preparadas con goma xantana en salmuera sintética de NaCl; se definió un procedimiento de mezcla y se observó el comportamiento viscoso de dichas formulaciones frente a cambios en la concentración de NaCl del medio de dispersión, orden de adición de las nanopartículas (antes o después de adicionar la goma xantana) y variación en la concentración de las mismas.

---

*\*Trabajo de Grado*

*\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería de Petróleos, Ingeniería química. Director. Julio Andrés Pedraza Avella, Ingeniero químico, Dr.*

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECT OF THE INCORPORATION OF HYDROPHILIC SILICA NANOPARTICLES ON THE VISCOSITY OF XANTHAN GUM FORMULATIONS FOR CHEMICAL ENHANCED OIL RECOVERY\*

**AUTHORS:** TANNYA ALEXANDRA GUATIBONZA PRECIADO, LUIS ALFREDO SÁNCHEZ MORALES\*\*

**KEYWORDS:** Chemical oil recovery, polymer flooding, xanthan gum, viscosity, silica nanoparticles, sweep efficiency.

### DESCRIPTION

Polymer flooding into oil reservoirs using water soluble polymers constitutes a modification of water injection technique, it is based in mobility control and sweep efficiency enhancement during flooding process. Different kind of polymers are added to injection water to increase its viscosity allowing more uniform and efficient sweep of remanent crude oil in porous media. Those polymers should adapt itself to each reservoir conditions and kind of fluids, these parameters will define recoverable volumes of oil and the effectiveness of an enhanced oil recovery process. However, polymers tend to suffer adsorption, mechanical, chemical and biological degradation during their injection process.

Biopolymers such as xanthan gum and silica nanoparticles offer separately interesting alternatives for additional oil recovery. However, the interaction between both has not been understood right now. Attempting to reach a better understanding of potential use of xanthan gum and hydrophilic silica nanoparticles for chemical enhanced oil recovery processes, it was developed an evaluation of the effect on viscosity of adding hydrophilic silica nanoparticles into xanthan gum solutions. The study includes the effect of NaCl concentration, nanoparticles presence, nanoparticles concentration and the effect of the order of nanoparticles addition on solution viscosity. Finally, a procedure to prepare formulations was proposed.

---

*\*Bachelor research work.*

*\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería de Petróleos, Ingeniería química. Director. Julio Andrés Pedraza Avella, Químico- Ingeniero químico, Dr.*

## INTRODUCCIÓN

El indiscutible protagonismo del petróleo en la canasta energética mundial ha sido reafirmado nuevamente con su aporte de 34.2% a la generación durante el año 2017<sup>1</sup>, pero también ha confirmado la fuerte presión que se ejerce sobre este recurso mientras los descubrimientos de yacimientos petrolíferos convencionales parecen disminuir cada vez más; lo que hará que las futuras alternativas de producción de petróleo se encuentren en yacimientos no convencionales, campos maduros o yacimientos existentes en ambientes difíciles como locaciones en aguas profundas<sup>2</sup>.

Los procesos de recobro mejorado de petróleo EOR (*Enhanced Oil Recovery*, por sus siglas en inglés) ofrecen una interesante alternativa para el aumento de recuperación de crudo en campos donde los métodos de extracción tradicionales han sido agotados, pero no así el hidrocarburo contenido en los yacimientos<sup>3</sup>. Sin embargo, durante la última década sólo una modesta fracción de la producción global de crudo (3-5%) ha sido producto de métodos de recuperación asistida de petróleo (EOR) y el crecimiento en la implementación de estas técnicas no ha tenido el protagonismo esperado debido a su elevado costo y la falta de proyectos piloto que demuestren de manera contundente la efectividad de estas técnicas<sup>4</sup>.

La inyección de agua es una técnica de recuperación secundaria en la cual el agua inyectada sirve para desplazar físicamente el petróleo remanente hacia los

---

<sup>1</sup>BRITISH PETROLEUM. 2017. BP Statistical Review of World Energy June 2018. BP

<sup>2</sup>ALVARADO, Vladimir y MANRIQUE, Eduardo. (2010). ENHANCED OIL RECOVERY: Field Planing and Development Strategies. Burlington- EE. UU. Elsevier, p.ix.

<sup>3</sup>THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery-An Overview. *Oil & Gas Science and Technology*. 2007, nro. 1, Vol. 63, p. 9. DOI. 10.2526/ogst:2007060.

<sup>4</sup>ALVARADO, V. Op cit. p. ix.

pozos productores<sup>5</sup>. Sin embargo, la diferencia de viscosidades entre el agua y el crudo impide el desplazamiento de un frente uniforme que movilice una mayor cantidad de crudo. Este efecto, conocido como digitación viscosa, puede eludirse al desplazar el petróleo con un fluido más viscoso que el agua, en un proceso conocido como inyección de agua mejorada. Para tal fin, se inyectan al yacimiento trenes de polímeros hidrosolubles con el fin de mejorar la razón de movilidad agua-petróleo y, por ende, recuperar mayor cantidad de crudo por desplazamiento<sup>6</sup>.

Los polímeros son estructuras complejas conformadas por unidades más simples denominadas monómeros<sup>7</sup>. Un tipo particular de polímeros ampliamente utilizados en procesos EOR son los polímeros hidrosolubles, que incluyen una enorme variedad de productos de origen natural o sintético, como la goma xantana y la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM, *hydrolyzed poly-acrylamide*, por sus siglas en inglés) respectivamente<sup>8</sup>. A pesar de su importante uso en la recuperación de petróleo, los polímeros, indiferentemente de su naturaleza, se enfrentan a dificultades como la adsorción en el medio poroso, la degradación biológica<sup>9</sup>, química, mecánica y térmica<sup>10</sup>.

Los biopolímeros muestran características altamente deseables para procesos EOR. Sin embargo, tienden a degradarse con facilidad a causa de la temperatura del pozo, los microorganismos presentes en el yacimiento y los esfuerzos mecánicos a los que se someten durante su tránsito de superficie hasta el fondo o

---

<sup>5</sup>SCHLUMBERGER. Inundación de agua. *Oilfield glossary*. Disponible en: <https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/w/waterflooding.aspx>. [Consultado el 25 de septiembre de 2018 16:11 h.]

<sup>6</sup>WANG, J. y DONG, M. Optimum Effective Viscosity of Polymer Solution for Improving Heavy Oil Recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2009. P. 1.

<sup>7</sup>BILLMEYER, F. Ciencia De Los Polímeros. 2 ed. España. Editorial Reverté. 1978. p. 3. ISBN-84-291-7048

<sup>8</sup>RELLEAGDLA, S., PRAJAPAT, G., & AGRAWAL, A. Polymers For Enhanced Oil Recovery: Fundamentals And Selection Criteria. 2017. p. 4388. DOI: 10.1007/s00253-017-8307-4

<sup>9</sup>WEI, B., ROMERO, L. & RODRIGUE, D. Novel Self-Assembling Polymeric System Based On Hydrophobic Modified Copolymer. 2013. pp. 1-2. DOI: 10.1002/pat.3279

<sup>10</sup>THOMAS, A., GAILLARD, N. & FAVERO, C. 2013. Oil & Gas Science and Technology. pp. 6-9. DOI: 10.2516/ogst2012065

por su paso a través del yacimiento<sup>11</sup>. Los polímeros sintéticos, por su parte, experimentan las mismas dificultades, pero durante el proceso de síntesis, estos pueden ser modificados haciendo su estructura más resistente a la salinidad, degradación mecánica y térmica mediante la incorporación de grupos funcionales tolerantes a los iones divalentes o a través de las modificaciones en su grado de hidrólisis haciéndolos hidrófobos y a su vez, menos susceptibles a los esfuerzos y temperatura del yacimiento. Sin embargo, el proceso de modificación de polímeros sintéticos resulta más costoso reduciendo la ventana de oportunidad del uso de inyección de agua polimérica en el yacimiento<sup>12</sup>.

Una alternativa para mejorar la inyección de polímeros consiste en adicionar sustancias, en este caso, nanopartículas que permitan mejorar las propiedades reológicas y estabilidad de las soluciones biopoliméricas a fin de aumentar su vida útil dentro del yacimiento con un costo razonable. Algunos desplazamientos con soluciones de nanopartículas de sílice en corazones de arenisca mostraron aumentar el aceite recuperado (hasta en un 13.3%) retardando el paso del agua a través del corazón<sup>13</sup> e incrementando la eficiencia de barrido del fluido de inyección<sup>14</sup>. Sin embargo, el uso de polímeros y nanopartículas simultáneamente en procesos EOR no ha sido estudiado en profundidad hasta el momento.

Por lo anterior, se realizó una evaluación del efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice hidrofílicas sobre la viscosidad de formulaciones de goma xantana, para esto se identificó de manera experimental las variables significativamente influyentes en la viscosidad de la mezcla. Se revisó el efecto de

---

<sup>11</sup>SHENG, James. Modern Enhanced Oil Recovery. EE. UU. Elsevier Editores. pp.104-120 ISBN 978-1-85617-745-0

<sup>12</sup>BROEKHUIS, A., PICCHIONI, F., WEVER, D. Polymers for Enhanced Oil Recovery: A Paradigm For Structure-Property Relationship In Aqueous Solution. *Progress in Polymer Science*. Elsevier. Países Bajos. 2011. Vol. 36 Pág. 1558-1628.

<sup>13</sup>YOUSIFF, M., Et al. Silica Nanofluid For Enhanced Oil Recovery In Sandstone Rocks. *Egyptian Journal Of Petroleum*. Elsevier. Egipto. 2017.

<sup>14</sup>LI, S., TORSÆTER, O. An Experimental Investigation of EOR Mechanism for Nanoparticles Fluid in Glass Micromodel. *Society Of Core Analysts, International Symposium*. Avignon. 2014.

la concentración de NaCl, presencia de nanopartículas, concentración de nanopartículas y orden de adición de nanopartículas sobre la viscosidad del fluido polimérico a condiciones de laboratorio, esto con el fin de indicar la potencialidad de su uso en procesos EOR.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice hidrofílicas sobre la viscosidad de formulaciones de goma xantana.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar las variables significativamente influyentes en la viscosidad de formulaciones de goma xantana con nanopartículas de sílice hidrofílicas.
- Evaluar el orden de adición de las nanopartículas de sílice dentro del procedimiento de preparación del nanofluido con goma xantana.
- Determinar el efecto de la concentración de las nanopartículas sobre la viscosidad de las formulaciones de goma xantana.
- Evaluar el efecto de la concentración de NaCl sobre la viscosidad de formulaciones de goma xantana y nanopartículas de sílice hidrofílicas.

## 2. REFERENTE TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

### 2.1. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

Los métodos de recobro de petróleo tradicionalmente se han dividido en tres categorías: primario, secundario y terciario. El recobro primario incluye las etapas durante las cuales el petróleo es producido aprovechando la energía natural del yacimiento; el recobro secundario incluye principalmente los procesos en los cuales mediante la inyección de agua y gas se “suple” la energía del yacimiento perdida a causa del depletamiento; y el recobro terciario, es el implementado justo después de que los procesos de recuperación secundarios ya no son económicamente rentables y eficientes<sup>15</sup>.

Tras los procesos de recuperación primaria y secundaria de crudo más del 70% del Petróleo Original en Sitio (POES) sigue en el yacimiento<sup>16</sup>. Este crudo remanente en los yacimientos es justamente el objetivo de la implementación de proyectos de recobro mejorado<sup>17</sup>.

Los métodos EOR pueden clasificarse en métodos térmicos y métodos no térmicos<sup>18</sup>.

### 2.2. RECUPERACIÓN QUÍMICA DE PETRÓLEO

La mayoría de los procesos químicos de recobro mejorado de petróleo (CEOR por sus siglas en inglés, *Chemical Enhanced Oil Recovery*) involucran la inyección de sustancias químicas que no están presentes en el yacimiento. Estos métodos

---

<sup>15</sup>STOSUR, J. Et al. 2003. SPE 84908. The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms. SPE.

<sup>16</sup>AHMED, Usman. en nombre de SCHLUMBERGER. 2017. Máximo aprovechamiento de los campos maduros. *Oilfield Review*.

<sup>17</sup>NATIONAL PETROLEUM COUNCIL. 1984. Enhanced Oil Recovery. National Petroleum Council. EE. UU. p.3.

