

Estudio reológico de suspensiones de óxidos en soluciones salinas de poliacrilamida parcialmente hidrolizada, utilizadas como fluidos de desplazamiento en recobro mejorado

Tulio Andrés Prada Sánchez

**Trabajo de Grado para Optar el título de
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos**

Director

Samuel Fernando Muñoz Navarro
Magister en Hidrocarburos

Codirector

Adán Yovani León Bermúdez
Doctor en Química

Rodrigo Gonzalo Torres Sáez
Doctor en Bioquímica y Biología Molecular

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi esposa Caterine Ariza Quiroga, amor de mi vida. Tu apoyo constante y enorme cariño me brindaron las fuerzas necesarias para nunca decaer y siempre estar en pie. Eres mi soporte y fuente de inspiración en las largas jornadas de estudio y trabajo.

Quiero también hacer una dedicatoria especial a mis padres Blanca Rosa y Tulio, de quienes he recibido gran amor y cariño. Siempre me han apoyado y colaborado en todo lo que he realizado en mi vida y este logro no ha sido una excepción. Gracias a mi madre por prender la velita en los momentos difíciles.

Agradecimientos

Agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander por el apoyo institucional, al cuerpo docente de la escuela de ingeniería de petróleos por su valiosa instrucción académica y formación profesional.

Agradecimiento al Grupo de Investigación de Recobro Mejorado (GRM) por su apoyo académico y administrativo, a sus integrantes en cabeza del profesor Samuel Fernando Muñoz, por sus consejos, opiniones y recomendaciones que enriquecieron el desarrollo del proyecto de grado. Al doctor Adán Gyovany León Bermúdez, por toda su dedicación y colaboración durante el desarrollo de la tesis, sus consejos y aportes fueron sumamente valiosos.

Del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), quiero agradecer al químico Álvaro Villar García, coordinador de los laboratorios de optimización de producción y recobro mejorado, de quien recibí el primer apoyo para iniciar el estudio de la maestría, sin su colaboración hubiese sido imposible llevar a cabo el desarrollo experimental. Al doctor Rodrigo Gonzalo Torres Sáez, por sus aportes en los temas de nanotecnología. Al químico Carlos Alberto Torres Camacho, quien colaboró con profundas discusiones teórico-prácticas y apoyo experimental. Al químico José Luis Pinto Camargo, quien me ayudó enormemente con la ponencia realizada en el workshop de recobro mejorado realizado de manera virtual con la SPE Rusia, en la que se expuso parte de los resultados del presente trabajo.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	12
1 Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2 Marco Teórico	15
2.1 El Recobro Mejorado Y La Inyección De Polímeros	15
2.2 Relación De Movilidad	16
2.3 Polímeros Para Recobro Mejorado	18
2.4 Propiedades Reológicas De Las Soluciones De Hpam	20
2.5 Aplicación De Nanotecnología En Recobro Mejorado.....	23
2.5.1 Efecto Sobre La Mojabilidad.....	23
2.5.2 Alteración De La Tensión Superficial	24
2.5.3 Aplicación De Nanopartículas Con Polímeros	25
3 Metodología	26
3.1 Materiales.....	27
3.1.1 Polímero.....	27
3.1.2 Nanopartículas	28
3.2 Preparación De Las Soluciones De Polímero	29
3.2.1 Composición De Las Aguas De Producción	29
3.2.2 Salmuera Como Fluido De Preparación	31

3.2.3 Agua Destilada Como Fluido De Preparación	32
3.3 Determinación De Los Rangos De Estabilidad De Las Soluciones De Polímeros	32
3.4 Efecto Del Sodio, El Calcio Y El Polímero Sobre La Viscosidad De La Solución.	34
3.5 Preparación De Soluciones Hpam/Nanopartículas	36
3.6 Estudio Reológico Del Sistema Np/Hpam/Na/Ca	40
4 Resultados.....	41
4.1 Estabilidad De La Solución De Polímero	41
4.2 Viscosidad De Las Soluciones De Polímero: Efecto Del Hpam Y Los Iones En Solución.....	49
4.3 Evaluación De Las Metodologías De Preparación De Soluciones Np/Hpam.....	56
4.4 Capacidad De Suspensión De Las Nanopartículas Y Definición De Los Rangos De Evaluación.....	61
4.5 Estudio Reológico De Las Suspensiones De Nanopartículas En Soluciones De Hpam	64
4.5.1 Variación De La Viscosidad De La Solución De Hpam Con Las Nanopartículas..	65
4.5.2 Comportamiento Reológico – Ensayos Rotacionales.....	67
4.5.3 Comportamiento Reológico – Ensayos Oscilatorios.....	74
5 Conclusiones	83
6 Recomendaciones.....	85
Referencias Bibliográficas	86

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 modelos matemáticos de viscosidad de fluidos pseudoplásticos.....	20
Tabla 2 Caracterización de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.....	28
Tabla 3 Propiedades básicas de las nanopartículas utilizadas en este estudio.....	28
Tabla 4 Cálculo de las concentraciones de sodio y calcio en el diseño de experimental .	35
Tabla 5 Diseño experimental para determinar el efecto de las sales y el polímero en la viscosidad de la solución.....	36
Tabla 6 Experimento de viscosidad de la solución de polímero diseño 2 ³ +1.....	51
Tabla 7 Análisis estadístico ANOVA de los parámetros HPAM, CaCl ₂ y NaCl.....	52
Tabla 8 Coeficientes de regresión.....	55
Tabla 9 Resultados de viscosidad con cada metodología de preparación	56
Tabla 10 Estadísticos básicos de los resultados de viscosidad	58
Tabla 11 Análisis ANOVA de la comparación de metodologías de preparación.....	58
Tabla 12 Prueba de rango múltiple para la viscosidad. LSD 95%.....	59
Tabla 13 Diferencias entre metodologías	60
Tabla 15 Parámetros de los modelos reológicos ajustados para las soluciones SiO ₂ /HPAM @60°C.....	70
Tabla 16 Parámetros de los modelos reológicos ajustados del sistema Al ₂ O ₃ /HPAM @60°C	73

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Relación de movilidad baja (derecha) y alta (izquierda).....	18
Figura 2 Estructura química de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.	19
Figura 3 Ensayo oscilatorio para la determinación de G' y G''	22
Figura 4 Diagrama general de las etapas experimentales del proyecto	27
Figura 5 Distribución de sodio y calcio en aguas de producción de campos de Colombia	30
Figura 6 Puntos experimentales para establecer las regiones de estabilidad	33
Figura 7 Metodología # 1 de preparación de soluciones HPAM/NP (Sharma et al., 2016)	37
Figura 8 Metodología # 2 de preparación de soluciones HPAM/NP (Yousefvand & Jafari, 2018)	38
Figura 9 Metodología # 3 de preparación de soluciones HPAM/NP (Corredor-Rojas et al., 2018)	39
Figura 10 Metodología # 4 de preparación de soluciones HPAM/NP (W. Chen et al., 2020)	39
Figura 11 Imágenes de las soluciones de polímero en las tres zonas.	45
Figura 12 Zonas de compatibilidad con salmuera como fluido de preparación. Solubilidad total (verde), zona turbia (amarillo) zona de precipitación (rojo).....	46

Figura 13 Turbidez de las soluciones de polímero en función de la concentración de sodio y calcio utilizando salmuera como fluido de preparación.....	47
Figura 14 Variación de la turbidez en función del calcio en solución.....	47
Figura 15 Variación de la turbidez en función del sodio en solución.....	48
Figura 16 Turbidez de las soluciones de polímero en función de la concentración de sodio y calcio utilizando agua destilada como fluido de preparación	48
Figura 17 Viscosidad de la solución de polímero en medio salino.....	50
Figura 18 Diagrama estandarizado de Pareto para la viscosidad.....	53
Figura 19 Gráfica de efectos principales para la viscosidad de la solución de polímero .	53
Figura 20 Gráfica de interacción para la viscosidad.....	54
Figura 21 Superficie de respuesta de la viscosidad en función de la fuerza iónica de CaCl ₂ y NaCl a 1500 ppm de HPAM	56
Figura 22 Diagrama de cajas y bigotes de los resultados de viscosidad con las diferentes metodologías.	60
Figura 23 Registro fotográfico de las soluciones de SiO ₂ /HPAM @ t=1h.....	62
Figura 24 Registro fotográfico de las soluciones de Al ₂ O ₃ /HPAM @ t=1h.....	63
Figura 25 Registro fotográfico de las soluciones de TiO ₂ /HPAM @ t=1h	63
Figura 26 Registro fotográfico de las soluciones de ZnO/HPAM @ t=1h.....	63
Figura 27 Viscosidad de slnes de HPAM con diferentes nanopartículas @7,3 s ⁻¹ , 30°C. 66	
Figura 28 Variación de la viscosidad de la solución de polímero con nanopartículas a la concentración óptima	67
Figura 29 Curva de flujo de la solución de polímero con nanopartículas de SiO ₂	68

Figura 30 Reograma τ vs γ de la solución de polímero con nanopartículas de SiO ₂ en suspensión	71
Figura 31 Desviación estándar de los modelos ajustados respecto de los datos experimentales.....	69
Figura 32 Curva de flujo de la solución de polímero con nanopartículas de Al ₂ O ₃	72
Figura 33 Reograma τ vs γ con nanopartículas de Al ₂ O ₃ en suspensión	72
Figura 34 Desviación estándar de los modelos ajustados respecto de los datos experimentales.....	74
Figura 35 Módulo de almacenamiento de la solución de polímero con nanopartículas de SiO ₂ en suspensión	77
Figura 36 Módulo de pérdida de la solución de polímero con nanopartículas de SiO ₂ en suspensión	78
Figura 37 Comparación de los módulos G' y G'' con SiO ₂	79
Figura 38 Módulo de almacenamiento de la solución de polímero con nanopartículas de Al ₂ O ₃	80
Figura 39 Módulo de pérdida de la solución de polímero con nanopartículas de Al ₂ O ₃ ..	81
Figura 40 Comparación de los módulos G' y G'' con SiO ₂	82

Resumen

Título: Estudio experimental del efecto de nanopartículas de óxidos metálicos sobre el comportamiento reológico de soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (hpam), utilizadas en recobro mejorado *

Autor: Tulio Andrés Prada Sánchez **

Palabras Clave: Poliacrilamida parcialmente hidrolizada, nanopartículas, óxidos metálicos, reología, viscosidad.

Descripción:

Se realizó el estudio del efecto de las nanopartículas de óxidos sobre el comportamiento reológico de soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizadas, considerando un ambiente salino cuya composición tenía tanto iones monovalentes y divalentes. La primera parte consistió en determinar las regiones de estabilidad de la solución de polímero y el efecto de los iones en solución sobre la viscosidad de la solución polimérica. Con estos resultados se estableció una solución de referencia acorde a la composición del agua de un campo colombiano para realizar el estudio con las nanopartículas. Los resultados indican que las soluciones de polímero son estables en ciertos rangos de composición de calcio y sodio, y dependen también de la forma de preparación de la solución. Cuando las sales ingresan a la solución de polímero, la solución es más estable que cuando se prepara la solución con las sales previamente adicionadas. Los resultados del estudio reológico indican que las nanopartículas mejoran el comportamiento pseudoplástico, mejorando el índice de comportamiento de flujo a concentraciones bajas de nanopartículas de óxido de aluminio y de silice. En el caso del óxido de titanio, los resultados muestran que no hay capacidad de suspensión ni mejoramiento de las propiedades reológicas. La viscoelasticidad de las soluciones de polímero se ve mejorada con la suspensión de nanopartículas de óxido de aluminio y de silicio, lo que se puede ver por el aumento de los valores de los módulos de almacenamiento.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro. Magister en Hidrocarburos. Codirector 1: Adan Yovani León Bermúdez. Doctor en Química. Codirector 2: Rodrigo Gonzalo Torres Saez. Doctor en Bioquímica

Abstract

Title: Experimental study of metal oxides nanoparticles effect on the rheological behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) solutions, used in enhanced oil recovery *

Author: Tulio Andrés Prada Sánchez **

Key Words: Hydrolyzed Partially Polyacrylamide, nanoparticles, metal oxides, rheology, viscosity.

Description:

The study of the effect of oxide nanoparticles on the rheological behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions was carried out, considering a saline environment whose composition had both monovalent and divalent ions. The first part consisted in determining the regions of stability of the polymer solution and the effect of the ions on the viscosity of the polymer solution. With these results, a reference solution was established according to the composition of the water in a Colombian field to carry out the study with the nanoparticles. The results indicate that the polymer solutions are stable in certain ranges of composition of calcium and sodium, and also depends on the way the solution is prepared. When the sales enter the solution after polymer, it is more stable than when the solution is prepared with the previously added sales. In this saline medium the results of the rheological study indicate that the nanoparticles improve the pseudoplastic behavior, improving the flow behavior index at low concentrations of aluminum oxide and silica nanoparticles. In the case of titanium oxide, the results show that there is no suspension capacity or improvement of rheological properties. The viscoelasticity of the polymer solutions is improved with the suspension of aluminum oxide and silicon nanoparticles, which can be seen by the increase in the values of the storage module.

* Grade Project

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro. Magister in Hydrocarbons. Co-director 1: Adan Yovani León Bermúdez. PhD in Chemistry. Co-director 2: Rodrigo Gonzalo Torres Saez. PhD in Biochemistry.

Introducción

El recobro mejorado con polímeros se ha realizado de manera satisfactoria en diferentes proyectos a nivel piloto, así como en aplicaciones de masificación (Manrique et al., 2010). En Colombia se han realizado varios pilotos donde se han mostrado resultados prometedores en campos como Dina (Dueñas et al., 2018), Balcón (Perez et al., 2012) y Yariguí-Cantagallo (Maya et al., 2015). La efectividad de la técnica se basa en el mejoramiento de la relación de movilidad debido al aumento de la viscosidad del fluido desplazante. Sin embargo, el interés en la aplicación de nuevas tecnologías como las nanopartículas, para ayudar a mejorar propiedades roca-fluido, despierta el interés por conocer si es posible que estas tecnologías puedan usarse de manera simultánea. En este sentido se quiere saber cómo afecta la suspensión de nanopartículas de óxidos al comportamiento reológico del fluido de polímero y si es posible obtener un fluido estable que no presente separación de fases durante los tiempos de inyección. Se sabe también que los fluidos poliméricos de poliacrilamida parcialmente hidrolizada son afectados en su viscosidad por la salinidad, específicamente por los iones en solución debido a su naturaleza electrolítica. Es necesario, por lo tanto, entender como la salinidad puede afectar la viscosidad del polímero y determinar los rangos de ampliación de la técnica para el caso de los campos en Colombia.

Se han llevado a cabo estudios a nivel de laboratorio sobre el uso de la nanotecnología en sistemas de polímero (Bennetzen & Mogensen, 2014). El objetivo de estos estudios ha estado enfocado principalmente en el mejoramiento del control de movilidad, la estabilidad térmica y la tolerancia a la salinidad (A. Maghzi et al., 2013; Maurya & Mandal, 2016; Ogolo et al., 2012).

En los estudios realizados hasta el momento, se ha encontrado que las nanopartículas de sílice, pueden llegar a mejorar el comportamiento pseudoplástico de las soluciones de polímero a bajos esfuerzos de corte (A. Maghzi et al., 2013). Sin embargo otros autores indican que las

nanopartículas tienen un efecto adverso sobre la viscosidad de soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada, comportamiento contrario al que tendría con poliacrilamida (Zeyghami et al., 2014). La mayoría de los estudios se realizaron en soluciones preparadas con agua destilada o sistemas salinos de NaCl.

En el presente estudio se dividió en dos partes. La primera correspondió al estudio de la estabilidad y viscosidad de las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizadas con iones monovalentes y divalentes en solución, con el fin de establecer el rango de aplicación de la técnica para el caso de los campos en Colombia y de igual modo establecer el sistema acuoso de referencia sobre el cual realizó el estudio del efecto de las nanopartículas sobre el comportamiento reológico de las soluciones de polímero, que corresponde a la segunda parte.

1 Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinar experimentalmente el comportamiento reológico de suspensiones de nanopartículas de óxidos en soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar el efecto de la fuerza iónica de Na⁺ y Ca²⁺ sobre la viscosidad de soluciones poliméricas de HPAM, mediante ensayos reológicos.
- Definir los tipos de nanopartículas de óxidos metálicos más adecuados para el desarrollo del proyecto, con base en sus características fisicoquímicas, aspectos técnicos de ensayo y capacidad de suspensión en fase acuosa.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas de óxidos metálicos sobre el comportamiento reológico de soluciones de Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM).

2 Marco teórico

2.1 El recobro mejorado y la inyección de polímero

El mundo está aumentando continuamente la demanda de energía y el petróleo representa uno de los renglones más importantes actualmente dentro de la canasta energética mundial. El consumo de petróleo en el 2019 aumentó por debajo de 0.9 millones de barriles por día (b/d), con un incremento en la demanda de combustibles líquidos de 1.1 millones b/d y superando los 100 millones de b/d por primera vez (British Petroleum, 2020). La producción mundial de hidrocarburos alcanzó en 2019 los 1.7339×10^{12} b/d, de los cuales Colombia produce actualmente cerca de 745403 b/d en promedio (ANH, 2021). Además, los cambios recientes en los precios del petróleo, que se vieron disminuidos notablemente durante el 2020 y que han ido recuperándose en 2021, han obligado a las empresas del sector de hidrocarburos a rediseñar sus estrategias de producción. En el caso de Colombia, y en particular de la empresa estatal de petróleos Ecopetrol, las reservas probadas a 2020 fueron de 1770 millones b/d, lo que equivale a una vida media de 7.5 años (Ecopetrol, 2020). Este escenario ha hecho que aumente el interés por el desarrollo e implementación de técnicas para el aumento de la producción, conocidas como Recobro Mejorado.

Los yacimientos de hidrocarburos producen en su etapa inicial de manera natural debido a la diferencia de presión entre el yacimiento y el pozo. Esta energía es aportada mediante mecanismos tales como, gases disueltos, expansión de agua, segregación gravitacional, expansión del medio rocoso y empuje por agua. Cuando la energía asociada a este mecanismo se agota, el yacimiento comienza a depletarse y la producción de crudo disminuye. Esta etapa se conoce como producción primaria y se llega a recobrar cerca de un 10% del aceite original en sitio (OOIP, original oil in place) (O. P. Ward et al., 2009). En este punto, aún queda una gran cantidad de hidrocarburos y se requiere un nuevo mecanismo que aporte energía al yacimiento para vencer las

fuerzas que se oponen a la movilidad del crudo. La segunda etapa en el desarrollo de los yacimientos, generalmente continua con procesos de inyección de agua y gas, con los cuales se busca mantener presión y desplazar el aceite hacia el pozo productor, para llevarlo a superficie mediante algún sistema de levantamiento. Típicamente, el factor de recobro durante estas dos primeras etapas de producción se encuentra entre 35% y 50% del OOIP (Green & Willhite, 1998).

En una tercera etapa del desarrollo del yacimiento se pueden considerar diferentes alternativas de aplicación entre las cuales se encuentran los procesos químicos, miscibles, microbianos y térmicos (Terry, 2003), que en su conjunto componen lo que se conoce como técnicas de recobro mejorado (EOR, por sus siglas en inglés Enhanced Oil Recovery). Seleccionar una u otra depende de las características propias del yacimiento, tales como los fluidos de formación, las propiedades de la roca y el costo-beneficio del proyecto.

La inyección de polímeros es la técnica de recobro más utilizada, sobre todo en formaciones de areniscas donde alcanza cerca de un 77% de los procesos de recobro químico implementados a nivel mundial (Rellegadla et al., 2017). Su objetivo principal es mejorar la eficiencia de barrido del aceite mediante la viscosificación del agua y la consecuente alteración de la relación de movilidad entre estos dos fluidos de yacimiento. Con base en proyectos de aplicación de la técnica, es posible estimar el incremento en el factor de recobro en 5-30% del OOIP (Abidin et al., 2012).

2.2 Relación de movilidad

Durante la inyección de agua, el fluido de desplazamiento tiende a tomar el camino de menor oposición dentro de la formación, usualmente las capas de mayor permeabilidad, hacia las zonas de menor presión. En un escenario de invasión con agua, donde la viscosidad del aceite y el agua sean similares, esta desplazará el aceite hacia el pozo productor, sirviendo como fluido de

empuje. Cuando existe una diferencia importante de viscosidad, el agua pasará a través de los volúmenes de aceite, disminuyendo la eficiencia de barrido. Este fenómeno se conoce como digitación viscosa.

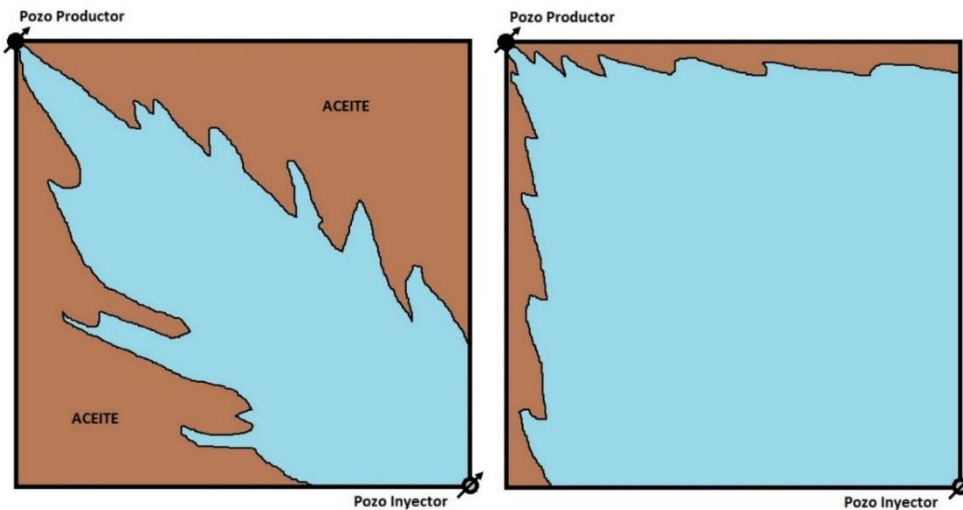
El parámetro que permite establecer la diferencia de movilidades entre los fluidos a través de la roca del yacimiento es la relación de movilidad, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\mu_o k_w}{\mu_w k_o} \quad (1)$$

La relación de movilidad se define como el cociente entre la movilidad del fluido desplazante y la del fluido desplazado, relacionando la permeabilidad efectiva de cada fluido con sus viscosidades. En el caso en que la relación de movilidad es mayor a uno ($M > 1$), como en un proceso de inyección de agua, el desplazamiento de aceite se considera ineficiente o desfavorable, ya que, al tener el agua una mayor movilidad que el aceite en el medio poroso, ocasiona una irrupción temprana en el pozo productor con un incremento en el corte de agua (Sorbie, 1991) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Figura 1

Relación de movilidad baja (derecha) y alta (izquierda).



