

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO EN UN PROCESO DE  
RECOBRO MEJORADO A PARTIR DE MODELOS ANALÍTICOS Y ANÁLISIS  
EXPERIMENTAL**

**JAIME JOSÉ MARTÍNEZ VERTEL  
ANA PAULA VILLAQUIRÁN VARGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO EN UN PROCESO DE  
RECOBRO MEJORADO A PARTIR DE MODELOS ANALÍTICOS Y ANÁLISIS  
EXPERIMENTAL**

**JAIME JOSÉ MARTÍNEZ VERTEL  
ANA PAULA VILLAQUIRÁN VARGAS**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero de Petróleos**

**Director  
ASTRID XIOMARA RODRÍGUEZ CASTELBLANCO  
M. Sc. En Ingeniería de Hidrocarburos**

**Codirector  
ÁLVARO VILLAR GARCÍA  
M. Sc. En Ingeniería de Hidrocarburos**

**DANIEL FERNANDO MORENO DÍAZ  
Ingeniero de Petróleos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*Con todo cariño y afecto, dedico este logro a mis padres, Margarita y Jaime, por ser siempre el motor de mi vida, por darlo todo por mí y por mi hermano, y por siempre ser el ejemplo de las buenas conductas que a partir de ahora, como profesional, debo profesar ante la sociedad. No tengo cómo agradecerles tanto sacrificio y buenas intenciones, los amo infinitamente.*

*A mi hermano Junior, quien ha sido mi gran amigo durante toda la vida, por estar siempre para mí a pesar de las peleas y discusiones que surgen.*

*A mi novia y mejor amiga Nathalia, por acompañarme desde el principio de este capítulo en mi vida que fue la universidad, y por haber sido mi soporte en los momentos más difíciles. Gracias por haberme enseñado el valor de los pequeños momentos, y de lo importante que puede llegar a ser cada detalle. No pude haberle pedido a la vida una mejor compañera, con tanta fidelidad y buenas intenciones.*

*A mi bebé y siempre compañero fiel, Simba, quien en los peores momentos de desesperación logró sacarme una sonrisa solo con el batir de su colita. Fuiste de las mejores cosas que pudieron pasar en mi vida.*

*A mis amigos del colegio, que siempre serán parte de mí: Carrillo, Ana María, Marian, Puffy y Silvia, a quienes les agradezco tantos años de amistad, buenos momentos y consejos.*

*Al Grupo de Investigación de Recobro Mejorado, mi otra familia, por cada aporte y crítica realizada a este trabajo, en especial al Neger; sin su apoyo, este logro no habría sido posible.*

*A Pi, por toda la amistad que llevamos durante el pregrado, y por haber soportado, luego de muchos obstáculos, la culminación de este bello trabajo. Gracias por compartir las bobadas, alegrías y chismes que surgieron a lo largo de toda la carrera; fueron en definitiva momentos inolvidables.*

*A todos los compañeros y colegas que me acompañaron durante el corto paso por la universidad: Javier, Silvia, Sara, Mary, Marce y Juan Diego. Ojalá la vida nos depare grandes cosas en el futuro.*

***Jaime José Martínez Vertel***

## DEDICATORIA

A Dios, creador de lo visible e invisible, tú señor, eres la roca sobre la cual construiré mi casa “*Él edificó su casa sobre la roca. Descendió lluvia, y vinieron ríos, y soplaron vientos, y golpearon contra aquella casa; y no cayó, porque estaba fundada sobre la roca*” **Mateo 7:24-27**

A mi papito José Efraín y mi mami María Ligia y, por estar junto a mí, por la entrega infinita y por cada vez que me ayudaron a levantar cuando sentía que desfallecía en este largo camino, prometo mientras me alcance la vida estar siempre al lado de ustedes.

A mi tío, no estás en cuerpo presente, pero no puedo dejar de darte las gracias, es por ti que yo pude sacar adelante mi carrera universitaria. No diré “me hubiera gustado compartir este triunfo contigo” porque sé que lo estas compartiendo conmigo desde la eternidad.