<sup>18</sup>GREEN, D., WILLHITE, P. 1998. Enhanced Oil Recovery. SPE textbook Series. EE. UU. p. 2

normalmente utilizan polímeros, álcalis, surfactantes, micelares y/o mezclas. La inyección de polímeros (P) busca incrementar la viscosidad del fluido de inyección; los álcalis (A) y surfactantes (S), por su parte, se inyectan en los yacimientos con el fin de reducir la tensión interfacial entre el crudo y el fluido de desplazamiento; mientras que la inyección de mezclas Álcali – Surfactante – Polímero (ASP), por ejemplo, busca la combinación de los efectos individuales de cada uno, para favorecer la recuperación del crudo<sup>19</sup>.

### **2.3. RAZÓN DE MOVILIDAD**

Los yacimientos de petróleo reales no pueden barrerse uniformemente, incluso los yacimientos altamente homogéneos no logran alcanzar eficiencias de barrido del 100%. Un patrón bastante útil para determinar el barrido en un yacimiento es la razón de movilidad. La razón de movilidad es la relación entre la movilidad del fluido desplazado y el fluido desplazante<sup>20</sup>. Entendiendo movilidad como la facilidad con la cual un fluido se mueve a través del yacimiento<sup>21</sup>.

### **2.4. INYECCIÓN DE POLÍMEROS**

La técnica de inyección de polímeros se considera un proceso CEOR que facilita el control de la movilidad mediante el incremento de viscosidad del fluido de inyección, mejorando el desplazamiento de crudo y disminuyendo la digitación viscosa en yacimientos muy heterogéneos a través de la inyección de baches de polímero desplazados normalmente con agua<sup>22</sup>.

---

<sup>19</sup>TERRY, R. Enhanced Oil Recovery. Brigham Young University. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. pp. 503-518. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00868-1.

<sup>20</sup>DOE, P., NEEDHAM, R. Polymer Flooding Review. 1987. *Journal of Petroleum Technology*. Society of Petroleum Engineers. p. 1504.

<sup>21</sup>PARIS, M. 2001. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Ediciones Astro Dala. Venezuela. p. 68. ISBN: 980-296-792-6.

<sup>22</sup>WANG, J. y DONG, M. Op cit. p. 1.

Sin embargo, la estabilidad de las soluciones poliméricas utilizadas en algunos procesos de inyección de agua mejorada tiende a disminuir en forma inversa con factores como la temperatura, salinidad y tortuosidad del medio en el que se encuentren; exhibiendo degradación térmica, química, mecánica y biológica<sup>23</sup>. Las sales divalentes, por ejemplo, tienen un efecto más pronunciado sobre la viscosidad de las soluciones poliméricas ocasionando una rápida disminución de la viscosidad de la solución con el aumento en la concentración de la sal<sup>24</sup>.

El uso de polímeros para el control de movilidad fue estudiado por Pye en 1964, quien publicó un estudio pionero a escala de laboratorio en el que utilizó soluciones de HPAM que disminuían la razón de movilidad del fluido entre 5 y 20 veces en relación con las obtenidas en desplazamientos con agua<sup>25</sup>.

Para 2015, Sheng, Leonhardt & Azri, refieren la inyección de polímeros como la técnica de recobro químico de petróleo más utilizada en el mundo, otorgando un protagonismo especial a la goma xantana durante las décadas de los 70 y 80. Esta investigación reunió información representativa de 733 pilotos llevados a cabo en 24 países con recobros incrementales de petróleo que oscilaban entre 1% y 16% con la inyección de hasta 650 volúmenes porosos de polímero<sup>26</sup>.

En el año 2017, Jiménez, Et al., reportan cuatro pilotos ejecutados por Ecopetrol en campos colombianos, a saber: Yariguí-Cantagallo, Casabe, Palogrande y Chichimene, con producciones incrementales de 202.4, 109.9, 103 y 0.17 miles de barriles de crudo respectivamente, en los cuales las inyecciones con polímero se

---

<sup>23</sup>GUO, H. Et al. Review Of Capillary Number in Chemical Enhanced Oil Recovery. 2015. Kuwait. Society of Petroleum Engineers. SPE 175172 MS

<sup>24</sup>LOPES, L., SILVEIRA, B., & MORENO, R. Rheological Evaluation Of HPAM Fluids For EOR Applications. 2014. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS*. pp. 35-41.

<sup>25</sup>PYE, D. SPE 845, Improved Secondary Recovery By Control Of Water Mobility. 1964. *Journal of Petroleum Technology*. pp. 911-916

<sup>26</sup>SHENG, J., LEONHARDT, B. & AZRI, N. Status of Polymer-Flooding Technology. 2015. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. SPE 174541. pp. 116-126.

realizaron siempre con HPAM<sup>27</sup>.

**2.4.1. Principales polímeros utilizados en procesos EOR.** Los polímeros más usados en procesos de recuperación asistida de petróleo normalmente incluyen polímeros sintéticos y biopolímeros.

**2.4.1.1. Polímeros Sintéticos.** Generalmente, las poliacrilamidas son sinónimos de polímeros sintéticos usados para procesos de recobro mejorado, están disponibles en una amplia variedad de pesos moleculares y grados de hidrólisis. Presentan incrementos de viscosidad cuando se dispersan en agua fresca, pero reducen su viscosidad en aguas duras<sup>28</sup>.

Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) son el tipo de polímero más utilizado en procesos EOR gracias al arreglo de sus cadenas moleculares solvatadas que le confieren la propiedad de aumentar la viscosidad cuando se disuelven en agua. No obstante, estas soluciones experimentan degradación durante las aplicaciones en campo debido a cortes mecánicos, salinidad y temperatura lo que ocasiona severas pérdidas de viscosidad en el fluido<sup>29</sup>.

**2.4.1.2. Biopolímeros.** Los biopolímeros son polímeros obtenidos normalmente de procesos de fermentación o bien de la síntesis biológica de sus monómeros en un reactor. El biopolímero más utilizado en procesos EOR es la goma xantana.

---

<sup>27</sup>JIMÉNEZ, R., Et al. Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia. 2017. Asociación Colombiana de Ingenieros de petróleos. Colombia. pp. 1-16.

<sup>28</sup>SHENG, James. 2011. Modern Enhanced Oil Recovery. Elsevier. EE.UU. p.102

<sup>29</sup>WEI, B., ROMERO, L. & RODRIGUE, D. Mechanical Properties and Flow Behaviour of Polymers for Enhanced Oil Recovery. 2013. Journal of Macromolecular Science Part B: Physics. Canadá. pp. 625-644. DOI: 10.1070/00222348.2013.857546

Entre las mayores ventajas de este biopolímero está su excelente capacidad como espesante en aguas<sup>30</sup>.

El comportamiento en solución de la goma xantana resulta similar al de una varilla semirrígida, lo cual la hace bastante resistente a la degradación mecánica. La goma xantana presenta menor pérdida de viscosidad con los esfuerzos de corte en comparación con el HPAM, lo cual la convierte en una excelente alternativa para procesos EOR<sup>31</sup>.

El efecto viscosificante de la goma xantana radica en su alto peso molecular ( $2-5.0 \times 10^7$  g/mol) y a la rigidez de su cadena. En contraste con las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, la goma xantana mejora la organización y rigidez de su cadena, adquiriendo una mayor resistencia a la salinidad. Además, los polisacáridos resultan más resistentes a la degradación térmica, aunque más susceptibles a la degradación biológica que las HPAM<sup>32</sup>.

A pesar de las bondades de la goma xantana en ambientes salinos y de altas temperaturas, su naturaleza orgánica la hace bastante susceptible al ataque biológico ocasionando pérdidas en la estabilidad del fluido. La pérdida de estabilidad en el tiempo se manifiesta a través de la reducción de la viscosidad del fluido que resulta desfavorable durante el tiempo de tránsito en yacimiento<sup>33</sup>.

En el Anexo A se muestra la estructura química de la goma xantana.

## **2.5. NANOTECNOLOGÍA**

Se habla de nanotecnología cuando se manipula y utiliza la materia a escala nanométrica (1-100 nm) con el fin de aprovechar algunas características

---

<sup>30</sup>DOE, P., NEEDHAM, R. Polymer Flooding Review. 1987. *Journal of Petroleum Technology*. Society of Petroleum Engineers. p. 1503-1507.

<sup>31</sup>SHENG, J. Op cit. p. 101.

<sup>32</sup>BROEKHUIS, A., PICCHIONI, F., WEVER, D. Op cit.

<sup>33</sup>GREEN, D. Op cit. pp. 101-111.

especiales que no posee la materia a macroescala, entre estas se encuentran propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas<sup>34</sup>, siendo estas últimas las más atractivas para procesos CEOR.

**2.5.1. Nanopartículas de Sílice:** Las nanopartículas de sílice son óxidos de sílice también conocidas como sílice pirógena manufacturada a nanoescala. La sílice pirógena ( $\text{SiO}_2$ ) es una sustancia amorfa producida sintéticamente por métodos sol-gel y es la base de producción de las nanopartículas de sílice. El polvo de este compuesto tiene un área superficial elevada ( $270\text{-}330 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>35</sup>.

La superficie de las nanopartículas de sílice se compone de una red de grupos siloxano (Si-O-Si) y silanoles (Si-OH) de diferente naturaleza según los enlaces de hidrógeno establecidos entre sí, y con determinada cantidad de agua retenida en su superficie que depende del proceso de hidrólisis al que haya sido sometida durante la síntesis, esto le confiere propiedades físico-químicas diferentes<sup>36</sup>.

El uso de nanopartículas para procesos CEOR es una tecnología relativamente nueva y en desarrollo. En 2013, Roustaei, Saffarzadeh & Mohammadi, realizaron una serie de desplazamientos con nanofluidos en corazones de arenisca de formaciones productoras iraníes con porosidades de 18.5% y permeabilidades de 102 mD. Los nanofluidos fueron preparados con nanopartículas de sílice parcialmente hidrofóbicas dispersas en etanol con ultrasonido. Después de los desplazamientos con el nanofluido, consiguieron aumentar la eficiencia de

---

<sup>34</sup>POOELE, C., OWENS, F. 2007. Introducción a la nanotecnología. pp. 3-10. Barcelona: Editorial Reverté.

<sup>35</sup>BETANCUR, S. Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. 2015. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. p. 16.

<sup>36</sup>BÁEZ, C., SÁENZ, M., RODRÍGUEZ, G. 2005. Estudio de las condiciones de reacción para la obtención de Sílica Gel Adsorbente (SGA). Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Departamento de Ingeniería Química.

desplazamiento en 25.43% para un crudo liviano y 14.55% para un crudo intermedio<sup>37</sup>.

En 2014 Maghzi, Et al. estudiaron el impacto de nanopartículas de sílice sobre la viscosidad de soluciones poliméricas de HPAM a diferentes concentraciones de sal (1400-84000 ppm). Evidenciaron que la nanosuspensión de sílice tiene mayor viscosidad que la solución de poliacrilamida a la misma salinidad. Además, la concentración de sal afecta de manera negativa la viscosidad de las soluciones, a medida que se aumenta la concentración de sal, disminuye la viscosidad de las soluciones<sup>38</sup>.

En 2017, Youssif, Et al. realizaron una serie de desplazamientos en corazones de arenisca de diferentes permeabilidades con crudo ligero utilizando nanopartículas de sílice hidrofílicas dispersas en salmuera 3% en peso de NaCl, con concentraciones de nanopartículas de 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5% en peso. Encontraron que el desplazamiento con nanofluido de 0.1% en peso seguido por salmuera exhibió el mejor desempeño global incrementando la eficiencia de desplazamiento en cerca de 13.3%, mientras que los desplazamientos con nanofluido de 0.5% en peso mostraron una eficiencia de desplazamiento incluso menor que el fluido de 0.01% en peso de nanopartículas, lo que señala nuevamente la importancia de la determinación de la concentración adecuada de nanopartículas a usar para obtener el mejor provecho del nanofluido<sup>39</sup>.

Por otro lado, las interacciones entre la goma xantana y las nanopartículas de sílice no han sido estudiadas en profundidad para procesos de recobro mejorado.

---

<sup>37</sup>ROUSTAEI, A., SAFFARZADEH, S. & MOHAMMADI, M. 2013. An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs. *Egyptian Journal of petroleum*. Vol 22. Pag. 427-433. Elsevier. Doi: 10.1016/j.ejpe.2013.06.010

<sup>38</sup>MAGHZI, A. Et al. The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery in Fuel. Elsevier. Iran. 2012. Pág. 123-132.

<sup>39</sup>YOUSIFF, M., Et al. Silica nanofluid for enhanced oil recovery in sandstone rocks en *Egyptian Journal of Petroleum*. Elsevier. Egipto. 2017.