Tomado de: Green, D., & Willhite, P. (1998). *Enhanced Oil Recovery* (S. Series (ed.)). SPE Series.

Cuando la relación de movilidad es menor a 1 ($M < 1$), se considera favorable, ya que el barrido volumétrico aumenta y, por lo tanto, se recupera más aceite (Green & Willhite, 1998). La función del polímero en el agua es aumentar la viscosidad del agua, mejorando la eficiencia lineal y de área debido a la disminución de la relación de movilidad agua-aceite. El polímero también puede disminuir la permeabilidad a la fase acuosa, lo que contribuye aún más a disminuir la relación de movilidad (Lake, 1996). Una ilustración del efecto físico de una reducción de la relación de movilidad puede verse en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

2.3 Polímeros para recobro mejorado

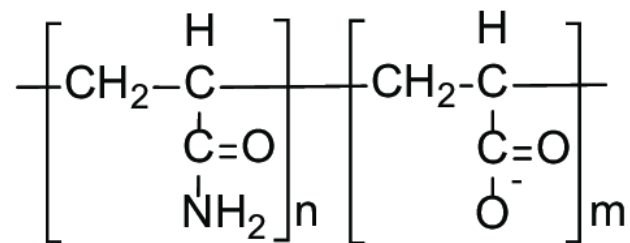
El objetivo de agregar polímeros al agua durante un proceso de recobro mejorado es modificar las propiedades reológicas del fluido de desplazamiento, con el fin último de mejorar

la relación de movilidad agua-aceite mediante el incremento de la viscosidad de la fase acuosa (Giese & Powers, 2002).

Los polímeros utilizados en recobro mejorado se pueden dividir en dos clases: polímeros sintéticos y polímeros naturales. Entre los polímeros sintéticos el más utilizado es la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), la cual es una molécula soluble en agua con un peso molecular entre 1×10^6 y 8×10^6 . Su grado de hidrólisis es uno de los parámetros más importantes y es la razón de su comportamiento particular en las soluciones acuosas. La estructura de la molécula de poliacrilamida se representa en la Figura 2. Entre los principales inconvenientes del uso de las soluciones de poliacrilamida como fluido de desplazamiento se encuentran su sensibilidad a las sales, y la degradación que sufre debido a efectos mecánicos y químicos (Pei et al., 2014). Para superar estos inconvenientes, se han propuesto alternativas tales como la síntesis de poliacrilamidas de muy alto peso molecular y la copolimerización con monómeros que le otorguen resistencia tanto a la temperatura como a la salinidad (Li et al., 2013).

Figura 2

Estructura química de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada



2.4 Propiedades reológicas de las soluciones de HPAM

Las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada son conocidas por su sensibilidad a la degradación por cizallamiento (Seright et al., 2011). La viscosidad aparente de estas soluciones tiende a adoptar un comportamiento reo-adelgazante con el incremento de la velocidad de corte como resultado del cambio en la conformación estructural de la molécula de polímero cuando las moléculas se desenrollan y se alinean entre ellas en la dirección del esfuerzo aplicado (Ballard et al., 1988; Park et al., 2001).

El comportamiento viscoso de las soluciones de poliacrilamida puede ser modelado con modelos no newtonianos que ajusten el comportamiento pseudoplástico (Tabla 1).

Tabla 1

Modelos matemáticos de viscosidad de fluidos pseudoplástico

Modelo	Expresión matemática
	$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1}$
	η : viscosidad aparente [cp]
Ostwald de Waale	K: índice de consistencia [mPa·s ⁿ] n: índice de comportamiento de flujo $\dot{\gamma}$: velocidad de corte [s ⁻¹]
	$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{1/2}} \right)^{\alpha-1}$
Ellis	η_0 : viscosidad a velocidad de corte cero $\dot{\gamma}_{1/2}$: esfuerzo de corta para $\eta = \eta_0/2$ $\alpha-1$: pendiente de la curva logarítmica

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}}$$

η_0 : viscosidad a velocidad de corte cero

Carreau Yasuda

η_{∞} : viscosidad a velocidad de corte infinita

λ : constante de tiempo

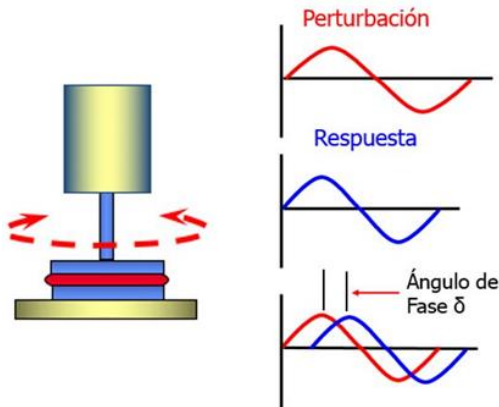
n-1: pendiente de la ley de potencia

a: constante de Yasuda

Otra propiedad importante que poseen los fluidos no newtonianos como las soluciones de poliacrilamida, es la viscoelasticidad. Además de sus propiedades viscosas, que indican la resistencia al flujo, así también, los fluidos pueden tener propiedades elásticas que les confieren una resistencia a la deformación, o también puede ser entendido como la capacidad para recuperar la forma luego de la aplicación de un esfuerzo. La caracterización de la viscoelasticidad de un fluido puede realizarse por medio de procedimientos experimentales tales como la relajación de esfuerzos, cedencia a la deformación, recuperación de la deformación y experimentos oscilatorios. En los experimentos oscilatorios, se toma en cuenta una deformación pequeña o perturbación con una amplitud oscilatoria sobre el fluido en una geometría cono-plato a una frecuencia determinada.

Figura 3

Ensayo oscilatorio para la determinación de G' y G'' .



Tomado de: Martínez María Pilar. 2019. Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional. <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

La relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo complejo, el cual a su vez puede descomponerse en dos componentes, una de ellas imaginaria, las cuales se denominan módulo de almacenamiento (G') y pérdida (G'') respectivamente (2).

$$G^* = G' + iG'' \quad 2$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad 3$$

El ángulo de desfase entre la perturbación y la respuesta se puede relacionar con los módulos mediante la 3. Si $\delta=0^\circ$, el fluido se considera elástico, Si $\delta=90^\circ$, el fluido se considera viscoso, Si $0^\circ < \delta < 45^\circ$, el fluido se considera con comportamiento elástico predominante, Si $0^\circ > \delta > 45^\circ$, el fluido se considera con comportamiento viscoso predominante.

2.5 Aplicación de nanotecnología en recobro mejorado

En los últimos años ha venido incrementándose la cantidad de estudios de laboratorio sobre la aplicación de nanotecnología en recobro mejorado (Bennetzen & Mogensen, 2014; Lau et al., 2017; Ogolo et al., 2012; H. Zhang et al., 2014). Las nanopartículas poseen propiedades únicas que pueden ayudar a mejorar los diferentes procesos de recobro. Propiedades como alta área superficial, reactividad química específica o superficie altamente activa sirven para potenciar mecanismos de recuperación (Hashemi et al., 2014; Hu et al., 2016; Kim et al., 2006; H. Zhang et al., 2016; T. Zhang et al., 2015). Entre los beneficios que pueden ayudar en la recuperación de hidrocarburos se encuentra el mejoramiento de la calidad de los fluidos inyectados, la alteración de la viscosidad y densidad, la disminución de la tensión superficial, la alteración de la mojabilidad y otros tantos efectos (Bayat & Junin, 2015; Cheraghian & Hendraningrat, 2016; Ghosh Chaudhuri & Paria, 2014; Ragab & Hannora, 2015; Zaid et al., 2014).

2.5.1 Efecto sobre la mojabilidad

La mojabilidad es la preferencia de un sólido por el contacto con un líquido o un gas, el cual es conocido como la fase mojante. Esta propiedad es muy importante debido a la injerencia que tiene en la facilidad de los hidrocarburos para moverse en el medio poroso. Cuando un yacimiento tiene preferencia o mojabilidad al crudo, la fase oleosa tenderá a mojar la roca y por lo tanto será retenido por el medio poroso, incluso durante el barrido con un fluido de desplazamiento. Si la preferencia de la roca es al agua, será este fluido el retenido y la fase aceite tendrá mayor libertad para fluir y ser desplazada.

Se han realizado diferentes estudios sobre la alteración de la mojabilidad de areniscas naturalmente mojadas por aceite mediante la inyección de nanopartículas hidrofílicas de óxido de silicio, logrando un cambio en la preferencia hacia el agua y la adsorción de nanopartículas sobre la superficie de la roca (Ju & Fan, 2009). Se han utilizado como solventes agua y etanol para la suspensión de nanopartículas de óxido de silicio en donde se encontró que, en corazonces con mojabilidad al agua, se logró incrementar la recuperación de aceite empleando nanopartículas hidrofóbicas y neutras debido a la alteración de la mojabilidad y mecanismos adicionales como la reducción de la tensión interfacial (Onyekonwu & Ogolo, 2010). En este sentido, también se han utilizado nanopartículas de óxido de aluminio con el objetivo de alterar la mojabilidad de areniscas desde altamente mojado por aceite hacia altamente mojado por agua con el subsecuente incremento en la producción de hidrocarburo (J. Giraldo et al., 2013). Asimismo, se han realizado experimentos que indican que a condiciones de alta temperatura y presión el uso de nanopartículas de óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de zirconio disminuye el ángulo de contacto, lo que hace a la roca más mojabable al agua (Cao et al., 2017).

2.5.2 Alteración de la tensión superficial

La reducción de la tensión superficial permite alterar la mojabilidad de la roca, lo que a su vez disminuye la presión capilar y conduce a un aumento del recobro de hidrocarburos. Habitualmente la reducción de la tensión se realiza por medio de surfactantes, los cuales interactúan con superficies de diferente naturaleza gracias a su carácter anfifílico. Las nanopartículas se han propuesto como co-ayudantes de los surfactantes o incluso como

tratamientos individuales. La presencia de nanopartículas en una mezcla de surfactantes puede mejorar su reología y mejorar su efecto sobre la reducción de la tensión interfacial y superficial. La sílice se ha propuesto inicialmente como reductor de tensión interfacial, logrando valores finales de tensión de hasta 1.75 mN/m (Roustaei et al., 2013). Se han usado salmueras con nanopartículas de óxido de aluminio en suspensión logrando reducir la tensión agua-aceite de 19.2 a 12.8 mN/m (Ju et al., 2006).

2.5.3 Aplicación de nanopartículas con polímeros

Actualmente, la aplicación de nanopartículas en fluidos de desplazamiento se ha realizado en dos formas. La primera contempla la modificación estructural de la molécula de polímero con nanopartículas a nivel de síntesis y la segunda la aplicación en forma de suspensiones, donde la solución de polímero sirve como medio continuo para la suspensión de nanopartículas.

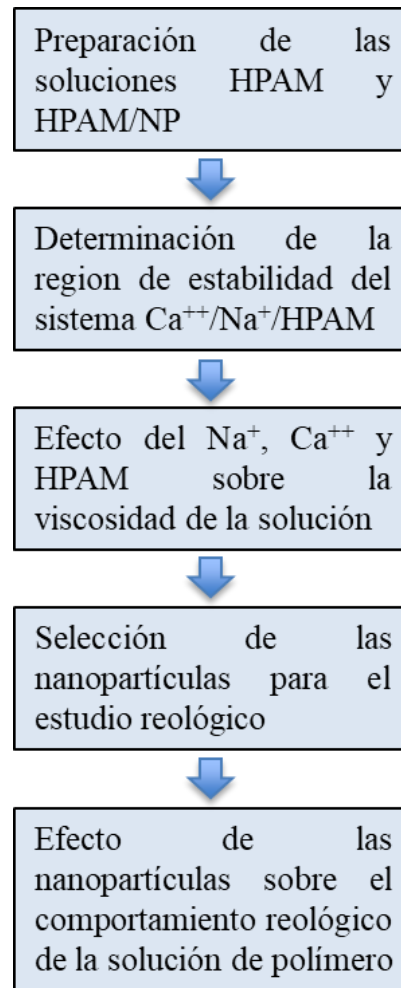
Las nanopartículas se han propuesto para mejorar la viscosidad de los polímeros en la inyección de fluidos debido a que mejoran la estabilidad térmica de la solución de polímero y previenen su degradación. Las nanopartículas de óxido de silicio en suspensión, sobre la solución de polímero puede mejorar las propiedades viscosas y mitigar los efectos de degradación por temperatura y salinidad (Cheraghian et al., 2014; Ali Maghzi et al., 2012, 2014). Algunos estudios a nivel de laboratorio muestran que algunos óxidos metálicos como el TiO₂ (Cheraghian, 2016) y el FeO (Tarek & El-Banbi, 2015) pueden mejorar la eficiencia de barrido durante un proceso de recobro mejorado.

3 Metodología

En el presente capítulo se presenta en detalle el desarrollo experimental realizado con el fin de evaluar el efecto de nanopartículas de óxidos metálicos sobre el comportamiento reológico del sistema acuoso HPAM/Na⁺/Ca⁺⁺. La primera parte consistió en la determinación de la influencia de la salinidad -representada en la forma de iones monovalentes y divalentes- sobre la viscosidad de soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Este resultado permitió establecer los rangos composicionales de sodio y calcio, donde el sistema HPAM/Na⁺/Ca⁺⁺ es estable y no genera precipitación del polímero. Con estos resultados se seleccionó una composición de NaCl y CaCl₂, típica de un agua de formación de un campo petrolero de interés; esto con el fin de mantener constantes los parámetros de fuerza iónica y concentración de polímero y así poder estudiar exclusivamente el efecto de las nanopartículas sobre la viscosidad del sistema. Los experimentos fueron realizados en el Centro de Innovación y Tecnología del Instituto Colombiano del Petróleo, en el laboratorio de Optimización de Producción y Recobro Mejorado, área experimental de Química de Producción. En la **Figura 4** se representan de manera general las diferentes etapas de proyecto.

Figura 4

Diagrama general de las etapas experimentales del proyecto

**3.1 Materiales****3.1.1 Polímero**

Para el presente estudio se utilizó un polímero comercial de poliácridamida parcialmente hidrolizada de bajo peso molecular, utilizado en proyectos piloto de inyección de polímeros en un campo colombiano. Se realizó su caracterización con base en las metodologías existentes en los procedimientos del Instituto Colombiano del Petróleo. Los resultados de la caracterización se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2

Caracterización de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada

Polímero	Hidrólisis [%]	Humedad [%]	Peso Molecular [MDa]
HPAM	29	10.2	4-6

3.1.2 Nanopartículas

En el presente proyecto se evaluaron 4 muestras de nanopartículas comerciales: óxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO). Su selección correspondió al interés por parte de la industria en obtener información sobre su efecto en los fluidos de desplazamiento, ya que es bien conocida su utilidad para mejorar propiedades roca-fluido y de la fase aceite (Agista et al., 2018).

Las nanopartículas utilizadas son de tendencia hidrofílica y fueron proporcionadas por Sigma Aldrich. Sus propiedades básicas se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3

Propiedades básicas de las nanopartículas utilizadas en este estudio

Nanopartícula	Tamaño de partícula [nm]	Área Superficial [m ² /g]	Densidad [g/mL] @ 25°C
SiO ₂	5 - 20 (TEM)	590 - 690 (TEM)	2.2 - 2.6
Al ₂ O ₃	< 50 nm (TEM)	>40 (BET)	-
TiO ₂	21 (TEM)	35 - 65 (BET)	4.26
ZnO	< 50 nm (BET)	>10.8 (BET)	-

3.2 Preparación de las soluciones de polímero

La preparación de las soluciones de polímero se realizó con base en la práctica recomendada número 63 del Instituto Americano del Petróleo. El documento sugiere que inicialmente se prepare una solución de 5000 ppm de concentración de polímero y posteriormente se realice la dilución a la concentración deseada. Debido a que las concentraciones finales del polímero tienen valores del mismo orden de magnitud, se prepararon directamente sin partir de una solución madre a 1500 ppm considerando que esta concentración ha sido utilizada en aplicaciones de campo y estudios previos (Levitt & Pope, 2008).

Para la preparación de las soluciones de polímero se consideraron dos escenarios: el primero de ellos es la utilización de aguas de producción como fluido base de preparación. Este escenario es muy importante debido a la necesidad que tiene actualmente la industria petrolera, y en particular Ecopetrol SA en su gestión integral de agua, de reutilizar las aguas de producción para mitigar el impacto medio ambiental generado por vertimientos en cuerpos de agua superficial, así como la captación de agua fresca tanto superficial como subterránea (Ecopetrol, 2020). El segundo escenario, contempla la preparación de las soluciones de polímero en agua fresca y el posterior contacto con las sales disueltas en el agua de formación.

3.2.1 Composición de las aguas de producción

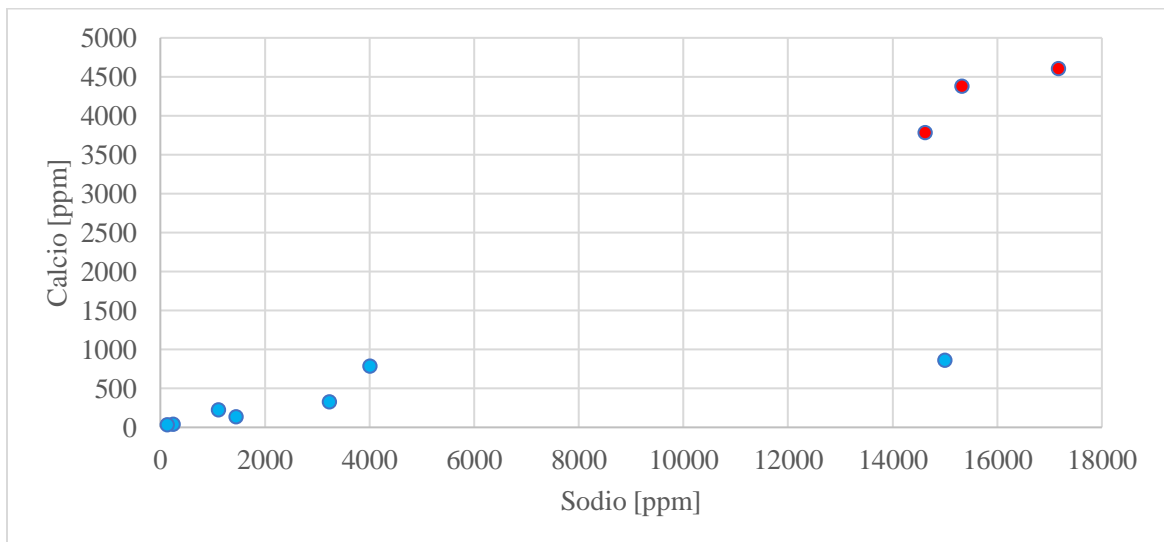
Los yacimientos de petróleo presentan una considerable variabilidad en la composición de las aguas de formación y en la mayoría de los casos, los componentes principales son el calcio y el sodio. Las proporciones relativas de estos iones en solución son variables y es posible encontrar diferentes relaciones que dependen del origen de las aguas, de los procesos geológicos asociados

a su deposición y entrapamiento, así como de las interacciones entre el agua de formación con otros fluidos ajenos al yacimiento. Las aguas de formación más comunes son las de alta salinidad, las cuales proceden de ambientes marinos, sin embargo, también pueden presentarse aguas de formación carbonatadas o diluidas, que provienen de ambientes de depositación no marinos (Collins, 1975).

La composición de las aguas de formación es un factor muy importante en la aplicación de diferentes técnicas de recobro mejorado, ya que la salinidad, y específicamente algunos iones en solución, pueden afectar su eficiencia (AlYousef et al., 2020; Lager et al., 2008; Norrud Pollen & Fredrik Berg, 2019). Asimismo, en el caso de las aguas de producción, estas poseen cantidades variables de iones en solución que pueden afectar el desempeño de las soluciones de polímero usadas como fluidos de desplazamiento en tecnologías de recobro terciario.

Figura 5

Distribución de sodio y calcio en aguas de producción de campos de Colombia



Tomado de: Elaborado con base en datos del Instituto Colombiano del Petróleo

En las aguas de producción en Colombia, las cantidades de iones en solución varían de acuerdo a los diferentes ambientes donde se generaron dichos yacimientos, pero también se ven fuertemente influenciados por las diluciones que ocurren cuando en el yacimiento existen procesos de recuperación secundaria con agua, así como por acuíferos activos. En la Figura 1 se puede apreciar la distribución de las concentraciones de sodio y calcio en aguas de producción de diferentes campos en Colombia donde existen actualmente proyectos de recuperación mejorada con agua o agua mejorada en diferentes etapas del proceso de apropiación de tecnología. Los datos se pueden agrupar en dos conjuntos. El primero (azul) tiene asociado un bajo contenido de calcio y el segundo (rojo) una concentración elevada. Se puede observar que en los rangos comprendidos entre 4000-14000 ppm de sodio y 1000-3500 ppm de calcio, no se encontraron muestras representativas, sin embargo, se debe tener en cuenta que en algunos casos se requieren mezclas entre el agua de producción y agua fresca por cuestiones de volumen, lo cual puede correr los puntos de mayor salinidad hacia puntos intermedios. Asimismo, los perfiles de salinidad en algunos campos con influencia de acuíferos o de inyección de agua, pueden abarcar todo el rango de concentraciones tanto de sodio como de calcio en los límites descritos.

