

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE LA IMPLEMENTACIÓN DE UN SURFACTANTE
POLIMÉRICO EN UN CAMPO COLOMBIANO MEDIANTE DESPLAZAMIENTOS
EN MEDIOS POROSOS.**

**ANDRÉS FELIPE ARDILA AYALA
LAURA ALEJANDRA ARÉVALO SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE LA IMPLEMENTACIÓN DE UN SURFACTANTE
POLIMÉRICO EN UN CAMPO COLOMBIANO MEDIANTE DESPLAZAMIENTOS
EN MEDIOS POROSOS.**

**ANDRÉS FELIPE ARDILA AYALA
LAURA ALEJANDRA ARÉVALO SÁNCHEZ**

Trabajo presentado como requisito para optar por el título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director:

Samuel Fernando Muñoz Navarro
M. Sc en ingeniería de hidrocarburos

Co-directores

Miguel José Rondón Antón

Ph.D en Ingeniería Química

Jesús Alberto Botett Cervantes

M. Sc en ingeniería de hidrocarburos

María Paula Espinosa Quintero

M. Sc en ingeniería de hidrocarburos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	13
1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	15
1.1 INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....	15
1.1.1 Generalidades.....	15
1.1.2 Descripción de la técnica.	17
1.1.3 Problemas comunes.	18
1.1.3.1 Estabilidad del polímero.....	18
1.1.3.2 Estabilidad química.....	19
1.1.3.3 Degradación mecánica.	20
1.1.3.4 Degradación biológica.....	20
1.2 INYECCION DE SURFACTANTES	20
1.2.1 Generalidades.....	20
1.2.1.1 Surfactantes en solución acuosa.	21
1.2.2 Descripción de la técnica.	21
1.2.3 Problemas comunes en el proceso de inyección de surfactantes:.....	23
1.3 OTRAS ALTERNATIVAS.....	25
1.3.1 Inyección SP.....	25
1.3.2 Inyección ASP.....	26
1.4 SURFACTANTES POLIMÉRICOS	27
1.4.1 Tipos de surfactantes poliméricos.....	27

1.4.2	Propiedades de los surfactantes poliméricos:.....	28
1.5	ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	34
2	METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL	40
2.1	MATERIALES	40
2.1.1	Químicos.....	41
2.1.2	Equipos de laboratorio para la medición de tensión interfacial y viscosidad.....	42
2.1.3	Empaques de arena.....	44
2.1.4	Sistema de inyección.....	45
2.2	Metodología	46
2.2.1	Preparación de las soluciones madre.....	46
2.2.2	Formulaciones de surfactante polimérico.....	47
2.2.3	Medición de la viscosidad y tensión interfacial.....	48
2.2.4	Montaje experimental.....	49
2.2.5	Fabricación de los empaques de arena	50
2.2.6	Descripción del proceso de desplazamiento en el medio poroso	52
3	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	59
3.1	RESULTADOS DE VISCOSIDAD	59
3.1.1	Resultados de viscosidad a 30° C	60
3.1.2	Resultados de viscosidad A 50°C	61
3.1.3	Resultados de viscosidad a 70°C	62
3.2	RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL	63
3.2.1	Resultados de tensión interfacial a 30°C	64
3.2.2	Resultados de tensión interfacial a 50°C	65
3.3	SELECCIÓN DEL SURFACTANTE POLIMÉRICO PARA EL	

DESPLAZAMIENTO	66
3.3.1 Evaluación del Pluronic I-92 como candidato de desplazamiento.....	68
3.4 ANÁLISIS DEL DESPLAZAMIENTO EN MEDIO POROSO.....	69
3.4.1 Desplazamiento surfactante polimérico Pluronic I-92®.....	70
3.4.2 Desplazamiento de la formulación SP convencional	72
3.4.3 Comparación de los desplazamientos de surfactante polimérico y SP convencional	74
4 CONCLUSIONES.....	78
5 RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efecto de digitación viscosa provocado por relación de movilidad favorable (arriba) y recobro de aceite generado por inyección de polímero (abajo)	18
Figura 2. Modelo de una inyección convencional de polímero	19
Figura 3. Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.....	22
Figura 4. Esquema de un proceso de inyección de surfactante.	23
Figura 5. clasificación de los surfactantes poliméricos según su estructura molecular.	29
Figura 6. Comportamiento de la tensión interfacial de una solución polimérica de PMMA-b-PDMAEMA al introducir grupos alquilo dentro del bloque hidrofílico (PDMAEMA)	32
Figura 7. Viscosidad en función de la temperatura para diversos dibloques poliméricos a 20 % wt. (a) E ₁₇ C ₂₄ (b) E ₁₇ C ₂₁ (c) E ₁₇ C ₁₆	34
Figura 8. Viscosidad en función de la concentración de sal para un copolímero de 2% wt a diferentes shear rates.....	35
Figura 9. Viscosidad en función de la concentración de agente químico a 45°C y 7,34 s ⁻¹	37
Figura 10. Tensión interfacial de surfactantes poliméricos en función de la concentración a 90°C.....	39
Figura 11. Viscosidad de surfactantes poliméricos en función de la concentración a 90°C.....	40
Figura 12. Viscosímetro Brookfield DV2T	43
Figura 13. Representación de la gota del principio de Vonnegut.....	44
Figura 14. Tensiómetro de gota giratoria	45
Figura 15. Esquema del montaje experimental usado en el desplazamiento	50

Figura 16. Empaque de arena finalizado y pesado para dar inicio a la inyección..	53
Figura 17. Montaje para el inicio de la saturación de aceite	54
Figura 18. Saturación de aceite a través del tiempo	55
Figura 19. Montaje del waterflooding	56
Figura 20. Recuperación de aceite al final del waterflooding. (Izq.) primer volumen poroso inyectado. (Der.) Volúmenes porosos restantes inyectados	57
Figura 21. Resultado final del desplazamiento	59
Figura 22. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 30°C	61
Figura 23. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 50° C	62
Figura 24. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 70° C	63
Figura 25. Mapa de TIF en función de la concentración de surfactante polimérico y salinidad a 30°C.....	65
Figura 26. Mapa de TIF en función de la concentración de surfactante polimérico y salinidad a 50°C.....	67
Figura 27. TIF en función de la concentración para el Pluronic I-92®.....	71
Figura 28. TIF en función de la temperatura para el Pluronic I-92®.....	71
Figura 29. Comportamiento de la presión en función de los volúmenes porosos de Pluronic I-92 inyectados.....	72
Figura 30. Comportamiento de la presión en función de los volúmenes porosos de formulación SP inyectados	73
Figura 31. Efluentes recuperados tras el desplazamiento de la formulación SP ...	74
Figura 32. Comparación del comportamiento de la presión en el desplazamiento utilizando un surfactante polimérico (izquierda) y una formulación SP convencional (derecha)	76
Figura 33. Comparación de los efluentes obtenidos con el surfactante polimérico (arriba) y la formulación SP convencional (abajo).....	76

Figura 34. Comparación del factor de recobro acumulado en función de los VP
inyectados para una inyección con surfactante polimérico (Izq.) y una formulación
SP convencional (Der.).....77

RESÚMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN TÉCNICA DE LA IMPLEMENTACIÓN DE UN SURFACTANTE POLIMÉRICO EN UN CAMPO COLOMBIANO MEDIANTE DESPLAZAMIENTOS EN MEDIOS POROSOS*.

AUTORES: Andrés Felipe Ardila Ayala
Laura Alejandra Arévalo Sánchez**

PALABRAS CLAVE: Surfactante polimérico, tensión interfacial, viscosidad, recobro mejorado, desplazamiento en medio poroso.

DESCRIPCIÓN:

En la recuperación mejorada de hidrocarburos mediante inyección de químicos al yacimiento tales como los polímeros o surfactantes, el incremento en el valor del número capilar proporciona el desplazamiento del crudo atrapado en el medio poroso; sin embargo, los procesos de inyección de polímeros y surfactantes se encuentran asociados a problemas como la adsorción en el medio poroso, degradación térmica y degradación química; lo anterior debido principalmente a las variaciones en las condiciones de salinidad del medio, temperatura y concentración del químico a medida que se realiza la inyección. En consecuencia, se han desarrollado investigaciones que buscan alternativas, surgiendo el estudio de los surfactantes poliméricos (polímeros interfacialmente activos).

En esta investigación se realizaron mediciones de tensión interfacial y viscosidad a soluciones acuosas de surfactantes poliméricos, variando parámetros como salinidad, temperatura y concentración. De esta forma, se evaluaron rangos de salinidades y concentraciones del surfactante polimérico que van desde 100 ppm hasta 50000 ppm. Cada una de las mediciones se realizaron a 4 temperaturas: 30°C, 50°C, 70°C y 90°C; con lo cual se buscaba encontrar la concentración óptima (más favorable) del surfactante polimérico que mantuviera o mejorara sus propiedades bajo ciertas condiciones de salinidad y la temperatura. Posteriormente, se realizó un desplazamiento en un empaque de arena utilizando la formulación seleccionada, para comparar su eficiencia de desplazamiento con la de una inyección SP convencional.

Al finalizar las pruebas de laboratorio planteadas se observó que, a diferencia de los surfactantes y polímeros convencionales, los surfactantes poliméricos mejoran la viscosidad de la solución y la reducción de la tensión interfacial cuando se varían parámetros como salinidad y temperatura en ciertos rangos. De igual forma, se pudo observar que la eficiencia de desplazamiento de estas moléculas se puede asemejar a la de una inyección SP convencional.

*Proyecto de grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. M. Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro, PhD. Miguel José Rondón Antón, M. Sc. Jesús Alberto Botett Cervantes. Ing. María Paula Espinoza Quintero.

ABSTRACT

TITLE: TECHNICAL EVALUATION OF THE IMPLEMENTATION OF A POLYMERIC SURFACTANT IN A COLOMBIAN FIELD THROUGH DISPLACEMENTS IN POROUS MEDIA*.

AUTHORS: Andrés Felipe Ardila Ayala
Laura Alejandra Arévalo Sánchez**

KEY WORDS: Polymeric surfactant, interfacial tension, viscosity, enhanced recovery, displacement in porous media.

DESCRIPTION:

In an enhanced oil recovery method by chemical injection with polymers or surfactants, increasing capillary number provides the displacement of the oil trapped in the porous medium. However, polymer and surfactant flooding are associated with a sort of problems such as retention onto the rock, thermal and chemical degradation; this is mainly due to variations in salinity conditions, temperature and concentration of the chemical as the process occurs. Therefore, investigations seeking alternatives have developed, arising the study of polymeric surfactants (interfacially active polymers).

In this thesis, interfacial tension and viscosity measurements were carried out to aqueous solutions of polymeric surfactants, varying parameters such as salinity, temperature and chemical concentration. In this way, ranges of salinities and concentrations of polymeric surfactant ranging from 100 ppm to 50000 ppm were evaluated. Each of the measurements was developed at 4 temperatures: 30 ° C, 50 ° C, 70 ° C and 90 ° C; with the aim of finding the optimal concentration (more favourable) of the polymeric surfactant that would maintain or improve its properties under certain conditions of salinity and temperature. Afterwards, a displacement was carried out in a sand package using the selected formulation, to compare its displacement efficiency with that of a conventional SP injection.

At the end of the laboratory tests, it was observed that, unlike conventional surfactants and polymers, polymeric surfactants improve the viscosity of the solution and reduce interfacial tension when parameters such as salinity and temperature are varied in certain ranges. Similarly, it could be observed that the displacement efficiency of these molecules can be like that of a conventional SP injection.

*Bachelor Thesis.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. M. Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro, PhD. Miguel José Rondón Antón, M. Sc. Jesús Alberto Botett Cervantes. Ing. María Paula Espinoza Quintero.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, las reservas de hidrocarburos en Colombia se encuentran en declive con el paso del tiempo, esto hace necesario el aumento de estas ya sea a través de la exploración o mediante la implementación de técnicas de recobro mejorado. En este sentido, uno de los métodos de recobro implementados en la actualidad es el recobro químico, dentro del cual se distinguen dos procesos clave que son: la inyección de polímeros y la inyección de surfactantes. Los polímeros aumentan la viscosidad del agua de inyección y disminuyen el fenómeno de digitación viscosa, mejorando la relación de movilidades, la eficiencia de barrido y el recobro de aceite, mientras el surfactante disminuye la tensión interfacial entre el agua y el crudo con el fin de que este último pueda moverse a través del medio poroso.

No obstante, ambas técnicas se encuentran asociadas a algunas dificultades que disminuyen su eficiencia, por ejemplo, la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), polímero más usado en la actualidad para el recobro de aceite, específicamente, se ha mostrado que posee una pobre estabilidad térmica cuando se somete a las condiciones del yacimiento por mucho tiempo y baja tolerancia a altas temperaturas, ya que esta se degrada térmicamente y se hidroliza, disminuyendo la viscosidad de la solución. De igual forma, cuando la HPAM es sometida a condiciones de alta salinidad, ha llegado a presentar caídas abruptas de la viscosidad (Castro.R 2016). En cuanto a los surfactantes, su principal desventaja es la adsorción en el medio, ya que la pérdida del agente químico ocasiona la disminución del barrido microscópico y, por ende, baja eficiencia del proceso.

Para superar estas debilidades individuales de los surfactantes y los polímeros, se han desarrollado técnicas que implican la combinación de estos dos procesos, naciendo la inyección SP (Surfactante-Polímero) y la inyección ASP (Álcali-

Surfactante-Polímero); sin embargo, nuevos problemas surgieron cuando se estudiaron e implementaron las técnicas, como, por ejemplo: la incompatibilidad del surfactante y el polímero, sinergia pobre entre los componentes, dificultad para tratar el agua de producción y precipitación del álcali¹.

Debido a lo anterior, mediante múltiples investigaciones se ha desarrollado una nueva alternativa dentro del recobro químico que busca superar estas dificultades, los cuales son los surfactantes poliméricos, agentes químicos que consisten en una molécula de alto peso molecular que contiene dentro de su estructura cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas, características que les permiten desarrollar tanto propiedades viscosificantes en solución como actividad interfacial dentro de un sistema agua-petróleo. De igual forma, estos han mostrado resistencia a parámetros críticos como lo son: tasa de corte (degradación mecánica), temperatura (degradación térmica) y salinidad².

En consecuencia, la presente investigación se centrará en el desarrollo de pruebas de tensión interfacial y viscosidad para formulaciones de surfactantes poliméricos a diferentes concentraciones, salinidades y temperatura con el objetivo de conocer su comportamiento y seleccionar la formulación óptima que presente la mejor relación viscosidad/tensión interfacial, para ejecutar un desplazamiento en un medio poroso y comparar su eficiencia de barrido con la de una formulación SP convencional establecida para un campo colombiano.

¹ CHEN, F *et al.* Evaluation of performance of sodium metaborate as a novel alkali in alkali/surfactant/polymer flooding. Journal of industry and engineering chemistry. ELSEVIER. China. 2012.

² RAFFA, P *et al.* Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications. Chemical reviews. Holanda. 2015.

1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En esta sección se hará un recuento de la información teórica necesaria para tener un mejor entendimiento de los polímeros, surfactantes y surfactantes poliméricos, a fin de comprender de una forma más adecuada el comportamiento de estas moléculas.

1.1 INYECCIÓN DE POLÍMEROS

A continuación, se muestra un breve repaso del proceso de inyección de polímeros, pasando por las generalidades del proceso, descripción de la técnica y los problemas comunes asociados a este método de recobro mejorado.

1.1.1 Generalidades. La inyección de polímeros ha sido utilizada de forma efectiva por más de 40 años para recuperar hasta un 30% del aceite remanente del yacimiento. Debido a la disminución del agua de producción y aumento del petróleo producido, el costo total de una inyección de polímeros puede ser menor que la de una inyección de agua³. El rango de eficiencia de la inyección de polímeros varía entre 0.7 y 1.75 lb de polímero por barril incremental de aceite³.

Uno de los conceptos importantes en la inyección de polímeros es el de relación de movilidades (M). Esta es la relación entre la movilidad (λ) del fluido desplazante (solución polimérica) y la movilidad del fluido desplazado (aceite). A su vez, la movilidad es la permeabilidad (k) dividida entre la viscosidad (μ). Esto se ve reflejado en la ecuación 1

³ STANFORD UNIVERSITY. Polymer flooding for enhanced oil recovery [en línea]. <<http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zerkalov1/>> [citado en 7 de Julio de 2018].

$$M = \frac{\lambda_{\text{agua}}}{\lambda_{\text{aceite}}} = \frac{k_{\text{agua}}/\mu_{\text{agua}}}{k_{\text{aceite}}/\mu_{\text{aceite}}}$$

Ecuación 1

Existe una relación inversa entre la relación de movilidades y la eficiencia de barrido. Entre más grande sea el valor de M, menor será la eficiencia de barrido y aumentará la probabilidad de que ocurra digitación viscosa. Esto significa que el agua al tener mayor movilidad que el aceite lo atravesará y creará caminos preferenciales hasta llegar a los pozos productores, esto se puede ver representado en la figura 1. (A.Z. ABIDIN, 2012).

La mayoría de los polímeros utilizados para procesos EOR son: biopolímeros y polímeros sintéticos. Cada uno de estos presenta ventajas y desventajas que están relacionados con propiedades como: degradación térmica, degradación química, degradación mecánica, entre otros.