Sin embargo, esta combinación ha mostrado interesantes resultados en otras aplicaciones. En 2016, PI, G., Et al, por ejemplo, realizaron investigaciones sobre el uso potencial de soluciones de 0.4 g/L de goma xantana con 0.1% en peso de nanopartículas de sílice en agua de mar y agua desionizada para la recuperación de derrames de petróleo en el mar. Los experimentos usaron tetradecaeno como fase oleosa para simular la emulsión del derrame de crudo. Evaluaron las interacciones entre la goma y las nanopartículas a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía de barrido láser cofocal. Además, encontraron un mejoramiento de viscosidad en las formulaciones con la adición de nanopartículas lo que mejora la capacidad del fluido para “encapsular” el petróleo<sup>40</sup>.

En síntesis, la inyección de polímeros ha constituido una buena alternativa para la recuperación de petróleo desde finales de la década de 1960; una extensa variedad de polímeros se han utilizado desde entonces y el interés por hacer el proceso cada vez más eficiente a menores costos está vigente hasta la fecha. El uso de goma xantana para tal fin resulta bastante ventajoso dada la resistencia de este biopolímero a ambientes salinos y de alta temperatura, su bajo costo y su apropiada capacidad espesante; Además, el uso de nanopartículas para procesos EOR ha mostrado interesantes resultados a escala de laboratorio como son el mejoramiento de viscosidad y disminución de la tensión interfacial crudo-agua incluso cuando estas son agregadas a los fluidos en muy bajas concentraciones, resultados que redundan en incrementos de la eficiencia de desplazamiento de crudo en valores que van desde 2 hasta 40%. Así pues, el uso de nanopartículas de sílice en soluciones de goma xantana plantea una interesante opción para incrementar la viscosidad y mejorar la estabilidad del fluido de inyección en el tiempo en forma amigable con el ambiente.

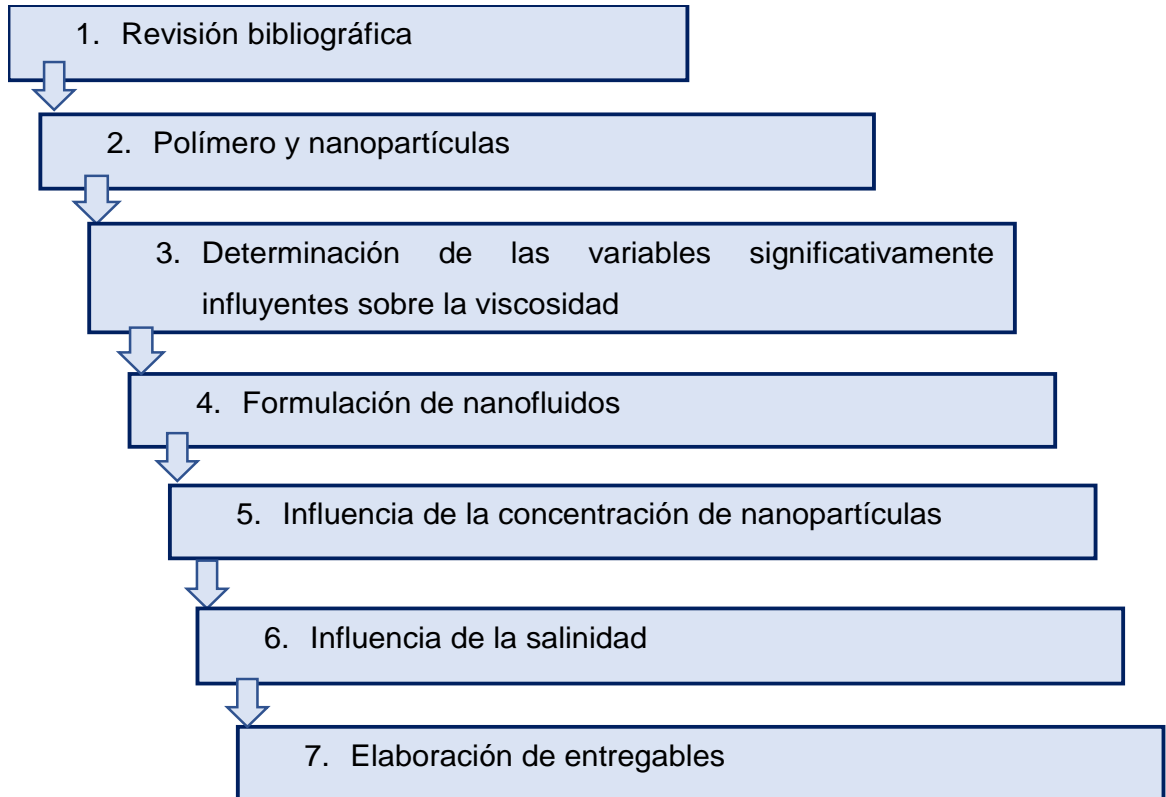
---

<sup>40</sup>PI, G., Et al. Novel and environmentally friendly oil spill dispersant based on the synergy of biopolymer Xanthan gum and silica nanoparticles. American Chemical society sustainable chemistry and engineering. 2016. ACS. pp. 3095-3101. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00063

### 3. METODOLOGÍA

Se planteó una metodología en siete etapas, como se presenta en la Figura 1.

**Figura 1.** Diagrama de la metodología utilizada para el proyecto



Cada una de las etapas reunió una serie de actividades puntuales que se desarrollaron de la siguiente manera:

#### **ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

**Actividad 1.1** Búsqueda, adquisición y revisión de material bibliográfico

Se revisaron diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales y bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación.

## **ETAPA 2. POLÍMERO Y NANOPARTÍCULAS**

En el desarrollo de esta investigación se utilizó como polímero goma xantana suministrada por Suquín Ltda. Además, se utilizaron nanopartículas de sílice hidrofílicas con referencia Aerosil 300 suministradas por Industrias Evonik.

### **Actividad 2.1.** Determinación de la humedad del polímero

Para determinar la humedad del polímero, se pesó una muestra de goma xantana en un vaso de precipitado a temperatura de ambiente (25°C), posteriormente se calentó a 105°C durante dos horas. El calentamiento se realizó mediante una estufa UN110plus marca Memmert. Paso seguido, se retiró la muestra y se llevó a un desecador a temperatura ambiente (25°C) por una hora. Finalmente, se pesó nuevamente la muestra y por diferencia de pesos se determinó el porcentaje de humedad del polímero.

### **Actividad 2.2.** Espectro infrarrojo del polímero

La espectrometría de infrarrojos es una técnica de caracterización basada en la incidencia de un haz de luz a través de una muestra para identificar diferentes frecuencias de vibración entre los compuestos allí presentes. Para la prueba se dispone una capa fina del polímero en el compartimento de la muestra, donde es expuesta a un haz de luz infrarrojo. El producto resultante es una curva de frecuencias en donde es posible identificar los enlaces entre diferentes elementos a través de la comparación de las frecuencias obtenidas con las frecuencias

características reportadas por la literatura para cada tipo de enlace. La prueba se realizó a temperatura ambiente (25°C) en un equipo de infrarrojo Shimadzu Prestige.

El certificado de análisis del polímero suministrado por el proveedor se presenta en el Anexo B.

### **Actividad 2.3.** Caracterización de las nanopartículas

En el Anexo C se presenta la información suministrada por el proveedor de las nanopartículas Aerosil 300. La elevada área superficial en este tipo de nanopartículas resulta conveniente para la interacción con el biopolímero dado que representa una mayor energía superficial disponible para aprovechar el carácter aniónico de la goma. Además, el pH ácido de las nanopartículas se ajusta apropiadamente con el rango de pH sugerido por Ghoumrassi & Aliouche<sup>41</sup>, para favorecer el incremento sustancial en la viscosidad aparente de las soluciones de goma xantana.

## **ETAPA 3. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAMENTE INFLUYENTES SOBRE LA VISCOSIDAD DE LAS FORMULACIONES**

**Condiciones de medición:** Todas las mediciones de viscosidad en se realizaron en un viscosímetro Brookfield dv-2t con geometría de cilindros ULA-0(precisión de 1 cP) a temperatura ambiente (25°C) y razón de corte de 7.338 s<sup>-1</sup>. Las mediciones se realizaron tres veces para cada muestra una vez finalizada la preparación de cada una y 15 días después, durante este tiempo las muestras fueron almacenadas en un desecador a temperatura ambiente (25°C) y alejadas

---

<sup>41</sup>GHOUMRASSI, S. & ALIOUCHE, D. 2015. Characterization and Rheological Study of Xanthan Polymer for Enhanced Oil Recovery (EOR) Application. Artículo presentado en la “12th Offshore Mediterranean Conference & exhibition in Ravenna”. Italia

de la luz. Las mediciones reportadas constituyen el promedio aritmético de las mediciones a 0 y 15 días ya que en todos los casos la viscosidad de las formulaciones se mantuvo constante durante el tiempo de almacenamiento.

### **Actividad 3.1.** Determinación de la concentración de polímero

Se determinó experimentalmente la concentración óptima de polímero para alcanzar una viscosidad objetivo de 10 cP, viscosidad obtenida como un promedio de la viscosidad utilizada en proyectos piloto de inyección de polímeros en el país. Se prepararon las soluciones con 15000 ppm de NaCl y el polímero se dejó hidratar 24 horas con agitación magnética constante de 300 rpm.

### **Actividad 3.2.** Diseño de experimentos

Para determinar las variables significativamente influyentes sobre la viscosidad de las formulaciones se planteó inicialmente un diseño de experimentos factorial  $2^2$ , los dos factores estudiados fueron la presencia de NaCl y la presencia de nanopartículas. En la preparación de las formulaciones se utilizó agitación magnética por 24 horas para hidratar el polímero y una concentración de 600 ppm de goma xantana; el orden de adición de los reactivos fue NaCl, goma xantana y nanopartículas. La influencia de las variables se determinó mediante un análisis ANOVA con ayuda de un diagrama de Pareto de efectos estandarizados. En la Tabla 1 se presentan las variables de entrada para el diseño de experimentos  $2^2$  con sus respectivos niveles.

Posteriormente, a fin de evaluar los efectos de la salinidad del medio de dispersión, concentración de nanopartículas y el orden de adición de estas dentro del procedimiento de preparación de las formulaciones, se planteó un segundo diseño de experimentos factorial  $2^3$ . Los factores estudiados fueron el orden de adición de las nanopartículas, la concentración de nanopartículas y la

concentración de NaCl. En la preparación de las formulaciones se adicionó inicialmente el NaCl, se utilizó la concentración de goma xantana definida en la actividad 3.1 y se utilizó agitación magnética por 24 horas para hidratar el polímero. En la Tabla 2 se presentan las variables de entrada para el diseño de experimentos  $2^3$  con sus respectivos niveles.

**Tabla 1.** Variables de entrada para el diseño de experimentos  $2^2$

| Nivel     | A: Presencia de NaCl [ppm] | B: Presencia de nanopartículas [ppm] |
|-----------|----------------------------|--------------------------------------|
| Bajo (-1) | 0                          | 0                                    |
| Alto (1)  | 15000                      | 250                                  |

**Tabla 2.** Variables de entrada para el diseño de experimentos  $2^3$

| Nivel     | A: Concentración de NaCl [ppm] | B: Concentración de nanopartículas [ppm] | C: Orden de adición de nanopartículas |
|-----------|--------------------------------|--|---------------------------------------|
| Bajo (-1) | 0                              | 100                                      | Antes de la goma xantana              |
| Alto (1)  | 15000                          | 250                                      | Después de la goma xantana            |

## ETAPA 4. FORMULACIÓN DE NANOFLUIDOS

### Actividad 4.1. Evaluación de los procedimientos de preparación

Una vez definidas las variables significativamente influyentes en la viscosidad de la formulación, se evaluaron 4 procedimientos de mezcla basados en la norma API RP 63: *“Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil*

*recovery operations*” variando los tiempos de agitación y el orden de agregación de las nanopartículas<sup>42</sup>.

Los procedimientos de esta actividad consistieron básicamente en la adición del polímero y las nanopartículas sobre una salmuera de NaCl previamente preparada (Anexo D). Una vez preparada la salmuera, se adicionó el polímero justo en el vórtice generado por la agitación, evitando en la medida de lo posible que el polímero se aglomerara. Para los tres primeros métodos, el polímero y las nanopartículas se agregaron por separado, en diferente orden y se sometieron a diferentes tiempos de agitación; para el cuarto y último método de esta categoría, el polímero y las nanopartículas se adicionaron en simultánea. Todas las formulaciones se prepararon a temperatura ambiente (25°C) con agitación magnética a 300 rpm. En la Tabla 3 se presenta una comparación de estos cuatro métodos.