3.2.2 Salmuera como fluido de preparación

Se consideró como fluido base de preparación las salmueras constituidas por cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio (CaCl₂·2H₂O) en concentraciones definidas por cada diseño experimental. Las concentraciones de los solutos y solventes se tomaron en ppm (mg/Kg de sln) para una solución total en todos los casos, de 400 g: Se pesó la cantidad requerida de agua destilada, las sales de cloruro de sodio y de calcio, así como el polímero. Se agregó el cloruro de sodio y

calcio al agua destilada, mientras se agitó vigorosamente el sistema a 360 RPM con el fin de generar un vórtice aproximadamente del 75% de la altura total de la solución. Se esperó 5 minutos para asegurar la completa solubilidad de las sales e inmediatamente después, se agregó el polímero según indica la practica recomendada API RP63, en la parte alta del vórtice generado, de manera constante y en un tiempo no mayor a 30 s. Luego de agregar el polímero, se ajustó la velocidad de agitación a 80 RPM y se mantuvo la agitación por 24h

3.2.3 Agua destilada como fluido de preparación

Con el uso de agua destilada como fluido de preparación, se quiere considerar un segundo escenario donde, hipotéticamente, la preparación de la solución polimérica se realice con fuentes de agua de muy baja salinidad, como pueden ser aguas subterráneas o superficiales. La preparación a nivel de laboratorio consistió en la adición del polímero al agua destilada, bajo agitación constante a 360 RPM y adicionando sobre la parte superior del vórtice generado, el cual debe tener una altura aproximada de 75% del total de la solución. Terminada la adición, se disminuyó la velocidad de agitación a 80 RPM y se mantuvo constante durante 24h. Transcurrido ese tiempo, se agregaron las sales de manera simultánea y se mantuvo en agitación durante 1 h más.

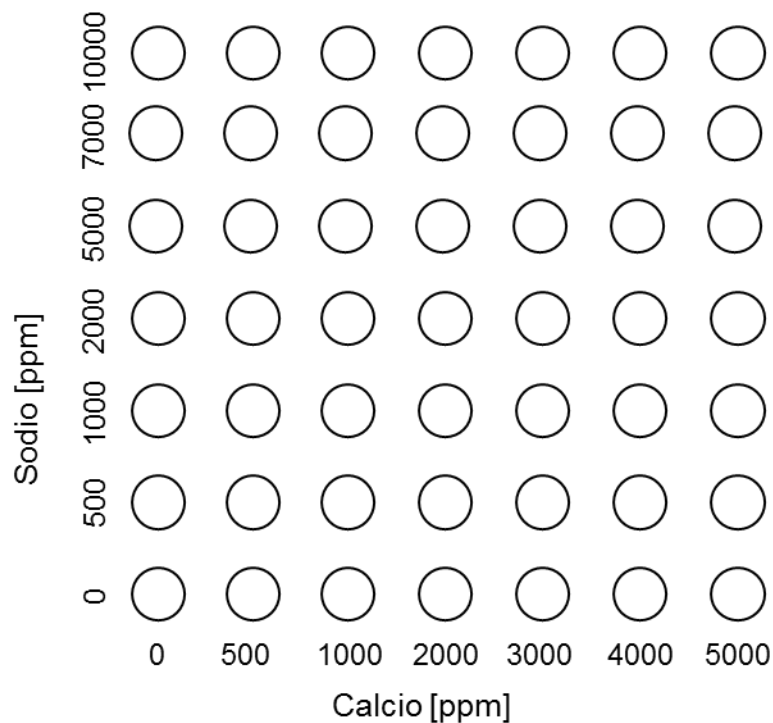
3.3 Determinación de los rangos de estabilidad de las soluciones de polímeros

La viscosidad de las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada varia con la concentración de los iones en solución, la interacción de estos iones modifican la conformación de la molécula de polímero y pueden incluso llegar a precipitarlo (Sheng, 2011). Por lo tanto, antes de cualquier aplicación de la tecnología de inyección de polímeros, es necesario establecer si los

ambientes salinos a los que será sometido el fluido generan su floculación o precipitación. Para el presente estudio se tuvo en cuenta la concentración de iones en las aguas de producción de diferentes campos colombianos, como se muestra en la Figura 5. En la Figura 6 se encuentran los rangos experimentales utilizados y los puntos que representan los experimentos realizados. Cada uno de ellos se realizó con los dos tipos de preparación mencionados anteriormente.

Figura 6

Puntos experimentales para establecer las regiones de estabilidad



Para determinar la estabilidad de las soluciones de polímero se midió la turbidez de las soluciones preparadas y se realizó inspección visual. Teniendo en cuenta que la turbidez es una medida del grado de transparencia que pierde un líquido debido a la presencia de partículas sólidas en suspensión, es posible asociar esta propiedad a la solubilidad del polímero en solución, así, a medida que el polímero fue perdiendo solubilidad y se generaron los primeros sólidos, la solución

aumentó su turbidez. La inspección visual permitió adicionalmente establecer la presencia de sólidos decantados y confirmar los escenarios críticos de precipitación. Con estos datos se generaron mapas tridimensionales de turbidez que, correlacionados con registros fotográficos, permitieron establecer las zonas de estabilidad de la solución.

3.4 Efecto del sodio, el calcio y el polímero sobre la viscosidad de la solución.

Con el objetivo de establecer el efecto de las sales en solución y el polímero sobre la viscosidad de las soluciones, se realizó un diseño experimental 2^{k+1} , de tres variables y dos niveles con un punto central. Los niveles de polímero se escogieron con base en concentraciones típicas evaluadas en proyectos piloto, y referencias de evaluaciones anteriores sobre soluciones poliméricas en campos colombianos (Espinosa, 2018; Herrera, 2018). Los niveles de calcio y sodio se establecieron teniendo en cuenta que en cada nivel la fuerza iónica con respecto al calcio y al sodio fueran iguales, de tal modo que la diferencia en el efecto generado sobre la viscosidad de la solución no esté influenciada por su fuerza iónica. Se consideró también la estabilidad de las soluciones en los diferentes niveles evaluados. El nivel inferior seleccionado respecto al calcio fue 100 ppm, y su fuerza iónica se calculó con base en la ecuación 4. Como esta fuerza iónica debe ser la misma del cloruro de sodio, a partir de esta fuerza iónica se calculó la concentración de cloruro de sodio equivalente. Los valores obtenidos para cada uno de los niveles se pueden observar en la Tabla 4.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i^2 Z_i^2 \quad (4)$$

Donde

C_i: concentración molar de los iones en solución

Z_i: carga de cada ión

El nivel máximo seleccionado fue 500 ppm teniendo en cuenta que es un valor cercano a la máxima cantidad de calcio que puede estar en solución sin la presencia de sodio sin afectar la estabilidad del polímero.

Tabla 4

Cálculo de las concentraciones de sodio y calcio en el diseño de experimental

Nivel	Ca⁺⁺ [ppm]	CaCl₂ [ppm]	$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$	NaCl [ppm]	Na⁺ [ppm]
Bajo (-)	100	277	0.0075	438	172
Intermedio (0)	300	831	0.0225	1313	516
Alto (+)	500	1387	0.0374	2188	861

En la Tabla 5 se encuentra el diseño experimental elaborado para el análisis del efecto de la concentración de las sales y el polímero sobre la viscosidad de la solución. Los ensayos se realizaron por duplicado.

A partir de los datos obtenidos se realizó un análisis estadístico a través del análisis de varianza (ANOVA), el diagrama estandarizado de Pareto, diagramas de efectos principales y de interacción.

Tabla 5

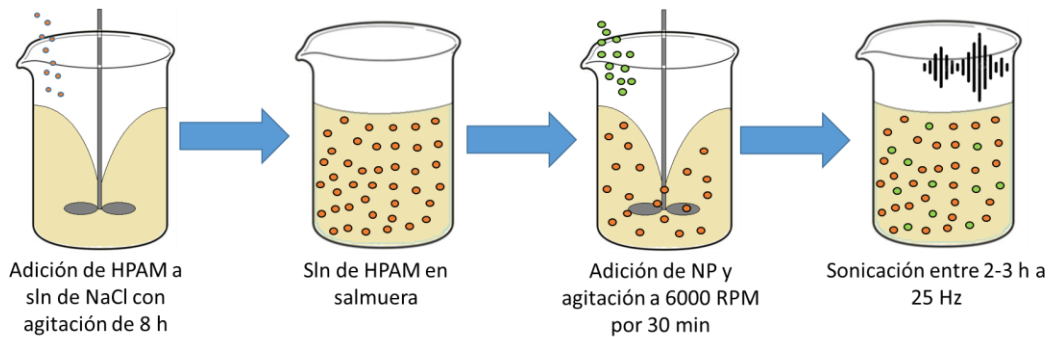
Diseño experimental para determinar el efecto de las sales y el polímero en la viscosidad de la solución.

Corrida	Ca	Na	HPAM
1	-	+	-
2	-	-	-
3	-	+	+
4	+	-	+
5	0	0	0
6	+	+	-
7	-	-	+
8	+	+	+
9	+	-	-

3.5 Preparación de soluciones HPAM/Nanopartículas

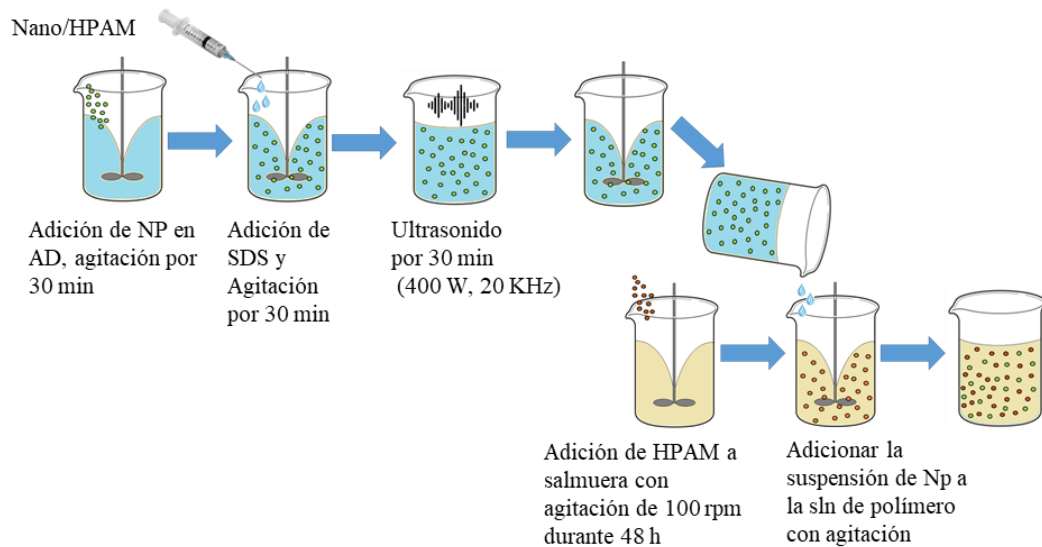
El sistema HPAM nanopartículas es en realidad una suspensión, debido a que la solubilidad en agua de los óxidos utilizados es muy baja. Para preparar las suspensiones, se tomaron en cuenta diferentes metodologías utilizadas anteriormente por diferentes autores.

En la Metodología #1, la solución de polímero sirve de fluido base para la preparación de la solución final con nanopartículas. Inicialmente se prepara la solución de polímero mediante la adición de la poliacrilamida al agua destilada, seguido por la agitación a 600 RPM durante 8 h hasta lograr completa homogenización. Seguidamente se adiciona la cantidad establecida de nanopartículas y se somete a sonicación durante 2-3 horas a 25 Hz de frecuencia (Kumar & Sharma, 2018; Sharma et al., 2016). En la Figura 7 se presenta la metodología descrita de manera esquemática.

Figura 7*Metodología # 1 de preparación de soluciones HPAM/NP*

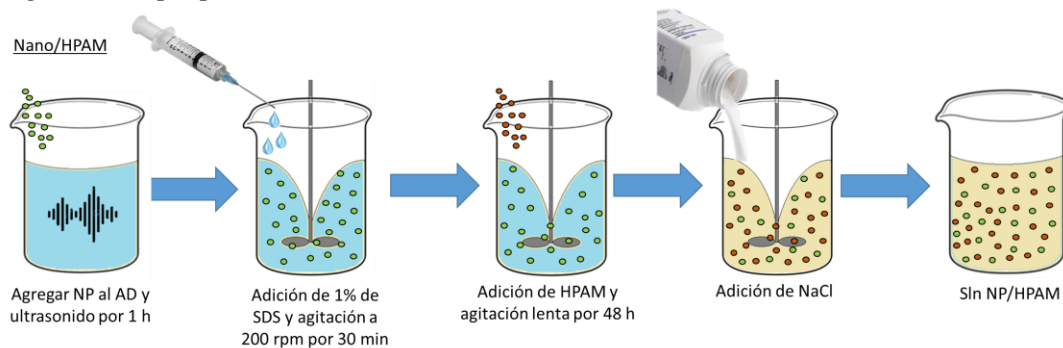
Adaptado de: Sharma, T., Iglauer, S., & Sangwai, J. S. (2016). Silica Nanofluids in an Oilfield Polymer Polyacrylamide: Interfacial Properties, Wettability Alteration, and Applications for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(48), 12387–12397.

En la Metodología #2, Las soluciones de polímero y de nanopartículas son preparadas de manera separada para luego mezclar los dos fluidos. En esta metodología se incluye el uso de un surfactante para mejorar la dispersión de las nanopartículas. La solución de polímero se preparó agregando la poliacrilamida a la salmuera de cloruro de sodio y calcio en constante agitación. El procedimiento consiste en la preparación previa de la salmuera y la adición de una cantidad definida de polímero (**Figura 8**)

Figura 8*Metodología # 2 de preparación de soluciones HPAM/NP*

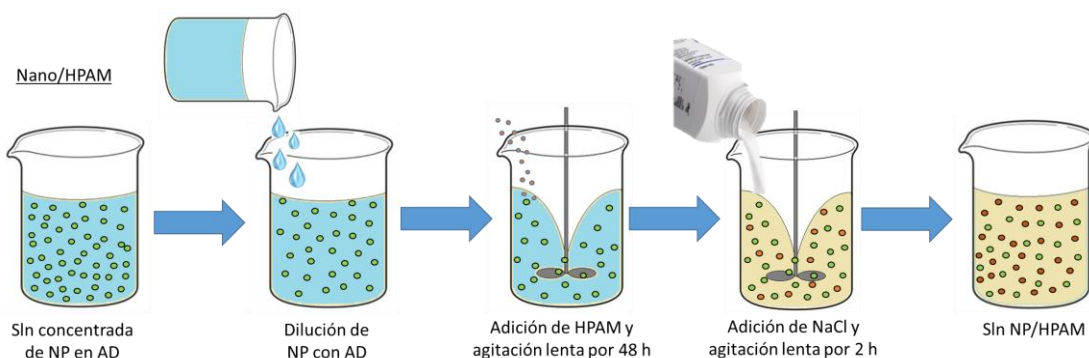
Adaptado de: Yousefvand, H. A., & Jafari, A. (2018). Stability and flooding analysis of nanosilica/NaCl /HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 162(March 2017), 283–291.

La metodología # 3 es parecida a la # 2, sin embargo, difiere en el orden de algunos pasos y orden de adición de los componentes de la solución. El primer paso consiste en la adición de las nanopartículas al agua destilada y sonicación durante 1 hora, con el objetivo de obtener una dispersión homogénea, posteriormente se agrega un surfactante de dodecilsulfato de sodio (SDS) y se mantiene agitación a 200 RPM por 30 min. A esta solución se le adiciona el polímero y se mantiene en agitación durante 48 horas. Finalmente, se agregan las sales para obtener el sistema completo. La representación esquemática de la metodología #3 se encuentra en la Figura 9

Figura 9*Metodología # 3 de preparación de soluciones HPAM/NP*

Adaptado de: Corredor-Rojas, L. M., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., Dong, M., & Maini, B. B. (2018). Rheological Behavior of Surface Modified Silica Nanoparticles Dispersed in Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Xanthan Gum Solutions: Experimental Measurements, Mechanistic Understanding, and Model Development [Research-article]. *Energy and Fuels*, 32(10), 10628–10638.

La metodología de preparación #4 consiste en la adición de nanopartículas en agua destilada en agitación constante, y posteriormente la adición del polímero con agitación constante durante 48 horas para lograr una correcta hidratación y homogenización. Finalmente, se incorporan las sales al sistema y se mantiene la agitación durante 2 horas (**Figura 10**).

Figura 10*Metodología # 4 de preparación de soluciones HPAM/NP*

Adaptado de: Wang, Y., He, Z., Chen, W., Liu, Y., Ding, M., Yang, Z., & Qian, C. (2020). Stability and rheological properties of HPAM/nanosilica suspensions: Impact of salinity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587(September 2019).

Para la evaluación de las anteriores metodologías, se hará una comparación estadística de la viscosidad final de la solución, la cual debe ser la más alta posible, de lo contrario, se entiende que la suspensión de nanopartículas y la conformación del sistema, generan efectos adversos sobre el fluido de desplazamiento. Asimismo, la solución debe ser estable y no presentar tendencia a la precipitación. Se realizarán mediciones de turbidez para establecer tendencias de formación de fases sólidas y tendencias de precipitación. Se seleccionará la mejor metodología para la preparación de nanopartículas, y se realizará la preparación de diferentes concentraciones de nanopartículas con el polímero en solución salina para determinar los rangos estables, donde no haya decantación de nanopartículas en un tiempo inferior a 1 hora. Asimismo, se medirá la viscosidad de las soluciones con el fin de descartar aquellas nanopartículas que presenten un efecto adverso sobre la solución.

3.6 Estudio reológico del sistema NP/HPAM/Na/Ca

El estudio reológico se realizó con base en la práctica recomendada RP63 del Instituto Americano del Petróleo, usando un reómetro rotacional Anton Paar MCR 702. Se realizaron dos tipos de evaluación, la primera consistió en evaluaciones rotacionales con geometría doble gap de cilindros concéntricos y control de temperatura y presión. La evaluación se realizó a una temperatura de 60 °C y un intervalo de velocidad de corte de 4-400 s⁻¹. Se evaluó una concentración de nanopartículas de 0-1000 ppm en la solución de polímero.

Se realizaron también ensayos de reología oscilatoria usando una celda de temperatura CTD180 con geometría de cono plato. Se realizaron ensayos de barrido de amplitud para determinar los módulos tanto elástico (G') como viscoso (G'') en función de la deformación entre

0.1 y 100% a una frecuencia de 20 rad/s. El valor de deformación usado se encuentra dentro del rango de viscoelasticidad lineal, obtenido mediante los barridos de amplitud.

4 Resultados.

El presente capítulo se dividirá en cuatro partes. La primera está relacionada con la determinación de la región de estabilidad de la solución de polímero, ya que es necesario establecer los rangos de salinidad en los cuales la poliacrilamida es soluble, lo que, en términos operativos, implica conocer cuales cuerpos de agua podrían servir como fluidos de preparación y además, poder conocer su compatibilidad con aguas de formación. La segunda parte contiene el estudio del efecto de los iones en solución sobre la viscosidad de la solución de polímero. En esta parte se estudió el efecto de la concentración de sodio, calcio y polímero sobre la viscosidad del sistema HPAM/Na/Ca mediante un diseño experimental factorial. La tercera parte está enfocada en la preparación de la solución de polímero con nanopartículas, donde se comparan cuatro de las metodologías más utilizadas. La cuarta y última parte contiene el estudio reológico de la solución de polímero con suspensiones de nanopartículas, en un medio salino de referencia de un campo colombiano que se encuentra en la región de estabilidad.

4.1 Estabilidad de la solución de polímero

En la Figura 12 se encuentra el diagrama de compatibilidad de la solución de polímero utilizando salmuera y agua destilada como fluido de preparación, allí se encuentran algunos de los

puntos experimentales referenciados en la Figura 6, y que fueron utilizados para establecer los límites de las regiones de estabilidad. Estos diagramas fueron elaborados con base en el procedimiento descrito en la metodología de la sección 3.2.

El diagrama superior corresponde a la solución de polímero con salmuera como fluido de preparación. Allí se pueden observar tres zonas fácilmente identificables y diferenciadas. La primera corresponde a la zona denominada de estabilidad, en la cual la solución de polímero es completamente soluble y su turbidez es baja (< 5 NTU), este valor de turbidez corresponde a uno de los criterios de calidad para inyección de fluidos (Ostroff, 1965). La segunda región corresponde a la zona alta turbidez, donde la solución de polímero comienza a tomar un aspecto opaco y su turbidez supera el límite establecido como criterio de calidad. Esta zona se caracteriza por la formación de los primeros flóculos de polímero debido a su interacción con el calcio y la turbidez comienza a aumentar de manera significativa. La tercera zona corresponde a la región de precipitación del polímero, donde se observan los primeros sólidos decantados; se caracteriza además por tener alta turbidez.

Cuando la concentración de calcio es menor a 500 ppm, el polímero es soluble sin importar la cantidad de NaCl en solución. En el rango entre 500 ppm y 1000 ppm de calcio, se genera la zona de alta turbidez cuando en la solución hay una baja cantidad de sodio. Es posible que esto se deba a un proceso similar al de la solvatación. Cuando el polímero se encuentra en solución con una determinada cantidad de calcio, se generarán interacciones electrostáticas entre el calcio y los grupos carboxílicos. Sin embargo, si ingresa sodio al sistema, éste también interaccionará con los grupos carboxílicos, reduciendo el efecto del calcio; por esto, a medida que aumenta la concentración de sodio en la solución, el polímero se hace más soluble y disminuye notoriamente la turbidez de la solución, como se puede ver en la Figura 16. Cuando la concentración de calcio

es superior a los 1000 ppm, el polímero se vuelve insoluble, sin embargo, la presencia de sodio en solución puede generar una redisolución del polímero (Zaitoun & Potie, 1983).