A continuación, se muestran algunas propiedades de los polímeros más usados:

- PAM (Poliacrilamida): Debido a su alto peso molecular ($> 1 \times 10^6$ g/mol), fue el primer agente usado en soluciones acuosas. PAM es estable a temperaturas superiores a los 90°C, a salinidades normales, y a los 62°C en salmueras. Su viscosidad se ve altamente afectada por la salinidad⁴.
- HPAM (Poliacrilamida parcialmente hidrolizada): Es uno de los polímeros más usados actualmente. Se obtiene por la hidrólisis parcial de PAM o por la copolimerización de acrilato de sodio con acrilamida. Entre sus principales ventajas se encuentra su tolerancia a los esfuerzos mecánicos,

⁴ A.Z. ABIDIN, *et al.* Polymers for enhanced oil recovery technology. Sciverse ScienceDirect. ELSEVIER. 2012.

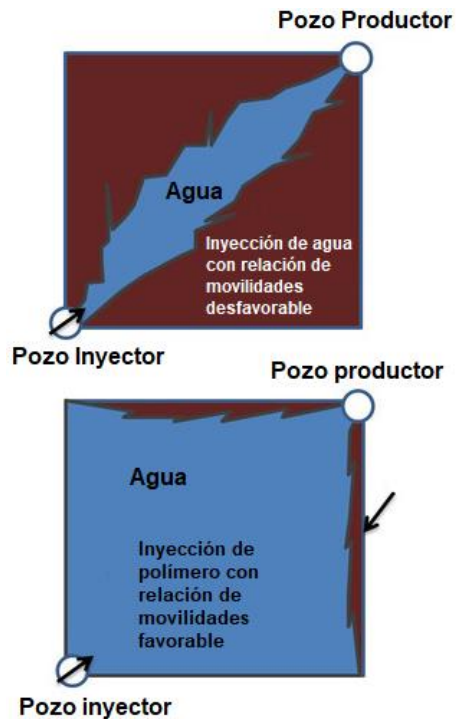
resistencia a ataques bacterianos, puede ser usado a temperaturas superiores a los 99°C dependiendo la salinidad del medio. Aun así, presenta alta sensibilidad a la salinidad⁴.

- Goma Xanthan: Es un polisacárido producido por diferentes bacterias, a través de la fermentación de glucosa y fructosa. Normalmente posee un alto peso molecular (2 - 50 x10⁶ g/mol) y cadenas muy rígidas. Esto hace que el xanthan sea más resistente a la salinidad. Aun así, se ha reportado que estas gomas pueden generar pequeños tapones en los poros⁴.

1.1.2 Descripción de la técnica. En la figura 2 se puede observar un esquema típico de cómo se realiza una inyección de polímero. Lo primero que se hace es preparar la solución polimérica de la molécula previamente seleccionada a unos pocos cientos de partes por millón (ppm), ya que bajas concentraciones logran un aumento significativo de la viscosidad del agua. El proceso se basa en inyectar continuamente la solución polimérica a la concentración inicial, disminuyendo la concentración de polímero sistemáticamente a medida que se inyectan más volúmenes porosos. Esta es la forma que presenta la relación costo-efecto más favorable. Una vez se ha inyectado la cantidad suficiente de solución polimérica, se procede a inyectar agua fresca, con el fin de desplazar el polímero y este a su vez, el banco de aceite⁵.

⁵DON W. GREEN, *et al.* Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas. Society of petroleum engineers. 1998

Figura 1. Efecto de digitación viscosa provocado por relación de movilidad favorable (arriba) y recobro de aceite generado por inyección de polímero (abajo)



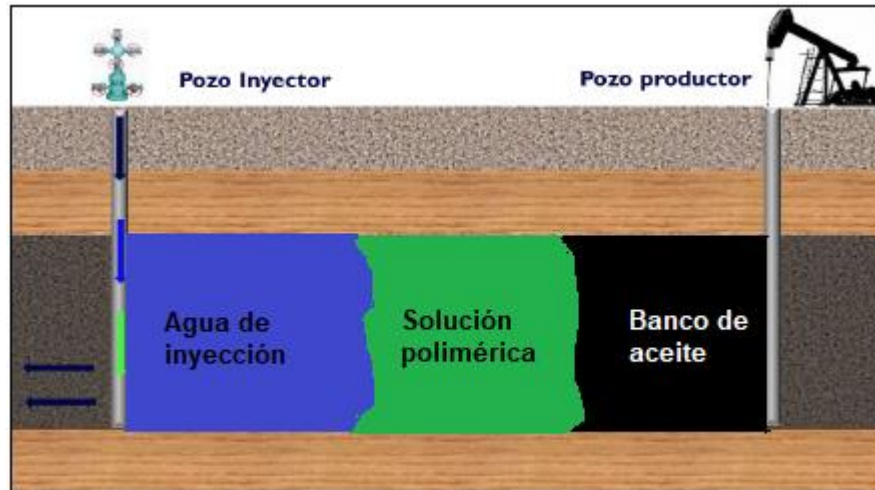
Fuente: modificado de STANFORD UNIVERSITY. Polymer flooding for enhanced oil recovery [en línea]. <<http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zerkalov1/>> [citado en 7 de Julio de 2018].

1.1.3 Problemas comunes. Existe una serie de problemas asociados a la inyección de polímeros. A continuación, se presentan los principales

1.1.3.1 Estabilidad del polímero. Se refiere a cualquier proceso que rompa la

estructura molecular de las macromoléculas. Los principales tipos de degradación que pueden ocurrir en un proceso EOR son: química, mecánica y biológica⁶.

Figura 2. Modelo de una inyección convencional de polímero



Fuente: modificado de ARIZA, I. BAUTISTA, L. Efecto de la concentración del surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la adsorción dinámica de un surfactante. Escuela de ingeniería de petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2017

1.1.3.2 Estabilidad química. La degradación química hace referencia a la ruptura de las moléculas del polímero. Esta se puede dar por ataques a corto plazo como oxígeno y hierro. También por ataques de largo plazo como los procesos de hidrólisis. Estos últimos causan inestabilidad en la molécula aun en ausencia de

⁶ SHENG, James. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Estados Unidos. ELSEVIER. 2011. ISBN 978-1-85617-745-0.

oxígeno u otros tipos de ataques⁶.

1.1.3.3 Degradación mecánica. Describe la ruptura de las moléculas provocada por la alta tasa de flujo en la región cercana al pozo, así como los altos esfuerzos mecánicos a los que son sometidas las moléculas. Este efecto es relevante solo en las zonas cercanas a la cara del pozo. A medida que aumentan los esfuerzos, menor será la viscosidad de la solución polimérica⁶.

1.1.3.4 Degradación biológica. Se refiere a la ruptura de las cadenas de macromoléculas generada por bacterias que degradan el polímero el tiempo que este dura en el yacimiento. Aunque esta afecta principalmente a los biopolímeros, los ataques biológicos también pueden afectar a los polímeros sintéticos. Los ataques generados por las bacterias ocasionan que las cadenas se separen, generando una caída en la viscosidad cuando la solución polimérica se encuentra dentro del yacimiento (Sheng 2011).

1.2 INYECCION DE SURFACTANTES

La inyección de surfactantes es otro de los procesos utilizados en el recobro químico; aquí se mostrará sus principales características y problemas cuando son inyectados en el yacimiento.

1.2.1 Generalidades. El proceso de inyección de surfactantes se fundamenta en la adición al agua de inyección de moléculas anfifílicas e interfacialmente activas, las cuales estructuralmente contienen dos grupos funcionales, uno hidrofóbico y otro hidrofílico. La carga en su grupo hidrofílico determina su clasificación, encontrándose surfactantes aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva),

anfóteros (carga dependiente del pH) y no iónicos (sin carga)⁷. El objetivo de dicho proceso es la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el petróleo presentes en el yacimiento para promover el desplazamiento del crudo atrapado en el medio poroso por las fuerzas capilares, teóricamente, la reducción de tensión interfacial hasta valores ultrabajos (0,0001 mN/m) permite el desplazamiento de todo el petróleo atrapado⁸.

1.2.1.1 Surfactantes en solución acuosa. La adición de surfactantes a un sistema agua-petróleo ocasiona la reducción de la tensión en la interfaz de estos dos fluidos inmiscibles producto del posicionamiento de las moléculas en la interface (adsorción de surfactantes), de esta manera el incremento en la concentración del surfactante en el sistema conlleva a la reducción de la tensión interfacial, hasta que se alcanza la concentración micelar crítica, CMC. A partir de esta concentración, el incremento en la misma ocasiona la formación de agregados denominados micelas (asociación) (Sheng 2011).

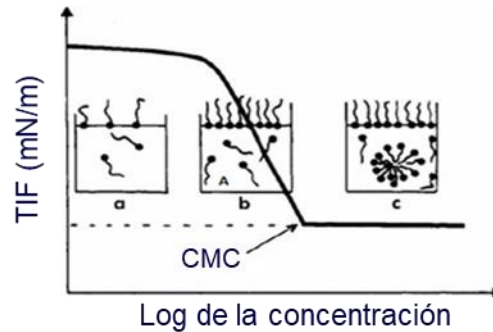
1.2.2 Descripción de la técnica. Dado que el factor de recobro de petróleo es función no solo de la eficiencia de desplazamiento sino también de la eficiencia volumétrica, en la práctica es común agregar polímero con la formulación química inyectada, principalmente para incrementar la viscosidad de la solución y de esta forma tener un control de movilidad adecuado. Con una combinación surfactante-polímero apropiada se logra mejorar tanto la eficiencia de desplazamiento microscópica (con el surfactante) como la eficiencia de barrido volumétrico (con el

⁷ ABBAS, A. H *et, al.* Numerical study for continuous surfactant flooding considering adsorption in heterogeneous reservoir. En: Journal of king Saud University. 2018

⁸ ROMERO- ZERÓN, L. KITTISRISAWAI, S. Evaluation of surfactant carrier for the effective propagation and target release of surfactants within porous media during enhanced oil recovery. Part I: Dynamic adsorption study. En: Elsevier, fuel. 2015

polímero)⁹.

Figura 3. Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.



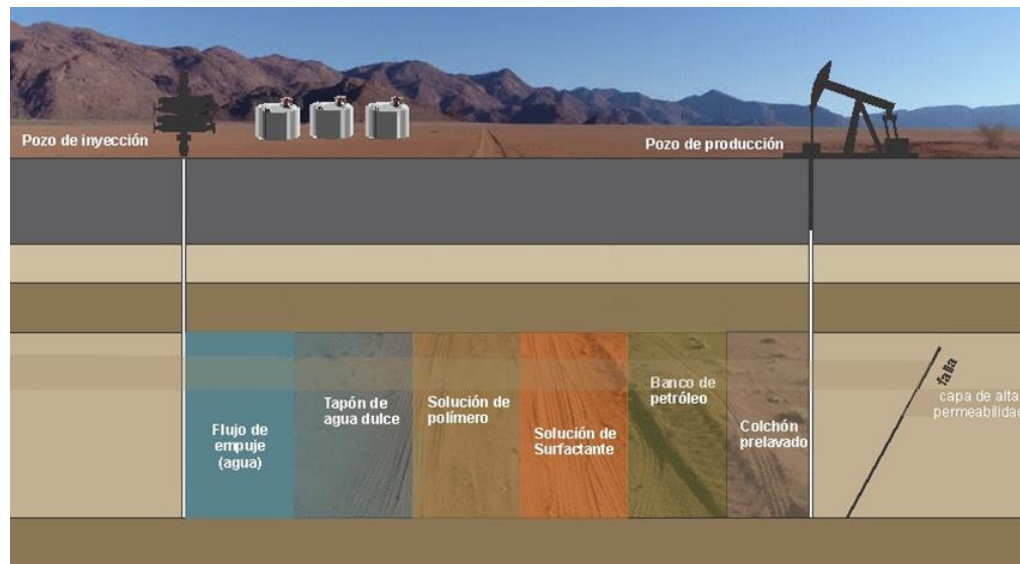
Fuente: PONCE, D J. Evaluación conceptual de la inyección de polímeros y surfactantes en el yacimiento U inferior, perteneciente a la formación napo del campo Sacha. Universidad Central del Ecuador, Quito. 2013

Un proceso de inyección de surfactantes comúnmente se desarrolla según lo mostrado en la figura 4, iniciando con la inyección de agua de preflujo, agua con baja concentración de sales, con la finalidad de ajustar las condiciones de salinidad y pH del medio; seguido por el bache de surfactante, el cual a través de la reducción de la tensión interfacial agua-petróleo permite el desplazamiento del petróleo y finalmente, es inyectado un bache de post flujo, generalmente, bache

⁹ ARIZA, I. BAUTISTA, L. Efecto de la concentración de surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la adsorción dinámica de un surfactante. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2017

de polímero¹⁰, con el objetivo de controlar la movilidad mediante la reducción de problemas tales como la digitación viscosa que se pueden presentar en caso de que sea inyectada un bache de salmuera post flujo.

Figura 4. Esquema de un proceso de inyección de surfactante.



Fuente: AL-MJENI, R., ARORA, S., & CHERUKUPALLI, P. ¿Llegó el momento para la tecnología EOR? Oilfield Review, 6(6), 16-35. Recuperado de http://water.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish10/win10/02_llego.pdf. 2011.

1.2.3 Problemas comunes en el proceso de inyección de surfactantes: Existe una serie de problemas asociados a la inyección de surfactantes en el yacimiento;

¹⁰ PRECIADO, E. ESPINOSA, J. Simulación numérica del proceso de inyección de surfactantes en yacimientos delgados de crudo pesado. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2015

aquí se mencionarán los principales y se mostrará la afectación que estos generan en el proceso.

1.2.3.1 Precipitación. El fenómeno de precipitación consiste en la disociación y en algunos casos redisolución por asentamiento gravitacional del surfactante debido a la presencia de iones divalentes, cuya concentración supera el valor máximo. El uso de un preflujo de agua es una alternativa para la reducción del contenido de estos iones y la exposición del químico a dichos agentes degradantes¹¹

1.2.3.2 Adsorción. La pérdida de surfactante por adsorción ocurre cuando las moléculas del agente tensoactivo se adsorben en la roca de la formación (adsorbente), ello debido al intento por neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en la superficie¹². Este fenómeno es dependiente de factores como el tipo y concentración de surfactante, minerales en la roca, pH, temperatura, tasa de flujo de la solución, entre otros¹³

1.2.3.3 Entrampamiento de fase. Este tipo de retención del surfactante se relaciona fuertemente con el flujo multifásico y sus causas se remiten al entrampamiento mecánico, partición de fase o entrampamiento hidrodinámico. Los mecanismos son complejos, y la magnitud de pérdida de surfactante debida al entrampamiento de fase depende de las condiciones de flujo multifásico. (Sheng 2011)

¹¹ JIMÉNEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2009

¹² ARIZA, I. BAUTISTA, L. *Op cit.*

¹³ SHENG, J. *Op cit*

1.3 OTRAS ALTERNATIVAS

Por causa de las debilidades individuales que presentan los polímeros y los surfactantes, ha surgido la necesidad de buscar nuevas alternativas que puedan superarlas. Algunas de estas incluyen la combinación de los polímeros y los surfactantes, para generar un efecto sinérgico que pueda aumentar la recuperación de aceite en los campos. Dos de los métodos más conocidos hasta la fecha son la inyección SP (Surfactante-Polímero) y la inyección ASP (Álcali-Surfactante-Polímero)

1.3.1 Inyección SP. En la mayoría de los casos, la inyección SP se usa como método EOR cuando se está por finalizar la inyección de agua. El volumen del bache es una de las variables de proceso importantes; sin embargo, estos volúmenes varían entre 3% y 30% del volumen poroso. La solución micelar tiene un valor de tensión interfacial muy bajo, lo que ayuda a que el aceite atrapado se movilice y forme un banco en frente del bache inyectado. Debido a que el petróleo se encuentra inicialmente a saturación residual, no habrá producción de aceite hasta que el banco generado llegue a los pozos productores¹⁴.

El primer paso para llevar a cabo una inyección SP es seleccionar la formulación adecuada que se va a inyectar en el bache principal. El proceso comienza con la inyección de un bache de pre-flujo, el cual tiene como función neutralizar la salmuera del yacimiento y en algunos casos se usa un surfactante de sacrificio para que este sea adsorbido por la roca y no se pierda la formulación del bache principal debido al fenómeno de adsorción. Posteriormente, se inyecta el bache principal, el cual contiene la formulación SP seleccionada. Su principal función es hacer que el banco de aceite se forme en frente de él. Luego de esto, se inyecta

¹⁴ GREEN, D. *Op cit.*

un bache de *polymer drive*, el cual se encarga de desplazar el banco de aceite que se ha generado producto del bache principal. Para terminar el proceso, se inyecta agua fresca de forma continua hasta que se dé por terminado el proceso EOR¹⁵.

1.3.2 Inyección ASP. En 1987, Frank. *et al*, reportó que el recobro de aceite puede mejorarse al hacerse una combinación de álcali/surfactante/polímero. Desde entonces, se han hecho múltiples investigaciones que muestran como la mezcla de estas tres moléculas produce la disminución de la tensión interfacial agua-aceite y mejora la relación de movilidades. El principio de esta técnica se basa en que, al agregar el álcali a la mezcla surfactante-polímero, disminuirá la cantidad de surfactante requerido (Hou, *et al*). Esto se debe a que el álcali reaccionará con los ácidos presentes en el aceite y permitirá la creación de nuevo surfactante¹⁶.

La incorporación del álcali tiene algunas ventajas como la disminución en la adsorción del surfactante y la disminución en los costos de operación ya que el álcali es mucho más económico que el surfactante¹⁷.

A pesar de las ventajas que muestra la inyección ASP, también se han descubierto múltiples debilidades que, en muchos casos, no permiten su aplicación. Una de ella es que el álcali puede fomentar la generación de escamas en la cara de los pozos (Wu. 2013). Otra posible desventaja es la dificultad para tratar el agua de producción (Wu. 2013). Uno de los principales problemas es la

¹⁵ SHENG, J. *Op cit*

¹⁶ ZHIWEI, WU *et al*. Effect of viscosity and interfacial tension of surfactant-polymer flooding on oil recovery in high-temperature and high-salinity reservoirs. J petrol explor Prod technol. 2014. DOI 10.1007/s13202-013-0078-6.