A mi Voci, siempre me harán falta palabras para agradecerte lo que has sido conmigo, sin lugar a dudas, lo que siento por ti es AMOR ETERNO.

A Gaby, mi hermana, mi mejor amiga, mi apoyo y el oído que siempre me escucha ¡Lo logramos juntas!

A Samuel Martínez, David Durán y Julián Rengifo, doy gracias a la vida por haberme cruzado con amigos como ustedes, aprendí de cada uno valores únicos: espiritualidad, sencillez, agradecimiento, no cambiaría ningún momento vivido al lado suyo

A mi hermosa familia, El Grupo de Investigación de Recobro Mejorado. Profesor Samuel, usted es fuente de inspiración para cualquier persona. Chuchito, tu paciencia y tus consejos fueron esenciales para este trabajo. Al Grupo de Maestría: Daniel, María Paula, María Isabel, Jesús, Raúl, Yohan, Max, Ángel, Fernando, Luis Carlos y Juan Camilo, cada crítica, cada risa, cada momento compartido lo llevo en el corazón, ustedes son personas llenas de hermosas y maravillosas cualidades, estoy segura que Dios los colmará de éxitos y bendiciones ahora y siempre, los aprecio mucho.

Finalmente, a mi compañero de tesis Jaime, gracias por el tiempo que compartiste junto a mí, por la amistad durante el pregrado y el apoyo durante este lindo trabajo.

***Ana Paula Villaquirán Vargas***

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a todas las personas que ayudaron de una u otra forma en la realización de este trabajo, en especial a:

La ingeniera Astrid Xiomara Rodríguez, por los consejos brindados.

El ingeniero Daniel Moreno, por su apoyo y seguimiento.

Álvaro Villar García, por su gran disposición, e indispensable ayuda y seguimiento, durante este trabajo.

El Grupo de Investigación de Recobro Mejorado, y a todos los integrantes que con sus críticas y aportes permitieron un continuo mejoramiento a este proyecto, y a nuestra formación integral como ingenieros.

La Empresa Colombiana de Petróleos, representada por el Instituto Colombiano del Petróleo, por la ayuda y consejos brindados durante el desarrollo de las pruebas de laboratorio.

La Universidad Industrial de Santander, nuestra alma máter, por haber propiciado el espacio para nuestro continuo crecimiento como profesionales y personas críticas ante la sociedad colombiana. Asimismo, agradecemos a los docentes de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, por los consejos y enseñanzas brindadas.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	19
1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....	21
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	22
1.2. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS.....	24
1.3 FACTORES QUE AFECTAN LA INTEGRIDAD DEL POLÍMERO.....	28
1.4 RETENCIÓN DEL POLÍMERO.....	29
1.4.1 Fuerzas que intervienen en la adsorción.....	37
1.4.2 Parámetros que afectan la adsorción.....	37
2. MODELOS ANALÍTICOS.....	43
2.1. MODELO DE HENRY.....	43
2.2. MODELO DE LANGMUIR.....	45
2.3. MODELO DE FREUNDLICH.....	49
2.4 DESARROLLO MATEMÁTICO DE PROGRAMACIÓN.....	51
2.4.1 Optimización: Método de Mínimos Cuadrados.....	52
2.4.2 Criterio de las Segundas Derivadas Parciales.....	53
2.4.3 Desarrollo matemático: Isoterma de Henry.....	54
2.4.4 Desarrollo matemático: Isoterma de Langmuir.....	55
2.4.5 Desarrollo matemático: Isoterma de Freundlich.....	57
2.4.6 Diagrama de flujo de los desarrollos matemáticos.....	58
3. PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	60
3.1 PRUEBAS PRELIMINARES.....	61
3.1.1 Determinación del porcentaje de humedad en muestras sólidas de HPAM.....	61
3.1.2 Preparación de salmuera.....	62
3.1.3 Procedimiento de preparación de solución madre.....	62
3.1.4 Procedimiento de preparación de soluciones diluidas.....	64
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	65
3.3 PRUEBA ESTÁTICA PARA MEDIR LA ADSORCIÓN.....	67
3.3.1 Procedimiento de preparación de reactivo para polímero.....	68
3.3.2 Procedimiento de medición de concentración de polímero en el espectrofotómetro..	69