En la Figura 11 se puede observar un ejemplo de cada una de las zonas de compatibilidad al preparar la solución de polímero con salmuera como fluido base, estas soluciones corresponden a los tres últimos puntos de la gráfica de la Figura 12. A concentración de 5000 ppm de calcio, el polímero precipita, formando un sólido blanco que se decanta en el fondo del recipiente y por lo tanto se este punto se ubica en la zona de incompatibilidad o de precipitación. La solución de 4000 ppm de calcio (centro), que contiene 6800 ppm de sodio se encuentra en la zona de alta turbidez, donde el polímero comienza a saturar la solución y formar los primeros flóculos que permanecen en suspensión. Finalmente, la solución que contiene 3000 ppm de calcio y 5200 ppm de sodio, que se puede observar a la derecha, fue perfectamente soluble, con una turbidez muy baja y prácticamente translúcida. La turbidez en esta región se encuentra alrededor de 3-4 NTU. En la Figura 13 se puede observar la distribución de turbidez en un gráfico 3D, donde se puede notar como la turbidez del sistema va aumentando en la dirección de alta concentración de calcio y baja concentración de sodio.

Por otro lado, cuando se utiliza agua destilada como fluido de preparación, los diagramas sufren un cambio notorio como se puede ver en la Figura 12, solamente se presentan dos fases, una de solubilidad completa donde la solución es translúcida y otra donde la solución toma un aspecto opaco debido al aumento en la turbidez. En este caso no se observaron sólidos decantados en el fondo de los recipientes. Es posible que a concentraciones superiores a los 5000 ppm de calcio existan regiones insolubles, sin embargo, no hacen parte del interés del presente estudio.

Es evidente que existe una diferencia en la utilización de salmuera o agua destilada como fluido de preparación y consiste en una menor estabilidad de la solución con el uso de la salmuera. Esto se debe a las interacciones electrostáticas entre las sales en solución y el polímero. Cuando se utiliza agua destilada como fluido de preparación, las moléculas de poliacrilamida interaccionan entre sí debido a la repulsión de los grupos carboxílicos generando un estiramiento y un mayor radio hidrodinámico, lo que genera un mayor impedimento en la movilidad de las moléculas, lo que se traduce a su vez en un incremento de la viscosidad (Sheng, 2011). Como esta red molecular está formada previamente al ingreso de las sales en la solución, la cantidad de interacciones efectivas entre la molécula de polímero y la sal son menores a las que se generarían si previamente el medio acuoso contiene las sales en solución y aun no se ha formado la red molecular del polímero. Por lo tanto, al haber menos interacciones, el polímero puede mantenerse en solución.

En la Figura 14, Figura 15 y Figura 16 se encuentran los gráficos de turbidez de las soluciones de polímero en función de la concentración de sodio y calcio utilizando agua destilada como fluido de preparación. La turbidez en este caso sirve como una medida indirecta de la solubilidad de la poliacrilamida ya que, a medida que el polímero va perdiendo solubilidad y se van generando los primeros flóculos, la turbidez aumenta hasta que se alcanza la precipitación. A medida que aumenta la concentración de calcio y disminuye el sodio, la solución aumenta su turbidez, debido a la disminución de la solubilidad del polímero. En la Figura 15 se puede apreciar la variación de turbidez en función de la concentración de sodio teniendo la concentración de calcio como parámetro. En ausencia de sodio y a una concentración definida de calcio, la turbidez de la solución adquiere la máxima turbidez. A bajas concentraciones de sodio, menores a 2000 ppm, la turbidez sufre una disminución notoria con el incremento del sodio. Luego de los 2000 ppm, las variaciones en la turbidez son bajas y se hace casi constante. si ahora se tiene en cuenta la variación

de la turbidez en función de la concentración de calcio, con la concentración de sodio como parámetro, se puede notar que, a valores menores a 1000 ppm de calcio, la turbidez no varía significativamente, mientras que, a valores superiores, la turbidez aumenta con la concentración de calcio en solución.

Figura 11

Imágenes de las soluciones de polímero en las tres zonas.

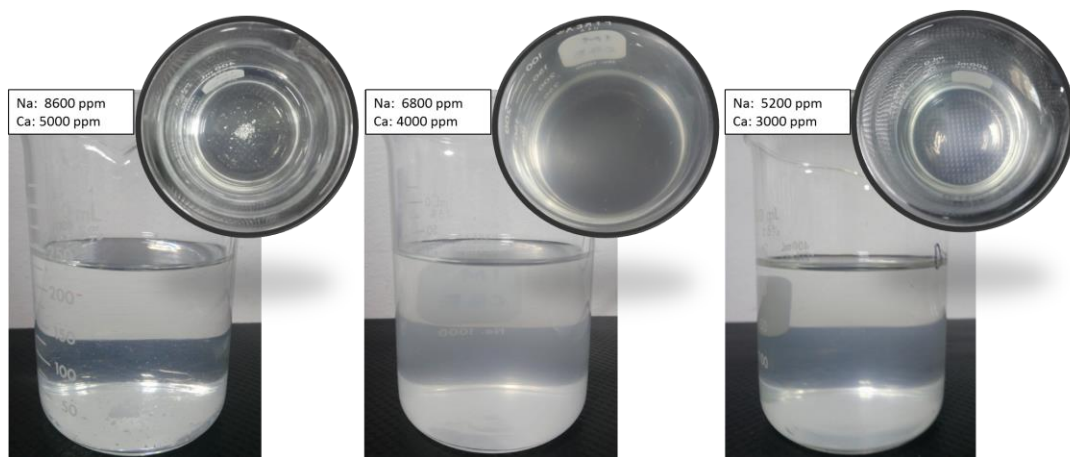


Figura 12

Zonas de compatibilidad con salmuera como fluido de preparación. Solubilidad total (verde), zona turbia (amarillo) zona de precipitación (rojo)

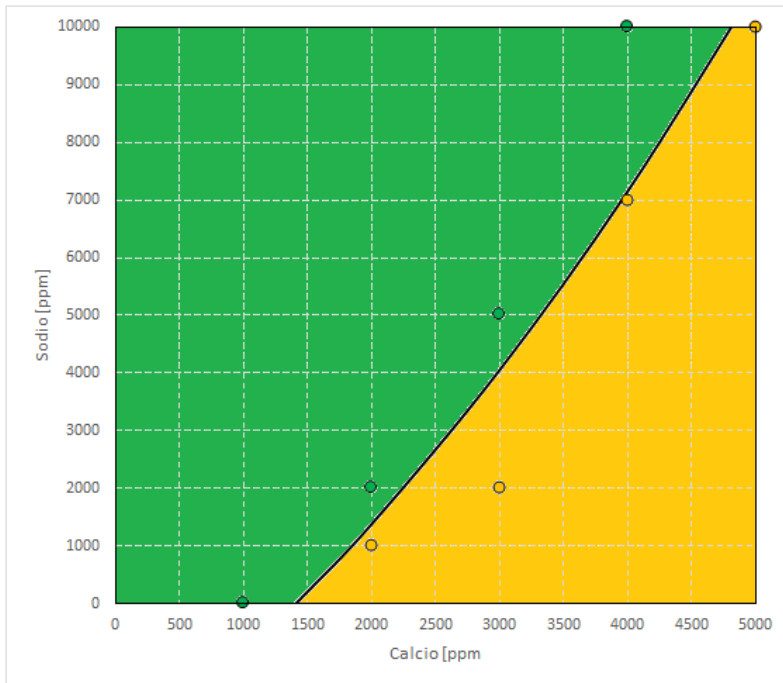
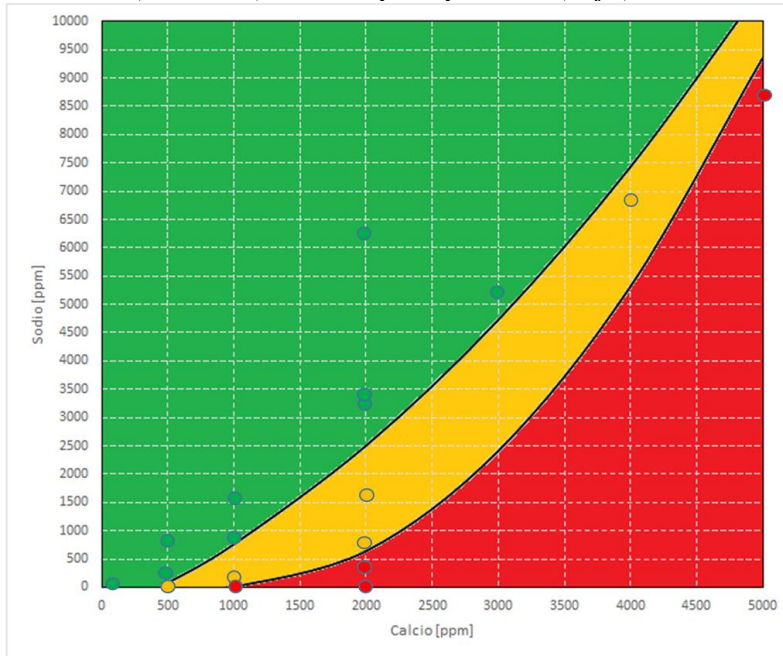


Figura 13

Turbidez de las soluciones de polímero en función de la concentración de sodio y calcio utilizando salmuera como fluido de preparación

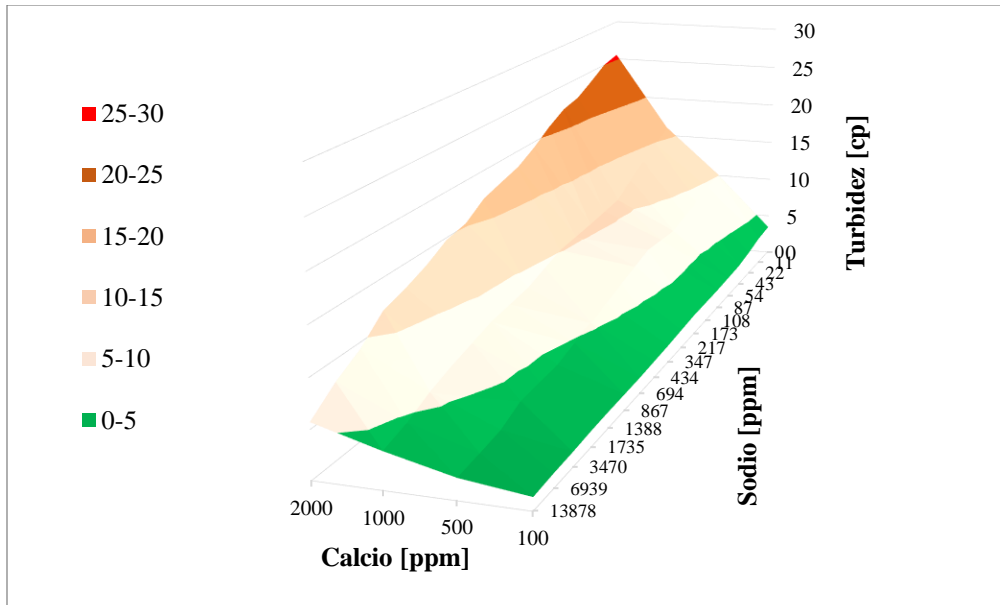


Figura 14

Variación de la turbidez en función del calcio en solución con sodio como parámetro

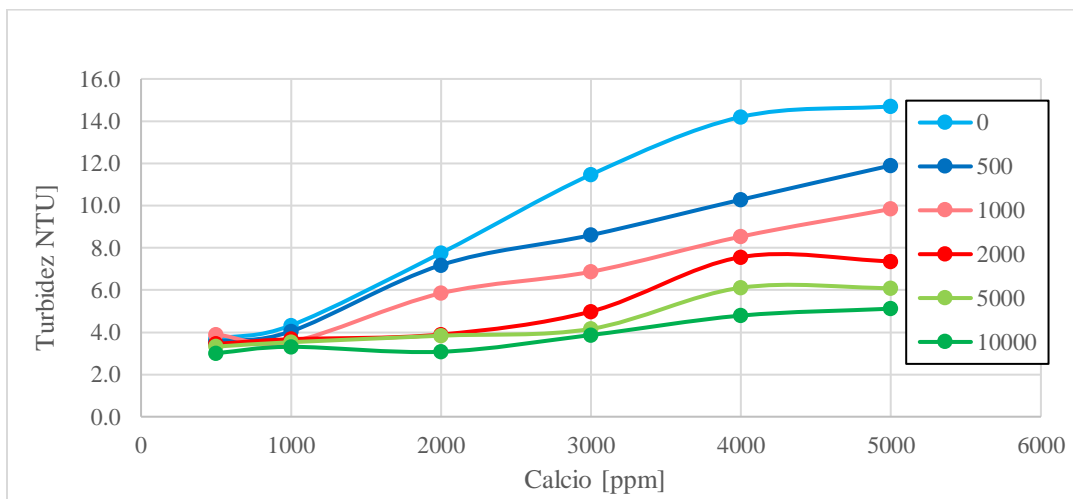


Figura 15

Variación de la turbidez en función del sodio en solución

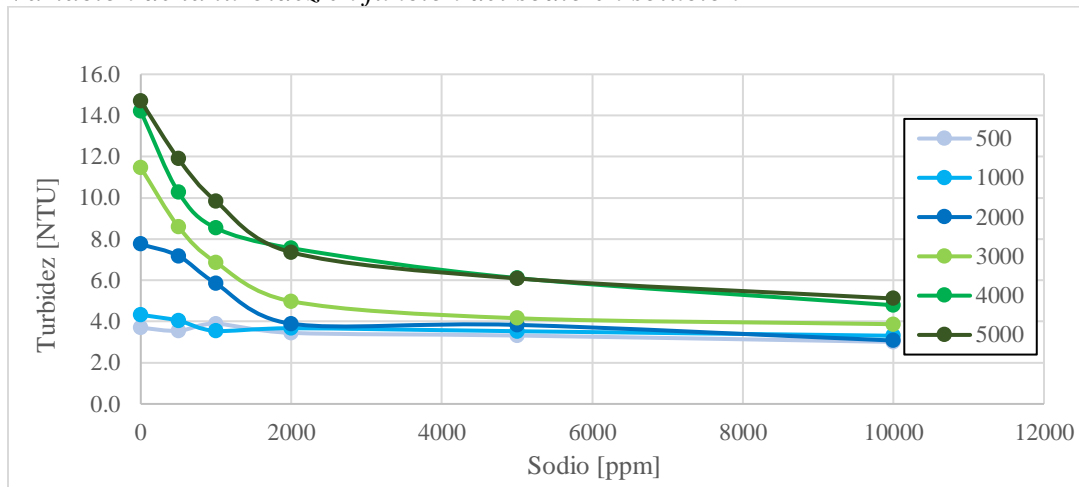
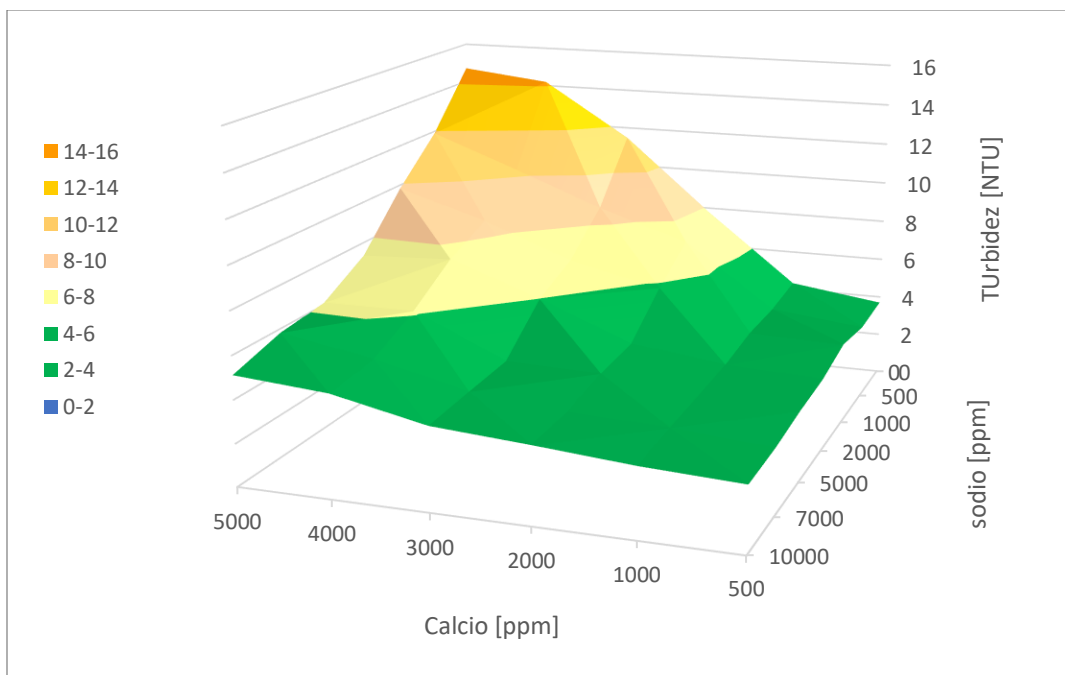


Figura 16

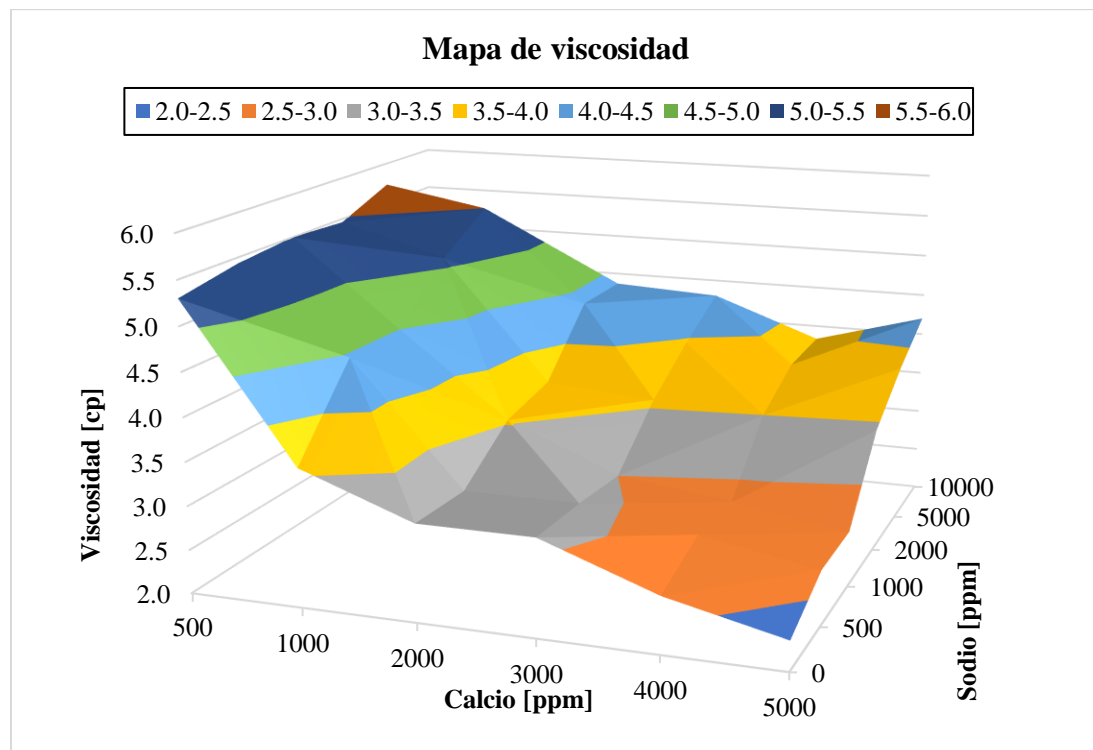
Turbidez de las soluciones de polímero en función de la concentración de sodio y calcio utilizando agua destilada como fluido de preparación



4.2 Viscosidad de las soluciones de polímero: efecto del HPAM y los iones en solución.

Existen diferentes estudios que muestran el efecto de los iones en solución (Levitt & Pope, 2008; Muller et al., 1979; Saito, 1969; J. S. Ward & Martin, 1981). Por lo general, su estudio se realiza de manera individual, estudiando cada efecto combinado con otras variables tales como la hidrólisis, la temperatura o el pH. Sin embargo, no suele realizarse un estudio estadístico que muestre el peso de cada variable sobre la viscosidad de la solución de polímero. En la Figura 17 se encuentra un gráfico de viscosidad en función de los iones de sodio y calcio en solución, obtenido a partir de mediciones a 7.3 s^{-1} y geometría de cilindros concéntricos. Para ellos se consideraron las soluciones del diseño experimental de la Figura 6. De manera general se puede ver que de manera general existe una disminución de la viscosidad con la concentración de calcio en todo el rango de concentraciones evaluado, tanto de sodio como de calcio. Sin embargo, es posible ver que el efecto de la concentración de sodio depende de la cantidad de calcio en solución.

Para establecer el efecto del sodio y el calcio, así como la concentración de polímero, en la viscosidad de la solución, se realizó el diseño experimental 2^{k+1} de la Tabla 5. Los resultados obtenidos al realizar este experimento se encuentran en la Tabla 6. Los símbolos (-), (+) y (0) hacen referencia a los niveles alto, bajo e intermedio del diseño experimental, como se explica en la Tabla 4. El experimento fue realizado por duplicado y se calcularon el promedio y la desviación estándar de la medición.

Figura 17*Viscosidad de la solución de polímero en medio salino*

El experimento realizado se llevó a cabo tomando en cuenta la fuerza iónica de las sales de sodio y de calcio y no su concentración, con el objetivo de igualar su fuerza eléctrica respecto a la molécula de poliacrilamida y ver realmente el efecto del ion.