¹⁷ CHEN, F. *Op cit*.

posible disminución de la viscosidad de la solución ASP, debido a que algunos álcalis son de estructuras débiles. Por último, se tiene que los álcalis pueden precipitarse y reaccionar con iones de calcio y magnesio, fomentando la creación de salmueras (Chen 2012).

1.4 SURFACTANTES POLIMÉRICOS

Los surfactantes poliméricos son macromoléculas las cuales contienen en su estructura partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Comparados con los surfactantes convencionales, la naturaleza macromolecular de estos sistemas permite una amplia variedad de estructuras (P. Raffa 2016). No solo son posibles estructuras lineales, sino también se pueden encontrar surfactantes poliméricos con estructuras mucho más complejas (incrustados, estrellas, dendrímeros, etc.)

Los surfactantes poliméricos se caracterizan por presentar propiedades reológicas e interfaciales, derivados de su estructura molecular. Por esto es importante conocer los tipos de surfactantes poliméricos, para determinar su comportamiento y viabilidad en aplicaciones EOR¹⁸.

1.4.1 Tipos de surfactantes poliméricos. La naturaleza macromolecular de la molécula de los surfactantes poliméricos permite que estos puedan ser diseñados con un amplio rango de estructuras, largos, composiciones y nivel de interacciones al ser comparados con pequeñas moléculas anfifílicas, especialmente después del desarrollo de técnicas de polimerización radical controlada tales como: transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT) y polimerización por transferencia atómica (ATRP). Al mismo tiempo, dicha diversidad posee grandes desafíos para la caracterización y entendimiento de las

¹⁸ RAFFA, P. *Op cit.*

propiedades en solución e interfaciales de las mezclas obtenidas con estas macromoléculas anfifílicas (Raffa *et al* 2015).

1.4.1.1 Polysoap. Polímeros con monómeros intrínsecamente anfifílicos o monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos distribuidos aleatoriamente en la estructura. Usualmente llevan en su estructura grupos funcionales cargados por lo cual son denominados polielectrolitos hidrófobamente modificados o polímeros anfóteros (tanto grupos aniónicos como catiónicos se encuentran presentes en el mismo monómero)¹⁹.

1.4.1.2 Macrosurfactantes. Análogos a los surfactantes de bajo peso molecular, estructuralmente compuestos por bloques separados de monómeros hidrofílicos e hidrófobos. Este tipo de surfactantes poliméricos han recibido gran interés por la habilidad de estos para formar agregados micelares que exhiben comportamientos dependientes a factores externos tales como pH y temperatura, afectando la actividad interfacial de la molécula²⁰. En la figura 5 se observa la clasificación más detallada de los surfactantes poliméricos, basada en su estructura molecular.

1.4.2 Propiedades de los surfactantes poliméricos: Existe una serie de propiedades que exponen los surfactantes poliméricos gracias a su estructura molecular. A continuación, se exponen las más importantes.

¹⁹ RAFFA, P. *Op cit.*

²⁰ RAFFA, P. *Op cit.*

Figura 5. clasificación de los surfactantes poliméricos según su estructura molecular.



Fuente: Raffa P, Zakarias D, Picchioni F, Broekhuis A. Polymeric surfactants: Synthesis, Properties and links to applications. American Chemical society. 2015

1.4.2.1 Concentración micelar crítica (CMC): De acuerdo con la literatura, la CMC para macromoléculas anfífilicas tiende a disminuir con el incremento del tamaño en el grupo hidrófobo de la estructura, lo cual es explicado con base al incremento de las interacciones hidrofóbicas, mientras que la dependencia de esta propiedad con el grupo hidrofílico es menos (o nulo) pronunciado.

En términos de la estructura del surfactante polimérico, entre mayor sea el carácter del grupo hidrófobo, los valores de CMC obtenidos serán menores.²¹

²¹ RAFFA, P. *Op cit.*

1.4.2.2 Actividad interfacial: El incremento del peso molecular de la estructura al introducir mayor número de grupos hidrófobos conlleva a una mayor preponderancia por la formación de agregados micelares, debido a la existencia de mayores fuerzas de interacción hidrofóbica. Aunque lo anterior ocasiona la existencia de menor número de monómeros libres para situarse en la interfase, Matsuoka *et al* (2012) y Oikonomou *et al* (2011) en sus estudios concuerdan en el desarrollo de la actividad interfacial con el aumento del peso molecular promedio, comportamiento explicado por Oikonomou y colaboradores, producto de la tendencia de los agregados micelares a tornarse como estructuras con actividad interfacial al añadir mayor número de monómeros hidrófobos. Igualmente, la distribución de los monómeros (alternados o en bloques) y la estructura y composición química de la molécula afecta la agregación de los monómeros y su actividad interfacial. Típicamente, un surfactante polimérico con estructura aleatoria de sus monómeros exhibe una mayor actividad interfacial que una macromolécula anfifílica de bloque.

La presencia de grupos alquilos (grupos cargados) favorecen la formación de agregados hidrófobos, lo cual imposibilita la migración de los monómeros libres hacia la interfase, y consecuentemente reduce la actividad interfacial de los mismos²². En la figura 6 se puede observar este comportamiento, en el que al aumentar los grupos alquilos se ve un aumento de la tensión interfacial.

La naturaleza macromolecular de los surfactantes poliméricos, entre otras consecuencias, permite sintetizar moléculas anfifílicas sensibles y dependientes a factores externos como la temperatura, pH y concentración iónica, para las cuales se puede ajustar su grado de hidrofobicidad variando uno de estos parámetros. Matsuoka *et al* (2012) nuevamente en su estudio evalúan el comportamiento de un

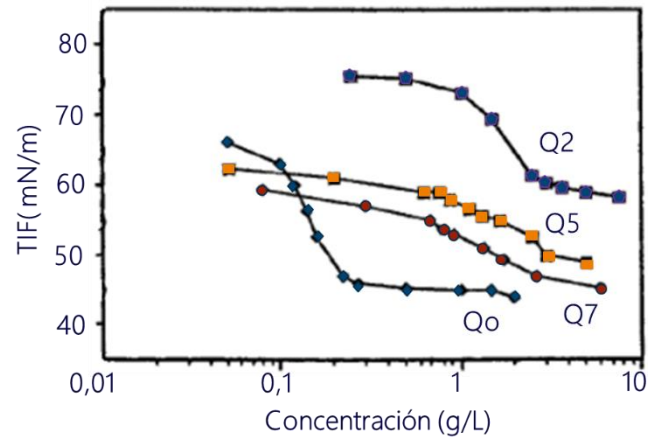
²² RAFFA, P. *Op cit.*

macro surfactante en solución al añadir cloruro de sodio, encontrando que la adición de esta sal ocasiona un incremento de la actividad interfacial de la macromolécula producto de la reducción o mitigación de las fuerzas de repulsión²².

Un estudio llevado a cabo por (A.NN El-Hoshoudy 2016) evaluó diferentes concentraciones de un surfactante polimérico a una salinidad fija y temperatura ambiente. Descubrió que este podía disminuir la tensión interfacial a valores más bajos que los registrados por un surfactante convencional en esa misma salmuera. Esto se debe principalmente a dos posibles razones: la primera es su estructura anfifílica (contiene partes hidrofóbicas e hidrofílicas) lo cual promueve las asociaciones hidrofóbicas intermoleculares y la formación de micelas. Segundo, la presencia de grupos hidrofóbicos en su estructura molecular, que promueven la formación de micelas (A.NN El-Hoshoudy 2016).

1.4.2.3 Reología: A pesar de la gran cantidad de publicaciones concernientes a la síntesis y mecanismos de agregación de los surfactantes poliméricos, estudios completos sobre la reología, así como también sobre las propiedades interfaciales, aún no han sido desarrollados o publicados. Entre aquellos pocos que estudian las propiedades reológicas de dichas macromoléculas se encuentran las publicaciones de Raffa *et al* (2013), Hietala *et al* (2008), Arotçaréna *et al* (2002), Moon *et al* (2006) y Shaikh *et al* (1968) quienes evalúan dicho parámetro en función de variables como la concentración, estructura del surfactante polimérico, y sensibilidad a factores externos como la temperatura, sal y pH.

Figura 6. Comportamiento de la tensión interfacial de una solución polimérica de PMMA-b-PDMAEMA al introducir grupos alquilo dentro del bloque hidrofílico (PDMAEMA)



Fuente: Raffa P, Zakarias D, Picchioni F, Broekhuis A. Polymeric surfactants: Synthesis, Properties and links to applications. American Chemical society. 2015

En estos términos, Raffa *et al* (2013) estudian el efecto de la estructura molecular y la concentración de la molécula sobre la viscosidad en solución de la misma al evaluar un surfactante polimérico PSS-PMMA con arquitectura lineal dibloque, tribloque y de estrella con cuatro brazos hidrófobos; encontrando que al incrementar la concentración molar del químico en solución para cualquiera de la estructuras mencionadas la viscosidad de la mezcla tiende a incrementarse, debido al desarrollo de las interacciones hidrofóbicas²³. De la misma manera, Hietala *et al* (2008) corroboran dicha interdependencia y además concluye que estructuras con mayor número de grupos hidrófobos y arquitecturas en forma de

²³ RAFFA, P. *Op cit.*

estrella presentan valores de viscosidad más grandes.

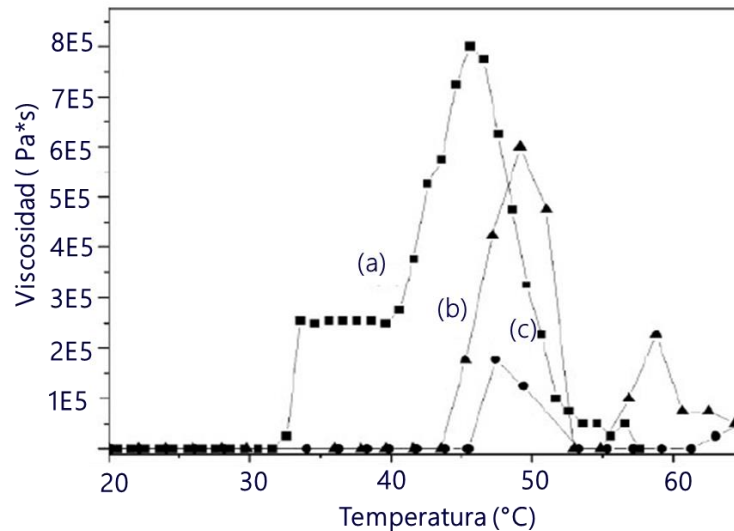
Por otra parte, Arotçaréna *et al* (2002), Moon *et al* (2006) y Shaikh *et al* (1968) estudian el efecto de factores externos sobre las propiedades reológicas de la solución, para lo cual encuentran que parámetros como la temperatura y la salinidad tienden a incrementar los valores de viscosidad. Dicho efecto de la temperatura es explicado mediante la transición de fases ocurrida con el incremento de dicho parámetro externo. A bajas temperaturas se obtiene una solución polimérica homogénea con viscosidad cercana a la del solvente, a temperaturas intermedias la solución se torna más viscosa, e incrementos mayores de temperatura logra obtener un aumento rápido de la viscosidad hasta un valor máximo después del cual la solución pierde viscosidad llegando nuevamente a valores cercanos a la viscosidad del solvente, para este caso agua. Aunque este comportamiento es generalizado para los diferentes largos de las cadenas hidrófobas estudiados, cabe resaltar que el incremento de los grupos no solubles en agua dentro de la estructura polimérica conlleva a la obtención de valores máximos de viscosidad más elevados, así como también, el decremento del valor de temperatura a partir del cual la solución inicia el incremento en su viscosidad (Moon Suk Kim 2006). Ver figura 7.

La introducción de iones de sal a la solución ocasiona mayor fuerza en las interacciones hidrofóbicas puesto que las fuerzas de repulsión son inhibidas, lo cual se traduce en el aumento de la viscosidad a medida que la concentración de sal en solución aumenta. Aunque este comportamiento es aparentemente general para todos los dibloques co-poliméricos estudiados por Shaikh *et al* (1968) es importante aclarar que otros estudios concluyen una dependencia viscosidad-salinidad totalmente opuesta, demostrando claramente la relevancia de la composición química para el comportamiento de las propiedades²⁴. En la figura 8

²⁴ RAFFA, P. *Op cit.*

puede observarse el comportamiento de la viscosidad en función de la salinidad y diferentes tasas de corte (shear rate).

Figura 7. Viscosidad en función de la temperatura para diversos dibloques poliméricos a 20 % wt. (a) E₁₇C₂₄ (b) E₁₇C₂₁ (c) E₁₇C₁₆

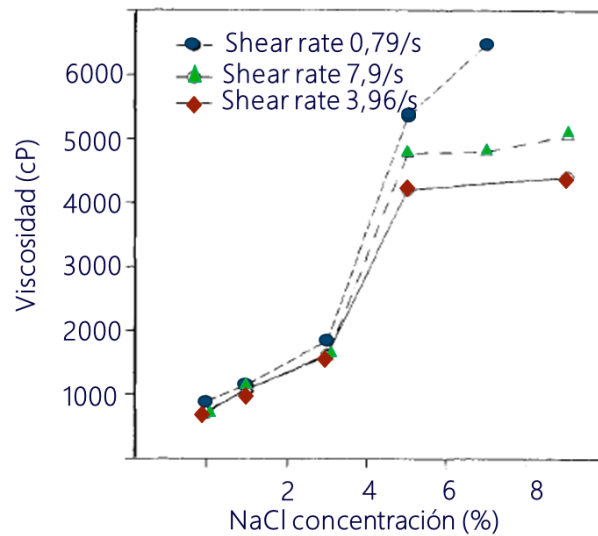


Fuente: MOON K, *et al.* Preparation and characterization of MPEG-PCL diblock copolymers with thermo-responsive sol-gel-sol phase transition. Wiley InterScience. 2006

1.5 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se describen brevemente algunos de las investigaciones que poseen información relevante y concerniente al enfoque del presente trabajo, el estudio de la influencia la concentración del surfactante polimérico, la salinidad y temperatura del medio sobre la viscosidad de las soluciones acuosas de surfactantes poliméricos y sobre la tensión interfacial agua-crudo, asimismo la evaluación del recobro mejorado de petróleo alcanzado con dichas formulaciones.

Figura 8. Viscosidad en función de la concentración de sal para un copolímero de 2% wt a diferentes shear rates



Fuente: RAFFA, P *et al.* Polymeric surfactants: Synthesis, Properties and links to applications. American Chemical society. 2015.

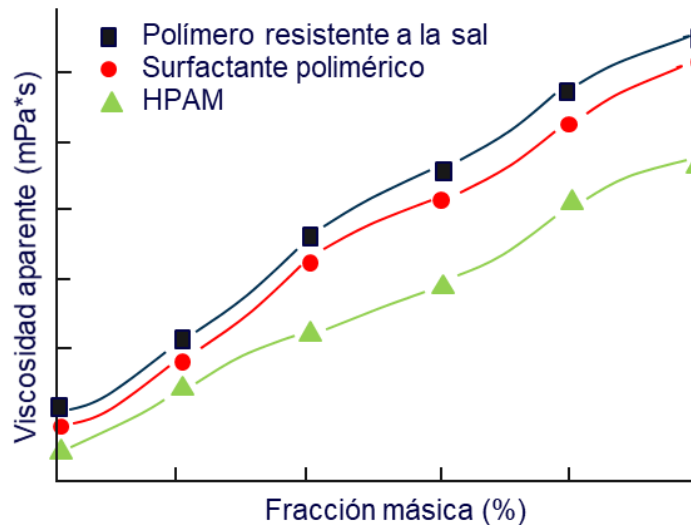
El primer trabajo de investigación a ser descrito data del 2012. En este, Liu²⁵ y sus colaboradores desarrollan un estudio alrededor de las propiedades en solución de un surfactante polimérico sintetizado a partir de la polimerización de monómeros interfacialmente activos y comparando su efectividad viscosificante y actividad interfacial con respecto a las formulaciones obtenidas con polímero resistente a la

²⁵LIU, P. ZHANG, S. YANG, N. XIONG, C. A novel surface active polymer oil displacement. *En:* Elsevier, fuel. 2012

sal y HPAM, asimismo se evalúa la eficiencia en el recobro de petróleo mediante desplazamientos en medios porosos con formulaciones del surfactante polimérico y HPAM. Formulaciones de 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30 %w/w de surfactante polimérico, polímero resistente a la sal y HPAM en solución con una salmuera sintética de baja salinidad (4000 ppm) fueron diseñadas para evaluar la capacidad viscosificante de las mismas mediante un viscosímetro Brookfield DV-II a condiciones de temperatura y tasa de corte de 45° C y 7,34 s⁻¹. Los resultados (figura 9) muestran que, a una misma concentración de agente químico, la formulación de surfactante polimérico posee un mejor valor y desarrollo en su viscosidad en comparación con la alcanzada por el HPAM, y cercana a la obtenida por el polímero resistente la sal.

Por otra parte, mediciones de tensión interfacial mediante un tensiómetro de gota giratoria fueron realizadas con formulaciones diseñadas al 0.1, 0.15 y 0.20 %w/w de surfactante polimérico, polímero resistente a la sal y HPAM en solución con la misma salmuera del caso anterior, y el crudo Daqing (Crudo del campo en estudio). Los datos obtenidos permiten observar un mejor comportamiento de actividad interfacial con las formulaciones de surfactante polimérico, en comparación con aquellas formadas por los otros dos tipos de agentes químicos, y una mayor reducción de la tensión interfacial con el incremento desde 0.1 %w/w hasta 0.2 %w/w en la concentración del agente químico, pasando de 0,701 mN/m a 0,390 mN/m.