3.3.3 Procedimiento de medición de concentración de polímero en el turbidímetro.....	73
3.3.4 Determinación de la adsorción.....	75
3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	76
4. CONCLUSIONES .....	89
5. RECOMENDACIONES.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	91
ANEXOS .....	94

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de inyección de polímeros .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 2. Tipos de polímeros .....	24
Figura 3. Estructura de la Goma Xanthan .....	25
Figura 4. Estructura de la Poliacrilamida (PAM) .....	26
Figura 5. Estructura de la HPAM .....	26
Figura 6. Viscosidad vs. Concentración para diferentes polímeros .....	27
Figura 7. Porosimetría de una muestra bérea .....	31
Figura 8. Curva de J-Leverett .....	32
Figura 9. Distribución de una poliacrilamida retenida en una arenisca no consolidada .....	33
Figura 10. Lugares de retención de polímeros .....	34
Figura 11. Adsorción multicapa y monocapa .....	36
Figura 12. Efecto de la salinidad en la adsorción de polímeros .....	38
Figura 13. Efecto del peso molecular en la adsorción de polímeros .....	40
Figura 14. Efecto de la concentración del polímero en la adsorción .....	40
Figura 15. Efecto de la hidrólisis del polímero en la adsorción .....	41
Figura 16. Isotherma típica de Henry .....	44
Figura 17. Representación de la adsorción en una superficie .....	46
Figura 18. Isotherma típica de Langmuir .....	48
Figura 19. Isotherma típica de Freundlich .....	50
Figura 20. Linealización de la isoterma de Freundlich .....	51
Figura 21. Distancias verticales de puntos experimentales a la recta .....	52
Figura 22. Diagrama de flujo de programación .....	59
Figura 23. Gráfica típica de una prueba de retención dinámica de polímeros .....	60
Figura 24. Diseño 3 <sup>2</sup> .....	66
Figura 25. Sistema óptico del turbidímetro .....	73
Figura 26. Curva de calibración del turbidímetro .....	74
Figura 27. Adsorción estática NaCl - 0,5% p/p .....	76
Figura 28. Adsorción estática NaCl - 1% p/p .....	78
Figura 29. Adsorción estática NaCl - 2% p/p .....	79
Figura 30. Adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 2% p/p .....	79
Figura 31. Adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 5% p/p .....	81
Figura 32. Adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 10% p/p .....	81
Figura 33. Reproducibilidad: adsorción estática NaCl - 1% p/p .....	82
Figura 34. Reproducibilidad: adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 5% p/p .....	82
Figura 35. Registro fotográfico de la floculación de muestras .....	83
Figura 36. Ajuste adsorción estática NaCl - 0,5% p/p .....	84
Figura 37. Ajuste adsorción estática NaCl - 1% p/p .....	84
Figura 38. Ajuste adsorción estática NaCl - 2% p/p .....	85
Figura 39. Ajuste adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 2% p/p .....	86
Figura 40. Ajuste adsorción estática CaCl <sub>2</sub> - 5% p/p .....	86

Figura 41. Ajuste adsorción estática  $\text{CaCl}_2$  - 10% p/p .....87

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Screening de aplicación de la inyección de polímeros .....	23
Tabla 2. Peso molecular aproximado del FP 3330.....	65
Tabla 3. Caracterización básica FP 3330 .....	67
Tabla 4. Validación turbidímetro y espectrofotómetro .....	75
Tabla 5. Constantes y error de cada modelo obtenidos mediante programación .....	88

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CÓDIGO DE PROGRAMACIÓN.....	95
ANEXO B. ESPECTRO INFRARROJO MUESTRAS FLOPAAM 3330S TOMADOS POR EL ICP-LAB QUIPRO.....	101