En la Tabla 7 se encuentra el análisis de variabilidad en viscosidad en piezas separadas para cada uno de los efectos, donde se prueba la significancia estadística para cada uno de los efectos comparados con la media cuadrática y partiendo de la hipótesis inicial que indica que las varianzas de los diferentes efectos son iguales. Se pueden apreciar claramente que hay 5 efectos que tienen valores P menores a 0.05, lo que indica que tienen diferencias significativas al 95% del nivel de confianza. Estos efectos son el calcio como cloruro de calcio, la poliacrilamida, el sodio y los efectos combinados de poliacrilamida-calcio y calcio-sodio.

Al analizar el diagrama de efectos estandarizados de Pareto de la Figura 18, se puede ver que el efecto principal sobre la viscosidad de la solución lo posee el calcio, que en la figura aparece en su forma de sal de cloruro como un efecto negativo sobre la viscosidad. El segundo efecto se atribuye al polímero que, al contrario del calcio, presenta una afectación positiva a la viscosidad de la solución. El tercer efecto corresponde a la interacción calcio polímero, la cual es negativa.

Tabla 6

Experimento de viscosidad de la solución de polímero diseño 2³+1

Orden estándar	Orden corrida	HPAM	I_{CaCl2}	I_{NaCl}	Viscosidad [cp]		\bar{y}	s^2
1	2	-	-	+	14.47	14.27	14.37	0.14
2	1	-	-	-	21.23	21.67	21.45	0.31
3	6	+	-	+	25.70	25.83	27.77	0.09
4	7	+	+	-	8.17	8.83	8.50	0.47
5	9	0	0	0	28.00	28.93	28.47	0.66
6	4	-	+	+	5.77	5.47	5.62	0.21
7	5	+	-	-	48.17	48.70	48.44	0.38
8	8	+	+	+	8.60	8.90	8.75	0.21
9	3	-	+	-	5.40	5.70	5.55	0.21

El cuarto y quinto efecto corresponden a la interacción calcio-sodio y sodio solo, respectivamente. En el primer caso el efecto es positivo debido al aumento en viscosidad que se presenta en algunos niveles de calcio con la presencia del sodio. En el segundo caso el efecto es

negativo debido al apantallamiento que genera el sodio sobre los grupos carboxílicos cuando se encuentra solo en solución con el polímero.

En la Figura 19 se encuentra la gráfica de efectos principales, donde se puede ver que el calcio presenta el efecto mayor sobre la viscosidad con pendiente negativa, lo que indica que se presenta un efecto de disminución de cerca de 20 cp/0.03 I_{CaCl₂}. El efecto del cloruro de sodio también es negativo con cerca de 7 cp/0.03 I_{NaCl}. El efecto del polímero, por el contrario, es positivo, incrementando la viscosidad alrededor de 11 cp/ 500 ppm. Los efectos combinados, que se muestran en la Figura 20, indican que existe interacción entre las diferentes variables. En el caso del polímero, la interacción con las sales y su disminución de la solubilidad con las sales individuales hace que exista un fenómeno de interacción estadística. La interacción de las sales se da como resultado de la modificación de la solubilidad del polímero. En niveles bajos de calcio, la presencia de sodio disminuye la viscosidad y solubilidad de la solución, mientras que, en niveles altos, el sodio aumenta la solubilidad y de manera leve también la viscosidad.

Tabla 7

Análisis estadístico ANOVA de los parámetros HPAM, CaCl₂ y NaCl

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	F-factor	P-Valor
A: HPAM	492,84	1	492,84	17,38	0,0019
B: I _{CaCl₂}	1664,64	1	1664,64	58,71	0,0000
C: I _{NaCl}	216,09	1	216,09	7,62	0,0201
AB	260,822	1	260,822	9,20	0,0126
AC	60,0625	1	60,0625	2,12	0,1762
BC	226,503	1	226,503	7,99	0,0180
Bloque	0,405	1	0,405	0,01	0,9072
Error total	283,523	10	28,3523		
Total (corr.)	3204,89	17			

Figura 18

Diagrama estandarizado de Pareto para la viscosidad

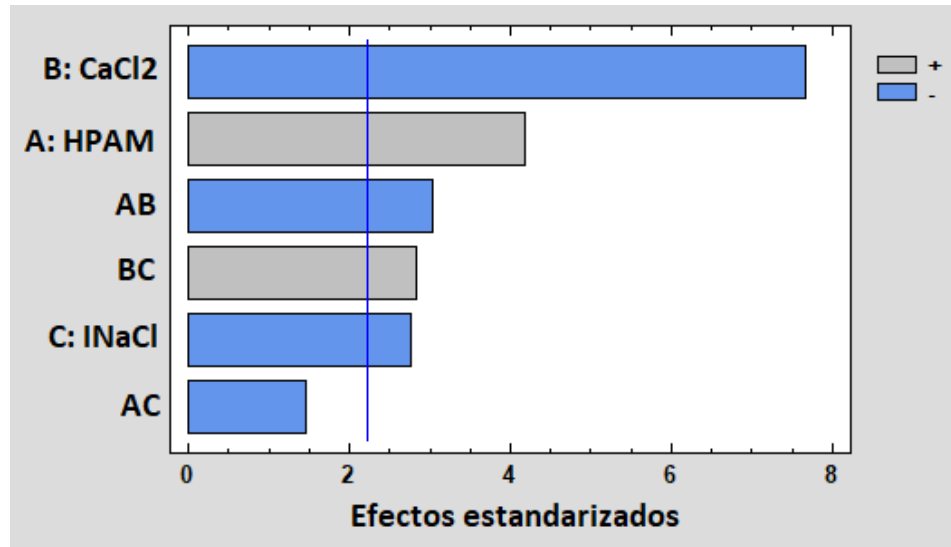


Figura 19

Gráfica de efectos principales para la viscosidad de la solución de polímero

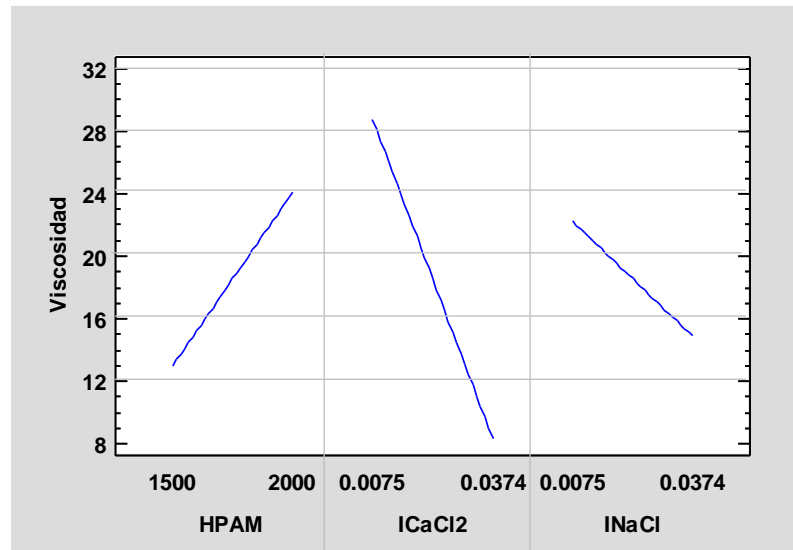
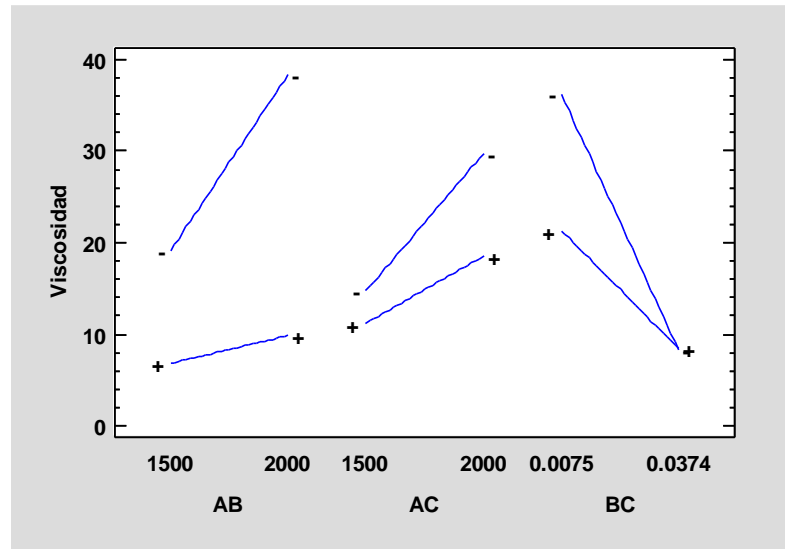


Figura 20*Gráfica de interacción para la viscosidad*

En la Tabla 8 se encuentran los coeficientes de regresión que han sido ajustados a los datos experimentales con ayuda del software Statgraphics centurión. La ecuación del modelo ajustado se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \mu = & -53.7872 + 0.05809[HPAM] + 830.265[I_{CaCl_2}] + 283.442[I_{NaCl}] \\ & - 1.08027 [HPAM][I_{CaCl_2}] - 0.518395[HPAM][I_{NaCl}] \\ & + 16834.3[I_{CaCl_2}][I_{NaCl}] \end{aligned} \quad (5)$$

Donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

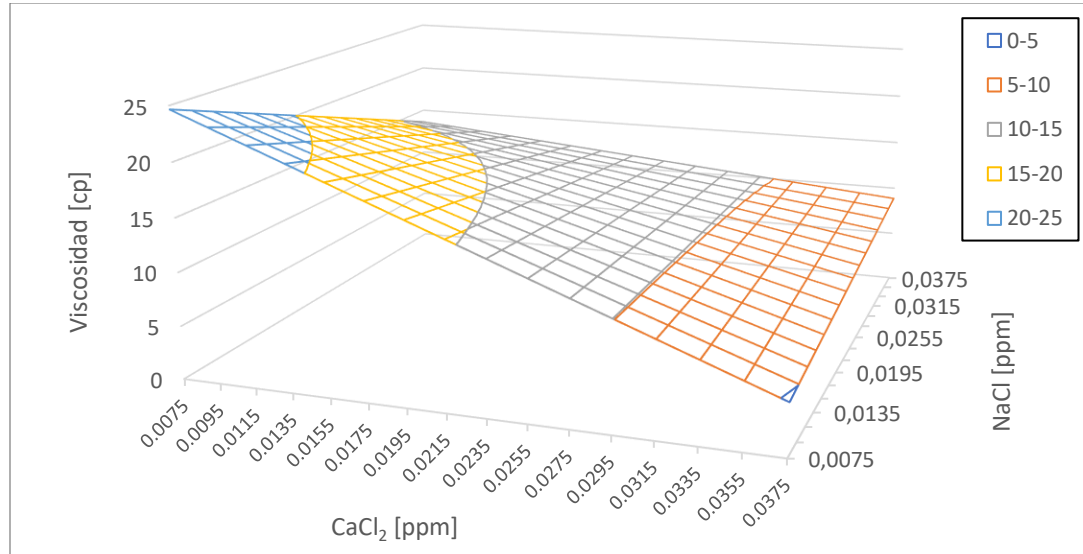
Tabla 8
Coefficientes de regresión

Coefficiente	Estimación
Constante	-53.7872
A: HPAM	0.05809
B: I_{CaCl2}	830.265
C: I_{NaCl}	283.442
AB	-1.08027
AC	-0.518395
BC	16834.3

En la Figura 21 se puede observar la superficie generada con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Allí se observa claramente el efecto que tiene el sodio de modificar la tendencia normal del calcio a disminuir la viscosidad de la solución polimérica y como a medida que aumenta el sodio ese efecto de disminución por parte del calcio se ve atenuado. Asimismo, se puede analizar desde otro punto de vista, y es que, en los niveles bajos de calcio, el efecto de un aumento de sodio en la solución es disminuir la viscosidad de la solución, sin embargo, a medida que el calcio en la solución aumenta, el efecto del sodio cambia, incluso aumentando la viscosidad de la solución en los niveles altos de sodio.

Figura 21

Superficie de respuesta de la viscosidad en función de la fuerza iónica de CaCl₂ y NaCl a 1500 ppm de HPAM



4.3 Evaluación de las metodologías de preparación de soluciones NP/HPAM

En la Tabla 9 se encuentran los resultados de viscosidad obtenidos de las cuatro metodologías de preparación de las soluciones NP/HPAM en medio salino. Para cada metodología se realizaron 7 ensayos diferentes y se midió la viscosidad por triplicado con lo cual se obtuvo la viscosidad promedio para cada ensayo.

Tabla 9

Resultados de viscosidad con cada metodología de preparación

# ensayo	Metodología 1	Metodología 2	Metodología 3	Metodología 4
1	13.8	12.0	14.4	15.8

2	15.2	11.8	14.8	16.4
3	14.4	11.6	14.9	16.2
4	13.5	13.8	14.2	15.5
5	13.8	13.0	15.6	15.7
6	13.9	12.7	15.3	16.2
7	14.2	13.2	14.8	15.5

En la Tabla 10 se encuentra un compilado de los estadísticos básicos de los resultados obtenidos. En general se puede ver que la metodología 2 presenta la máxima variación en los resultados, posiblemente debido a la incorporación del surfactante SDS, La variación más baja se presentó con la metodología 1. Respecto a la asimetría de los datos, con la metodología 1 se presentaron los resultados con mayor asimetría positiva, lo que indica que hay una concentración de los datos en el rango inferior de la distribución. También se observó que las metodologías 2, 3 y 4 presentan una curtosis negativa, lo que indica que las colas de la distribución son más livianas que las de una distribución normal

En la

Tabla 11 se encuentran los resultados del análisis de varianza el cual está agrupado en dos componentes, un componente entre grupos y otro componente dentro de los grupos; donde cada grupo corresponde a las metodologías evaluadas. La relación F, que en este caso es igual a 40,515, es una razón entre la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos. Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0.05 existe una diferencia estadísticamente significativa entre la viscosidad media de cada metodología al 5% del nivel de significancia.

Tabla 10
Estadísticos básicos de los resultados de viscosidad

Metod.	Promedio	Desv. estándar	Coef. Var	Min	Max	Asimetría	Curtosis
1	14.11	0.561	3.975%	13.5	15.2	1.427	1.053
2	12.58	0.813	6.462%	11.6	13.8	0.211	-.734
3	14.85	0.483	3.248%	14.2	15.6	0.263	-0.252
4	15.9	0.365	2.297%	15.5	16.4	0.217	-1.051
Total	14.36	1.345	9.364%	11.6	16.4	-1.020	-0.563

Tabla 11
Análisis ANOVA de la comparación de metodologías de preparación

Fuente	Suma de cuadrados	Desv. estándar	GL	Cuadrado medio	Relación F	Valor P
Entre grupos	15.9	0.365	3	13.597	40.52	0.000
Dentro de los grupos	14.85	0.483	24	0.336		
Total	14.36	1.345	27			

En la Tabla 12 se encuentran los resultados de una comparación múltiple para determinar cuáles medias de las diferentes metodologías son significativamente diferentes de las otras, allí se identifican 4 grupos homogéneos mediante columnas de X; dentro de cada columna, los niveles que contienen X forman un grupo de medias dentro del cual no existen diferencias estadísticamente significativas. El método que se utiliza actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método, existe tan solo un riesgo del 5,0% de llamar a cada par de medias significativamente diferente cuando la diferencia real es igual a 0. En la Tabla 13 se muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. Se ha colocado un asterisco junto a los 6 pares, lo que indica que estos muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 12

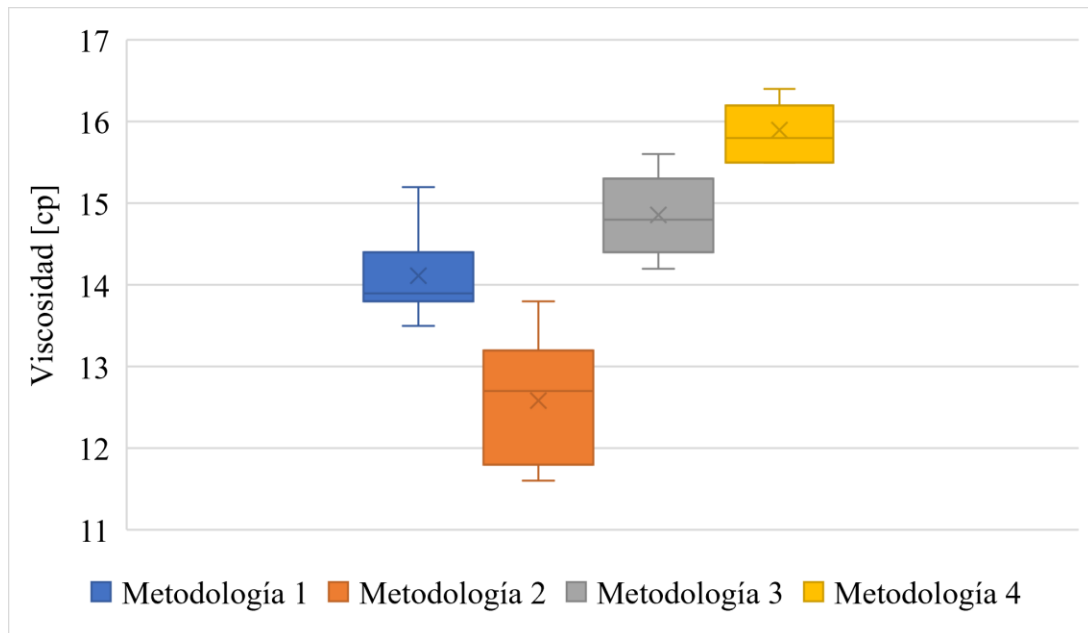
Prueba de rango múltiple para la viscosidad. LSD 95%

Método	media	Grupos Homogéneos	
2	12.586	X	
1	14.114		X
3	14.857		X
4	15.900		X

Tabla 13

Diferencias entre metodologías

Contraste	Significancia	Diferencia	+/- límites
4-3	*	1.043	0.639092
4-2	*	3.314	0.639092
4-1	*	1.786	0.639092
3-2	*	2.271	0.639092
3-1	*	0.743	0.639092
2-1	*	-1.529	0.639092

Figura 22*Diagrama de cajas y bigotes de los resultados de viscosidad con las diferentes metodologías.*

Con base en el estudio estadístico de los resultados obtenidos, donde se comprobó que los grupos o metodologías evaluadas presentan diferencias estadísticamente significativas, se seleccionó la metodología 4 para adelantar la preparación de las nanopartículas.

4.4 Capacidad de suspensión de las nanopartículas y definición de los rangos de evaluación

Se realizó un ensayo para determinar la capacidad de suspensión de nanopartículas por parte del fluido de poliacrilamida. Esto es necesario, ya que una baja capacidad de suspensión y una aglomeración de material particulado puede ocasionar problemas de inyectividad en yacimiento, además de obstrucciones al flujo en el medio poroso. Si bien, la depositación de nanopartículas en el medio poroso podría llegar a ser útil para aprovechar algunas de sus propiedades hidrofílicas para la modificación de la mojabilidad del medio poroso, es claro también, que agregados muy grandes pueden llegar a reducir la movilidad de la solución de polímero y limitar su capacidad de barrido. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones entre 0 y 10000 ppm de nanopartículas con base en la metodología de preparación 4 y se tomó un registro fotográfico.

En la Figura 23 se encuentra el registro fotográfico de las soluciones de SiO₂/HPAM en el rango de concentraciones de 0-10000 ppm. Como se puede observar, las soluciones fueron estables durante la hora de evaluación. Incluso, estas soluciones permanecieron estables durante 4 horas. En un periodo de 8 h se observó la decantación de las nanopartículas, por lo cual se considera que las nanopartículas son estables.

En la Figura 24 se encuentra el registro fotográfico de las soluciones de Al₂O₃/HPAM, donde se puede ver que a concentraciones entre 1000 ppm y 10000 ppm se forman aglomerados y no hay buena capacidad de suspensión. Por lo tanto, para la evaluación posterior, se tuvo en cuenta el rango de concentración de 0-1000 ppm.

En la Figura 25 y Figura 26 se encuentra el registro fotográfico de las soluciones con TiO₂ y ZnO, respectivamente. Como se puede notar, en ambos casos hay una baja capacidad de suspensión. Estas aglomeraciones podrían llegar a representar problemas de inyectividad en la cara de la formación, además de taponamientos a nivel de yacimiento. Para los ensayos de reología, se tomará solamente el sobrenadante. En las evaluaciones reológicas se seleccionará un rango de concentraciones de evaluación de 0-1000 ppm.