Figura 9. Viscosidad en función de la concentración de agente químico a 45°C y 7,34 s⁻¹



Fuente: Modificado de Liu, P. Zhang, S. Yang, N. Xiong, C. A novel surface active polymer oil displacement. En: Elsevier, fuel. 2012

En termino de los desplazamientos en medio poroso, el recobro de petróleo muestra mayores valores para el desplazamiento efectuado con la formulación de surfactante polimérico, 5.2% mayor, en comparación con el de la solución HPAM.

El siguiente trabajo es desarrollado por Wang²⁶ y colaboradores en 2013 con el objetivo de evaluar la efectividad de las soluciones de surfactantes poliméricos para el recobro de petróleo en un campo (campo Pubei) que actualmente posee alto corte de agua, realizando mediciones de tensión interfacial, viscosidad y

²⁶ WANG, K. ZHANG, L. LI, X. MING, Y. Experimental study on the properties and displacement effects of polymer surfactant solution. En: Hindawi, Journal of chemistry. 2013

desplazamiento en medio poroso. El diseño de las formulaciones para los diferentes agentes químicos se llevó a cabo al usar 2 surfactantes poliméricos, con estructura molecular similar pero diferentes grupos funcionales dentro de la misma, y un polímero de peso molecular intermedio a concentraciones bajas (0.04 – 0.12 %w/w) en solución con agua de diferente salinidad (500 ppm y 4000 ppm); condiciones que permitieron comparar el comportamiento de las propiedades (actividad interfacial y viscosidad) y la eficiencia en el recobro de petróleo entre los agentes químicos, y a las diferentes concentraciones de salinidad.

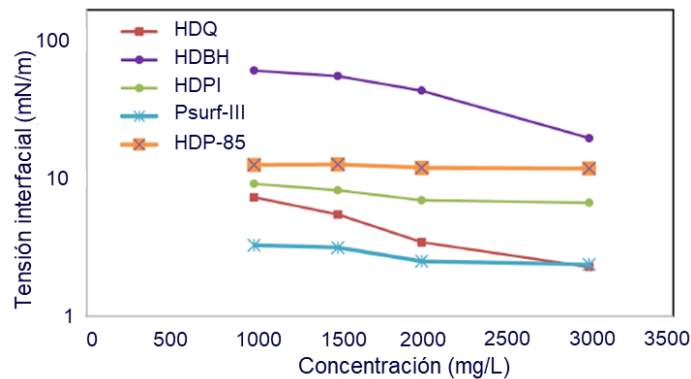
Los resultados del trabajo permiten obtener (3) conclusiones importantes (1) la eficiencia del surfactante polimérico como agente viscosificante, reductor de la tensión interfacial y en el recobro de petróleo, es mayor en comparación con la obtenida por las formulaciones de polímero convencional (2) El tipo de grupo funcional dentro de estructuras moleculares similares de surfactante polimérico influye en la actividad interfacial, viscosidad y desplazamiento de petróleo que sus soluciones puedan desarrollar a una misma salinidad (4000 ppm) (3) Para formulaciones de un mismo surfactante polimérico, aquel resistente a la sal, el incremento de la salinidad en la solución conlleva al desarrollo de una mayor actividad interfacial y viscosidad.

Posterior al estudio de Wang, se encuentra la investigación realizado por Lijuan Guo²⁷ y colaboradores. Trabajo cuyo objetivo principal se encontraba dirigido a la ampliación de la ventana de aplicación de los surfactantes poliméricos en términos de salinidad y temperatura de yacimiento, evaluando el efecto de estos

²⁷ GUO, L *et al.* Laboratory investigation of polymeric surfactants for EOR in high salinity and high temperature reservoir. Society of Petroleum Engineers, SPE-179797.2016

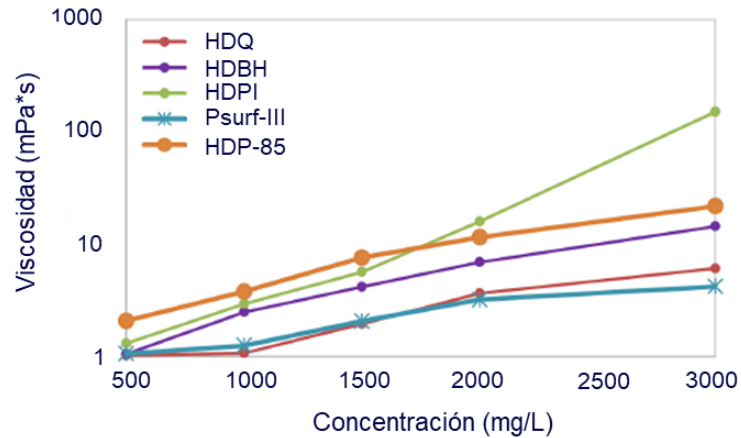
parámetros sobre el comportamiento en sus propiedades. Para ello, se diseñaron formulaciones de 5 tipos de surfactantes poliméricos con rangos de salinidad que oscilaban entre 40 y 60 g/L (40000 – 60000 ppm), evaluadas a 90°C durante las pruebas de tensión interfacial con tensiómetro de gota giratoria y viscosidad con reómetro híbrido. Los resultados de este trabajo (figura 10 y 11) permitieron observar que estas sustancias lograban mantener una adecuada compatibilidad con el agua de alta salinidad y al mismo tiempo disminuir la relación de movilidades e incrementar el número capilar.

Figura 10. Tensión interfacial de surfactantes poliméricos en función de la concentración a 90°C



Fuente: GUO, L *et al.* Laboratory investigation of polymeric surfactants for EOR in high salinity and high temperature reservoir. Society of Petroleum Engineers, SPE-179797. 2016

Figura 11. Viscosidad de surfactantes poliméricos en función de la concentración a 90°C



Fuente: GUO, L *et al.* Laboratory investigation of polymeric surfactants for EOR in high salinity and high temperature reservoir. Society of Petroleum Engineers, SPE-179797. 2016

2 METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

Basado en la revisión bibliográfica que se hizo sobre el estudio de los surfactantes poliméricos, se planteó la metodología apropiada para llevar a cabo el cumplimiento de los objetivos plasmados en este documento. A continuación, se muestra la metodología y el diseño experimental seleccionado.

2.1 MATERIALES

A continuación, se describirán los materiales que fueron utilizados para el desarrollo de la investigación.

2.1.1 Químicos. Se utilizó una serie de compuestos químicos que fueron necesarios para el desarrollo de la investigación, en esta sección son resaltados.

2.1.1.1 Surfactantes poliméricos. Los surfactantes poliméricos (polímeros interfacialmente activos) que fueron utilizados en el presente estudio, suministrados por la compañía BASF, tienen los nombres comerciales Pluronic L 92 y Basorol L 62; ambos, son compuestos de tri-bloque co-polímero (PEO-PPO-PEO) y de carácter no iónico, con peso molecular promedio de 3650 g/gmol y 2500 g/gmol para el Pluronic L 92 y Basorol L 62, respectivamente. Este tipo de surfactante polimérico ha sido empleado por varias investigaciones puesto que sus propiedades en solución dependen altamente de la relación PPO/PEO existente en su estructura molecular^{28, 29}; sin embargo, otros surfactantes poliméricos de la misma naturaleza molecular (PEO-PPO-PEO) fueron evaluados, entre los cuales se encuentran Pluronic L 31, Pluronic L 43, Pluronic L 64, Pluronic F 68, Pluronic P 81, Pluronic L 92, Pluronic L 101 y Pluronic P 105; ello con el objetivo de seleccionar el compuesto químico que desarrolle la relación más óptima de tensión interfacial/viscosidad, y realizar con el mismo el desplazamiento en medio poroso.

2.1.1.2 Surfactante y polímero. El tensoactivo utilizado para la formulación química SP (surfactante-polímero) fue una mezcla de surfactantes conocidos comercialmente como Petrostep S-2 y Petrostep S-13D, el primero es una olefina interna sulfonato con peso molecular de aproximadamente 348 g/gmol mientras

²⁸ MATA, J.P *et al.* Concentration, temperature, and salt-induced micellization of a triblock copolymer Pluronic L 64 in aqueous media. En: Elsevier, fuel. 2015

²⁹ ALEXANDRIDIS, P. HATTON, A. Poly (ethylene-oxide)-poly (propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solution and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modelling. En: Elsevier, fuel. 1995

que el segundo es un alcohol propoxi sulfato con peso molecular aproximado de 975 g/gmol.

Por otra parte, el polímero utilizado posee el nombre comercial Flopaam 3330 y tiene un bajo peso molecular de aproximadamente 8 MD

2.1.1.3 Salmuera. Se prepararon dos salmueras diferentes, la primera consistía en una solución acuosa de Cloruro de Sodio (NaCl) a diferentes concentraciones. La otra era agua sintética PIA (propia del campo en estudio), la cual presenta un contenido total de sólidos disueltos (TDS) de 0,78 %w/w, compuesta principalmente por sales de cloruro de sodio y calcio.

2.1.2 Equipos de laboratorio para la medición de tensión interfacial y viscosidad. Para la medición de estas dos propiedades se utilizaron los equipos que se encontraban a disposición en las instalaciones de Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

2.1.2.1 Viscosidad. Para la medición de la viscosidad se utilizó un viscosímetro Brookfield de referencia DV2T. este presenta una pantalla de 5 pulgadas, sistema de toma de datos multi punto y la posibilidad de guardar las mediciones en una unidad USB. Presenta repetibilidad de 0.2% y precisión del 1%. La aguja utilizada para las mediciones fue de tipo LV, especial para medir viscosidades bajas³⁰.

³⁰ Brookfield. DV2T operating instructions. Boston, Estados Unidos. 2010.

Figura 12. Viscosímetro Brookfield DV2T

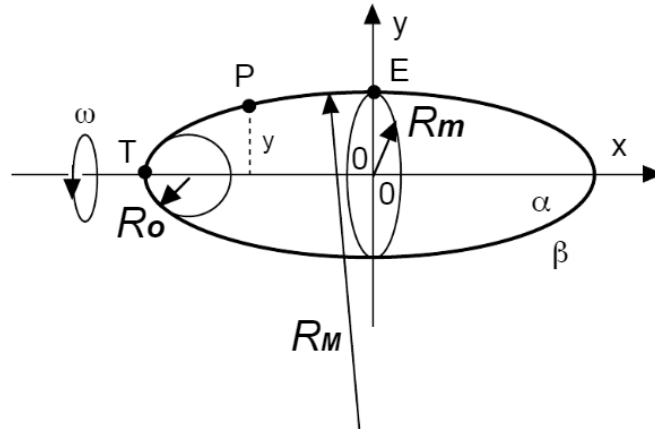


Fuente: Brookfield Ametek. Viscosímetros para laboratorio [en línea]. <<https://www.brookfieldengineering.com/products/viscometers/laboratory-viscometers/dv2t-touch-screen-viscometer>>. [recuperado en Julio 8 de 2018]

2.1.2.2 Tensión interfacial. El tensiómetro de utilizado fue el de gota giratoria. Este utiliza para su funcionamiento el principio de Vonnegut para una gota alargada, cuando la parte central de la gota es cilíndrica. Este establece que el radio de curvatura al ecuador (punto E) en el plano de la figura 10 (RM), es mucho más grande que el corte de una sección (Rm), y se puede por lo tanto aproximar la curvatura en el punto E por el inverso del radio del cilindro ($1/R_m$). Se ha demostrado que esta aproximación es válida siempre que la longitud de la gota sea al menos 4 veces su diámetro³¹.

³¹ UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. Principio del tensiómetro de gota giratoria [en línea]. <www.researchgate.net/publication/242203124_PRINCIPIO_del_TENSIOMETRO_de_GOTA>

Figura 13. Representación de la gota del principio de Vonnegut



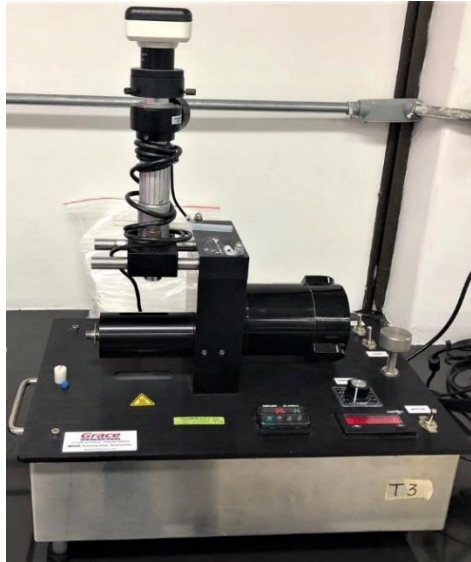
Fuente: UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. Principio del tensiómetro de gota giratoria [en línea]. <www.researchgate.net/publication/242203124_PRINCIPIO_del_TENSIOMETRO_de_GOTA_GIRATORIA>. [recuperado en 8 de julio de 2018].

2.1.3 Empaques de arena. En este estudio se utilizaron empaques de arena no consolidada armados por los mismos autores. Para su construcción se utilizó un tubo de Plexiglás de 2,54 [cm] y 30 [cm] de largo. En los extremos se pegaron dos adaptadores que contenían un empaque, un niple y dos mallas (100 y 120 [Mesh]) que cumplían la función de evitar la migración finos y el escape de los fluidos inyectados. Posteriormente, los empaques fueron llenados con arena Ottawa 80/100 con 4% de caolín, este último tenía como función ofrecer resistencia al flujo y simular de una forma más adecuada lo que ocurre en el yacimiento. Por último,

_GIRATORIA >. [recuperado en 8 de julio de 2018].

los empaques se cerraban en ambos extremos y se pesaban antes de someterse al proceso de inyección.

Figura 14. Tensiómetro de gota giratoria



2.1.4 Sistema de inyección. El sistema de inyección consiste en una bomba quizix de la empresa CHANDLER ENGINEERING® de referencia QX PUMP 6000. De doble cilindro, cada uno con capacidad para 10.5 [ml]. El sistema de conexión utiliza manguera flexible de 1/8 [in]. Para la recolección de los efluentes se usaron viales de vidrio aforados a 5.25 [ml]³².

³² CHANDLER ENGINEERING COMPANY L.L.C. Quizix QX Series Pump System User's Manual. Tulsa, Oklahoma. 2012.

2.2 Metodología

En esta sección se muestra la metodología que se siguió para llevar a cabo la investigación.

2.2.1 Preparación de las soluciones madre. Inicialmente se prepararon soluciones madres de surfactante polimérico Basorol L 62 y cloruro de sodio (NaCl) al 0.5 y 10% (porcentaje en peso), formadas al agregar la cantidad requerida de surfactante polimérico líquido o cloruro de sodio y agua destilada dentro de un frasco Schott y ser dejadas en agitación magnética a 300 RPM durante aproximadamente 3 horas (este último paso solo para la solución madre de surfactante polimérico). Dichas soluciones son utilizadas para el diseño de las formulaciones de surfactante polimérico con el cual se pretende identificar el comportamiento de ciertas propiedades para este tipo de compuesto (PEO-PPO-PEO)

Posteriormente, haciendo uso del procedimiento de diseño de soluciones madre enunciado anteriormente se prepararon dichas soluciones de surfactantes poliméricos Pluronic L 31, Pluronic L 43, Pluronic L 64, Pluronic F 68, Pluronic P 81, Pluronic L 92, Pluronic L 101 y Pluronic P 105 al 5 %w/w (porcentaje en peso); cabe mencionar que la letra dentro del nombre comercial del surfactante polimérico indica el estado en el que se encuentra el mismo, siendo L para líquido, P para sólido y F para *flake* (por su nombre en inglés). En este caso, las soluciones madre fueron diseñadas para su uso en la preparación de formulaciones de diferentes surfactantes poliméricos con el objetivo de seleccionar el compuesto que desarrolle la relación óptima entre las propiedades medidas y con el cual se efectuará el desplazamiento en medio poroso.

Finalmente, se preparó solución madre del surfactante polimérico Pluronic L 92 al 5 %w/w (porcentaje en peso) siguiendo el procedimiento de diseño de soluciones

madre enunciado, surfactante que como ya se mencionará en el siguiente subcapítulo fue seleccionado puesto que presenta la relación óptima entre las propiedades tensión interfacial/viscosidad.

2.2.2 Formulaciones de surfactante polimérico. Haciendo uso de las soluciones madre de Basorol L 62 y salmuera (cloruro de sodio) se prepararon formulaciones o sistemas de surfactante polimérico-agua destilada y salmuera, con el objetivo de obtener una evaluación y comprensión inicial del comportamiento de las propiedades de este tipo de compuesto, tensión interfacial y viscosidad.

Las formulaciones de surfactante polimérico fueron armadas en las proporciones según lo descrito en la siguiente matriz, la cual muestra que a cada concentración de surfactante polimérico se hizo un barrido de salinidad. El diseño de las formulaciones se efectuó agregando los volúmenes requeridos de solución madre de Basorol L 62, agua destilada y solución madre de la salmuera (solución de cloruro de sodio), en este orden de adición, haciendo uso de una micropipeta de 5 ml y dejadas en agitación magnética durante aproximadamente 40 minutos a 300 rpm.