**Tabla 3.** Métodos de preparación en salmuera

| N° | Fluido base | Adición 1                     | Tiempo de Agitación [h] | Adición 2                 | Tiempo de Agitación [h] |
|----|-------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 0  | Salmuera    | Goma Xantana                  | 24                      | Blanco sin nanopartículas |                         |
| 1  | Salmuera    | Goma Xantana                  | 24                      | Nanopartículas            | 6                       |
| 2  | Salmuera    | Goma Xantana                  | 24                      | Nanopartículas            | 24                      |
| 3  | Salmuera    | Nanopartículas                | 1                       | Goma Xantana              | 24                      |
| 4  | Salmuera    | Goma Xantana y nanopartículas |                         |                           | 24                      |

<sup>42</sup>AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 1990. Recommended Practice 63: Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. EE. UU. pp. 8, 13-32.

Los métodos de preparación se plantearon para el estudio de la influencia del orden de adición de las nanopartículas sobre la viscosidad de los nanofluidos y su detalle puede revisarse en el Anexo E. El método que presentó mejor desempeño de viscosidad versus tiempo de agitación y que mostró buena incorporación del polímero y las nanopartículas, fue seleccionado como estándar para la evaluación del efecto de las concentraciones de nanopartículas y NaCl sobre la viscosidad de las formulaciones.

## **ETAPA 5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS**

### **Actividad 5.1.** Concentración de nanopartículas

Utilizando el método seleccionado durante la actividad 4.2, se prepararon nanofluidos variando la concentración de nanopartículas entre 50, 100, 150, 200 y 300 ppm con concentraciones de NaCl y goma xantana fijas.

### **Actividad 5.2.** Presencia de nanopartículas

Con la concentración que mostró la más alta viscosidad y una formulación sin nanopartículas se elaboró la curva viscosidad versus velocidad de corte a fin de evaluar la influencia de la presencia de nanopartículas sobre la viscosidad de las formulaciones de goma xantana. Las curvas fueron obtenidas con un reómetro Anton Paar Twin Drive a temperatura ambiente (25°C).

## **ETAPA 6. INFLUENCIA DE LA SALINIDAD**

### **Actividad 6.1.** Procedimientos de preparación

Como se mencionó anteriormente, con base en el procedimiento de preparación seleccionado, se diseñaron dos procedimientos adicionales para evaluar el efecto

de la salinidad adicionando el polímero y las nanopartículas en agua destilada, dando un tiempo de agitación de 24 horas para permitir la hidratación del polímero y adicionando posteriormente la sal. En la Tabla 4 se presenta una comparación de los dos métodos empleados. El detalle de los métodos puede revisarse en el Anexo D.

**Tabla 4.** Métodos de preparación en agua destilada

| No. | Fluido base    | Adición 1                     | Tiempo de Agitación [h] | Adición 2 | Tiempo de Agitación [h] |
|-----|----------------|-------------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| 5   | Agua destilada | Goma Xantana y Nanopartículas | 24                      | NaCl      | 6                       |
| 6   | Agua destilada | Goma Xantana y Nanopartículas | 24                      | NaCl      | 24                      |

**Actividad 6.2.** Concentración de NaCl.

Se prepararon formulaciones variando la concentración de cloruro de sodio en el agua en 0, 1000, 5000, 10000 y 15000 ppm de NaCl. Se utilizó el método de preparación seleccionado durante la etapa 4.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

Se calculó el porcentaje de humedad del polímero utilizando la Ecuación 1, obteniendo un valor de 8.36%, un porcentaje aceptable de acuerdo con lo reportado en la literatura que oscila entre 8 y 13% para este polímero en polvo.

$$\% \text{ humedad} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

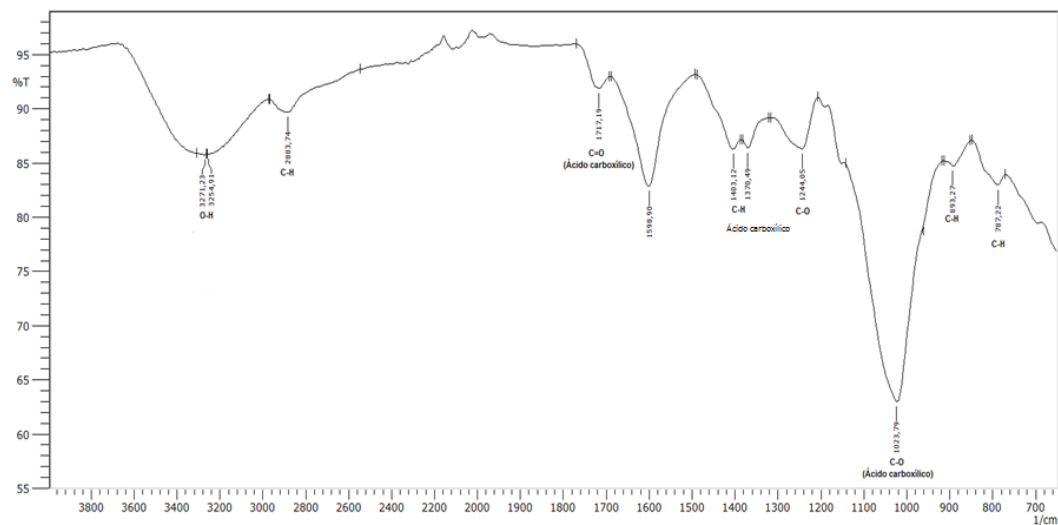
El análisis de espectrometría de infrarrojos permite identificar los grupos funcionales característicos de la goma xantana en un espectro de números de onda que va desde los 700 a los 3900  $\text{cm}^{-1}$ . La Figura 2 muestra el espectro infrarrojo obtenido para la goma xantana. Las bandas más importantes encontradas en el espectro estudiado corresponden a las siguientes: la primera deformación axial a la izquierda del gráfico, en el rango de 3000 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente corresponde a un grupo hidroxilo; la siguiente deformación axial en el rango de los 2.800 a los 2.950  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente corresponde a un enlace carbono-hidrógeno, que de acuerdo con Ghoumrassi & Aliouche<sup>43</sup>, puede deberse a la adsorción del elongamiento simétrico y asimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2$  e incluso CHO; de los 1700 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente se encuentra la deformación axial C=O presente en el grupo carboxilo característico de los ácidos glucurónicos que separan las manosas de las ramificaciones, los aldehídos de las manosas y/o el grupo acetilo presente en las manosas más próximas a la cadena principal; de los 1550 a los 1650  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la deformación C=O de los enoles; finalmente, de los 950 a los 1100  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra nuevamente un ácido

<sup>43</sup>GHOUMRASSI, B. & ALIOUCHE, D. Op cit. p.7

carboxílico. Las demás deformaciones corresponden a enlaces C-H propios de los polisacáridos como la goma xantana.

En general, los grupos funcionales encontrados en el espectro infrarrojo se ajustan con las longitudes de onda esperadas para las manos y ácidos pirúvico y glucurónico característicos de las ramificaciones de la goma xantana, para estos dos últimos ácidos se encontró en efecto, la presencia de grupos carboxilo que confieren el carácter aniónico a la molécula y proporcionan los radicales libres para la posible interacción polímero-nanopartículas.

**Figura 2.** Espectro infrarrojo para la goma xantana



#### **4.2. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAMENTE INFLUYENTES SOBRE LA VISCOSIDAD DE LAS FORMULACIONES**

La primera actividad desarrollada durante esta etapa consistió en la determinación de la concentración de polímero necesaria para alcanzar una viscosidad objetivo de 10 cP. La concentración de polímero fue determinada experimentalmente como 600 ppm de goma xantana para ser disuelta en salmuera de 15000 ppm de NaCl considerando esta salinidad como el valor más alto y por tanto más crítico para la

construcción de viscosidad considerado para los diseños de experimentos posteriores. El alcanzar en este escenario la viscosidad objetivo, garantizaría que a salinidades menores la misma concentración de polímero lograría en todo caso, alcanzar el objetivo de viscosidad. En la Tabla 5 se presentan las viscosidades obtenidas con 200 y 600 ppm de goma xantana.

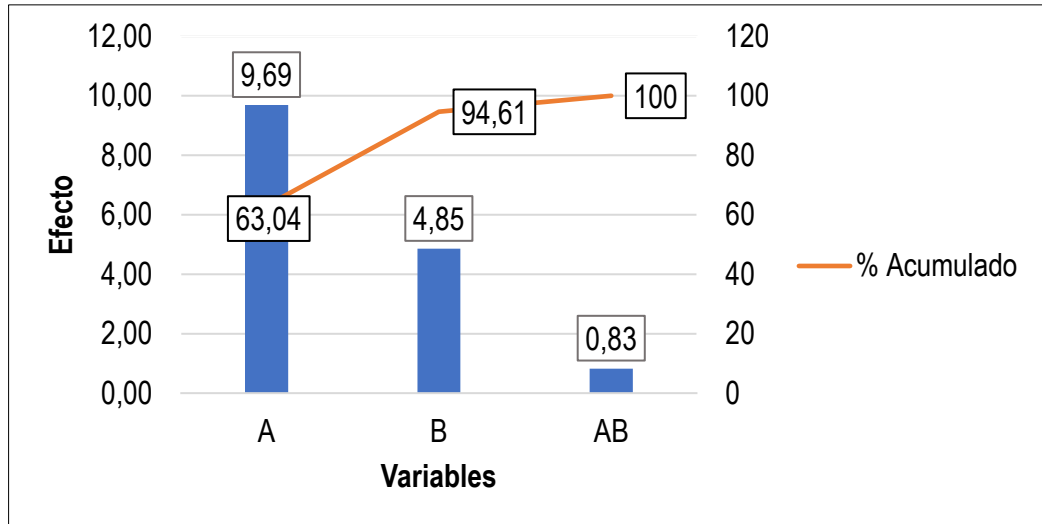
**Tabla 5.** Viscosidades obtenidas con 200 y 600 ppm de goma xantana

| Descripción                                    | Viscosidad [cP] |
|--|-----------------|
| Salmuera 15000 ppm NaCl + goma xantana 200 ppm | 4.8             |
| Salmuera 15000 ppm NaCl+ goma xantana 600 ppm  | 12.2            |

Posteriormente, se realizó una serie de experimentos a fin de determinar las variables significativamente influyentes sobre la viscosidad de las formulaciones. La Figura 3 presenta los resultados del análisis ANOVA con ayuda de un diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el diseño factorial  $2^2$  (refiérase Anexo E en la Tabla E1 para ver variables de entrada y salida). Se encuentra una influencia del 63.05% de la presencia de NaCl, 31.55% de la presencia de nanopartículas y la combinación de ambas variables tiene 5.4% de influencia. El efecto de la salinidad es el doble del efecto de la adición de nanopartículas.

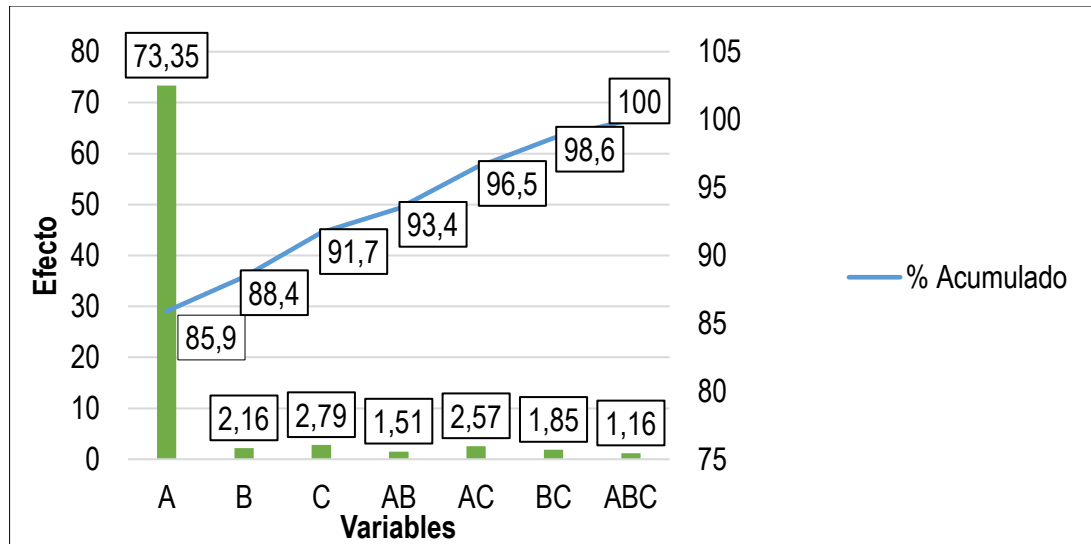
La salinidad en la mayoría de los casos disminuye la viscosidad de las formulaciones, mientras que la presencia de nanopartículas aumenta la viscosidad de estas. El efecto combinado de la salinidad y adición de nanopartículas es bajo en comparación con el efecto de cada variable por separado; esto puede deberse a que se contrarrestan los efectos entre sí.