Figura 23

Registro fotográfico de las soluciones de SiO₂/HPAM @ t=1h

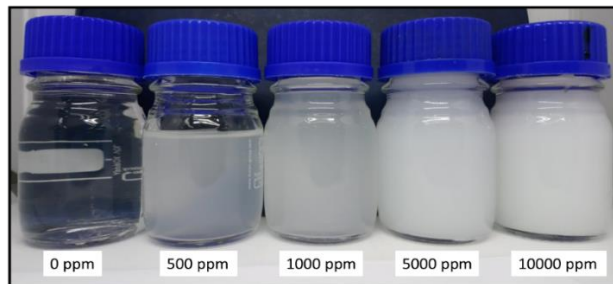


Figura 24

Registro fotográfico de las soluciones de Al₂O₃/HPAM @ t=1h

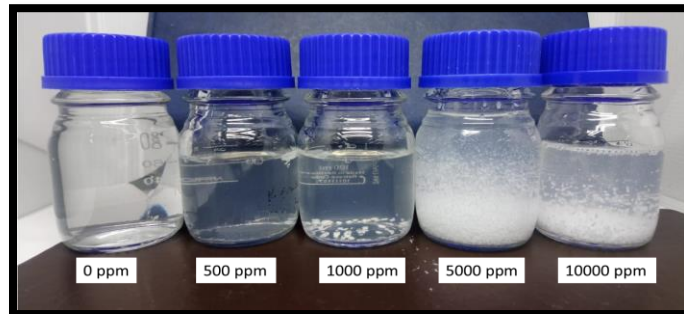


Figura 25

Registro fotográfico de las soluciones de TiO₂/HPAM @ t=1h

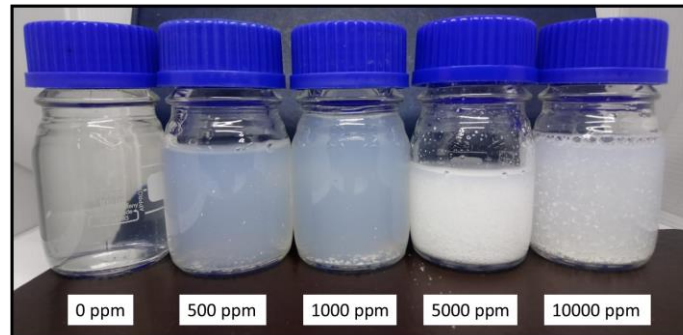
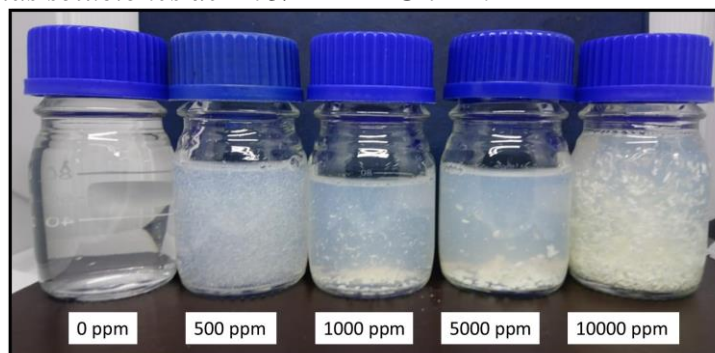


Figura 26

Registro fotográfico de las soluciones de ZnO/HPAM @ t=1h



4.5 Estudio reológico de las suspensiones de nanopartículas en soluciones de HPAM

Para el presente estudio se consideraron 4 tipos de nanopartículas de óxidos como lo son SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ y ZnO, como un interés por parte de la industria de conocer sus propiedades en suspensión con soluciones de poliacrilamida. Estas nanopartículas han sido utilizadas en diferentes estudios para la modificación de propiedades roca-fluido y, por lo tanto, es de interés de la industria establecer la posibilidad de combinarlos con métodos de recobro mejorado como la inyección de polímeros. Los rangos de concentración utilizados se establecieron entre 0-10000 ppm los cuales fueron seleccionados con base en la recopilación bibliográfica existente respecto al uso de nanopartículas en estudios EOR y estimulación química (Agista et al., 2018; Ko & Huh, 2019; Lau et al., 2017). La preparación de estos fluidos se realizó con base en la metodología seleccionada en el estudio experimental previo, el cual se tomó de la literatura existente (W. H. Chen et al., 2020). La composición de calcio y sodio se mantuvo constante, con una composición de referencia tomada del análisis fisicoquímico de un pozo productor de uno de los campos de interés de Ecopetrol. Las concentraciones de calcio y sodio utilizadas fueron de 100 ppm y 867 ppm, respectivamente, donde se tuvo en cuenta que estuvieran dentro del rango de estabilidad del polímero en solución, utilizando el diagrama inferior de la Figura 12.

El estudio de la viscosidad con nanopartículas se dividió en tres partes. La primera consistió en estudiar la variación de la viscosidad de la solución de polímero con la concentración de las diferentes nanopartículas a temperatura de 30 °C y 7.3 s⁻¹. La segunda parte consistió en la evaluación reológica de la solución de NP/HPAM a 60°C, como temperatura de referencia promedio de yacimiento. La tercera parte consistió en la determinación de los parámetros G' y G'', con lo cual se puede establecer el comportamiento viscoelástico de la solución.

4.5.1 Variación de la viscosidad de la solución de HPAM con las nanopartículas.

En la Figura 27 se encuentran las curvas de viscosidad de la solución de polímero en función de la concentración de cada una de las nanopartículas evaluadas. Se seleccionó un rango de concentración de nanopartículas de 0-1000 ppm, considerando que concentraciones mayores serían económicamente inviables y además, como se observó desde la Figura 23 hasta la Figura 26, la solución de polímero pierde capacidad de suspensión, por lo que se generan aglomerados que pueden llegar a impactar en la inyección del fluido. Se puede observar en los resultados que las nanopartículas de óxido de titanio y óxido de zinc generan una disminución de la viscosidad de la solución mientras que las nanopartículas de óxido de silicio y óxido de aluminio presentan un incremento.

En la Figura 28 se puede ver el porcentaje de variación de la viscosidad de las soluciones con las nanopartículas a la concentración óptima. La viscosidad de referencia de la solución de polímero, la cual no contiene nanopartículas en suspensión fue de 15.5 ± 0.3 cp, $k=2$, Normal (factor de cobertura con probabilidad del 95% para una distribución normal), evaluada a 30°C y 7.3 s^{-1} . En el caso del óxido de aluminio se encontró un incremento del 15% respecto a la solución de referencia, con un valor de viscosidad de 18.0 ± 0.3 cp, correspondiente a una concentración de 600 ppm, siendo este resultado el mayor obtenido en el rango estudiado respecto al óxido de silicio el mayor incremento en viscosidad se obtuvo con una concentración de 500 ppm, equivalente a un 7.7%.

En un ensayo realizado fuera del rango predeterminado, con 10000 ppm de nanopartículas, se encontró una viscosidad de 17.2 ± 0.3 cp. Cabe aclarar que este ensayo se realizó debido a que, para el caso del óxido de silicio, las nanopartículas presentaron aceptable capacidad de suspensión incluso a esas concentraciones, con al menos 30 min de tiempo de suspensión, sin presentar efectos

de decantación. En el caso del óxido de zinc y óxido de titanio, las reducciones de viscosidad fueron del 16% y 7%, respectivamente, evaluadas a 1000 ppm de concentración de nanopartículas. Con estos resultados, se seleccionaron las nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ para realizar el estudio reológico.

Figura 27

Viscosidad de slnes de HPAM con diferentes nanopartículas @7,3 s⁻¹, 30°C

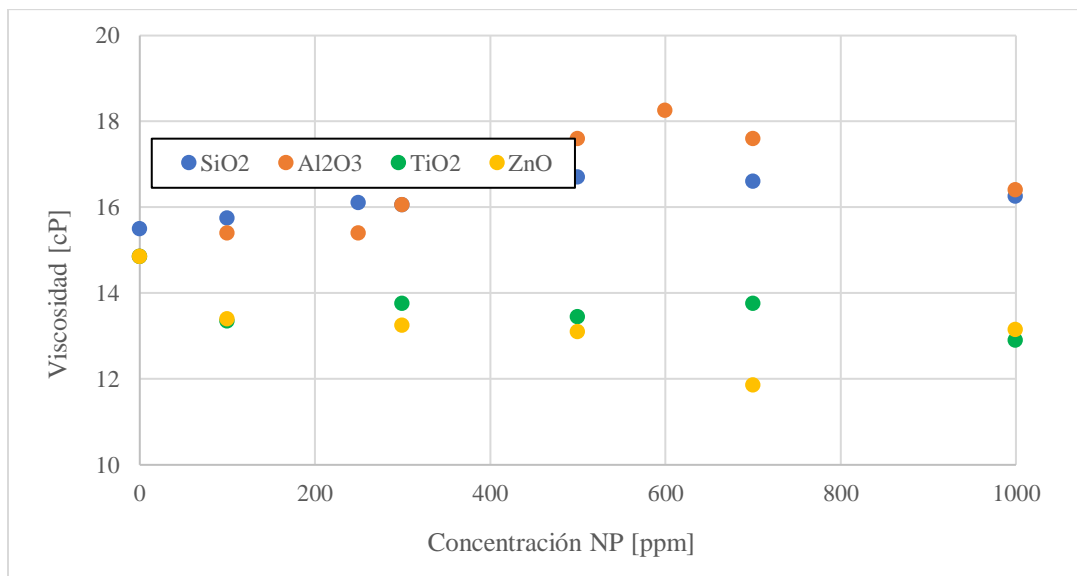
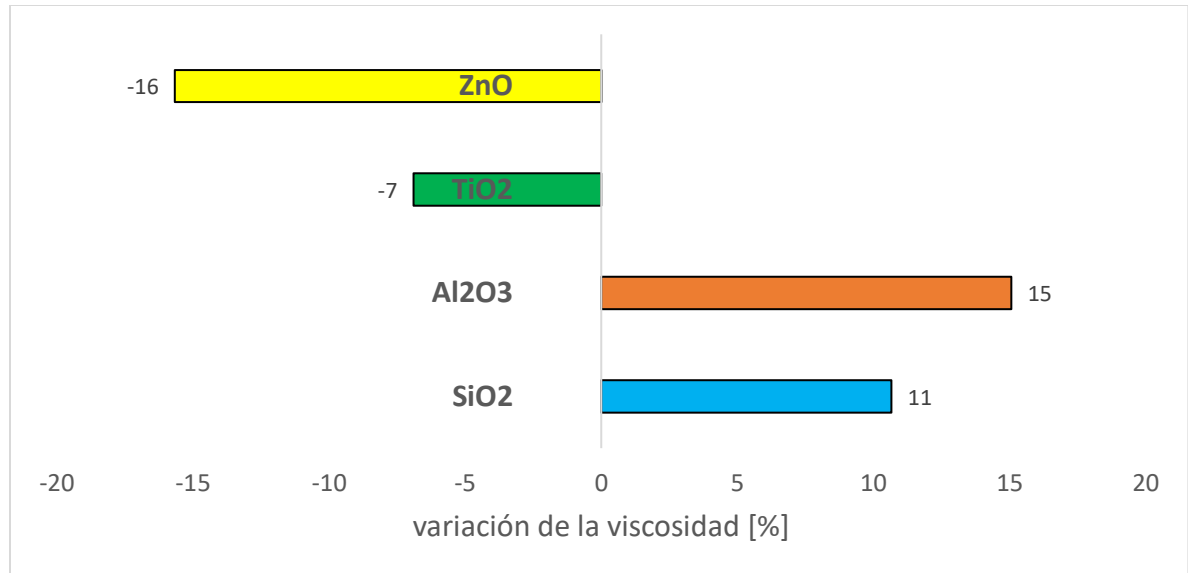


Figura 28

Variación de la viscosidad de la solución de polímero con nanopartículas a la concentración óptima

**4.5.2 Comportamiento reológico – ensayos rotacionales.**

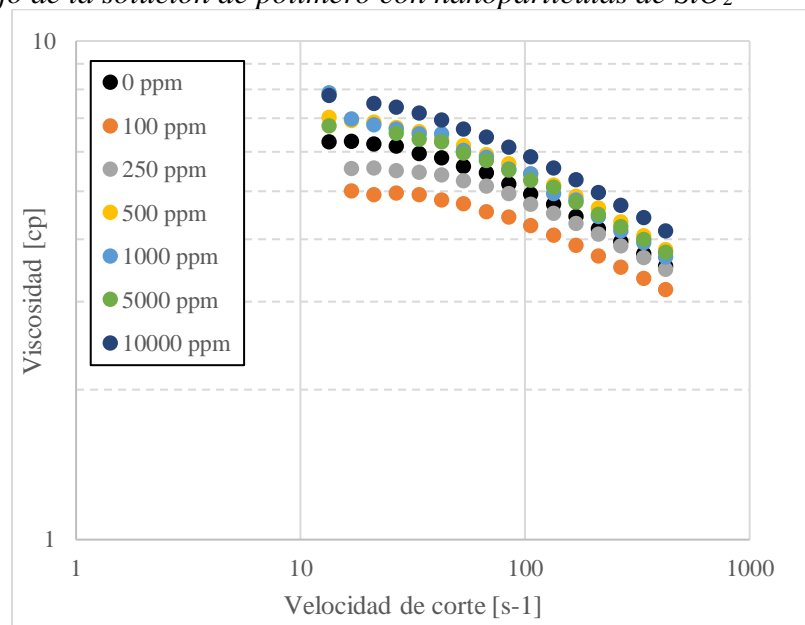
En la Figura 29 se encuentran las curvas de flujo de la solución de polímero con nanopartículas de SiO₂ en suspensión a 60°C, donde la curva de color rojo es la curva de referencia para el polímero sin nanopartículas. Se puede notar que las soluciones presentan una disminución de la viscosidad con la velocidad de corte en todos los casos, sea con o sin nanopartículas. Además, se observa que la solución disminuye su viscosidad cuando las nanopartículas en suspensión se encuentran entre 0-250 ppm; en concentraciones mayores, se obtiene un pequeño incremento de la viscosidad con un máximo a 10000 ppm. El incremento en la viscosidad de la solución puede ser atribuido a interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el grupo amida de la molécula de polímero y el óxido de silicio (W. Chen et al., 2020), lo que conduce a la adsorción del polímero sobre la superficie del óxido de silicio, como se ha observado en estudios previos (L. J. Giraldo et

al., 2017), y a la formación de una estructura tridimensional que es la que confiere el incremento en viscosidad (Maurya & Mandal, 2016)

Estos fluidos se modelaron usando 3 modelos diferentes. El modelo de Ellis, un modelo de tres parámetros que relaciona la viscosidad con el esfuerzo de corte aplicado; el modelo de Ostwald de Waele, o más conocido como modelo de potencia, un modelo de dos parámetros que relaciona la viscosidad con la velocidad de corte; y el modelo de Carreau-Yasuda, un modelo de cinco parámetros. En la Figura 30 se puede observar que, de los tres modelos utilizados, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Carreau-Yasuda. El modelo de Ostwald no permite modelar la primera parte de la curva donde se observa una tendencia Newtoniana, lo que sí se logra tanto con el modelo de Ellis, como el de Carreau-Yasuda. Sin embargo, el modelo de Carreau-Yasuda presenta un mejor ajuste de los datos experimentales debido a que el cambio de pendiente de la zona no-newtoniana a la newtoniana no es tan abrupto como en el modelo de Ellis.

Figura 29

Curva de flujo de la solución de polímero con nanopartículas de SiO₂



En la Figura 31 se encuentran las curvas que relacionan el esfuerzo con la velocidad de corte en función de la concentración de nanopartículas. Como se puede ver, en las concentraciones de 0-250 ppm de SiO₂, las curvas muestran una disminución en la pendiente, lo que implica que el fluido pierde propiedades pseudoplásticas y se vuelve un poco más newtoniano. Esto es coherente con la disminución observada en la viscosidad. A medida que aumenta la concentración de nanopartículas, la pendiente aumenta y se observa un incremento en el comportamiento pseudoplástico.

Figura 30

Desviación estándar de los modelos ajustados respecto de los datos experimentales

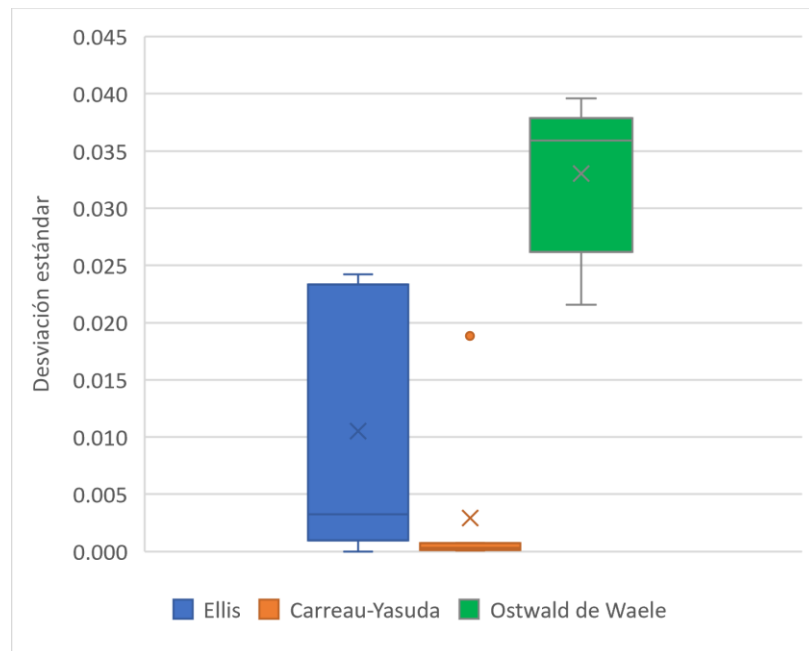


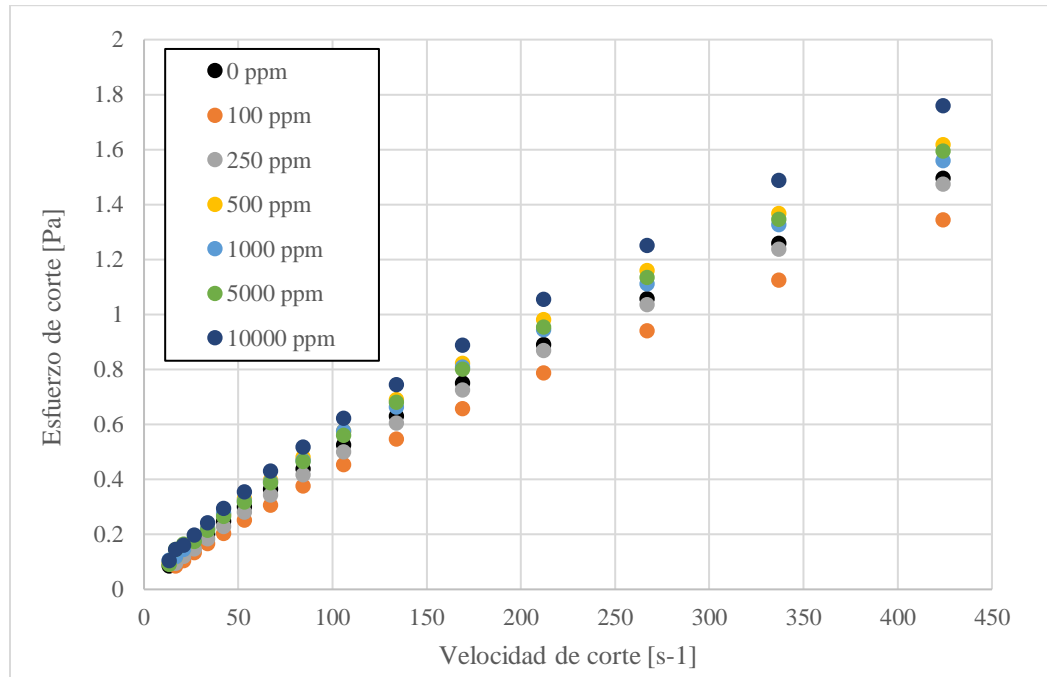
Tabla 14

Parámetros de los modelos reológicos ajustados para las soluciones SiO₂/HPAM @60°C

Parámetro	Concentración de SiO ₂ [ppm]						
	0	100	250	500	1000	5000	10000
Modelo de Ostwald de Waele							
K	10.249	8.233	8.787	11.463	12.736	10.702	12.966
n	0.84	0.85	0.86	0.83	0.81	0.85	0.82
DE	3.59E-02	2.16E-02	2.62E-02	3.79E-02	3.31E-02	3.96E-02	3.69E-02
Modelo de Ellis							
η_0	7.33	7.33	12.50	15.17	15.84	7.63	9.23
α	2.58	2.58	1.23	1.27	1.31	1.64	1.56
$\gamma_{1/2}$	6.04	6.04	9.80	10.58	10.14	384.50	284.54
DE	3.26E-03	3.90E-12	1.96E-02	2.33E-02	2.42E-02	2.18E-03	9.69E-04
Modelo de Carreau-Yasuda							
μ_∞	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
μ_0	6.39	5.02	5.58	7.28	11.62	6.90	8.17
λ	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03
a	1.99	2.16	2.44	1.33	0.37	1.63	1.26
n	0.75	0.77	0.77	0.71	0.55	0.73	0.72
DE	3.67E-04	2.96E-04	1.14E-04	1.44E-04	1.88E-02	7.12E-04	9.36E-05

Figura 31

Reograma τ vs $\dot{\gamma}$ de la solución de polímero con nanopartículas de SiO₂ en suspensión

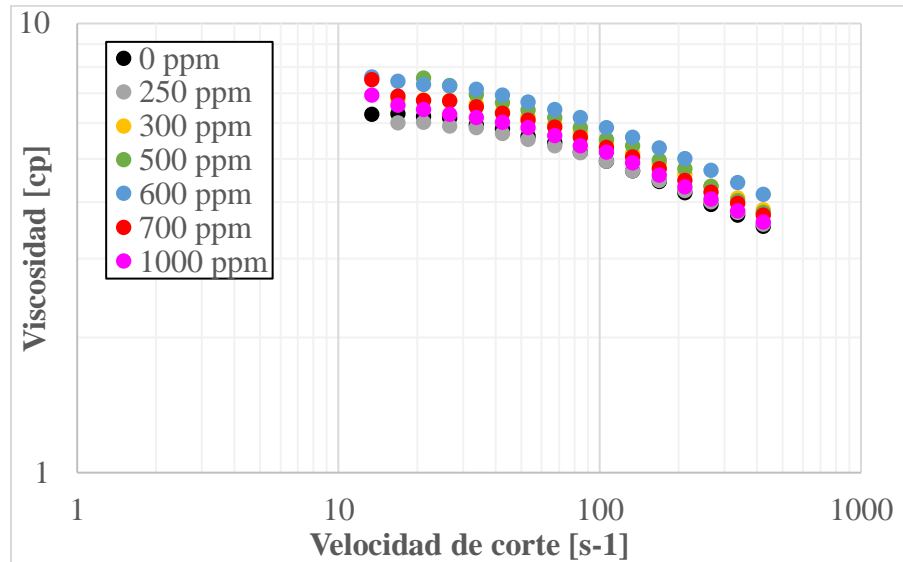


En la Figura 32 se encuentran los resultados de las curvas de flujo de las soluciones poliméricas con nanopartículas de Al₂O₃. En este caso se observa un incremento de la viscosidad hasta los 600 ppm, concentración a partir de la cual la viscosidad disminuye. Estos resultados presentan tendencias similares a los obtenidos a 30°C y 7.3 s⁻¹. La disminución en la viscosidad después de 600 ppm puede obedecer a la aglomeración de las nanopartículas y la formación de flóculos.