## NOMENCLATURA

PAM = Poliacrilamida

HPAM = Poliacrilamida parcialmente hidrolizada

MD = Millones de Dalton

$\lambda_i$  = Movilidad de un fluido

$\mu_i$  = Viscosidad

$k_i$  = Permeabilidad efectiva

ppm = Partes por millón

$\widehat{C}_m$  = Retención masa/volumen a escalar

$x$  = Retención masa/masa

$\rho_r$  = Densidad de roca

IPV = Volumen poroso inaccesible

cm = Centímetros

nm = Nanómetros

kJ = Mil Joules

N = Nitrógeno

O = Oxígeno

F = Flúor

NaCl = Cloruro de Sodio

CaCl<sub>2</sub> = Cloruro de Calcio

Ca<sup>2+</sup> = Ión Calcio

$Mg^{2+}$  = Ión Magnesio

$C_i$  = Concentración en equilibrio

$\hat{C}_i$  = Retención de polímero

m = Pendiente de línea recta

P = Presión

$K_H$  = Constante de Henry

$K_a$  = Constante de velocidad de adsorción

$V_a$  = Velocidad de adsorción

$K_d$  = Constante de velocidad de desorción

$V_d$  = Velocidad de desorción

A = Factor de Frecuencia

e = Constante de Euler

$E_a$  = Energía de activación

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura absoluta

$\theta$  = Adsorción expresada como fracción

N = Número de posiciones disponibles de adsorción en una superficie

$K_L$  = Constante de Langmuir

$a$  = Capacidad máxima de adsorción

$K_F$  = Constante de Freundlich

$\frac{1}{n}$  = Constante empírica de Freundlich

$^{\circ}\text{C}$  = Grados Celsius

$X_{pol}$  = Masa de polímero

g = Gramos

mg = Miligramos

$\mu\text{g}$  = Microgramos

L = Litros

mL = Mililitros

%hum = Porcentaje de humedad

$V_f$  = Volumen de solución diluida

$V_i$  = Volumen de solución madre

$C_f$  = Concentración de solución diluida

$C_i$  = Concentración de solución madre

%p/p = Porcentaje peso – peso

FD = Factor de Dilución

NTU = Unidad Nefelométrica de Turbidez

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO EN UN PROCESO DE RECOBRO MEJORADO A PARTIR DE MODELOS ANALÍTICOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTAL\*

**AUTORES:** JAIME JOSÉ MARTÍNEZ VERTEL, ANA PAULA VILLAQUIRÁN VARGAS\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Inyección de Polímeros, Adsorción de Polímeros, Modelos Analíticos, Pruebas Experimentales.

La Inyección de Polímeros es un proceso de recobro químico de aceite, que surge como una mejora al proceso de inyección de agua convencional. En este método se aumenta la viscosidad del agua de inyección al adicionar un polímero, con el fin de disminuir las relaciones de movilidad entre el agua y aceite, y así obtener una eficiencia de barrido más eficiente. No obstante, durante su paso por el yacimiento, las partículas poliméricas que están diluidas en el agua de inyección son adsorbidas por la superficie de la roca, llevando a que la eficiencia del proceso disminuya al no alcanzarse las razones de movilidad esperadas.

La adsorción puede ser evaluada a nivel de laboratorio a partir de pruebas estáticas y dinámicas. En el presente trabajo, se llevarán a cabo una serie de pruebas estáticas, en donde será puesto en contacto una solución polimérica usando una Poliácridamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM por sus siglas en inglés) con caolín. Las soluciones se prepararán a 0,5, 1 y 2% de cloruro de sodio, y a 2, 5 y 10% de cloruro de calcio, con el fin de evaluar el efecto de estas sales sobre la adsorción del polímero, el cual será preparado entre 100 y 1000 ppm en cada una de las salmueras.