Posteriormente, con el objetivo de seleccionar entre todos los surfactantes poliméricos suministrados por la compañía BASF aquel con el cual se obtuviera la óptima relación tensión interfacial/viscosidad para llevar a cabo el desplazamiento en medio poroso, se prepararon formulaciones de surfactantes poliméricos Pluronic L 31, Pluronic L 43, Pluronic L 64, Pluronic F 68, Pluronic P 81, Pluronic L 92, Pluronic L 101 y Pluronic P 105 a partir de las soluciones madres ya elaboradas, estos sistemas contenían 1% del compuesto (porcentaje en peso), agua destilada y PIA X2 al 50% del volumen total de la formulación (salmuera sintética del campo), agregados en orden de adición surfactante polimérico-agua destilada-agua PIA X2 mediante el uso de una micropipeta de 5ml; después de

preparadas fueron dejadas en agitación magnética durante aproximadamente 40 min a 300 RPM.

Tabla 1. Formulaciones de Basorol L 62 a distintos valores de concentración y salinidad

Concentración de Basorol L 62 [ppm]	Concentración de cloruro de sodio [%w/w]				
	0.01	0.1	1	2.25	5
100	0.01	0.1	1	2.25	5
1000	0.01	0.1	1	2.25	5
10000	0.01	0.1	1	2.25	5
22500	0.01	0.1	1	2.25	5
50000	0.01	0.1	1	2.25	5

Adicionalmente, se elaboran formulaciones con el surfactante polimérico escogido en el paso anterior (Pluronic L 92) al 0.5, 1, 2 y 5 %w/w, a partir de soluciones madre de surfactante polimérico ya elaboradas, con agua PIA X2 al 25%, 50% y completando el volumen total de la formulación, y agua destilada; el orden de adición, tiempo y revoluciones por minuto durante la agitación magnética, son los mismos que los encontrados en el diseño de las formulaciones anteriores. El uso de agua PIA X2 como salmuera para diseñar la formulación pretende evaluar un comportamiento más acorde con las reales características del agua usada en el campo en estudio.

2.2.3 Medición de la viscosidad y tensión interfacial. La evaluación y comprensión inicial del comportamiento de las propiedades del tipo de surfactante polimérico en estudio comprendió la medición de la capacidad viscosificante del compuesto a través de la prueba de viscosidad, bajo condiciones de temperatura

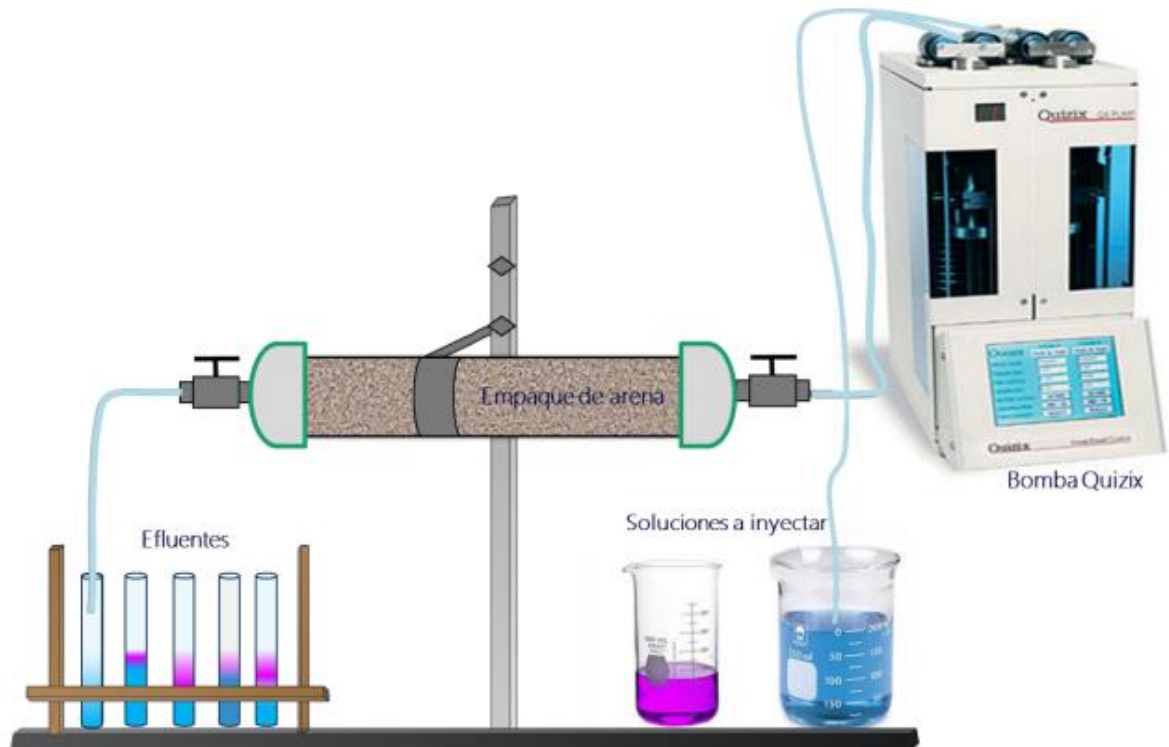
de 30°, 50°, 70° y 90° C; y 6 RPM o 7,33 S⁻¹ durante 5 minutos; y las mediciones de tensión interfacial a las mismas condiciones de temperatura de la prueba anterior durante 15 minutos para cada una de las formulaciones de Basorol L 62. Ambas pruebas fueron realizadas con repetición.

Posteriormente, para la selección del surfactante polimérico a usar en el desplazamiento en medio poroso se llevaron a cabo mediciones de tensión interfacial y viscosidad a condiciones de temperatura de 30° C, 6 RPM y 5 minutos para la prueba de viscosidad, y 15 minutos para la prueba de tensión interfacial.

Finalmente, se efectuaron mediciones de tensión interfacial para las formulaciones de surfactante polimérico Pluronic L 92 (surfactante seleccionado con el paso anterior) bajo condiciones de temperatura de 24°, 30° y 50° C durante 15 minutos, con la finalidad de obtener un mayor conocimiento de las propiedades de este surfactante polimérico.

2.2.4 Montaje experimental. Con los materiales que se expusieron en la sección anterior, se procedió a armar el montaje que se muestra en la figura 15. Para la saturación de aceite que es el primer paso del desplazamiento; el empaque se ubica en posición vertical, ya que esta es la forma adecuada de saturarlo de aceite (Saturar el core a una tasa baja genera que no queden burbujas de aire en el interior, ya que estas son desplazadas por diferencia de densidades hacia la parte superior del empaque. Cualquier burbuja presente genera errores en la medición del volumen poroso). Para el *waterflooding* y la inyección de la formulación, el empaque se ubica de forma horizontal como en el esquema. En el extremo derecho se conecta el empaque a la bomba y por el extremo izquierdo se recogen los efluentes en los viales mencionados antes. Siempre es fundamental, revisar la presencia de fugas ya que estas generan caídas de presión y pérdida de confiabilidad en la información recolectada.

Figura 15. Esquema del montaje experimental usado en el desplazamiento



Fuente: ARIZA, I. BAUTISTA, L. Efecto de la concentración del surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la adsorción dinámica de un surfactante. Trabajo de grado (ingeniero de petróleos). Escuela de ingeniería de petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2017

2.2.5 Fabricación de los empaques de arena. La fabricación de los empaques de arena, a pesar de no tener un procedimiento API estandarizado, requiere de ciertos pasos a seguir para que no haya problemas durante la inyección.

2.2.5.1 Armado del empaque. Para el armado del empaque donde se introducirá

la arena se utilizan los siguientes implementos: Tubo plexiglás de 30 cm, conectores tipo macho y hembra de 1 pulgada, conector tipo Swagelok, malla 80 y 120, empaques de caucho de 1 pulgada, teflón, pegante para tubo, tapones para conector swagelok, taladro, masilla epoxica.

Para empezar, se toma el tubo plexiglás y se pega un conector tipo macho en cada extremo. Luego, se toman los conectores hembra y se perforan en el centro para introducir los conectores swagelok. Estos se ajustan utilizando la masilla epoxica y dejando reposar por al menos 24 horas. Finalizado el tiempo, se introduce en cada tapa (conector tipo hembra) un empaque de caucho y las dos mallas previamente recortadas (de esta forma se evitan las fugas). Por último, se enrosca la tapa en uno de los extremos y se sella con el tapón del conector. Así, el empaque está listo para ser llenado con arena.

2.2.5.2 Preparación de la arena. Los materiales que se usan para este procedimiento son: Arena Ottawa 80/100, caolín, recipiente de mezcla, espátula, bolsa plástica.

El propósito de mezclar la arena Ottawa con el caolín, es que este último ejerza resistencia al flujo de fluidos cuando se comience la inyección, ya que de otra forma la permeabilidad del empaque sería demasiado alta, haciendo que el desplazamiento carezca de credibilidad. Para realizar la mezcla, se vierte la arena Ottawa en el recipiente, para este caso se utilizaron 300 g de arena. Luego, se deposita en el envase el 4% del peso añadido en el paso anterior de caolín y se agita por 15 minutos de forma continua con la espátula. Este último paso es muy importante, ya que si el caolín no se mezcla bien con la arena se formarán tapones en el empaque que generarán fallas en el proceso.

2.2.5.3 Empaquetamiento con arena. Una vez que se tenga listo el empaque y la

arena, lo siguiente es realizar el empaquetamiento. Para esto se utilizan los siguientes elementos: empaque preparado, ± 312 g de mezcla de arena Ottawa con caolín, 10 g de arena Ottawa 80/100 pura, embudo, soporte universal, tubo PVC (opcional).

En el soporte universal se ubica el empaque de forma vertical, con el lado sellado en la parte inferior. Luego se pone el embudo en la parte superior del empaque, que se encuentra descubierta, y se empieza a verter 10 g de arena Ottawa 80/100 pura. Esto se hace con el objetivo de hacer que los fluidos que se inyecten se distribuyan homogéneamente en la parte inicial de la inyección, ya que la arena Ottawa pura tiene mayor permeabilidad que la mezcla. Posteriormente, se empieza a inyectar la mezcla de arena Ottawa golpeando levemente alrededor del empaque con el tubo PVC, para que la arena se acomode y quede bien distribuida. Una vez llenado el empaque con arena, se tapa muy bien la parte superior y se sella con el tapón. De esta forma el empaque está listo para dar inicio al desplazamiento. Pero antes, es necesario pesar el empaque en una balanza como se muestra en la figura 16.

2.2.6 Descripción del proceso de desplazamiento en el medio poroso. El desplazamiento se llevó a cabo en tres fases, la primera de ella es la saturación con aceite. La segunda, *waterflooding* (inyección de agua hasta Sor). Y la fase final que es la inyección de la formulación y posteriormente de salmuera. A continuación, se presentará el desarrollo de cada una de ellas.

Figura 16. Empaque de arena finalizado y pesado para dar inicio a la inyección



2.2.6.1 Saturación de aceite. Los elementos que se usan para la saturación de aceite son los siguientes: empaque de arena finalizado, soporte universal, cilindro donde se almacena el crudo (bala), bomba quizix, agua sintética PIA, mangueras flexibles.

En el soporte universal se ubica de forma vertical tanto el empaque de arena como la bala de crudo. Se conecta mediante una manguera la parte inferior de la bala a la bomba quizix. De igual forma, se conecta el otro extremo de la bala a la parte inferior del empaque de arena. Así, la bomba quizix bombeará agua PIA, previamente instalada, a la bala. Esta, a su vez, desplazará el crudo inyectándolo en el empaque de arena de forma ascendente. Es muy importante asegurarse que

la bala este llena de crudo, ya que, si no es así, se inyectara agua y no aceite. Para tener claridad del montaje, ver la figura 17.

Una vez que el sistema esté instalado, se procede a comenzar la inyección. La tasa seleccionada fue de 1 ml/min. A este ritmo, la saturación tardó aproximadamente 40 min. El proceso termina cuando el aceite llega hasta la parte superior del empaque de arena. Adicionalmente, la presión en la bomba debe estar estable, es decir, tiene que estar en un valor constante. Cuando se logra esto, se da por terminado el proceso, se tapa la parte superior del empaque con el tapón y se registra el valor de la presión como presión de saturación. En este caso, la presión de saturación fue de 49 Psi. Para finalizar, se pesa nuevamente el empaque, pero ahora saturado. El valor registrado fue de 366,7 g. En la figura 18 se aprecia cómo fue la saturación de aceite a lo largo del tiempo.

Figura 17. Montaje para el inicio de la saturación de aceite



Figura 18. Saturación de aceite a través del tiempo



2.2.6.2 Waterflooding. Antes de comenzar el *waterflooding*, es necesario estipular cuantos volúmenes porosos se van a inyectar. Para esto se necesita conocer el valor del volumen poroso. Este se determina restando el peso del empaque saturado con el peso del empaque sin saturar y dividiéndolo en la densidad del aceite.

$$VP = \frac{W_{sat} - W_{insat}}{\rho_{oil}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$VP = 39 \text{ ml}$$

Donde;

VP; Volumen Poroso (ml)

W_{sat} ; Peso del empaque saturado con aceite (g)

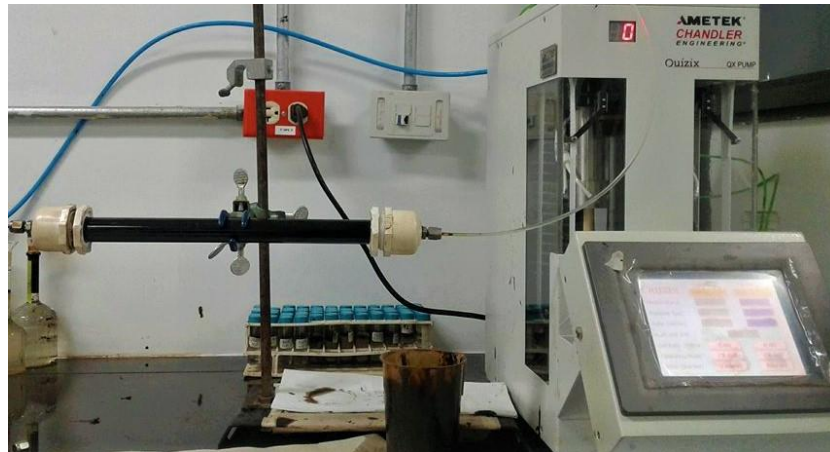
W_{insat} ; Peso del empaque antes de saturar con aceite (g)

ρ_{oil} ; Densidad del fluido que satura el medio poroso por primera vez (g/ml)

Se determinó inyectar 5 volúmenes porosos de agua sintética PIA, es decir, 195 ml. La inyección de agua se hizo de la siguiente manera: Se inyectó un volumen poroso de PIA a una tasa de 0.65 ml/min durante una hora. Luego se inyectó los 4 volúmenes porosos restantes a una tasa de 0.13 ml/min durante 20 horas. Esto se hizo de esta forma debido a que la mayor parte del aceite sale en el primer volumen poroso inyectado y este se puede recolectar en un recipiente más pequeño, de tal forma que se pueda medir mejor la cantidad de aceite recuperado.

El modo en cómo se realiza el *waterflooding* varía con respecto a la saturación de aceite en el sentido en que este se debe hacer de forma horizontal. El montaje del proceso se puede observar en la figura 19. Mientras que en la figura 20 se muestra la recuperación de aceite al finalizarse.

Figura 19. Montaje del *waterflooding*



Con la información obtenida al finalizar el proceso se puede medir la cantidad de aceite recuperado (15 ml). Este es un dato relevante ya que permite conocer la saturación de aceite residual (S_{or}) sobre la cual se medirá el factor de recobro logrado por la formulación.

$$Sor = \frac{V_{inic} - V_{rec}}{V_{inic}} \quad Sor = \frac{39 - 15}{39}$$

$$Sor = 0.6$$

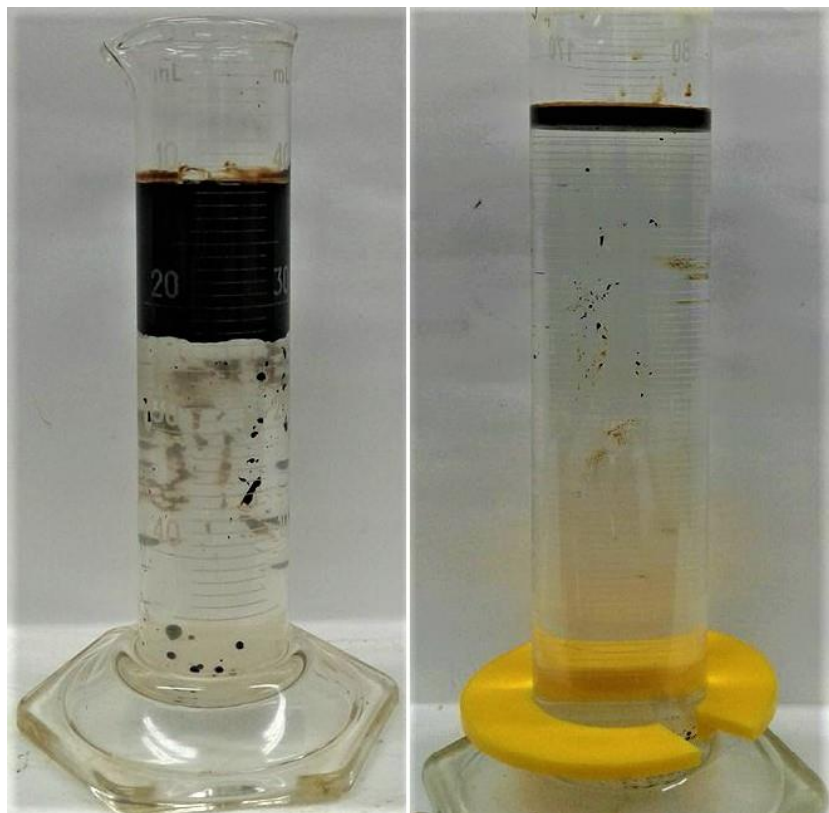
Donde;

Sor; Saturación de aceite residual (ml).

V_{inic} ; Volumen Inicial (ml).