En las curvas que relacionan el esfuerzo con la velocidad de corte en función de la concentración de nanopartículas de la Figura 31 se puede ver que el comportamiento pseudoplástico se va acrecentando con la concentración de Al₂O₃ hasta una 600 ppm, valor después del cual el fluido tiende a un comportamiento más newtoniano debido a la disminución en la pendiente de la curva.

Figura 32

Curva de flujo de la solución de polímero con nanopartículas de Al₂O₃

**Figura 33**

Reograma τ vs $\dot{\gamma}$ con nanopartículas de Al₂O₃ en suspensión

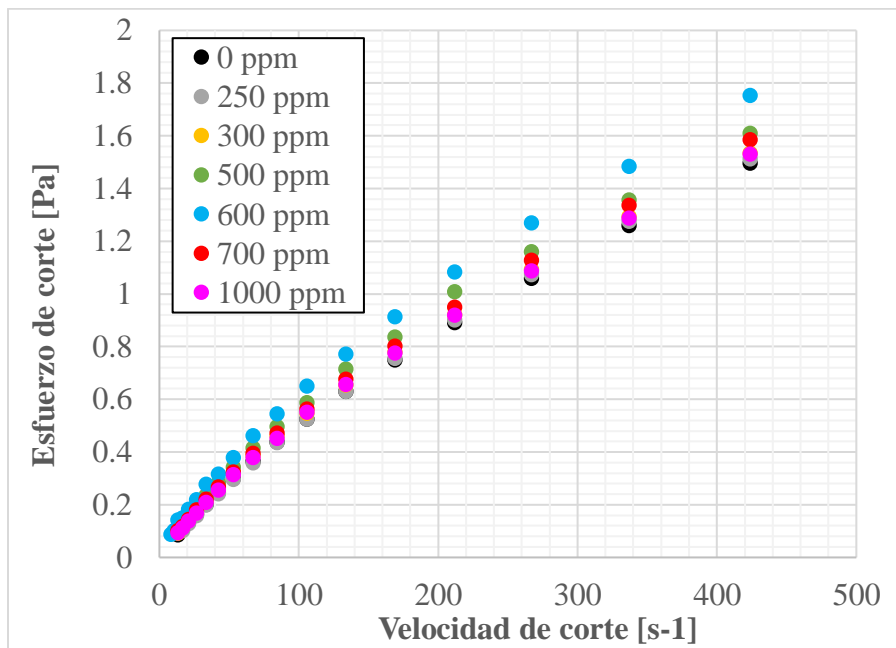


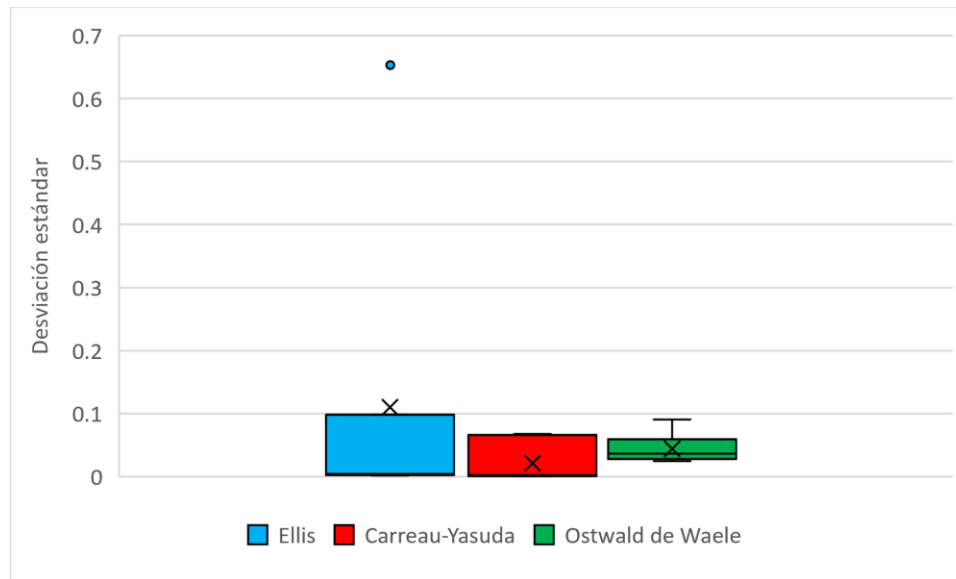
Tabla 15

Parámetros de los modelos reológicos ajustados del sistema Al₂O₃/HPAM @60°C

Parámetro	Concentración de Al ₂ O ₃ [ppm]						
	0	250	300	500	600	700	1000
Modelo de Ostwald de Waele							
K	10.25	9.93	11.53	16.79	16.97	12.11	11.09
n	0.84	0.84	0.82	0.76	0.78	0.82	0.83
DE	3.59E-02	2.41E-02	4.25E-02	5.93E-02	9.07E-02	2.76E-02	2.84E-02
Modelo de Ellis							
η_0	6.83	6.52	7.48	7.63	14.14	8.29	7.63
α	1.92	1.92	1.89	1.83	1.61	1.76	1.83
$\gamma_{1/2}$	1.52	1.81	1.33	1.39	0.41	1.20	1.39
DE	2.51E-03	1.22E-03	3.79E-03	6.53E-01	9.83E-02	8.67E-03	3.09E-03
Modelo de Carreau-Yasuda							
μ_∞	0.81	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
μ_0	6.40	6.13	6.87	236.69	14.21	8.81	7.84
λ	0.02	0.02	0.03	5.25	0.10	0.01	0.00
a	1.86	1.87	2.34	0.11	0.62	0.57	0.59
n	0.68	0.75	0.74	0.63	0.69	0.56	0.42
DE	3.93E-04	2.36E-04	5.95E-04	6.59E-02	6.77E-02	6.81E-03	2.62E-03

Figura 34

Desviación estándar de los modelos ajustados respecto de los datos experimentales



4.5.3 Comportamiento reológico – ensayos oscilatorios

La poliacrilamida en solución acuosa exhibe propiedades viscoelásticas. Se comporta como un fluido viscoso al fluir a través de capilares y como un fluido con propiedades elásticas cuando es sometido a compresión y extensión en un medio poroso. Son precisamente estas propiedades las que le permiten al fluido mejorar la recuperación de hidrocarburos (W. H. Chen et al., 2020). En esta parte de la investigación se estudió el efecto de las nanopartículas de silicio y aluminio sobre el comportamiento viscoelástico de la solución polimérica, como una parte integral del estudio reológico. El módulo de almacenamiento (G') es característico del comportamiento elástico mientras que el módulo de pérdida (G'') caracteriza a su vez el comportamiento viscoso. Cuando $G' > G''$ se dice que el fluido se comporta como un gel,

exhibiendo propiedades elásticas mientras que si $G'' > G'$ el fluido se comporta como un líquido viscoso (Maurya & Mandal, 2016).

Se realizaron barridos de frecuencia entre 0-100 Hz en la región viscoelástica lineal con una amplitud del 10%, utilizando diferentes concentraciones de nanopartículas a 25°C. En el caso del óxido de silicio, se utilizó un rango entre 0-10000 ppm y en el caso del óxido de aluminio entre 0-1000 ppm; ya que como se observó previamente, cantidades mayores a 1000 ppm de Al₂O₃ no presentan suficiente capacidad de suspensión. Todas las evaluaciones se realizaron en medio salino con concentraciones de CaCl₂ y NaCl de 277 ppm y 2188 ppm, respectivamente.

En la Figura 35 se observan las curvas del módulo de almacenamiento a diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de silicio en suspensión sobre la solución de polímero. Como se puede observar, hay un incremento de G' a medida que aumenta la concentración de SiO₂, lo que indica que las propiedades elásticas de la solución de polímero, así como su comportamiento viscoso se ven incrementados. Esto se puede atribuir a la competencia en la absorción de cationes sobre la poliacrilamida y el posible efecto de puenteo que puedan alcanzar a generar los cationes de silicio con la molécula de polímero (W. H. Chen et al., 2020). Este mismo efecto se puede ver sobre el módulo de pérdida (G''), el cual se ve incrementado con la concentración de nanopartículas de SiO₂ (Figura 36), lo que le confiere al fluido un mejoramiento de sus propiedades viscosas. En la Figura 37 se puede ver el efecto de la concentración de nanopartículas de silicio sobre el punto de corte entre los dos módulos. En general el incremento de la concentración de nanopartículas de silicio disminuye la frecuencia necesaria para alcanzar el punto de corte, el cual indica el cambio en el efecto dominante entre el comportamiento viscoso y el elástico. Según lo anterior, la suspensión de nanopartículas de SiO₂ le confieren al fluido un

comportamiento pseudoplástico con una menor frecuencia angular, lo que es coherente con resultados de estudios previos (W. H. Chen et al., 2020)

Los resultados obtenidos con Al₂O₃ son similares a los obtenidos con SiO₂. En la Figura 38 y

Figura 39 se encuentran los resultados de los módulos de almacenamiento y pérdida respectivamente, donde se puede observar que al igual que en el caso de las nanopartículas de óxido de silicio, hay un incremento de G' y G'' con la concentración de nanopartículas de Al₂O₃. Luego, es de esperar que el fluido presente un incremento de viscosidad, además de un mejoramiento de las propiedades elásticas. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 40, el fluido tiene una predominancia de G'' en la mayoría del rango de frecuencia angular evaluado, con lo cual se puede considerar que el fluido se comporta más como líquido que como gel. El punto de corte entre G' y G'' presenta una variación a medida que aumenta la concentración de nanopartículas de Al₂O₃, con un leve corrimiento hacia valores más bajos de frecuencia angular, lo que indica que el fluido incrementa su viscoelasticidad y lo hace más elásticamente dominante (Wang et al., 2020).

Figura 35

Módulo de almacenamiento de la solución de polímero con nanopartículas de SiO₂ en suspensión