Por otra parte, a lo largo de su estudio en la química de superficies, diversos autores han planteado modelos analíticos que permiten representar el comportamiento de la adsorción. En el presente trabajo fueron seleccionados los modelos de Henry, Freundlich y Langmuir, con el fin de determinar cuál de estos presenta un mayor grado de ajuste con respecto a los datos experimentales. Dicho ajuste será obtenido mediante una regresión por mínimos cuadrados programado en la herramienta MATLAB®, y por medio del cual se obtendrán las constantes asociadas a cada uno.

---

\* Tesis de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Director: M. Sc. Astrid Xiomara Rodríguez Castelblanco; Codirectores: M. Sc. Álvaro Villar García, Ing. Daniel Fernando Moreno.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF POLYMER ADSORPTION FOR AN ENHANCED OIL RECOVERY PROCESS USING ANALYTICAL MODELS AND LABORATORY TESTS\*

**AUTHORS:** JAIME JOSÉ MARTÍNEZ VERTEL, ANA PAULA VILLAQUIRÁN VARGAS\*\*

**KEY WORDS:** Polymer Flooding, Polymer Adsorption, Analytical Models, Laboratory Tests.

Polymer Flooding is a Chemical Enhanced Oil Recovery process, born as an improvement of the conventional waterflooding. In this process, the water's viscosity is increased when a polymer is added, looking for a reduction on the mobility ratio between water and oil, and hence improving the volumetric sweep efficiency. However, during his displacement over the reservoir, the polymer's molecules immersed on water are adsorbed by the surface of the rock, decreasing the process efficiency while the mobility ratios are not reached.

Adsorption can be evaluated in laboratory through static and dynamic tests. In this work a series of static experiments will be done, where a polymeric solution using HPAM is going to be contacted with Kaolin. The solutions will be prepared at 0,5, 1 and 2% of sodium chloride, and at 2, 5 and 10% of calcium chloride, looking for evaluate the effect of these salts over the polymer's adsorption, which is going to be prepared at 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700,800, 900 and 1000 ppm on each brine.

On the other side, among its study in the surfaces chemistry, many authors have developed some analytical models to represent the adsorption's behavior for a defined system. For this job were selected the Henry's, Freundlich's and Langmuir's models for determining which of them adjust the best to the experimental data. This adjustment will be obtained thanks to a minimum squares regression, which will be programmed on the MATLAB®'s tool and will provide the associated constants of each one of the analytical models.

---

\* Work degree.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School.

Director: M. Sc. Astrid Xiomara Rodríguez Castelblanco; Co-directors: M. Sc. Álvaro Villar García, Ing. Daniel Fernando Moreno.

## INTRODUCCIÓN

El agotamiento en las reservas de crudo liviano a nivel mundial plantea como una posible solución la implementación de procesos de recobro mejorado, que permitan producir volúmenes de aceite que en un principio no eran considerados viables desde el punto de vista técnico o económico.

Dentro de la gran variedad de técnicas aplicadas en este tipo de procesos se encuentra la inyección de polímeros, la cual surge como una mejora a la inyección de agua convencional, al aumentar la viscosidad del fluido de inyección, mejorando las razones de movilidad entre el agua y el aceite. Sin embargo, este proceso tiene asociados una serie de factores que no permiten que sea totalmente eficiente; uno de ellos es que durante su paso por el medio poroso, las moléculas de polímero presentes en la solución acuosa son atraídas por las cargas libres en la superficie de la roca, traduciéndose en una reducción en la viscosidad del fluido inyectado; a este fenómeno se le conoce como adsorción. Estas moléculas se mantienen enlazadas con las cargas libres de la roca, convirtiéndose en un proceso en la mayoría de casos irreversible.

De esta forma, es importante cuantificar la cantidad de polímero adsorbido, con el fin de que el diseño del bache de inyección sea lo más eficiente posible, para que finalmente la solución polimérica cumpla su función de barrido al menor costo.