V_{rec} ; Volumen recuperado (ml).

Figura 20. Recuperación de aceite al final del *waterflooding*. (Izq.) primer volumen poroso inyectado. (Der.) Volúmenes porosos restantes inyectados



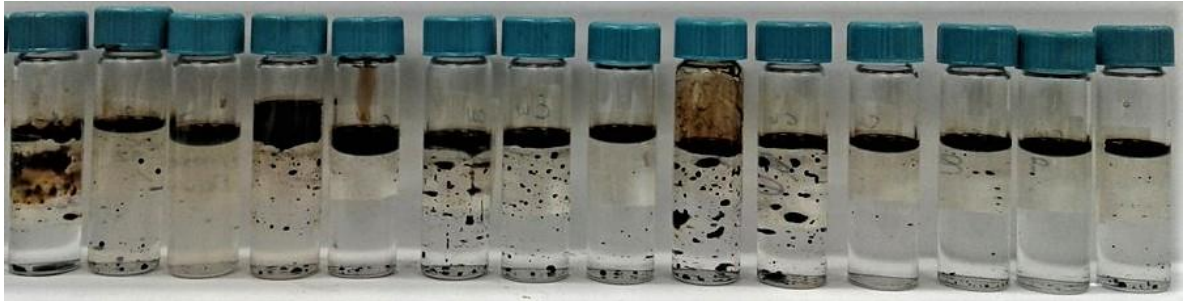
2.2.6.3 Inyección de la formulación. Este es el último paso del desplazamiento. Aquí se inyectan tres sustancias diferentes, una después de la otra. La formulación de surfactante seleccionada, *polymer drive* (Floopam 3330s de 5 cP) para empujar y finalmente agua sintética PIA. El esquema de inyección es igual al del *waterflooding*. A continuación, se explica cómo se realizó la inyección de cada uno de los componentes.

La primera sustancia en ser inyectada es la formulación de surfactante polimérico seleccionada. Se prepararon 40 ml de solución acuosa de surfactante polimérico Pluronic L-92[®] (más adelante en la sección de análisis de resultados se explicará los factores que llevaron a tomar la decisión de inyectar este compuesto). La composición de la formulación óptima es la siguiente: 1% v/v de Pluronic L-92[®], 50% v/v de agua sintética PIA x2 y se completa con agua destilada. Se inyectó en total 0,27 VP (10,5 ml) de solución del surfactante polimérico, los cuales se recolectaron en 2 viales de 5,25 ml.

Luego de la inyección de la formulación, se inyectó 0.27 VP (10,5 ml) de *polymer drive* de 5 cP, los cuales fueron recolectados en 2 viales de 5,25 ml. Para finalizar el desplazamiento, se inyectó 1.4 VP (54,6 ml) de agua sintética PIA. Estos últimos, se recolectaron en 10 viales de 5,25 ml.

El resultado final del desplazamiento se puede ver en la figura 18, donde se muestra todos los viales recolectados. Como valor agregado, se determinó el factor de recobro del proceso, dividiendo el aceite recuperado en la totalidad de los viales (6 ml) entre la cantidad de aceite inicial (24 ml). Se obtuvo que el factor de recobro fue de aproximadamente 25%.

Figura 21. Resultado final del desplazamiento



3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez terminadas todas las pruebas, se procedió a recolectar, organizar y analizar los resultados obtenidos. Como se mencionó en el inicio del documento, esta investigación se centró en la evaluación de dos propiedades fundamentales para los surfactantes poliméricos: viscosidad y tensión interfacial. Esto se llevó a cabo modificando 3 variables críticas: concentración de surfactante polimérico, salinidad y temperatura. El propósito de esta evaluación radica en la selección de una formulación óptima que tenga la mejor relación tensión interfacial/viscosidad, para posteriormente ser inyectada en un desplazamiento en medio poroso y comparar su eficiencia con la de una formulación SP convencional.

A continuación, se presenta el análisis de resultados de cada uno de los procesos que se llevó a cabo en esta investigación (medición de tensión interfacial y medición de viscosidad) y los criterios de selección que se tomaron para elegir la formulación óptima que posteriormente fue inyectada en el desplazamiento.

3.1 RESULTADOS DE VISCOSIDAD

Las mediciones de viscosidad se realizaron a los diferentes barridos de

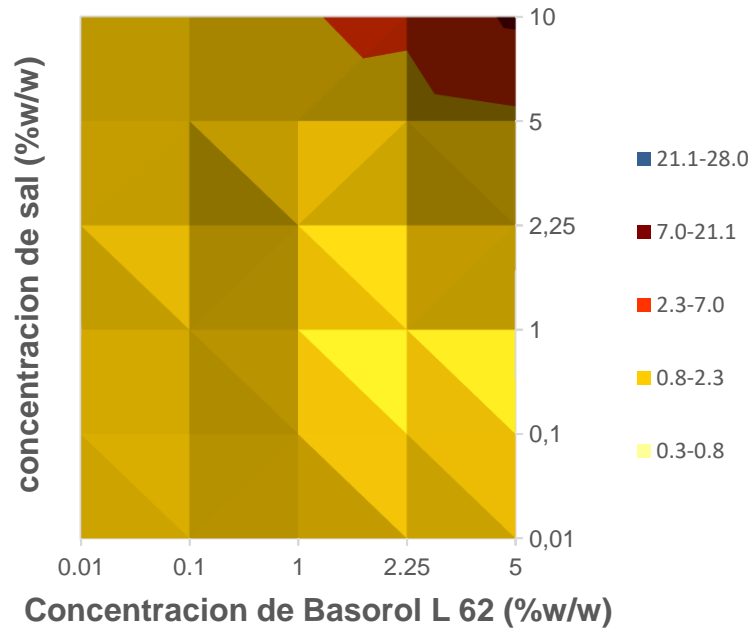
concentración de surfactante polimérico y salinidad (NaCl) que se enunciaron en secciones anteriores, a 4 temperaturas diferentes: 30, 50, 70 y 90°C.

Previo a la presentación de los resultados y su respectivo análisis, es importante mencionar que las mediciones de viscosidad a la temperatura de 90°C no fueron registradas ya que se evidenció la degradación térmica sobre el compuesto presentando separación de los componentes del sistema (surfactante polimérico y salmuera) después de realizada la prueba.

3.1.1 Resultados de viscosidad a 30° C. Los resultados de la medición de viscosidad (TIF) a 30°C fueron sintetizados en la figura 22, la cual presenta un mapa en dos dimensiones, en el que el eje “x” representa la concentración del surfactante polimérico. El eje “y”, la salinidad y el eje “z” (gama de colores) los valores obtenidos de viscosidad.

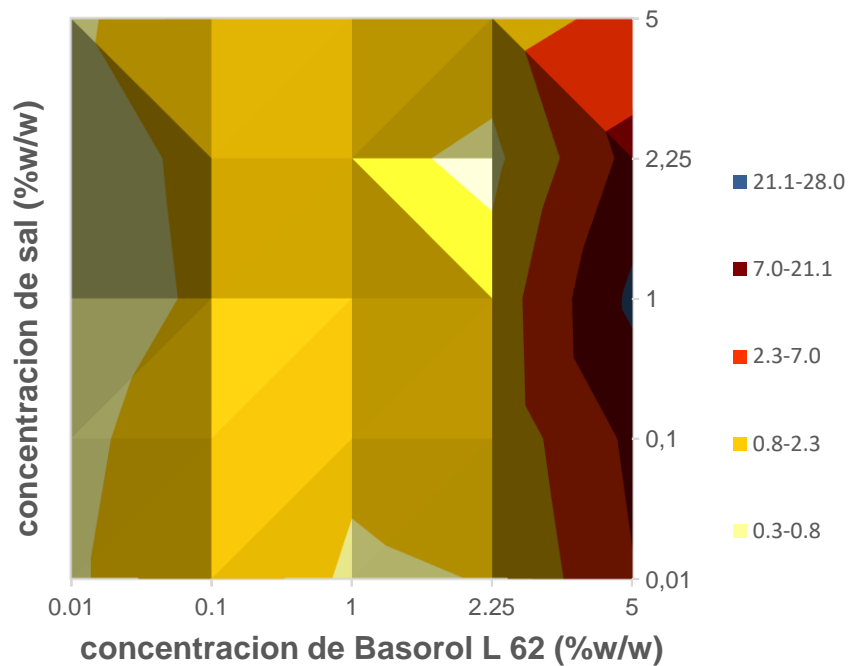
Como se puede observar en el mapa (figura 22), se exhibe el comportamiento generalizado entre las diferentes formulaciones a mantener el valor de viscosidad similar entre ellas e inclusive poco variable con el incremento de la salinidad, sin embargo, a partir de cierta concentración de surfactante polimérico y salinidad existe un desarrollo de la viscosidad, presentándose una región que contiene los mayores valores de dicha propiedad a esta temperatura. El comportamiento anteriormente mencionado para la viscosidad fue encontrado por Shaikh en su trabajo desarrollado en 1968, y explicado como una consecuencia del aumento de la fuerza en las interacciones hidrofóbicas cuando existe adición de cierta concentración de iones (sales), e incremento en el número de monómeros de surfactante polimérico presentes en la solución.

Figura 22. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 30°C



3.1.2 Resultados de viscosidad A 50°C. Las diferencias entre los mapas (figuras 22 y 23) evidencian el efecto que posee la variación, en este caso incremento de la temperatura sobre la capacidad viscosificante del surfactante polimérico, especialmente para concentraciones entre 0,01-2,25 %w/w cuya tendencia es a la disminución de la viscosidad alcanzada a la temperatura anterior, sin embargo, este comportamiento no es el mismo para concentraciones de surfactante mayores a 2,25 %w/w donde se observa un comportamiento opuesto y beneficioso, mayores valores de viscosidad (2.5 - 27 cP) son alcanzados y presentan, para una misma concentración de surfactante polimérico, incremento en la viscosidad hasta cierta concentración de sal (valor máximo de viscosidad) seguido por una disminución en el valor de la misma, asimismo, estos valores de viscosidad obtenidos son relativamente altos para formulaciones diseñadas con agentes químicos de bajo peso molecular en comparación con los polímeros.

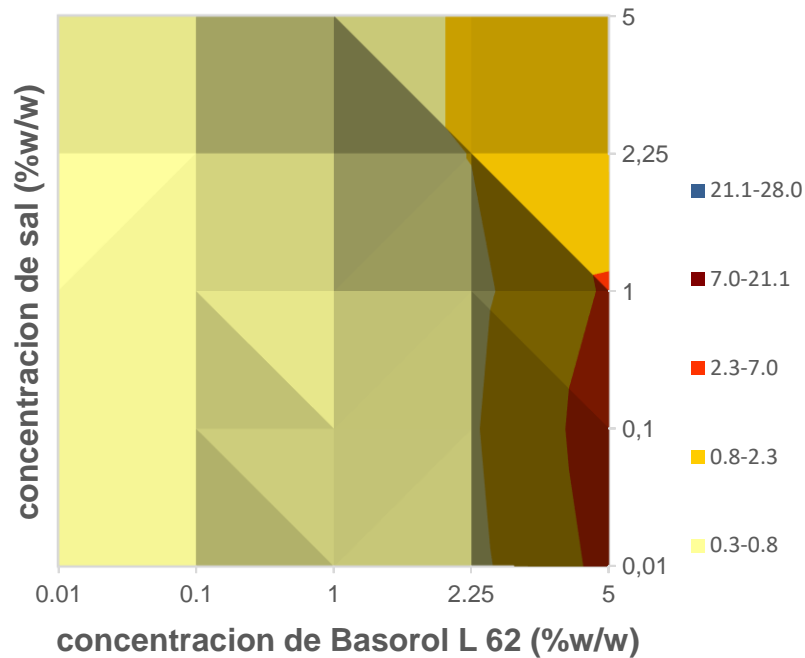
Figura 23. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 50° C



3.1.3 Resultados de viscosidad a 70°C. Los valores registrados en el mapa (figura 24) para esta temperatura demuestran que ya existe indiscutiblemente afectación de este parámetro sobre la capacidad viscosificante que este agente químico puede desarrollar, comportamiento que se evidencia con la disminución de la viscosidad para casi todas las formulaciones. Por otra parte, al detallar la región donde se encuentra los mayores valores de viscosidad y compararla con la obtenida a las temperaturas anteriores se observa el siguiente comportamiento: la región se desplaza horizontalmente hacia la derecha y verticalmente hacia abajo con el incremento de la temperatura, es decir, bajo condiciones de incrementos en la temperatura, para concentraciones mayores a 2,25 %w/w de surfactante polimérico, es necesario una mayor cantidad de agente químico y menores concentraciones de sal para alcanzar los mayores valores de viscosidad a esa

temperatura.

Figura 24. Mapa de viscosidad en función de la concentración y salinidad a 70° C



3.2 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL

Las mediciones de tensión interfacial se realizaron a los diferentes barridos de concentración y salinidad (NaCl) que se explicaron en secciones anteriores, a 4 temperaturas diferentes: 30, 50, 70 y 90°C.

Antes de presentar los respectivos análisis, es de destacar que a 70 y 90°C no fue posible medir los valores de tensión interfacial debido a dos razones. La primera es porque, a simple vista, la gota no cumplía con el requisito de que el largo fuera 4 veces el diámetro. La segunda es que la muestra se tornaba demasiado turbia (degradación térmica), por lo que el diámetro no se podía medir de forma

confiable, ya que la gota se veía difusa. Debido a lo anterior, se descartaron estos dos barridos de temperatura y el análisis estará enfocado sólo en 30 y 50°C.

3.2.1 Resultados de tensión interfacial a 30°C. Los resultados de la medición de tensión interfacial (TIF) a 30°C fueron sintetizados en la figura 25, la cual presenta un mapa en dos dimensiones, en el que el eje “x” representa la concentración del surfactante polimérico. El eje “y”, la salinidad y el eje “z” (gama de colores) los valores obtenidos de tensión interfacial.

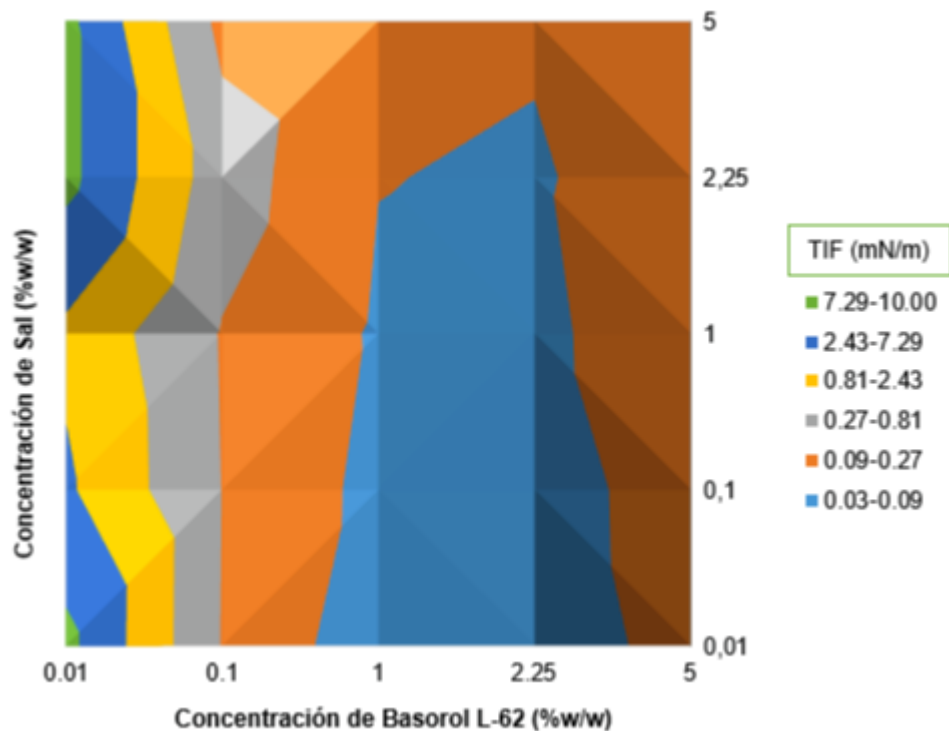
Como se puede observar, a concentraciones de surfactante polimérico muy bajas los valores de tensión interfacial (TIF) son bastante altos, algunos incluso superan el valor máximo que se puede leer con el equipo utilizado (1 mN/m). A medida que se aumenta la concentración de surfactante polimérico, los valores de TIF comienzan a disminuir progresivamente para todos los rangos de salinidad establecidos. El punto mínimo de concentración donde se logran valores ultra bajos se encuentra entre 1 y 3%w/w. Este valle que se observa en la figura 25 es muy importante, porque los valores ultra bajos se logran para un amplio rango de salinidades (casi todos los evaluados), lo cual confirma que los surfactantes poliméricos presentan alta resistencia a la presencia de iones de sal (P. Raffa 2016). Con lo anterior, se pudo deducir que la concentración óptima para lograr los valores más bajos de tensión interfacial debía estar entre 1 y 2,25 %w/w.

Adicionalmente se puede ver que, si la concentración sigue aumentando, la TIF comienza a aumentar también. Esto se explica debido a que las cadenas hidrofóbicas comienzan a tener un papel negativo (P. Raffa 2016), diferente al que ayuda a que estas disminuyan la TIF a concentraciones más bajas.

La salinidad, al igual que la concentración de surfactante polimérico, puede tener un efecto tanto positivo como negativo dependiendo de la concentración que se

aplique. Concentraciones de sal de hasta 2,25 %w/w favorecen la disminución de la tensión interfacial. Valores por encima de este presentan efectos negativos, incluso entre 1 y 2,25 %w/w, que fue donde se encontraron los valores más bajos de TIF. La razón por la que ocurre este fenómeno es debido a que la presencia de iones aumenta las fuerzas de repulsión e impide que el surfactante polimérico se ubique en la interfase agua-aceite (P. Raffa 2016).