**Figura 3.** Diagrama de Pareto para un diseño factorial  $2^2$  con presencia de NaCl y nanopartículas como variables sobre la viscosidad del nanofluido



La Figura 4 muestra los resultados del análisis ANOVA con ayuda de un diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el diseño factorial  $2^3$  (refiérase Anexo E en la Tabla E2 para ver variables de entrada y salida). Se encuentra un efecto del 85.9% de la salinidad siendo el más significativo de los efectos considerado. Sin embargo, el orden de adición de las nanopartículas mostró una mayor influencia que la concentración en que éstas fueron agregadas. Finalmente, la combinación de la influencia de salinidad y concentración de nanopartículas es del 3.1%; las demás combinaciones tienen efectos entre 1.5 y 2.1%. La influencia de la salinidad es más de 30 veces la influencia de la concentración de nanopartículas y orden de adición de las mismas; esto puede ser atribuido a que las concentraciones de sal se variaron en intervalos de 15000 ppm, mientras que las concentraciones de nanopartículas se variaron en intervalos de 150 ppm.

**Figura 4.** Diagrama de Pareto para un diseño factorial  $2^3$  con salinidad, concentración y orden de adición de nanopartículas como variables sobre la viscosidad del nanofluido

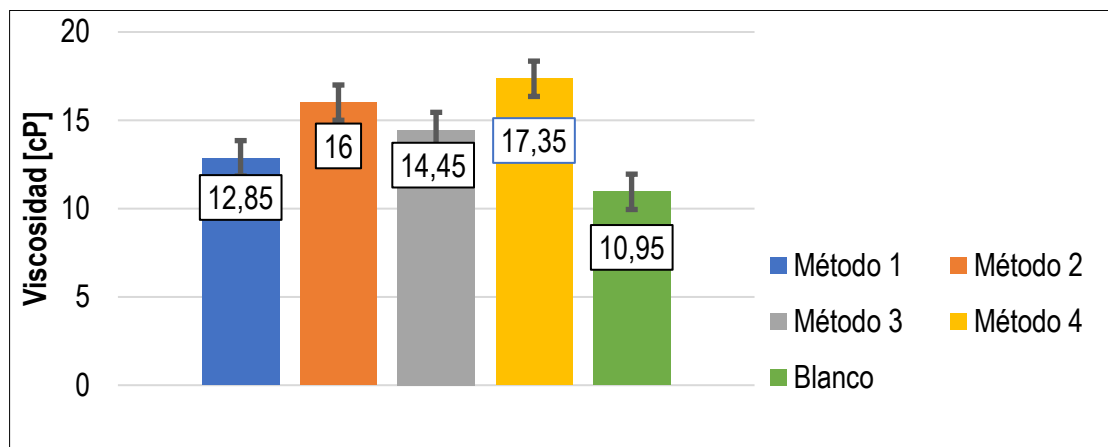


En este punto resulta evidente la fuerte influencia marcada por la salinidad sobre la viscosidad de las formulaciones, lo cual precisa un estudio individual de la concentración de NaCl y su efecto sobre la viscosidad. Además, como se esperaba, la presencia de nanopartículas en el fluido polimérico resulta beneficiar el incremento de la viscosidad, pero la concentración no parece tener un efecto tan pronunciado sobre la variable de salida, siendo superada incluso por el orden de adición de las nanopartículas en la formulación. En todos los casos, la combinación de los efectos podría categorizarse en “muchos triviales” para el criterio de Pareto. Por el contrario, los “pocos vitales” de Pareto en estos análisis fueron: concentración de NaCl, presencia de nanopartículas, orden de adición de las nanopartículas y concentración de las nanopartículas. Serán estos cuatro factores entonces, estudiados individualmente a continuación.

### 4.3. FORMULACIÓN DE NANOFLUÍDOS

En esta etapa, utilizando siempre la concentración de goma xantana de 600 ppm, se evaluaron los 4 procedimientos de preparación de la categoría “preparación en salmuera” cuyos resultados se presentan en la Figura 5. La concentración de nanopartículas usada fue siempre de 100 ppm de Aerosil 300 durante esta etapa, dado que el análisis ANOVA con ayuda de un diagrama de Pareto de efectos estandarizados reflejó que variar la concentración de nanopartículas de 100 a 250 ppm no resulta tener una influencia significativa sobre la viscosidad se utilizó la concentración más baja. De los diagramas de Pareto de efectos estandarizados, se observó que la salinidad tiene la mayor influencia entre los factores estudiados, entonces a fin de atenuar un poco el efecto de esta sobre la viscosidad, se disminuyó la concentración de NaCl a 5000 ppm (ligeramente por debajo del cero estadístico de los datos del análisis de experimentos) para permitir la acentuación del efecto de los demás factores.

**Figura 5.** Viscosidades de los cuatro métodos para el análisis de orden de adición de nanopartículas



Del análisis de las viscosidades resulta interesante comparar los métodos en tres categorías:

- Adición de nanopartículas después de la hidratación del polímero (método 1 y 2).
- Adición de las nanopartículas antes de la hidratación del polímero (método 3).
- Adición de las nanopartículas simultáneamente con el polímero (método 4).

Respecto a la adición de las nanopartículas después de la hidratación del polímero, representada por los métodos 1 y 2, es apreciable una pequeña diferencia de viscosidad teniendo en cuenta la incertidumbre del viscosímetro (aproximadamente 1 cP). Este incremento de viscosidad puede relacionarse a un mayor tiempo de interacción polímero-nanopartículas, dado que, aunque para los dos métodos de preparación (método 1 y 2) el tiempo de hidratación del polímero fue de 24 horas, el tiempo de agitación de la solución polimérica con las nanopartículas fue de 6 y 24 horas respectivamente. Esto sugiere, que un tiempo de agitación de 6 horas no permite la interacción total de las nanopartículas con la goma. Sin embargo, un tiempo de agitación total cercano a las 49 horas (método 2) para la preparación de un nanofluido plantea una dificultad operativa.

Respecto a la adición de las nanopartículas antes de la hidratación del polímero, representada por el método 3, se evidencia que la viscosidad es ligeramente menor a la obtenida al adicionarlas antes de la hidratación del polímero con 24 horas de interacción entre ambos; esto puede deberse a que durante la hidratación del polímero las partículas no puedan interactuar apropiadamente con la goma a pesar del prolongado tiempo de interacción que tuvieron.

Finalmente, el método que exhibió los mejores resultados en relación con la viscosidad obtenida y tiempo requerido de agitación fue el método 4, en el cual, se adicionaron simultáneamente el polímero y las nanopartículas. Este método exhibió una viscosidad incluso mayor que la del método con mayor tiempo de

agitación (método 2). Esto puede relacionarse con que la interacción polímero - nanopartículas se dio desde el comienzo y por un tiempo adecuado y, además, el comportamiento de la goma xantana de transición conformacional en ambientes salinos pudo haber sido aprovechado por las nanopartículas para generar una mayor interacción.

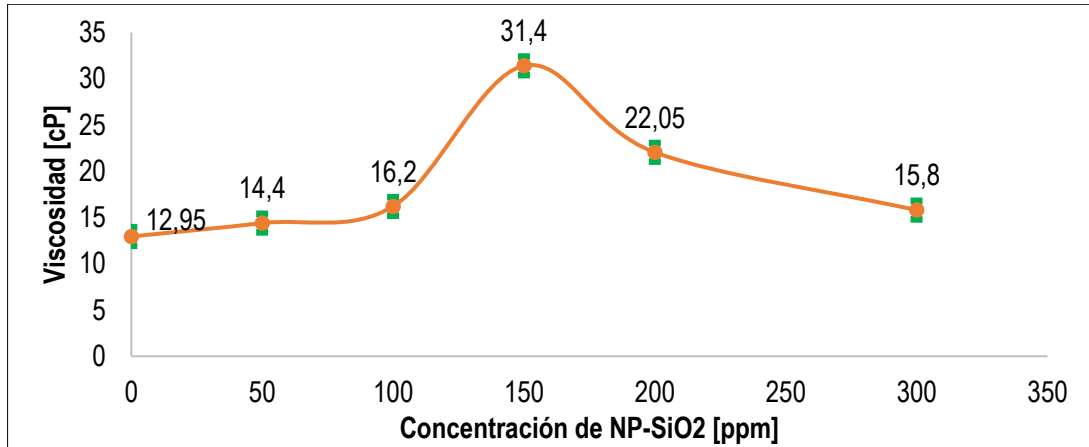
De ahí que, el método seleccionado para la preparación del nanofluido durante las siguientes etapas, sea el método 4.

#### **4.4. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS**

Utilizando el método de preparación 4 (actividad 4.1 de la metodología), con 600 ppm de goma xantana y 5000 ppm de NaCl, se prepararon seis formulaciones con 0, 50, 100, 150, 200 y 300 ppm de nanopartículas.

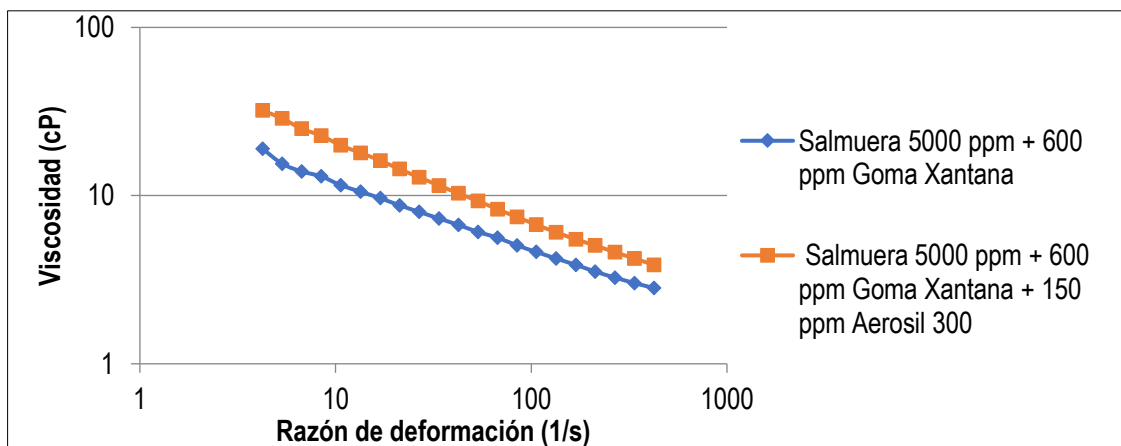
En la Figura 6 se presenta la gráfica de la viscosidad en función de la concentración de nanopartículas. Para las concentraciones entre 0 y 100 ppm, se presenta un incremento de viscosidad proporcional a la concentración de nanopartículas, pero cuando la concentración se aproxima a las 150 ppm, casi se dobla el valor de viscosidad con respecto a la obtenida con la concentración de 100 ppm. Sin embargo, con el incremento de la concentración de nanopartículas a 200 y 300 ppm no continúa el incremento de viscosidad, por el contrario, disminuye respecto a la viscosidad alcanzada con 150 ppm. Esto genera en la gráfica un pico de viscosidad en 150 ppm de nanopartículas, sugiriendo que existe una concentración de nanopartículas a la cual, el incremento de viscosidad es máximo y luego de la misma, las nanopartículas tienen un efecto, en esencia, despreciable sobre la viscosidad.

**Figura 6.** Viscosidad vs concentración de nanopartículas adicionadas



Luego de haber encontrado una concentración conveniente para las formulaciones (150 ppm para este caso) se realizó una curva de viscosidad versus razón de deformación para una solución polimérica sin nanopartículas y otra con 150 ppm de nanopartículas. Los resultados se presentan en la Figura 7.

**Figura 7.** Viscosidad vs razón de deformación para evaluación del efecto de la presencia de nanopartículas en la formulación



Como se presumió durante el diseño de experimentos, la presencia de nanopartículas favorece tanto la construcción de viscosidad de las formulaciones como su resistencia a la deformación.