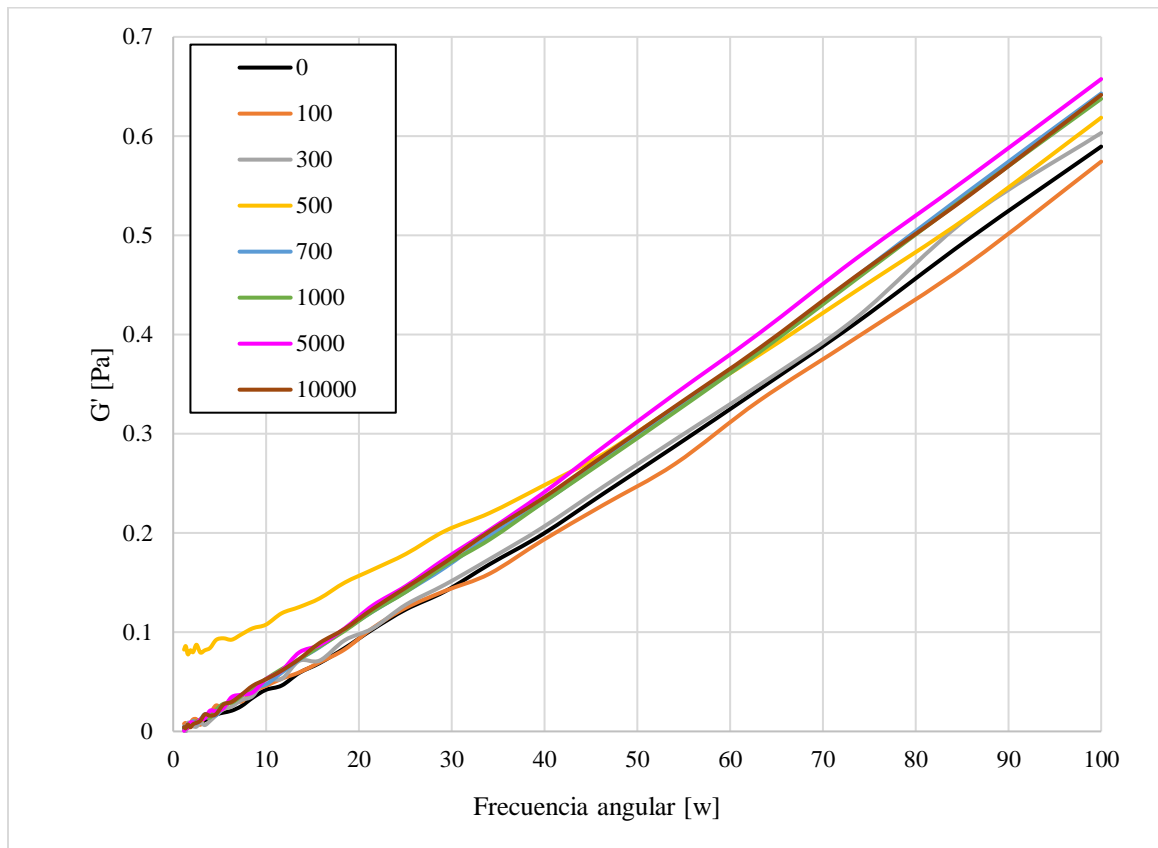


Figura 37
Comparación de los módulos G' y G'' con SiO_2

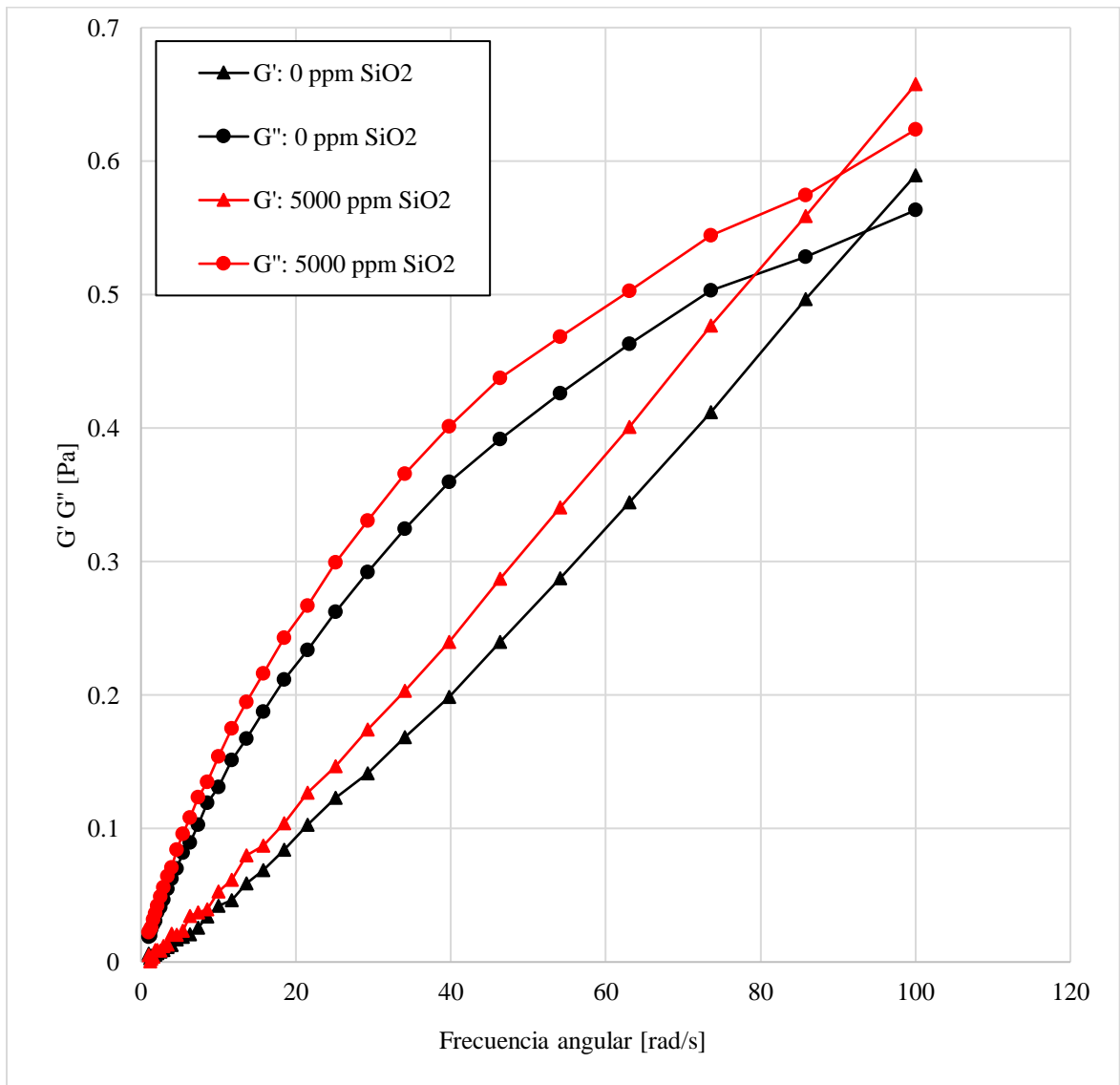


Figura 38

Módulo de almacenamiento de la solución de polímero con nanopartículas de Al₂O₃

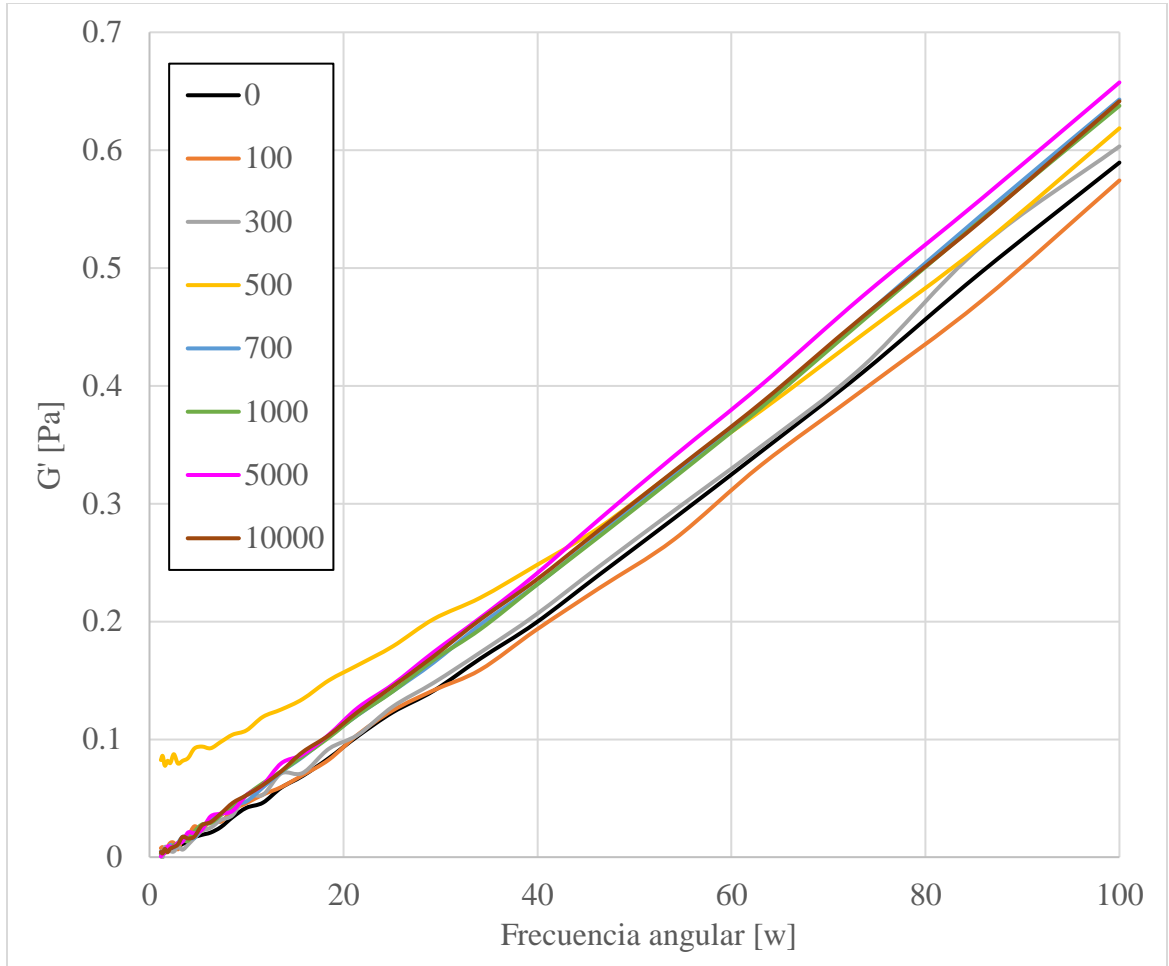


Figura 39

Módulo de pérdida de la solución de polímero con nanopartículas de Al₂O₃

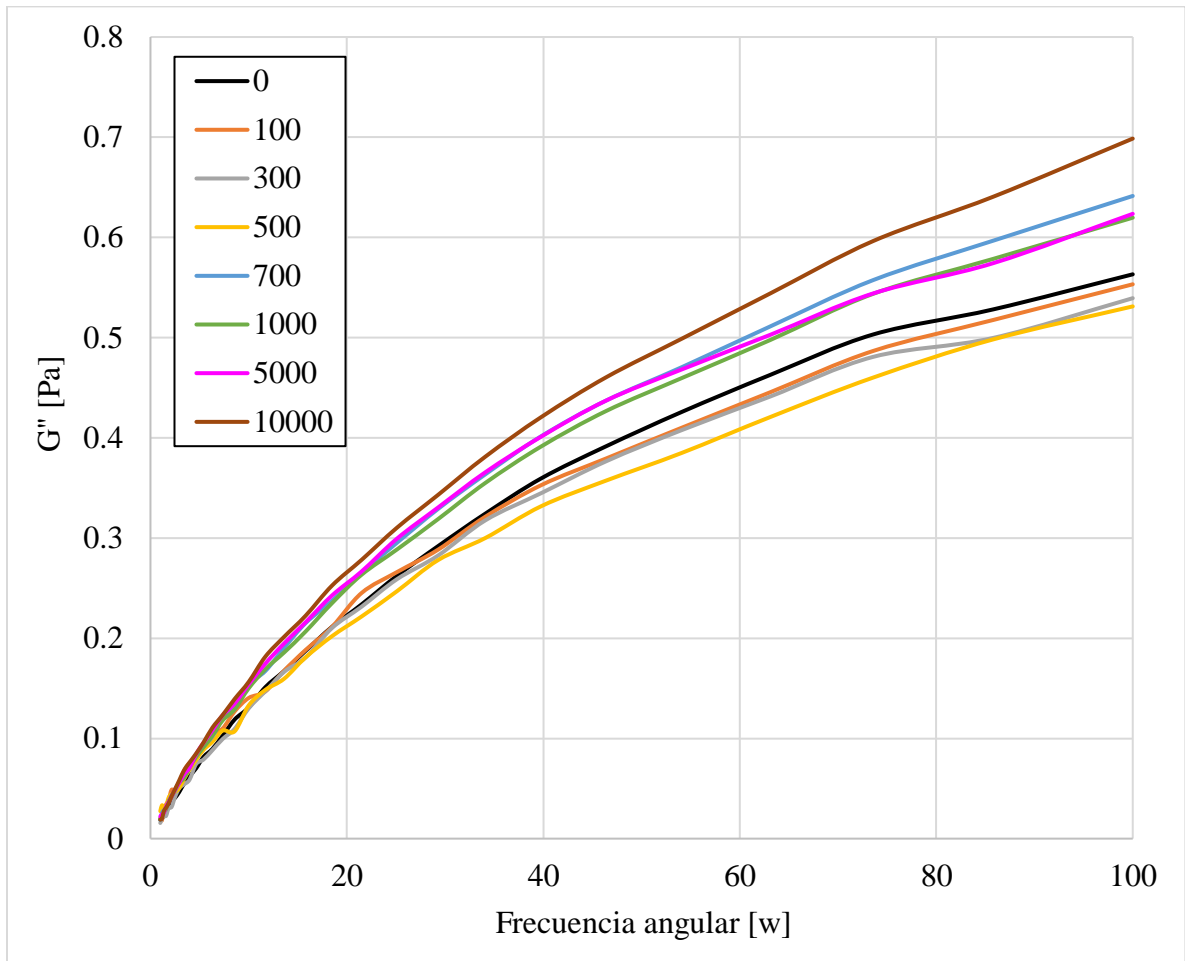
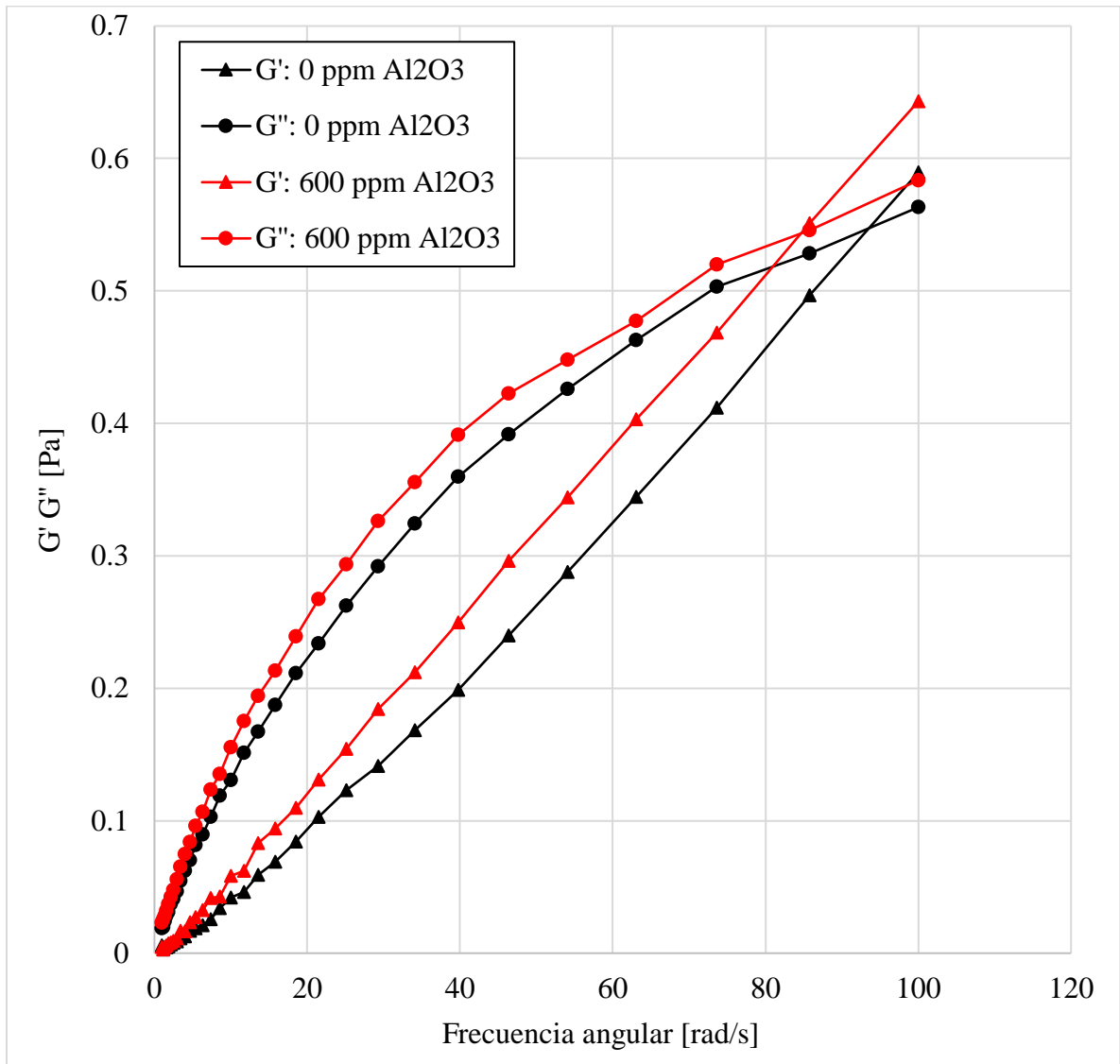


Figura 40

Comparación de los módulos G' y G'' con SiO_2



5 Conclusiones

Las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada de bajo peso molecular presentaron una tendencia a la precipitación en concentraciones mayores a 500 ppm de Ca en solución y ausencia de sodio. Cuando se incorporó el sodio en el medio, no se evidenció precipitación del polímero debido a la competencia entre los iones sodio y calcio; esto generó que menos iones de calcio se ubiquen en la superficie de la molécula de polímero, lo que permitió una mayor estabilidad del sistema NaCl/CaCl₂/HPAM.

Los resultados obtenidos en el diagrama de Pareto, donde se analizó la incidencia de las variables de Na, Ca y HPAM sobre la viscosidad de la solución, indicaron que el calcio es la variable más significativa y de mayor influencia. El cloruro de sodio presenta un efecto menor sobre la viscosidad, sobre todo a concentraciones de calcio mayores a 500 ppm, donde un incremento de sodio no repercute en variaciones significativas en viscosidad, sin embargo, permite que el sistema permanezca estable y con buena solubilidad del polímero.

Las nanopartículas de óxido de silicio disminuyen la viscosidad de la solución de HPAM en concentraciones entre 0-250 ppm. Concentraciones entre 250-10000 ppm generan un aumento en la viscosidad, mientras que concentraciones mayores a 10000 ppm son inestables y generan la floculación del polímero y las nanopartículas.

Las nanopartículas de óxido de aluminio generaron un aumento en la viscosidad de la solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada, en concentraciones hasta 600 ppm. Cantidades mayores presentan decantación de material sólido, debido a la floculación de la nanopartícula con el HPAM.

Se observó un aumento de los módulos de almacenamiento y de pérdida (G' y G'') con el aumento en la concentración de nanopartículas de Al₂O₃, lo que indica que el fluido presenta un incremento de la viscosidad, además de un mejoramiento de sus propiedades elásticas. Sin embargo, el fluido tiene una predominancia de G'' en la mayoría del rango de frecuencia angular entre 0-100 rad/s, por lo cual se puede considerar que el fluido se comporta más como líquido que como gel.

6 Recomendaciones

Se recomienda evaluar los fluidos estudiados en desplazamientos por medio poroso, con el fin de determinar si las suspensiones no generan daño por obstrucción y establecer es posible mejorar la recuperación de hidrocarburos aprovechando sus las propiedades de las nanopartículas como modificadores de propiedades roca-fluido.

~~Igualmente~~ se recomienda el estudio de la síntesis de nano híbridos, de nanopartículas de aluminio o silicio con poliacrilamida de bajo peso molecular, con el fin de evitar los problemas de decantación de las suspensiones y estudiar el comportamiento reológico de estas nuevas sustancias.

Referencias Bibliográficas

- Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.002>
- Agista, M., Guo, K., & Yu, Z. (2018). A State-of-the-Art Review of Nanoparticles Application in Petroleum with a Focus on Enhanced Oil Recovery. *Applied Sciences*, 8(6), 871. <https://doi.org/10.3390/app8060871>
- ANH. (2021). *Producción Mensual de Hidrocarburos*. <https://www.anh.gov.co/estadisticas-del-sector/sistemas-integrados-operaciones/estadísticas-producción>
- Ballard, M. J., Buscall, R., & Waite, F. A. (1988). The theory of shear-thickening polymer solutions. *Polymer*, 29(7), 1287–1293. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90058-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90058-4)
- Bayat, A. E., & Junin, R. (2015). Transportation of Metal Oxide Nanoparticles Through Various Porous for Enhanced Oil Recovery. *SPE/IATMI Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*.
- Bennetzen, M. V., & Mogensen, K. (2014). Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery. *International Petroleum Technology Conference, December*, 10–12. <https://doi.org/10.2523/17857-MS>
- British Petroleum. (2020). *Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing* (p. 66). <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020->

full-report.pdf

- Cao, N., Mohammed, M. A., & Babadagli, T. (2017). Wettability alteration of heavy-oil-bitumen-containing carbonates by use of solvents, high-pH solutions, and nano/ionic liquids. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 20(2), 363–371. <https://doi.org/10.2118/183646-PA>
- Chen, W. H., Wang, Y. F., He, Z. P., & Ding, M. C. (2020). Stability, rheology and displacement performance of nano-SiO₂/HPAM/NaCl dispersion systems. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 48(5), 568–576. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(20\)30024-4](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(20)30024-4)
- Chen, W., Wang, Y., He, Z., Liu, Y., Ding, M., Yang, Z., & Qian, C. (2020). Stability and rheological properties of HPAM/nanosilica suspensions: Impact of salinity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587(September 2019), 124320. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124320>
- Cheraghian, G. (2016). Effects of titanium dioxide nanoparticles on the efficiency of surfactant flooding of heavy oil in a glass micromodel. *Petroleum Science and Technology*, 34(3), 260–267. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1132233>
- Cheraghian, G., Hemmati, M., & Bazgir, S. (2014). Application of TiO₂ and fumed silica nanoparticles and improve the performance of drilling fluids. *AIP Conference Proceedings*, 1590(1), 266–270. <https://doi.org/10.1063/1.4870228>
- Cheraghian, G., & Hendraningrat, L. (2016). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *International Nano Letters*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0170-7>
- Corredor-Rojas, L. M., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., Dong, M., & Maini, B. B. (2018). Rheological Behavior of Surface Modified Silica Nanoparticles Dispersed in Partially

- Hydrolyzed Polyacrylamide and Xanthan Gum Solutions: Experimental Measurements, Mechanistic Understanding, and Model Development [Research-article]. *Energy and Fuels*, 32(10), 10628–10638. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02658>
- Dueñas, D., Jimenez, J. A., Zapata, J. F., Bertel, C., Leon, J. M., & Ecopetrol, S. A. (2018). *A Multi-Well ASP Pilot in San Francisco : Design , Results and Challenges*. April, 14–18.
- Ecopetrol. (2020). *Reporte integrado de gestión sostenible 2020*. 629.
- Espinosa, M. P. (2018). *Evaluación del efecto de salinidad en soluciones de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas a través de pruebas de laboratorio y técnicas analíticas*. Universidad Industrial de Santander.
- Ghosh Chaudhuri, R., & Paria, S. (2014). The wettability of PTFE and glass surfaces by nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.044>
- Giese, S. W., & Powers, S. E. (2002). Using polymer solutions to enhance recovery of mobile coal tar and creosote DNAPLs. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58(1–2), 147–167. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00009-8)
- Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F. B., & Ruiz, M. A. (2013). Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. *Energy and Fuels*, 27(7), 3659–3665. <https://doi.org/10.1021/ef4002956>
- Giraldo, L. J., Giraldo, M. A., Llanos, S., Maya, G., Zabala, R. D., Nassar, N. N., Franco, C. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159(October), 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.009>

- Green, D., & Willhite, P. (1998). *Enhanced Oil Recovery* (S. Series (ed.)). SPE Series.
- Hashemi, R., Nassar, N. N., & Pereira Almaso, P. (2014). Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. *Applied Energy*, *133*, 374–387. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
- Herrera, J. J. (2018). *Evaluación del efecto de las propiedades viscoelásticas de soluciones poliméricas en el incremento del recobro de crudo pesado de un campo colombiano*. Universidad Industrial de Santander.
- Hu, Z., Azmi, S. M., Raza, G., Glover, P. W. J., & Wen, D. (2016). Nanoparticle-Assisted Water-Flooding in Berea Sandstones. *Energy and Fuels*, *30*(4), 2791–2804. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00051>
- Ju, B., & Fan, T. (2009). Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. *Powder Technology*, *192*(2), 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.12.017>
- Ju, B., Fan, T., & Ma, M. (2006). Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles. *China Particuology*, *4*(1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60232-2](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60232-2)
- Kim, S. J., Bang, I. C., Buongiorno, J., & Hu, L. W. (2006). Effects of nanoparticle deposition on surface wettability influencing boiling heat transfer in nanofluids. *Applied Physics Letters*, *89*(15). <https://doi.org/10.1063/1.2360892>
- Ko, S., & Huh, C. (2019). Use of nanoparticles for oil production applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *172*(August 2018), 97–114. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.051>
- Kumar, R. S., & Sharma, T. (2018). Stability and rheological properties of nanofluids stabilized

- by SiO₂nanoparticles and SiO₂-TiO₂nanocomposites for oilfield applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539(December 2017), 171–183.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.028>
- Lake, L. W. (1996). Enhanced Oil Recovery. *Enhanced Oil Recovery*, 600.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-855-6.00016-4>
- Lau, H. C., Yu, M., & Nguyen, Q. P. (2017). Nanotechnology for oilfield applications: Challenges and impact. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157(June), 1160–1169.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.062>
- Levitt, D. B., & Pope, G. a. (2008). Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery. *Society of Petroleum Engineers*, April, pp.1-18. SPE-113845.
<https://doi.org/10.2118/113845-MS>
- Li, M.-R., Huang, M., Qu, C.-X., Cao, X.-L., Zhang, J.-C., & Liu, K. (2013). Effect of shear action on the microcosmic structure and performance of functional polymer used in oil displacement. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41, 449–455.
- Maghzi, A., Mohebbi, A., Kharrat, R., & Ghazanfari, M. H. (2013). An experimental investigation of silica nanoparticles effect on the rheological behavior of polyacrylamide solution to enhance heavy oil recovery. *Petroleum Science and Technology*, 31(5), 500–508.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.518191>
- Maghzi, Ali, Kharrat, R., Mohebbi, A., & Ghazanfari, M. H. (2014). The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery. *Fuel*, 123, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.017>
- Maghzi, Ali, Mohammadi, S., Ghazanfari, M. H., Kharrat, R., & Masihi, M. (2012). Monitoring

- wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.03.004>
- Manrique, E., Thomas, C., Ravikiran, R., Izadi, M., Lantz, M., Romero, J., & Alvarado, V. (2010). EOR: Current status and opportunities. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, 2, 1584–1604. <https://doi.org/10.2118/130113-ms>
- Maurya, N. K., & Mandal, A. (2016). Studies on behavior of suspension of silica nanoparticle in aqueous polyacrylamide solution for application in enhanced oil recovery. *Petroleum Science and Technology*, 34(5), 429–436. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1145693>
- Maya, G. ., Jimenez, R. ., Castro, R. ., Mantilla, J. ., Vargas, J. ., Cardenas, F. ., Fernandez, F. ., Quintero, H. ., Zaitoun, A. ., Manrique, E. ., Romero, J. ., & Putnam, J. . (2015). *Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field*. <https://doi.org/10.2118/177245-ms>
- Muller, G., Laine, J. P., Fenyo, J. C., & Chimie, L. De. (1979). High-Molecular-Weight Hydrolyzed Polyacrylamides. I . Characterization . Effect of Salts on the Conformational Properties. *Journal of Polymer Science*, 17, 659–672.
- Ogolo, N., Olafuyi, O., & Onyekonwu, M. (2012). Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. *Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition*, 9. <https://doi.org/10.2118/160847-MS>
- Onyekonwu, M. O., & Ogolo, N. A. (2010). Investigating the Use of Nanoparticles in Enhancing Oil Recovery. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/140744-MS>
- Ostroff, A. G. (1965). *Introduction to Oilfield Water Technology*. Prentice-Hall.

<https://books.google.com.co/books?id=aEOFAAAAIAAJ>

- Park, S. H., Lim, S. T., Shin, T. K., Choi, H. J., & Jhon, M. S. (2001). Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide). *Polymer*, 42(13), 5737–5742. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00071-4)
- Pei, H., Zhang, G., Ge, J., Zhang, L., & Wang, H. (2014). Effect of polymer on the interaction of alkali with heavy oil and its use in improving oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 446, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.031>
- Perez, D., Muñoz, L. F., Acosta, W., Falla, J., Martinez, J., Vidal, G., Manrique, E., Cabrera, F., Romero, J., Izadikamoue, M., & Norman, C. (2012). Improving sweep efficiency in a mature waterflood: Balcon Field, Colombia. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings*, 1(April 2011), 73–83. <https://doi.org/10.2118/150955-ms>
- Ragab, A. M. S., & Hannora, A. E. (2015). An Experimental Investigation of Silica Nano Particles for Enhanced Oil Recovery Applications. *SPE North Africa Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/175829-MS>
- Rellegadla, S., Prajapat, G., & Agrawal, A. (2017). Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(11), 4387–4402. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8307-4>
- Roustaei, A., Saffarzadeh, S., & Mohammadi, M. (2013). An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil reservoirs. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(3), 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2013.06.010>
- Saito, S. (1969). Salt effect on polymer solutions. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer*

Chemistry, 7(7), 1789–1802. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.150070719>

Seright, R. S., Fan, T., Wavrik, K., & De Carvaiho Balaban, R. (2011). New insights into polymer rheology in porous media. *SPE Journal*, 16(1), 35–42. <https://doi.org/10.2118/129200-PA>

Sharma, T., Iglauer, S., & Sangwai, J. S. (2016). Silica Nanofluids in an Oilfield Polymer Polyacrylamide: Interfacial Properties, Wettability Alteration, and Applications for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(48), 12387–12397. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03299>

Sheng, J. J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery Theory and Practice* (ELSEVIER (ed.)).

Sorbie, K. S. (1991). *Polymer-Improved Oil Recovery*.

Tarek, M., & El-Banbi, A. H. (2015). *Comprehensive Investigation of Effects of Nano-Fluid Mixtures to Enhance Oil Recovery. Day 2 Tue, September 15, 2015.* <https://doi.org/10.2118/175835-MS>

Terry, R. E. (2003). Enhanced Oil Recovery. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (Third Edit, pp. 503–518). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00868-1>

Wang, Y., He, Z., Chen, W., Liu, Y., Ding, M., Yang, Z., & Qian, C. (2020). Stability and rheological properties of HPAM/nanosilica suspensions: Impact of salinity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587(September 2019), 124320. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124320>

Ward, J. S., & Martin, F. D. (1981). Prediction of Viscosity for Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in the Presence of Calcium and Magnesium Ions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 21(05), 623–631. <https://doi.org/10.2118/8978-PA>

- Ward, O. P., Singh, A., Van Hamme, J. D., & Voordouw, G. (2009). Petroleum Microbiology. In *Encyclopedia of Microbiology*. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00171-1>
- Yousefvand, H. A., & Jafari, A. (2018). Stability and flooding analysis of nanosilica/ NaCl /HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 162(March 2017), 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.078>
- Zaid, H. M., Radzi, N. S. A., Latiff, N. R. A., & Shafie, A. (2014). *Effect of morphology of aluminium oxide nanoparticles on viscosity and interfacial tension (IFT) and the recovery efficiency in enhanced oil recovery (EOR)*. 1621, 705–710. <https://doi.org/10.1063/1.4898545>
- Zaitoun, A., & Potie, B. (1983). Limiting Conditions for the Use of Hydrolyzed Polyacrylamides in Brines Containing Divalent Ions. *International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry Held in Denver, USA*, 143–148. <https://doi.org/10.2118/11785-MS>
- Zeyghami, M., Kharrat, R., & Ghazanfari, M. H. (2014). Investigation of the Applicability of Nano Silica Particles as a Thickening Additive for Polymer Solutions Applied in EOR Processes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(12), 1315–1324. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.551272>
- Zhang, H., Nikolov, A., & Wasan, D. (2014). Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments. *Energy and Fuels*, 28(5), 3002–3009. <https://doi.org/10.1021/ef500272r>
- Zhang, H., Ramakrishnan, T. S., Nikolov, A., & Wasan, D. (2016). Enhanced Oil Recovery Driven by Nanofilm Structural Disjoining Pressure: Flooding Experiments and Microvisualization. *Energy and Fuels*, 30(4), 2771–2779. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00035>
- Zhang, T., Murphy, M. J., Yu, H., Bagaria, H. G., Yoon, K. Y., Neilson, B. M., Bielawski, C. W.,

Johnston, K. P., Huh, C., & Bryant, S. L. (2015). Investigation of nanoparticle adsorption during transport in porous media. *SPE Journal*, 20(4), 667–677.
<https://doi.org/10.2118/166346-PA>