Figura 25. Mapa de TIF en función de la concentración de surfactante polimérico y salinidad a 30°C



3.2.2 Resultados de tensión interfacial a 50°C. Las diferencias entre los valores obtenidos de tensión interfacial a 30 y 50°C son bastante marcadas. En la figura 26 se observa el mapa de tensiones a 50°C. A simple vista se puede ver que hubo

un aumento generalizado en la TIF, sobre todo entre 1 y 2,25 %w/w de surfactante polimérico, que es el rango donde se encontraban los mejores resultados de TIF en la temperatura anterior.

Si se analiza más a fondo el mapa, es posible notar que el aumento de TIF no ocurrió para todas las concentraciones de surfactante polimérico y salinidad. Entre 0,01 y 0,1 %w/w de surfactante polimérico la TIF disminuyó para casi todos los valores de salinidad, por lo que el comportamiento de la molécula fue opuesto, para este rango, en las dos temperaturas. También se puede destacar el hecho que, a pesar de haber subido la TIF, entre 1 y 2,25 %w/w de surfactante polimérico se mantuvo el mismo orden de magnitud (10^{-2} mN/m) y los valores siguen siendo los más bajos del sistema. Por lo que se confirma el supuesto de que la concentración óptima del surfactante polimérico está entre 1 y 2,25 %w/w.

A pesar de los bajos valores de tensión interfacial obtenidos, se pudo llegar a la conclusión de que la temperatura es un factor crítico, incluso más que la concentración y la salinidad, ya que un aumento de este parámetro generaba amplias variaciones de las propiedades medidas.

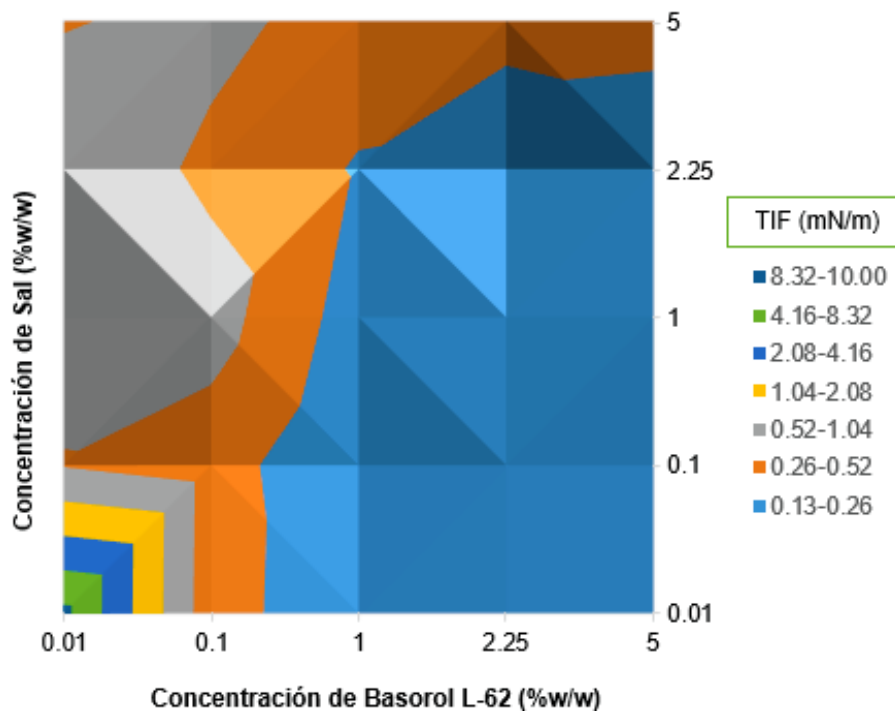
3.3 SELECCIÓN DEL SURFACTANTE POLIMÉRICO PARA EL DESPLAZAMIENTO

Con los resultados obtenidos anteriormente se determinó que la concentración óptima del surfactante polimérico debía estar entre 1 y 2,25 %w/w. Finalmente, se decidió tomar 1 %w/w como la concentración a la cual se iba a realizar el desplazamiento debido a que es la más baja dentro del rango.

En un intento por optimizar la formulación del surfactante polimérico a inyectar, se

decidió evaluar los 8 diferentes surfactantes poliméricos disponibles a la concentración seleccionada. Lo que se buscaba era encontrar al que presentara la mejor relación viscosidad/tensión interfacial, tomando como base la evaluación hecha al Basorol I-62[®]. Este proceso de optimización incluía utilizar algunas propiedades del campo colombiano, por lo que no se usó salmuera de NaCl, sino agua sintética PIA para la preparación de las formulaciones (50% del volumen).

Figura 26. Mapa de TIF en función de la concentración de surfactante polimérico y salinidad a 50°C



En resumen, se prepararon 8 formulaciones, de 40 ml cada una, utilizando los diferentes surfactantes poliméricos así: 10000 ppm de surfactante polimérico, 50% del volumen de agua sintética PIA x2, el resto se completó con agua destilada.

Luego se midió viscosidad y tensión interfacial a cada una de ellas a 30°C.

Como se observa en los datos obtenidos de la tabla 2, la viscosidad de los diferentes surfactantes poliméricos fue aproximadamente la misma, por lo que el criterio de selección se limitó a la tensión interfacial. De este modo, se seleccionó el Pluronic I-92® como candidato de desplazamiento, ya que fue el que mostró el valor de TIF más bajo.

Tabla 2. Resumen de los datos obtenidos al medir viscosidad y tensión interfacial a los diferentes surfactantes poliméricos

Compuesto (10000 ppm)	Viscosidad (cP)	Tensión Interfacial (mN/m)
Basorol L-62	2.7	0.07908
Basorol L-101	2.7	0.17707
Pluronic L-31	2.5	-
Pluronic L-43	2.6	0.20092
Pluronic L-64	2.2	0.04731
Pluronic F-68	2.5	-
Pluronic L-92	2.8	0.01590
Pluronic P-105	2.4	0.10475

3.3.1 Evaluación del Pluronic I-92 como candidato de desplazamiento. A pesar de tener el comportamiento base que se obtuvo al hacer la evaluación de Basorol I-62®, se tomó la decisión de hacer dos barridos de concentración y temperatura al Pluronic I-92® y medir únicamente tensión interfacial, ya que la

viscosidad no presentaba grandes variaciones. Esto con el propósito de corroborar que la tendencia del comportamiento del Pluronic I-92[®] fuera acorde a la que se obtuvo con el Basorol I-62[®].

En la figura 27, se registra el comportamiento de la tensión interfacial en función de la concentración de Pluronic I-92[®]. A pesar de que la salmuera era diferente (PIA en vez de NaCl), la tendencia del comportamiento de la tensión interfacial es similar a la que se había registrado. La principal diferencia radica en los valores obtenidos, ya que los de Pluronic I-92[®] son más bajos que los del Basorol I-62[®].

Al igual que con la concentración, se hizo un barrido de temperatura. Los resultados se encuentran en la figura 28. Aquí nuevamente se corrobora el comportamiento expuesto por el Basorol I-62[®] anteriormente. Se puede observar que la temperatura afecta negativamente la tensión interfacial. Para el Pluronic I-92[®] se evaluó a 24°C, esto debido a que esta era la temperatura a la cual se iba a hacer el desplazamiento (temperatura del laboratorio). Es interesante notar que en este punto se logró el valor de TIF más bajo de todas las mediciones que se hicieron.

Con el trabajo mostrado en esta sección, se pudo confirmar que el Pluronic I-92[®] era la mejor opción, de todas las posibles, para llevar a cabo el desplazamiento en medio poroso.

3.4 ANÁLISIS DEL DESPLAZAMIENTO EN MEDIO POROSO

En esta sección se analizará los resultados obtenidos en los desplazamientos en medio poroso para el surfactante polimérico (Pluronic I-92[®]) y la formulación SP convencional para su posterior comparación. En cuanto a este último, los datos

fueron tomados de la tesis de pregrado titulada *Efecto de la viscosidad y las propiedades reológicas en el porcentaje de recuperación de una fórmula SP para un campo petrolero*, la cual fue ejecutada en paralelo a esta investigación.

3.4.1 Desplazamiento surfactante polimérico Pluronic I-92®. La mayor parte de los resultados de este desplazamiento fueron mostrados en la sección 2.2.5. Allí se indicó que el factor de recobro obtenido al final del proceso fue de aproximadamente 25%. En la figura 29 se muestra el comportamiento de la presión a medida que se lleva a cabo la inyección de cada uno de los baches. Se puede observar un aumento continuo de la presión para casi todo el proceso, la cual se logra estabilizar al final.

Un hecho a destacar es que el aumento en la presión de inyección comienza a darse después que se inyecta el bache de la formulación de surfactante polimérico. Este comportamiento se explica por dos razones. La primera es que, después de inyectar el bache de formulación, se inyecta el *Polymer drive*. Este, al ser de mayor viscosidad, provoca el aumento inicial de la presión de inyección. La segunda razón, es debido al efecto generado por la inyección del bache de surfactante polimérico, ya que, al disminuir la tensión interfacial, favorece la creación de un banco de aceite en el frente de inyección, lo que hace que haya mayor resistencia al flujo, debido a los fluidos acumulados, y por ende aumento de la presión de inyección.

Figura 27. TIF en función de la concentración para el Pluronic I-92®

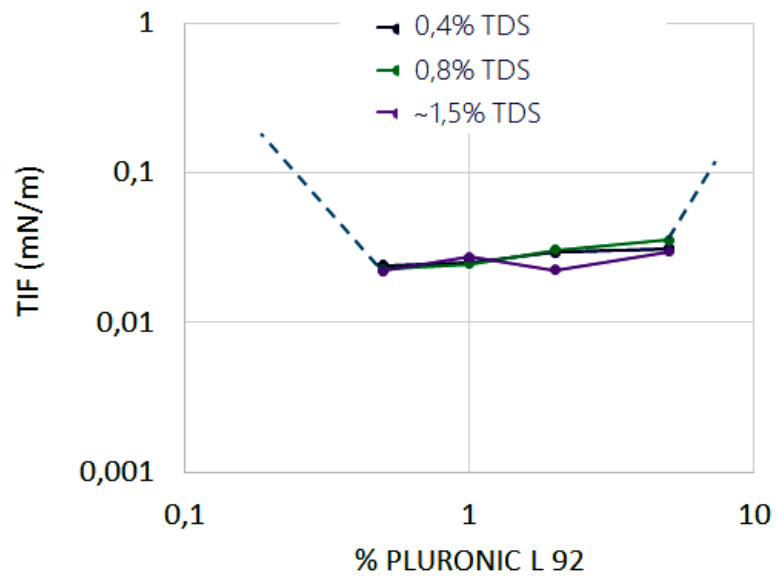


Figura 28. TIF en función de la temperatura para el Pluronic I-92®

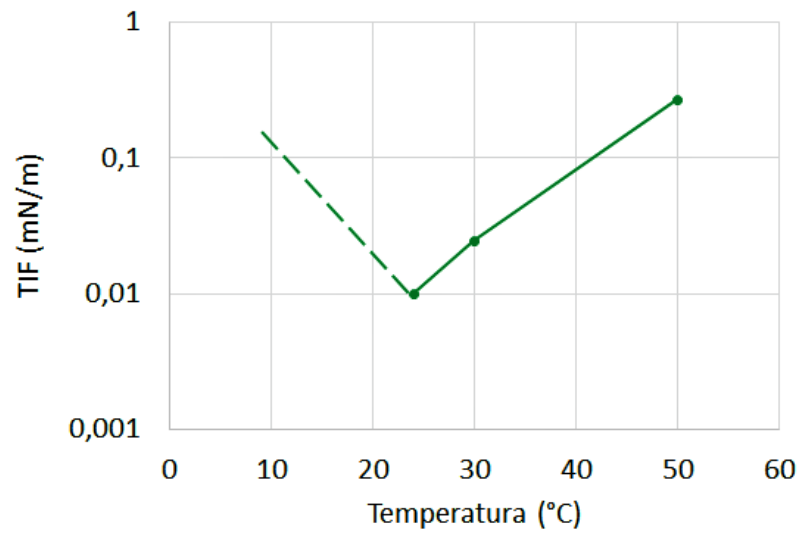
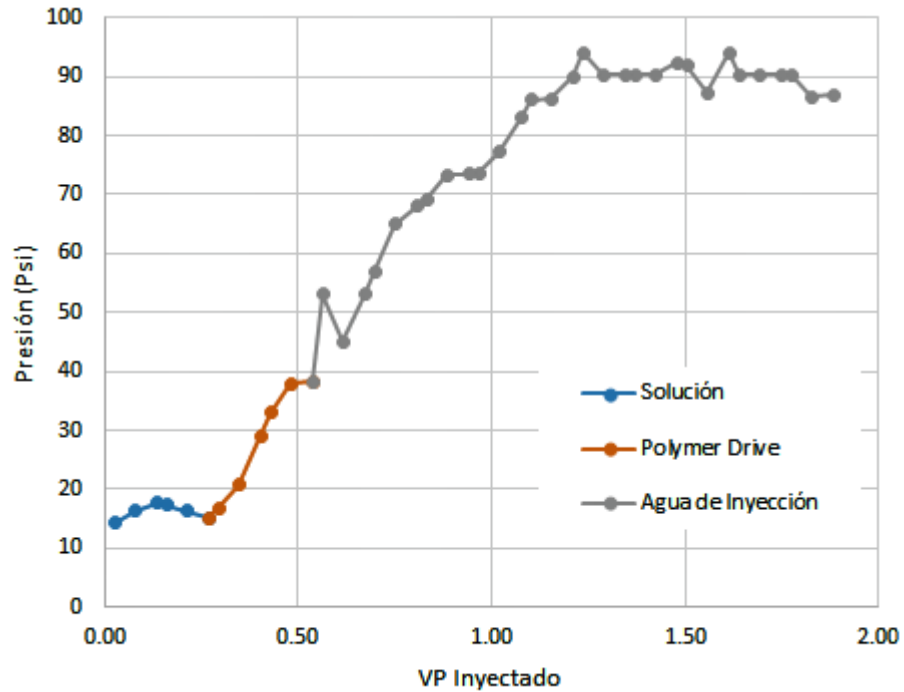


Figura 29. Comportamiento de la presión en función de los volúmenes porosos de Pluronic I-92 inyectados



3.4.2 Desplazamiento de la formulación SP convencional. Según la información proporcionada, el factor de recobro del desplazamiento para la formulación SP convencional fue de aproximadamente 22%. Es importante destacar que las condiciones de operación, armado del empaque, VP inyectados y campo utilizado, fueron las mismas que para el desplazamiento con el surfactante polimérico.

En la figura 30 se muestra el comportamiento de la presión a medida que se inyectaban los volúmenes porosos de las diferentes sustancias. Como análisis inicial, se puede notar que la presión de inyección fue bastante alta. Al igual que en el caso anterior, la presión aumenta progresivamente, hasta 1,7 VP inyectados, pero cae de forma aparatosa hasta la culminación del proceso. Una posible

explicación a este fenómeno es que, tras la inyección de la formulación SP se formó el banco de aceite, pero las condiciones no permitieron que este avanzara en bloque, sino que llegó hasta cierto punto y, posiblemente, fue atravesado por el *chase wáter*. La base de esto radica en la figura 31, donde se observa que después del 7° vial, la recuperación de aceite fue prácticamente nula.

En los efluentes obtenidos al finalizar el proceso se observa que la mayor cantidad de aceite recuperado se produce una vez se deja de inyectar la formulación, es decir, al inicio de la inyección del Polymer drive. Esto podría indicar que la acción del surfactante es inmediata y una vez deja de hacer efecto, la recuperación de aceite cae drásticamente.

Figura 30. Comportamiento de la presión en función de los volúmenes porosos de formulación SP inyectados

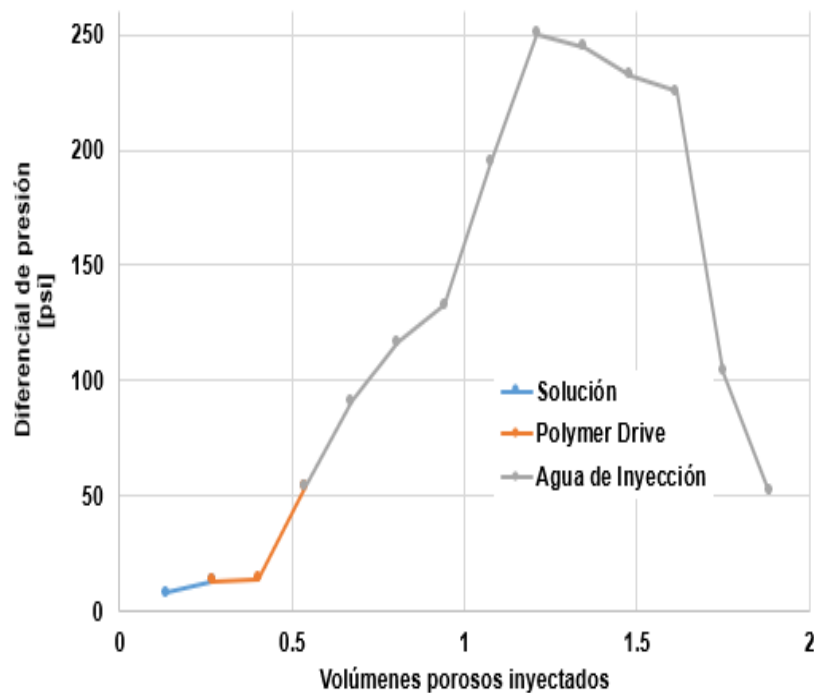


Figura 31. Efluentes recuperados tras el desplazamiento de la formulación SP



3.4.3 Comparación de los desplazamientos de surfactante polimérico y SP convencional. El primer parámetro que comparar entre los dos procesos es la presión. Los valores de presión difieren en gran medida uno del otro. Como se observa en la figura 32, los valores de la presión en el surfactante polimérico son mucho más bajos que los obtenidos con la SP. Esto se explica porque la viscosidad de la formulación SP era mayor que la del surfactante polimérico, haciendo así que la presión necesaria para desplazarlo fuera mayor. En ambos casos se puede apreciar la creación de un banco de aceite (aumento de la presión de forma regular), producto de la acción del surfactante. Pero, debido a los problemas mencionados en la sección anterior, el surfactante polimérico logró desplazarlo homogéneamente a lo largo del proceso, mientras que la formulación SP no lo hizo; de hecho, es muy probable que en el desplazamiento de la formulación SP hubo una irrupción temprana del agua, ya que la presión sufre una caída abrupta después de cierto punto. Otra evidencia que sustenta este argumento es que el empaque de arena del surfactante polimérico se veía, aparentemente, más limpio que el de la formulación SP.