En el Anexo F se presenta un análisis de la estabilidad observada al variar la concentración de nanopartículas en las formulaciones.

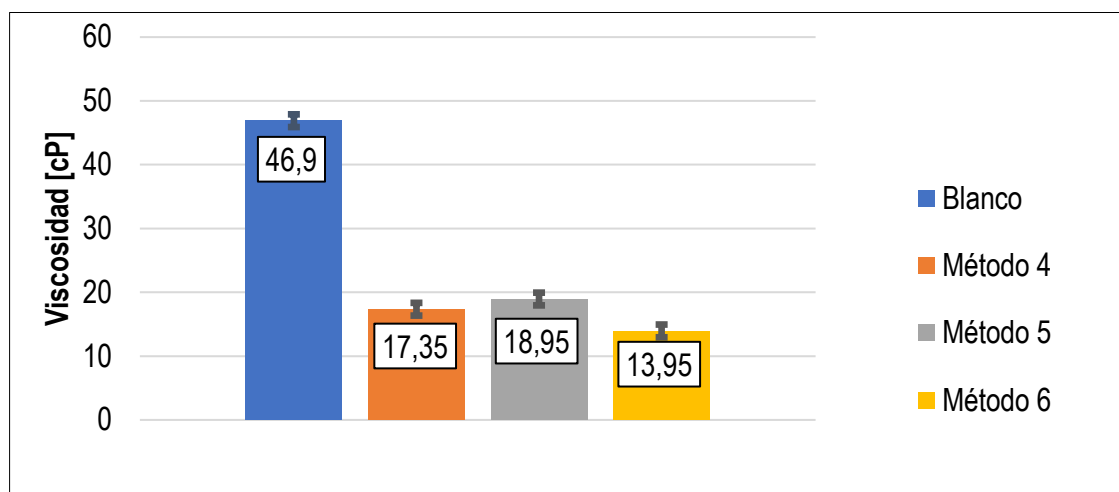
#### **4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl**

Para revisar la influencia de la concentración de NaCl sobre la viscosidad de las formulaciones, la Figura 8 presenta una comparación de cuatro fluidos: el primero constituye un blanco de comparación donde se dispersa el polímero y las nanopartículas en agua destilada obteniendo una viscosidad bastante elevada. Los siguientes tres fluidos tienen la misma cantidad de polímero y nanopartículas, 600 ppm y 100 ppm respectivamente, además, el polímero y las nanopartículas fueron adicionados en salmuera con 5000 ppm de NaCl, con diferentes métodos. En todos los casos el polímero y las nanopartículas se adicionaron en la misma concentración y simultáneamente con tiempo de agitación de 24 horas a 300 rpm.

El método 5 parece mostrar la mejor viscosidad entre los tres fluidos preparados con NaCl, este fue sometido a 6 horas de agitación una vez se adicionó la sal al nanofluido preparado en agua destilada, seguido por el fluido en el que la adición del polímero y las nanopartículas se realiza en salmuera, siendo el peor de los tres escenarios aquel en el que se adiciona la sal sobre el nanofluido preparado en agua destilada y se dan 24 horas de agitación más con la sal. Este fenómeno puede deberse al tiempo de interacción del polímero con la sal, para el primer fluido, la ausencia de sal favorece por completo la construcción de viscosidad, pero no es un caso aplicable al campo; en el segundo fluido el polímero pudo haber hecho una transición de estructura conformacional desordenada hacia una más ordenada protegiendo así su cadena principal y permitiendo a la vez la interacción con las nanopartículas; mientras que en el último caso la sal encontró

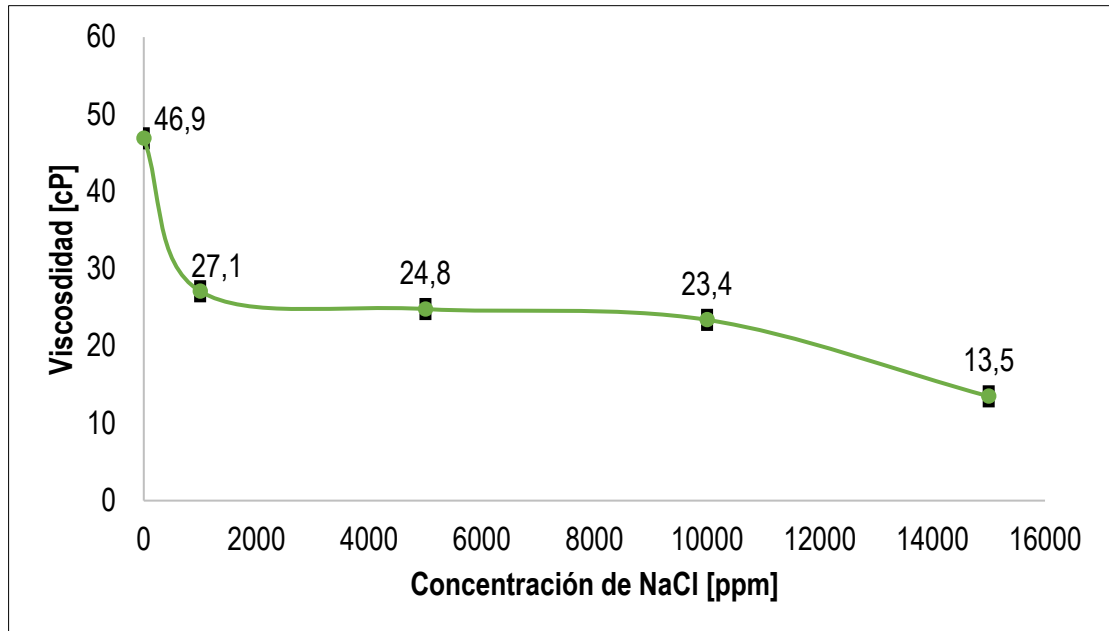
al polímero en su conformación desordenada haciéndolo más propenso al ataque químico. El fluido obtenido por el método 5, simplemente tuvo un menor tiempo de interacción del nanofluido con la sal lo cual puede explicar el hecho de que tenga una viscosidad intermedia entre los otros dos fluidos.

**Figura 8.** Viscosidad exhibida por los métodos para el estudio del efecto de la concentración de NaCl sobre la viscosidad de las formulaciones



Finalmente, al graficar la viscosidad en función de la concentración de NaCl, se observa que las pérdidas de viscosidad por presencia de NaCl no son directamente proporcionales a la concentración de la sal, como se presenta en la Figura 9. La viscosidad pierde viscosidad vertiginosamente en el intervalo de viscosidad comprendido entre las 0 y 1000 ppm de sal, parece mantenerse estable de las 1000 a las 10000 ppm y la concentración de NaCl parece volverse muy crítica por encima de 10000 ppm.

**Figura 9.** Viscosidad versus concentración de NaCl



## 5. CONCLUSIONES

- Mediante el análisis ANOVA de los diseños de experimentos  $2^2$  y  $2^3$  se determinaron las variables significativamente influyentes sobre la viscosidad de las formulaciones, que para este caso fueron la concentración de NaCl; el orden de adición, presencia y concentración de nanopartículas.
- La adición de nanopartículas mejora la viscosidad de la solución polimérica, pero el efecto de incremento de la viscosidad no es directamente proporcional a la concentración de estas. Tras la adición de la concentración crítica de nanopartículas el incremento de viscosidad fue 142% respecto a la formulación sin nanopartículas, mientras a concentraciones mayores el incremento fue de 70% y 22%. Además, por encima de la concentración crítica de nanopartículas el efecto de precipitación de sólidos en la formulación es apreciable a simple vista.
- Al adicionar las nanopartículas junto con la goma xantana en la salmuera, se obtiene una viscosidad 20% mayor a la que se alcanza al agregar primero las nanopartículas y posteriormente el polímero; mientras que la adición inicial de polímero seguido de las nanopartículas presenta una viscosidad 8% menor a la obtenida al agregar simultáneamente los dos, esto puede deberse a una mejor integración de la goma xantana con las nanopartículas en el medio de dispersión durante la hidratación del polímero; además, la presencia de nanopartículas hace a las formulaciones menos susceptibles a los esfuerzos de corte.
- La salinidad del medio de dispersión tiene un fuerte efecto en la viscosidad de la formulación, a medida que aumenta la salinidad del medio la viscosidad

resulta ser bastante menor que la exhibida por la misma concentración de goma xantana en agua destilada. Sin embargo, la tendencia decreciente de la viscosidad no es constante en todos los intervalos, de 0 a 1000 ppm y de 10000 a 15000 ppm de NaCl la pérdida de viscosidad fue cercana al 42% mientras que en el intervalo de 1000 a 10000 ppm la viscosidad se mantiene casi constante, esto podría deberse a las transformaciones conformacionales del polímero en ambientes salinos.

## 6. RECOMENDACIONES

- GHOURRASSI & ALIOUCHE, señalan que la goma xantana presenta un interesante comportamiento viscoso a diferentes temperaturas, presentando un pico a temperatura ambiente que decrece hasta los 80° C aproximadamente y tiende a aumentar nuevamente cerca de los 100° C. Se presume que este fenómeno se debe a la hidrólisis del polímero<sup>44</sup>. En un experimento aislado dentro de esta investigación se encontró un efecto no esperado relacionado con la temperatura que puede observarse, en donde la viscosidad aumentó proporcionalmente con la temperatura. Por lo tanto, se sugiere evaluar el efecto del calentamiento durante la preparación de las formulaciones sobre la viscosidad de estas.
- Para esta investigación, la velocidad de agitación usada fue siempre de 300 rpm, por tanto, se sugiere evaluar el efecto del cambio de velocidad de agitación durante la preparación de los fluidos sobre la viscosidad de estos a fin de establecer si los cambios en la velocidad del agitador llegan a facilitar la interacción entre la goma y las nanopartículas durante la hidratación o las transiciones conformacionales del polímero.
- El efecto adverso de la concentración de NaCl sobre la viscosidad fue evidente en este tipo de fluidos, se recomienda evaluar más en detalle, el efecto de los cationes divalentes y otras sales sobre la viscosidad de las formulaciones dada la presencia de estos en los yacimientos petrolíferos.

---

<sup>44</sup> GHOURRASSI, B. & ALIOUCHE, D. Op cit. p. 10

- En un intento por incorporar nanopartículas de sílice parcialmente hidrofóbicas en las formulaciones a fin de estudiar su influencia sobre la viscosidad de las formulaciones se intentó replicar la metodología descrita en esta investigación sin éxito. También se utilizó ultrasonido y calentamiento en un intento por dispersar las nanopartículas, pero no se consiguió su dispersión en el polímero. Por esto, se sugiere realizar un estudio más completo sobre su potencial uso para procesos EOR. Un mayor detalle de los resultados obtenidos con esta investigación en el ámbito de nanopartículas parcialmente hidrofóbicas puede revisarse en el Anexo G.
- A fin de determinar la naturaleza de los precipitados encontrados en formulaciones con concentraciones de nanopartículas superiores a 200 ppm se recomienda realizar pruebas de composición elemental a los precipitados.

## BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, R., SAFFARZADEH, S. & MOHAMMADI, M. 2013. An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs. *Egyptian Journal of Petroleum*. Elsevier.

ABDELRAHMAN, Ibrahim. AHMED, Aly on behalf of Technical Petroleum Services. 2015. SPE 175806 Understanding the mechanism of Nanoparticles Applications in Enhanced Oil Recovery. SPE.

AHMED, Usman. en nombre de SCHLUMBERGER. 2017. Máximo aprovechamiento de los campos maduros. *Oilfield Review*.

AL-MJENI, Rifaat., Et al. En nombre de SCLUMBERGER. 2011. ¿Llegó el momento para la tecnología EOR?. *Oilfield Review*. 22 (4), 16-35.

ALVARADO, Vladimir y MANRIQUE, Eduardo. (2010). ENHANCED OIL RECOVERY: Field Planing and Development Strategies. Burlington- EE.UU. Elsevier.

BP. 2017. BP Statistical Review of World Energy June 2018. BP

BROEKHUIS, A., PICCHIONI, F., WEVER, D. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution en *Progress in polymer science*. Elsevier. Países Bajos. 2011. Vol. 36 Pág. 1558-1628.

CHHABRA, R. (2007). *Bubbles, drops, and particles in non-Newtonian fluids* (2nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis.

DOE, P., NEEDHAM, R. Polymer Flooding Review en *Journal of Petroleum Technology*. Society of Petroleum Engineers. 1987.