Dentro del estudio de la adsorción, diversos autores han planteado una serie de modelos analíticos que se ajustan al comportamiento del polímero en contacto con la roca, permitiendo modelar dicho fenómeno para condiciones futuras. Sin embargo, cada uno de estos modelos trae asociadas unas constantes que deben ser determinadas previamente por medio de pruebas de laboratorio.

Dicho esto, el presente trabajo consta de 4 secciones. En la primera, se hace referencia a las generalidades de la inyección de polímeros, destacándose el desarrollo del proceso en campo, los tipos de polímeros usados en la industria petrolera y los problemas asociados, dentro de los que se resalta principalmente la adsorción. Posteriormente se describen los modelos analíticos trabajados, resaltando cada una de sus consideraciones y limitaciones; a partir de éstos, es creado un código mediante la herramienta MATLAB®, el cual permite

visualizar los resultados a partir de unos datos suministrados. Dichos datos provienen de la tercera parte, en donde se llevaron a cabo una serie de pruebas estáticas en laboratorio para determinar la adsorción de un polímero en un sustrato de caolín, variando los niveles de salinidad y dureza. Finalmente, una vez obtenidos los datos experimentales, se comparan con respecto a los datos arrojados por los diferentes modelos analíticos, con el fin de determinar aquel que más se ajusta para cada caso.

## 1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS

La inyección de polímeros es un método de recobro mejorado, el cual se basa principalmente en una modificación al proceso de inyección de agua (cuyo objetivo principal es inyectar dicho fluido para aumentar la presión del yacimiento, al mismo tiempo que se barre la mayor cantidad de aceite posible); esto se logra mediante un aumento en la viscosidad del agua de inyección, permitiendo generar un frente de desplazamiento mucho más estable.

Los polímeros logran dar una alta viscosidad a una solución acuosa, aun cuando se encuentran altamente diluidos; la inyección de polímeros aprovecha dichas capacidades para disminuir la relación de movilidad agua – petróleo mediante el aumento en la viscosidad del agua de inyección.

La movilidad de un fluido se define como la relación entre la permeabilidad efectiva sobre su viscosidad, denotada en la **Ecuación 1**.

$$\lambda = \frac{k}{\mu} \quad (1)$$

En donde  $\lambda$  es la movilidad del fluido,  $k$  la permeabilidad efectiva y  $\mu$  la viscosidad. Asimismo, la razón de movilidad agua – petróleo se define como la movilidad del fluido desplazante sobre la movilidad del aceite, como se muestra en la **Ecuación 2**.

$$\lambda_{w,o} = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w/\mu_w}{k_o/\mu_o} = \frac{k_w * \mu_o}{k_o * \mu_w} \quad (2)$$

Normalmente, cuando la razón de movilidad entre los dos fluidos en un proceso de inyección de agua es mayor o igual a 5, la inyección de polímeros surge como un buen candidato. El aumento en la viscosidad del agua disminuye dicha razón; autores como Sorbie<sup>1</sup> plantean que valores menores o iguales a 1 son ideales, y que vistos en una dimensión se acercan a lo que sería un flujo tipo pistón sin fugas. Sin embargo, evaluar dicho efecto en una dimensión no es representativo de la realidad, y se busca que en dos dimensiones la razón

---

<sup>1</sup> SORBIE, Kenneth. "Polymer – Improved Oil Recovery". Heriot – Watt University, 1991.