El segundo parámetro que analizar es la forma en cómo se recuperó el aceite a medida que se inyectaban los volúmenes porosos. Como se observa en la figura

33, la recuperación de aceite con el surfactante polimérico fue homogénea a lo largo del proceso. Esto indica que el surfactante polimérico tiene acción prolongada, es decir, las trazas que quedan a medida que se siguen inyectando fluidos, continúan trabajando para mejorar la recuperación de aceite. Como se ve en la figura 33, esto no ocurre con la formulación SP, ya que el surfactante actúa solo al principio de la inyección, una vez que se aumentan los VP de fluidos inyectados, su acción es prácticamente nula.

Otro factor de análisis son las concentraciones utilizadas en las formulaciones. Mientras que para el surfactante polimérico se utilizó 1 %w/w de materia activa, en la formulación SP se utilizó 0.6 %w/w. En ambos casos se usó la misma concentración de agua sintética PIA. esto es un factor relevante, ya que la concentración de la materia activa determina si un proceso de inyección es viable o no. Aun así, la concentración del surfactante polimérico no fue tan elevada para lograr los resultados obtenidos.

El cuarto parámetro es el factor de recobro. En la figura 34 se observa la gráfica comparativa del factor de recobro acumulado en función de los volúmenes porosos inyectados para el desplazamiento con el surfactante polimérico y la formulación SP convencional. Se puede ver que, en el caso de la SP, el factor de recobro aumenta de forma exponencial hasta un punto donde se estabiliza ($\pm 23\%$). Por el contrario, en el surfactante polimérico, para una misma cantidad de VP inyectados, el factor de recobro aumenta casi de forma lineal hasta el final ($\pm 25\%$). Esto último es muy importante porque indica que no se ha alcanzado la zona de estabilización, por lo que se presume que el factor de recobro podría ser mucho mayor si se continua con el proceso. De acuerdo con lo anterior, la inyección del surfactante polimérico mostró una eficiencia mayor, ya que logra un factor de recobro superior al de la formulación SP, bajo las mismas condiciones.

Figura 32. Comparación del comportamiento de la presión en el desplazamiento utilizando un surfactante polimérico (izquierda) y una formulación SP convencional (derecha)

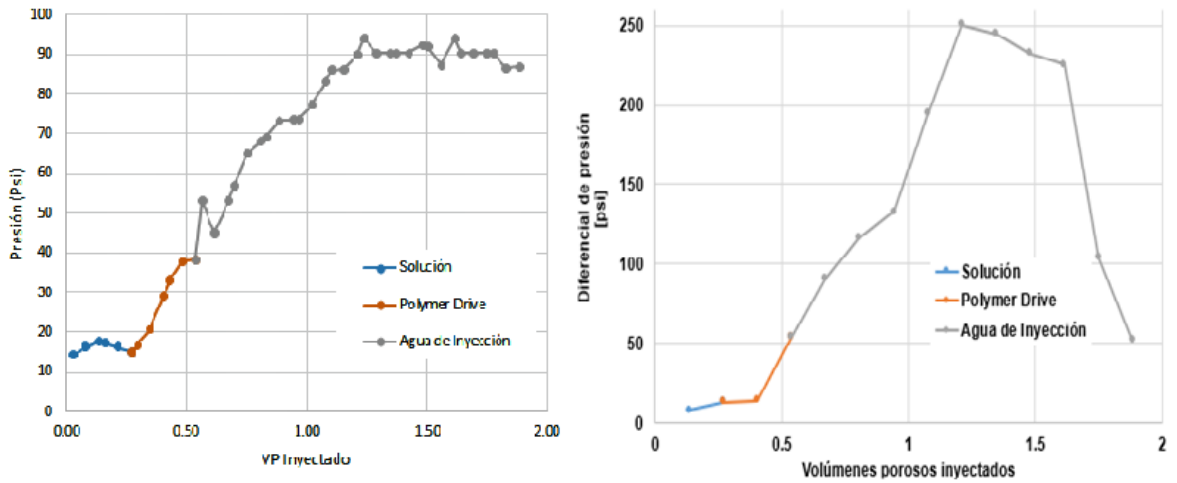


Figura 33. Comparación de los efluentes obtenidos con el surfactante polimérico (arriba) y la formulación SP convencional (abajo)

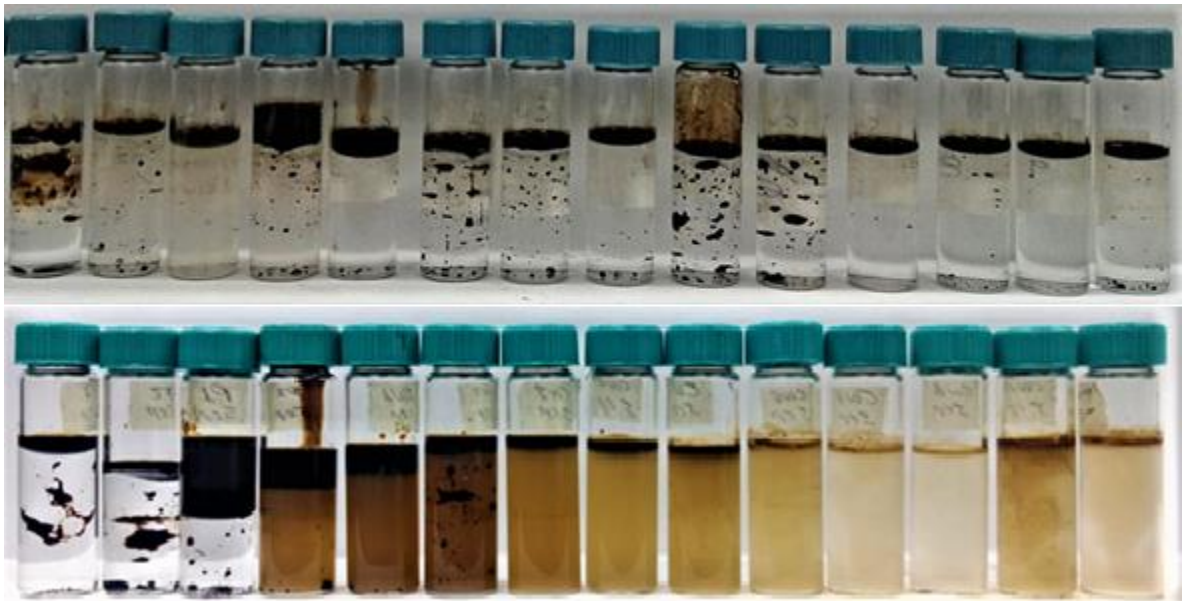
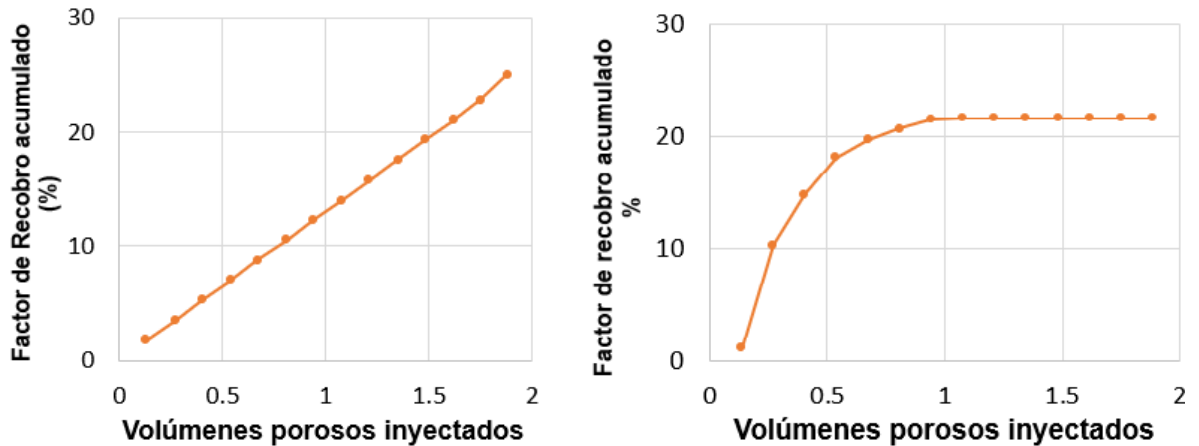


Figura 34. Comparación del factor de recobro acumulado en función de los VP inyectados para una inyección con surfactante polimérico (Izq.) y una formulación SP convencional (Der.).



Por último, se tiene como parámetro de comparación la turbidez de los efluentes. Si se compara la turbidez de los efluentes en la figura 33, es bastante notorio el hecho que los de la SP son mucho más turbios. Aunque en los objetivos de esta investigación no se busca analizar los efluentes mediante pruebas de laboratorio, si se considera importante destacarlo y proponerlo como variable de análisis para futuras investigaciones, ya que esta turbidez se observa solo después de inyectar el Polymer drive y puede significar posibles afectaciones con el surfactante (creación de emulsiones).

En conclusión, los surfactantes poliméricos muestran un potencial latente para ser estudiados y aplicados al recobro mejorado de petróleo, ya que muestra resultados similares, en algunos casos mejores, que los obtenidos por técnicas de recobro químico ya existentes (inyección SP). Estos mostraron propiedades muy importantes que son clave para aumentar el factor de recobro en un campo de petróleo. Por lo anterior, se considera que estos pueden llegar a aumentar su desempeño si son estudiados a mayor profundidad.

4 CONCLUSIONES

- Los surfactantes poliméricos muestran tener potencial para el recobro mejorado de hidrocarburos, ya que exhiben características importantes como disminución de la tensión interfacial y aumento de la viscosidad significativos cuando se ajustan parámetros como lo son la salinidad, la concentración y la temperatura.
- A partir de los resultados obtenidos se evidencia que a las condiciones adecuadas de los parámetros temperatura, salinidad y concentración de surfactante se puede obtener valores óptimos de comportamiento interfacial y reológico.
- El comportamiento reológico para el surfactante polimérico Basorol L 62 obtiene mejores resultados a temperaturas entre 50-70 °C en el rango de salinidad evaluado y concentraciones de surfactante de más de 3% en peso, ya que es dentro de estas condiciones donde se logran las regiones con los mayores valores de viscosidad.
- Los surfactantes poliméricos permiten obtener muy bajas tensiones en un amplio rango de concentración y de salinidad, sin embargo, su desempeño es susceptible a variaciones de la temperatura. A pesar de esto, se espera que su estabilidad térmica, química y mecánica sea mejor que la de los surfactantes tipo sulfatos y los polímeros tipo HPAM.
- El recobro obtenido en el ensayo de desplazamiento en un medio poroso modelo es aproximadamente igual al obtenido con una formulación Surfactante-Polímero con un valor de Numero Capilar similar.

5 RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta, que en la presente investigación se utilizaron surfactantes poliméricos tri-bloque copolímero (PEO-PPO-PEO) de carácter no iónico, se propone reproducir la metodología propuesta con otro tipo de surfactantes poliméricos de diferente estructura molecular y carácter iónico.
- Dado que las pruebas de laboratorio para la medición de viscosidad se desarrollaron a la misma tasa de corte, se recomienda analizar el efecto de la variación en este parámetro sobre la capacidad viscosificante de la solución de surfactante polimérico.
- Evaluar en laboratorio la pérdida de surfactante polimérico producto del fenómeno de retención en el medio poroso mediante el estudio y diseño de metodologías que permitan su cuantificación.
- Estudiar el efecto que tiene el tamaño del bache inyectado en la eficiencia de desplazamiento de los surfactantes poliméricos, con el fin de optimizar la formulación seleccionada.
- Determinar el impacto que puede llegar a tener el cambio de mojabilidad producido por los surfactantes poliméricos, a través de estudios sistemáticos en el laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Audibert, J-F. Argillier. *Thermal stability of sulfonated polymers*. San Antonio, USA: SPE, 1995.
- A. Thomas, N. Gaillard, C. Favero. *Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery*. Oil and Gas Science and Technology, 2013.
- A.NN El-Hoshoudy, et al. «Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate.» *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016: 779-785.
- Alexandridis, Paschalis. «Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces; thermodynamics, structure, dynamics, and modeling.» *Colloids and surfaces*, 1994: 1-46.
- Amaya. M, Amaya. R, Castaño. H. *Casabe: Revitalización de un campo maduro*. Oilfield Review, 2012.
- American Petroleum Institute. *API RECOMMENDED PRACTICE 63 (RP 63)*. Washington: API, 1990.
- Barajas, F, y S Perez. «Efecto de la viscosidad y las propiedades reológicas en el porcentaje de recuperación de una formula SP para un campo petrolero.» *Escuela de ingeniería Química. UIS*, 2018: 1-25.
- Bautista, Lizeth, y Ivan Ariza. *EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE Y EL TAMAÑO DEL BACHE INYECTADO SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN SURFACTANTE*. Tesis de pregrado de Ingeniería de petróleos, Bucaramanaga: Universidad Industrial de Santander, 2017.
- Castro.R. *Polymer flooding improve volumetric sweep efficiency in waterflooding processes*. Journal of oil, gas and alternative energy sources, 2016.

- Chen, Fuzhen. «Evaluation the performance of sodium metaborate as a novel alkali in alkali/.» *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2012: 8.
- Dai, S, y Ravi P. «pH-responsive polymers: Synthesis, properties and applications.» *Soft matter*, 2008: 435-449.
- David B. Levitt, Gary A. Pope. *Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery*. Tulsa, USA: SPE, 2008.
- Dimitrov, I. «Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interactive entities.» *Prog. Poly. Sci*, 2007: 1275-1343.
- E., Manrique. *EOR: Current Status and Opportunities*. SPE international, 2010.
- Green, Won , et al. *Enhanced Oil Recovery*. Richardson: Society of petroleum engineers, 1998.
- Green. D, Whillhite. G. *Enhanced Oil Recovery*. SPE Textbook series, 1998.
- Guo, Lijuan, Ming Han, y et al. «Laboratory investigation of polymeric surfactants for EOR in high salinity and high temperature reservoir.» *SPE*, 2016: 1-8.
- Shaikh, S, S Ali, y E Abu-sharkh. «Synthesis and solution properties of poly(acrylamide-styrene) block copolymers with high hydrophobic content.» *Eng. Sci*, s.f.: 1962-1968.
- Hartstein A, Kusskraa V y Godec M. *Recovering Stranded Oil Can Substantially Add to U.S. Oil Supplies*. EUA: Oficina de Energía Fósil del Departamento de Energía de EUA, 2006.
- Holmberg, Krister, Bo Jonsson, y Bengt Kronberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Chichester: John wiley and sons ltda, 2003.
- J, Izquierdo. *Manual para el procesamiento de agua de inyección en un campo petrolero*. ESPOL, 2010.
- K.S., Sorbie. *Polymer-Improved Oil Recovery*. Boca Raton, FL: CRC Press Inc, 1991.
- Maatsouka, H. «Molecular weight dependence of non-surface activity for ionic amphiphilic diblock copolymers.» *Soft matter*, 2012: 8504-8563.
- Moon Suk Kim, et al. «Preparation and Characterization of MPEG–PCL Diblock

- Copolymers with Thermo-Responsive Sol–Gel–Sol Phase Transition.» *Wiley Interscience*, 2006: 5413-5423.
- N. Gaillard, B. Giovannetti, C. Favero. *Improved oil recovery using thermally an chemically protected compositions based on co-and ter-polymers containing acrylamide*. Tulsa, USA: SPE, 2010.
- Raffa, P, y et al. «Polymeric surfactants: Synthesis, porperties and links to applications.» *Chemical Reviews (Chemical Reviews)*, 2015: 8504-8563.
- Raffa, Patrizio. «Polymeric surfactants forenhanced oil recovery: A review.» *Journal of petroleum science and engineering*, 2016: 723-731.
- S.Z, Mahdavi, y Aalaie J. «Study of polyacrylamide-surfactant system on the water oil interface properties and rheological propeties for EOR.» *Arabian Journal of Chemistry*, 2016: 1-11.
- Sheng, James J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Kidlington: Elsevier, 2011.
- Shupe, Russell D. *Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers*. SPE, 1981.
- . *Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers*. JPT, 1981.
- SNF. «EOR 101.» *Oil-EOR Handbook ESP*, 2016: 12.
- Sorbie, K.S. *Polymer Improved Oil Recovery*. CRC Press Inc, 1991.
- Wu., Zhiwei. «Effect of viscosity and interfacial tension of surfactant–polymer.» *production engineering*, 2013: 8.
- Xie J, Liu F.P. *Degradation and Protection of Polymer Used for Enhanced Oil Recovery*. Shandong: Shandong University, 2007.