FRANCO, C., ZABALA, R. & CORTÉS, F. 2017. Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. *Journal of petroleum science and engineering*. Elsevier. Doi: 10.1016/j.petrol.2017.07.004

GHOUMRASSI, S. & ALIOUCHE, D. 2015. Characterization and rheological study of xanthan polymer for enhanced oil recovery (EOR) application. Artículo presentado en la "12<sup>th</sup> Offshore Mediterranean Conference & exhibition in Ravenna". Italia.

GREEN, D., WILLHITE, P. 1998. *Enhanced Oil Recovery*. SPE textbook Series. Texas. p. 3

GUO, H. Et al. Review of capillary number in chemical enhanced oil recovery. 2015. Kuwait. Society of Petroleum Engineers. SPE 175172 MS.

GUO, K., LI, H. & YU, Z. 2015. Metallic nanoparticles for Enhanced oil Recovery: promises and challenges. *Energy Procedia*. Doi:10.1016/j.egy.pro.2015.07.294.

JANG, H., ZHANG, K., CHON, B., & CHOI, H. (2015). Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 741-745. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.005>

JOOYBARI, H., DEJAM, M., y CHEN, Z. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: half-Century studies en *Journal of petroleum science and Engineering*. Vol. 142. 2016. Canada. Pág. 85-100.

LAKE, L. (1989). *Enhanced oil recovery* (1st ed., pp. 314-331). [Austin, TX]: University Co-op.

LI, S., TORSÆTER, O. An experimental investigation of EOR Mechanism for nanoparticles fluid in glass micromodel. Society of core analysts, international symposium. Avignon. 2014.

LOPES, L., SILVEIRA, B., & MORENO, R. (2014). Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR Applications. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS*, 14(3), 35-41.

MAGHZI, A. Et al. The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery in Fuel. Elsevier. Iran. 2012. Pág. 123-132

NARAYAN, Y., PAPAKONSTANTOPOULOS, G. & DOXASTAKIS, M. 2013. Polymer/nanoparticle interactions: bridging the gap. *Macromolecules*. ACS publications. Doi: 10.102/ma40044w

OGOLO, N., OLAGUYI, O. & ONYEKOWU, M. 2012. Enhanced oil recovery using nanoparticles. SPE 160847. SPE. Arabia Saudita.

POOELE, C., OWENS, F. (2007). *Introducción a la nanotecnología* (1 st ed., pp. 3-10). Barcelona: Editorial Reverté.

REZAEI, A., ABDI-KHANGAH, M., MOHEBBI, A., TATAR, A., & MOHAMMADI, A. (2016). Using surface modified clay nanoparticles to improve rheological behavior of Hydrolyzed Polyacrylamid (HPAM) solution for enhanced oil recovery with polymer flooding. *Journal Of Molecular Liquids*, 222, 1148-1156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.004>

SANCHEZ, L. Técnicas de recuperación mejorada de petróleo [En línea]. (Recuperado en 17 julio 2018). Disponible en: <http://tecnicasderecuperacionmejorada.blogspot.com.co/>

SHENG, James. 2011. *Modern Enhanced Oil Recovery*. Elsevier. EE.UU. pág. 104

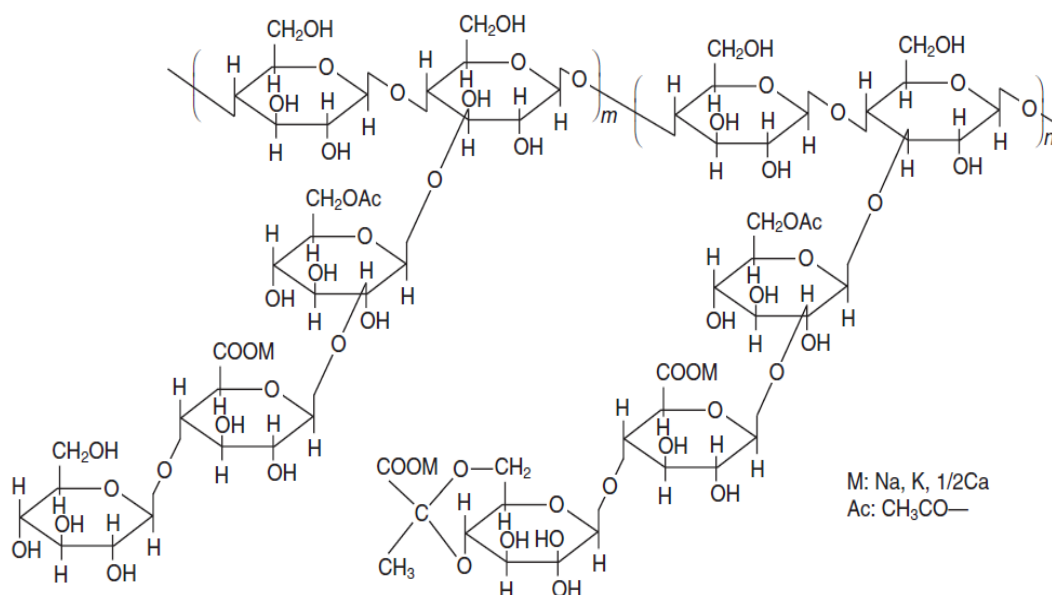
STOSUR, J. Et al. 2003. SPE 84908. The alphabet soup of IOR, EOR and AOR: Effective communication requires a definition of terms. SPE.

- SULEIMANOV, B., ISMAILOV, F., VELIYEV, E. 2011. Nanofluid for enhanced oil recovery. Journal of petroleum science and engineering. Elsevier. Doi: 10.1016/j.petrol.2011.06.014
- SVEISTRUP, M., Et al. 2016. Viability of biopolymers for Enhanced Oil Recovery. Journal of dispersion science and technology. ISSN: 0193-2691.
- TERRY, R. Enhanced Oil Recovery. Brigham Young University.
- THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery: An Overview. 2008. Canada. Institut français du pétrole. Oil & Gas Science and technology vol. 63. Pág. 9-19.
- THOMAS, S., Et al. Chemical Methods for Heavy Oil Recovery. 2001. Journal of Canadian petroleum technology. Canadá. Vol. 40 N° 3.
- WANG, J. y DONG, M. (2009). Optimum effective viscosity of polymer solution for improving heavy oil recovery. Journal of Petroleum science and engineering.
- YOUSIFF, M., Et al. Silica nanofluid for enhanced oil recovery in sandstone rocks en Egyptian Journal of Petroleum. Elsevier. Egipto. 2017.

## ANEXOS

### ANEXO A. Estructura química de la goma xantana

Figura A1. Estructura química de la goma xantana



Fuente: GHOURASSI, B. Et al. En Characterization and rheological study of xanthan polymer for enhanced oil recovery (EOR) application<sup>45</sup>.

La estructura química de la goma xantana tiene una cadena principal conformada por unidades de glucosa con enlaces  $\beta$  1-4 muy similares a los de la celulosa, dicha cadena se ramifica en relación 1-3 en dos unidades de manosa y una unidad de ácido glucurónico en medio, como se presenta en la Figura A1.

<sup>45</sup>GHOURASSI, B. & ALIUCHE, D. Op cit. p. 5

**ANEXO B. Certificado de análisis del polímero, suministrado por el proveedor (Suquín Ltda.)**



**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

PRODUCT: XANTHAN GUM 200MESH FCC  
PRODUCING DATE: ENE.2017  
SHELF DATE: ENE.2019  
BATCH No: 8512479  
QUANTITY: 1000KGS

---

| Property               | Requirement              | Result  |
|------------------------|--------------------------|---------|
| Particle Size          | Not less than 98%through | Conform |
| Loss on Drying         | Not more than 13%        | 9.36    |
| Ash                    | Not more than 13%        | 6.18    |
| Viscosity              | 1300 TO 1800 mPa.s(cP)   | 1600    |
| Solution Ph<br>-1% gum | 6.0 - 8.0                | 7.10    |

NOTE: \*PH: In 1% Solution  
\*VISCOSITY: 1% Xanthan Gum in 1% KCL Brookfield, LVT, Spindle 3,60 rpm, 25°C

---

Correo: [sqi-calidadymejoramiento@hotmail.com](mailto:sqi-calidadymejoramiento@hotmail.com)  
Telefonos: 6335068 EXT.106 - 6978212

## ANEXO C. Información comercial Aerosil 300 (Hidrofílicas)



Product information

### AEROSIL® 300

#### Hydrophilic fumed silica

##### Characteristic physico-chemical data

| Properties and test methods                           | Unit              | Value      |
|---|-------------------|------------|
| Specific surface area (BET)                           | m <sup>2</sup> /g | 270 - 330  |
| pH value<br>in 4% dispersion                          |                   | 3.7 - 4.5  |
| Loss on drying*<br>2 hours at 105°C                   | %                 | ≤ 1.5      |
| Tamped density*                                       | g/l               | approx. 50 |
| SiO <sub>2</sub> content<br>based on ignited material | %                 | > 99.8     |

\* ex plant  
The data represents typical values (no product specification).

##### Registrations (substance or product components)

###### AEROSIL® 300

|                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| CAS-No.          | 112 945-52-5<br>7631-86-9 |
| REACH (Europe)   | registered                |
| TSCA (USA)       | registered                |
| DSL (Canada)     | registered                |
| AICS (Australia) | registered                |
| ENCS (Japan)     | registered                |
| IECSC (China)    | registered                |
| KECI (Korea)     | registered                |

AEROSIL® 300 is a hydrophilic fumed silica with a specific surface area of 300 m<sup>2</sup>/g.

##### Applications and properties

###### Applications

- Paints and coatings
- HTV- and LSR (Liquid Silicone Rubber)
- Cable compounds and unsaturated polyester resins
- Adhesives and sealants
- Printing inks
- Cosmetics

###### Properties

- Rheology and thixotropy control of liquids, binders, polymers, etc.
- Optimal dispersion yields best results in pronounced thickening and thixotropy
- Reinforcement of HTV- and LSR (Liquid Silicone Rubber) at a high transparency level
- Excellent transparency in unsaturated polyester resins

##### Safety and handling

A safety data sheet will be provided with your first delivery and with subsequent revisions. Additionally, the Product Safety Department of Evonik Resource Efficiency GmbH can be contacted via mail at [sds-hu@evonik.com](mailto:sds-hu@evonik.com) for specific questions. We recommend to reach the safety data sheet carefully prior to use of the product.

##### Packaging and storage

AEROSIL® 300 is supplied in multiple layer 10 kg bags. We recommend to store the product in closed containers under dry conditions and to protect the material from volatile substances. AEROSIL® 300 should be used within 2 years after production.

## **ANEXO D. Procedimiento para determinar métodos de preparación de formulaciones con Aerosil 300 y Aerosil R-812**

El presente procedimiento está diseñado para realizar evaluación de métodos preparación de formulaciones midiendo viscosidad al finalizar cada preparación. Los métodos seleccionados para preparar las formulaciones a utilizar en las siguientes etapas de la tesis serán aquellos con los que se alcance una mayor viscosidad o que permitan comprobar que no hay un efecto significativo en el tiempo de interacción polímero-nanopartículas.

Para esta etapa se tendrán en cuenta las siguientes condiciones:

- Salmuera con una concentración de 5000 ppm de NaCl.
- Todas las formulaciones tendrán una concentración de 600 ppm de polímero (Goma xantana).
- Todas las formulaciones tendrán una concentración de 100 ppm de nanopartículas (Aerosil 300/ Aerosil R-812).
- Se utilizará agitación mecánica a 250 rpm
- La preparación y la medición de viscosidad de cada una de las formulaciones se realizarán a temperatura ambiente.

### **Preparación de salmuera:**

1. Tomar en un vaso de precipitados de 2 litros de agua destilada.
2. Ubicar el vaso en el agitador mecánico 250 rpm adicionar 10 g de NaCl.
3. Agitar mecánicamente durante 30 minutos de forma constante hasta evidenciar visualmente la disolución de la sal.

### **Preparación de salmuera con polímero para método 1 y 2.**

1. Tomar 1 litro de salmuera (previamente preparada).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm
3. Agregar 0.6 g de goma xantana (600 ppm).
4. Dejar por 24 horas con agitación mecánica constante a 250 rpm para hidratar el polímero.

#### Método 1:

1. Tomar 500 mL de la solución salmuera con polímero (previamente preparada).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Agregar 0.05 g de aerosil 300 (100 ppm).
4. Dejar por 6 horas con agitación mecánica a 250 rpm para permitir que interactúe con el polímero.
5. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

#### Método 2:

1. Tomar 500 ml de la solución salmuera con polímero (previamente preparada).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Agregar 0.05 g de aerosil 300 (100 ppm).
4. Dejar por 24 horas con agitación mecánica a 250 rpm, para permitir que interaccione con el polímero.
5. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

### Método 3:

1. Tomar 500 ml de salmuera (previamente preparada).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Agregar 0.05 g de aerosil 300 (100 ppm).
4. Dejar por 1 hora con agitación mecánica a 250 rpm, para dispersar en salmuera.
5. Agregar 0.3 g de goma xantana (600 ppm).
6. Dejar por 24 horas con agitación mecánica a 250 rpm, para permitir que se hidrate el polímero e interaccione el polímero con las nanopartículas.
7. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

### Método 4:

1. Tomar 500 ml de salmuera (previamente preparada).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Mezclar en polvo 0.05 g de aerosil 300 y 0.3 g de goma xantana.
4. Agregar mezcla a la salmuera.
5. Dejar por 24 horas con agitación mecánica 250 rpm, para permitir que se hidrate el polímero e interaccione el polímero con las nanopartículas.
6. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

### **Preparación de solución con polímero y nanopartículas para método 5 y 6.**

1. Tomar 1 litro de agua destilada.
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Mezclar en polvo 0.1 g de aerosil 300 y 0.6 g de goma xantana.
4. Agregar mezcla al agua destilada.

5. Dejar por 24 horas con agitación mecánica a 250 rpm, para permitir que se hidrate el polímero e interaccione el polímero con las nanopartículas.

Método 5:

1. Tomar 500 ml de la solución polímero con nanopartículas (previamente preparadas).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Agregar 2.5 g de NaCl (5000 ppm).
4. Dejar por 6 horas con agitación mecánica a 250 rpm, para permitir que la sal se disperse uniformemente en el medio.
5. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

Método 6:

1. Tomar 500 ml de la solución polímero con nanopartículas (previamente preparadas).
2. Poner en agitación mecánica a 250 rpm.
3. Agregar 2.5 g de NaCl (5000 ppm).
4. Dejar por 24 horas con agitación mecánica a 250 rpm, para permitir que la sal se disperse uniformemente en el medio.
5. Medir viscosidad a temperatura ambiente, con una velocidad de 6.0 rpm y por 10 minutos.

## ANEXO E. Información de los diseños de experimentos

**Tabla E1.** Variables del diseño de experimentos 2<sup>2</sup>

| <b>A: Presencia de NaCl [ppm]</b> | <b>B: Presencia de nanopartículas [ppm]</b> | <b>Viscosidad [cP]</b> |
|-----------------------------------|---|------------------------|
| 15000                             | 250   | 13.65                  |
| 15000                             | 0   | 10.95                  |
| 0                                 | 250   | 22.05                  |
| 0                                 | 0   | 15.55                  |

**Tabla E2.** Variables del diseño de experimentos 2<sup>3</sup>

| <b>A: Salinidad [ppm]</b> | <b>B: Concentración de Nanopartículas [ppm]</b> | <b>C: Orden de adición de las nanopartículas</b> | <b>Viscosidad [cP]</b> |
|---------------------------|---|--|------------------------|
| 15000                     | 250   | Después de la goma                               | 11.20                  |
| 0                         | 250   | Después de la goma                               | 32.30                  |
| 15000                     | 0   | Después de la goma                               | 10.00                  |
| 0                         | 0   | Después de la goma                               | 20.60                  |
| 15000                     | 250   | Antes de la goma                                 | 10.70                  |
| 0                         | 250   | Antes de la goma                                 | 34.20                  |
| 15000                     | 0   | Antes de la goma                                 | 10.80                  |
| 0                         | 0   | Antes de la goma                                 | 33.60                  |

## ANEXO F. Estabilidad observada en las formulaciones variando concentración de nanopartículas

Un mes después de la preparación, las formulaciones que contenían 200, 250, 300 y 400 ppm de nanopartículas presentaron precipitación de sólidos que podía identificarse a simple vista. Los sólidos se aglomeraban en el fondo de los recipientes formando “franjitas” blancas en el fluido, también formaron pequeños “gránulos”, flóculos alargados o simplemente se adherían a las paredes del recipiente, como se muestra en la Imagen F1. Lo anterior indica que por encima de la concentración favorable de nanopartículas éstas tienden a desestabilizar el fluido, lo cual resulta del todo adverso para su uso en procesos de recuperación mejorada de petróleo.

**Imagen F1.** Fotografías de la precipitación de sólidos a concentraciones de nanopartículas superiores a las 150 ppm



Además, la precipitación de sólidos en el fluido preparador en agua destilada resultaba evidenciarse más rápido que en salmuera. Este efecto fue descrito en 2016 por PI, G., Et al., quienes mencionan que, dada la carga positiva de las nanopartículas de sílice, éstas interactuarán con la goma xantana que tiene un

carácter aniónico. Sin embargo, las fuertes interacciones electrostáticas entre las moléculas generan una rápida precipitación de las nanopartículas y la parte de la goma cuando el fluido se prepara en agua desionizada; no obstante, en agua de mar sintética, la sedimentación se presentaba sólo con las nanopartículas incrementando directamente con la concentración de estas hasta 0.1 g/L, concentración a la cual la sedimentación disminuía por el tiempo posiblemente debido a que las interacciones con la goma conferían a las nanopartículas un carácter más hidrofílico<sup>46</sup>.

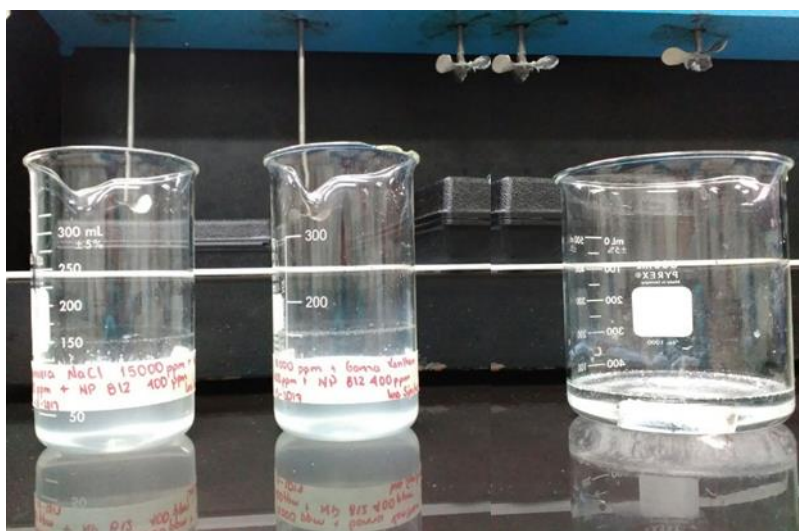
---

<sup>46</sup>PI, G., Et al. Op cit. p. 3097

## ANEXO G. Preparación de fluidos con nanopartículas parcialmente hidrofóbicas (Recomendación)

Inicialmente, las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas Aerosil R-812 ®, de Evonik, fueron adicionadas sobre el polímero hidratado (en la Imagen G1 vaso de precipitado de la izquierda de la imagen), en salmuera de 15000 NaCl (en la Imagen G1 vaso de precipitado del medio) y en agua destilada (en la Imagen G1 vaso de precipitado de la derecha).

**Imagen G1.** Formulaciones con nanopartículas hidrofóbicas



En los tres casos las nanopartículas se aglutinaron formando grandes flóculos en la superficie del fluido; luego pareció que se dispersaron. Al cabo de 24 horas de agitación constante a 300 rpm se detuvo la agitación y se evidenció que las nanopartículas formaron una película blanca sobre las aspas del agitador como se observa en la Imagen G2.

**Imagen G2.** Formulaciones con nanopartículas hidrofóbicas después de 24 horas de agitación



Entonces se intentó dispersarlas utilizando cada uno de los seis métodos descritos en el Anexo D, también sin éxito. Todas las formulaciones mostraron una capa blanca de nanopartículas en su superficie al concluir el periodo de agitación.

En un intento por conseguir dispersarlas, éstas mismas formulaciones fueron sometidas a ultrasonido durante 5 horas, también sin conseguir la dispersión de las nanopartículas en el fluido como se aprecia en las Imágenes G3, G4 y G5.

**Imagen G3.** Formulaciones al cabo de una hora de ultrasonido



**Imagen G4.** Formulaciones a cabo de dos horas de ultrasonido

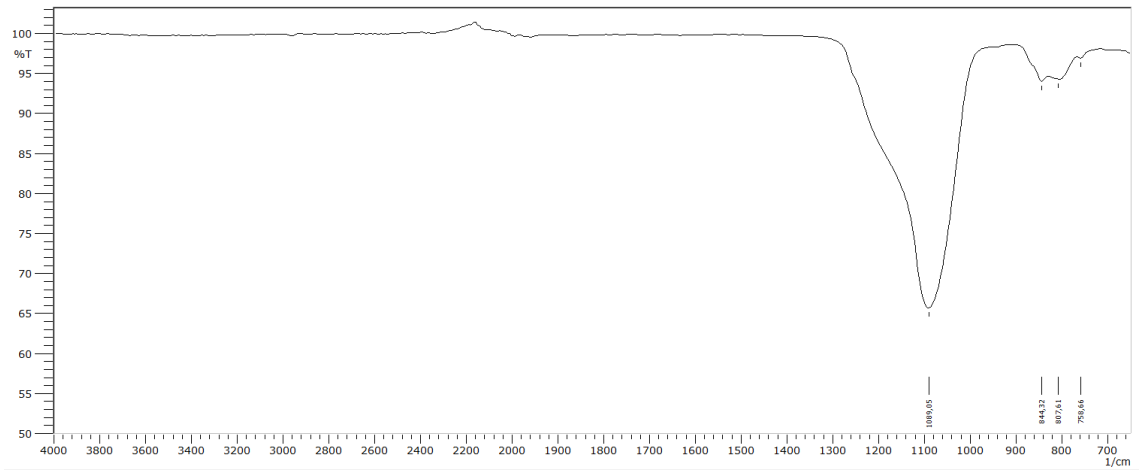


**Imagen G5.** Formulaciones al cabo de 5 horas de ultrasonido, luego de tres horas de calentamiento a 45°C



En la Figura G1, se presenta el espectro infrarrojo del Aerosil R-812. En este, la deformación axial en los 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace del siloxano, mientras que las pequeñas deflexiones a ambos lados de este representan los pocos silanoles de la molécula.

**Figura G1.** Espectro infrarrojo del Aerosil R-812



Se sugiere evaluar el pH dentro de las consideraciones para la dispersión de este tipo de nanopartículas, o bien, la modificación de los métodos aquí propuestos.

# ANEXO H. Información comercial Aerosil R812 (Parcialmente hidrofóbicas)



Product information

## AEROSIL® R 812 S

### Hydrophobic fumed silica

#### Characteristic physico-chemical data

| Properties and test methods                        | Unit              | Value      |
|--|-------------------|------------|
| Specific surface area (BET)                        | m <sup>2</sup> /g | 195 - 245  |
| pH value in 4% Dispersion                          |                   | 5.5 - 9.0  |
| Loss on drying 2 hours at 105 °C                   | %                 | ≤ 0.5      |
| Tamped density* modified                           | g/l               | approx. 60 |
| SiO <sub>2</sub> content based on ignited material | %                 | ≥ 99.8     |
| C content  | %                 | 3.0 - 4.0  |

\* ex plant  
The data represents typical values (no product specification).

#### Registrations (substance or product components)

AEROSIL® R 812 S

|  |             |
|--|-------------|
| CAS-No.  | 68 909-20-6 |
| REACH (Europe)   | exempted    |
| TSCA (USA)DSL (Canada)   | registered  |
| ENCS (Japan)<br>KECI (Korea)<br>IECSC (China)<br>PICCS (Philippines) | registered  |
| AICS (Australia)   | registered  |

AEROSIL® R 812 S is a fumed silica aftertreated with HMDS.

#### Applications and properties

##### Applications

- Paints and coatings systems
- Silicone rubber
- Adhesives and sealants
- Cosmetics

##### Properties

- Effective rheology control in complex liquid systems (e.g. 2 pack-PUR coatings)
- can be applied in coatings systems as an anti-settling agent, for the stabilization of pigments and to enhance the effect of corrosion protection
- Free flow aid in powder coatings
- can easily be incorporated into silicone rubber formulations and improves their mechanical and optical properties