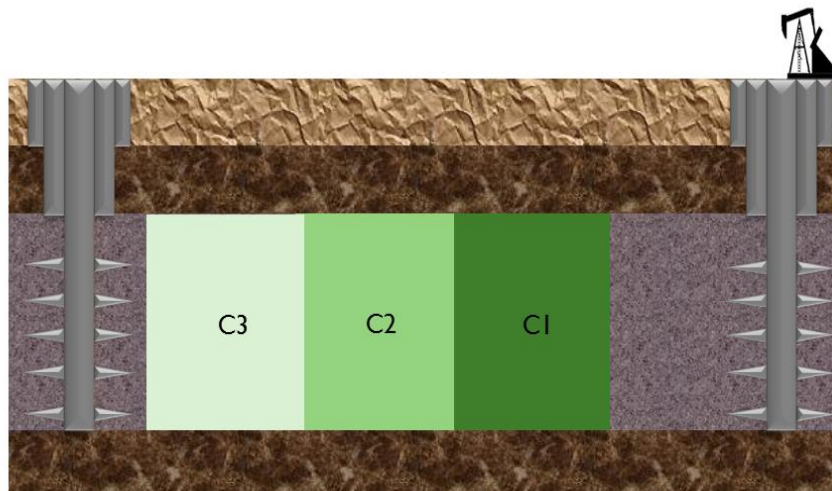
de movilidades se acerque a valores entre 0,3 y 0,1<sup>2</sup>, en donde la eficiencia de barrido vertical es considerablemente mejorada.

De igual forma, debido a la retención del polímero en el medio poroso, se genera una reducción en la permeabilidad efectiva al agua, convirtiéndose en un fluido desplazante más estable al reducir la razón de movilidad, logrando así un barrido mucho más eficiente en el yacimiento.

### 1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El esquema de aplicación de la técnica se muestra en la **Figura 1**, en donde las concentraciones de cada bache se denotan con C1, C2 y C3, de mayor a menor, respectivamente. El fluido es inyectado por el pozo inyector (izquierda), y se desplaza hacia la derecha.

**Figura 1. Esquema de inyección de polímeros**



**Fuente:** WILLHITE, Paul & GREEN Don W. "Enhanced Oil Recovery". USA: SPE Textbook Series, 2003.

El proceso de inyección de polímeros inicia con la inyección de un bache de agua de salinidad menor a la de la salmuera presente en fondo, el cual tiene como objetivo acondicionar el yacimiento al arrastrar la mayor cantidad de sales posibles, estableciendo

---

<sup>2</sup> Op. Cit. SORBIE, Kenneth. "Polymer – Improved Oil Recovery". Heriot – Watt University, 1991.

un pH óptimo para el uso de los compuestos poliméricos. Este paso por lo general no es necesario en yacimientos donde ya se ha efectuado un proceso de inyección de agua.

Posteriormente, se aconsejan inyectar 3 baches de solución polimérica seguidos, cuya concentración será reducida sistemáticamente desde el primero hasta el último, para luego bombear un bache de agua que empuje lo inyectado previamente. Llevar a cabo este procedimiento tiene 2 objetivos principalmente; el primero, reducir los costos asociados a la compra de polímeros, y el segundo evitar que entre un bache y otro se produzca en gran medida el fenómeno de digitación viscosa, el cual causaría una disminución en la eficiencia del proceso, dado que se establecerían canales preferenciales de flujo por los que el fluido inyectado se movilizaría, dejando zonas en el yacimiento sin contactar.

**Tabla 1. Screening de aplicación de la inyección de polímeros**

<b>Autor</b>	<b>K [mD]</b>	<b>T [°F]</b>	<b>Sal [ppm]</b>	<b>Litología</b>	<b>μo [cP]</b>	<b>So [%]</b>	<b>°API</b>	<b>Prof [ft]</b>
<b>Brashear (1994)</b>	>20	<200	50.000	Arenisca	<20	>25	>15	NC
<b>Chang (1978)</b>	>20	<200	-	Preferible Arenisca	<200	SoR >10	-	-
<b>Carcoana (1982)</b>	>50	<175	Baja	Arenisca	50-80	>30	25-35	<6.651
<b>Goodlett (1986)</b>	>20	<200	100.000	Preferible Arenisca	100	SoR >10	>25	<9.000
<b>Taber et al. (1997)</b>	>10	<200	-	Preferible Arenisca	10-150	>50	>15	<9.000
<b>Al-Bahar (2004)</b>	>50	<160	100.000	Arenisca	<150	60	-	-
<b>Sheng (2015)</b>	50	<200	<50.000	Arenisca	<150	SoR >10	NC	NC

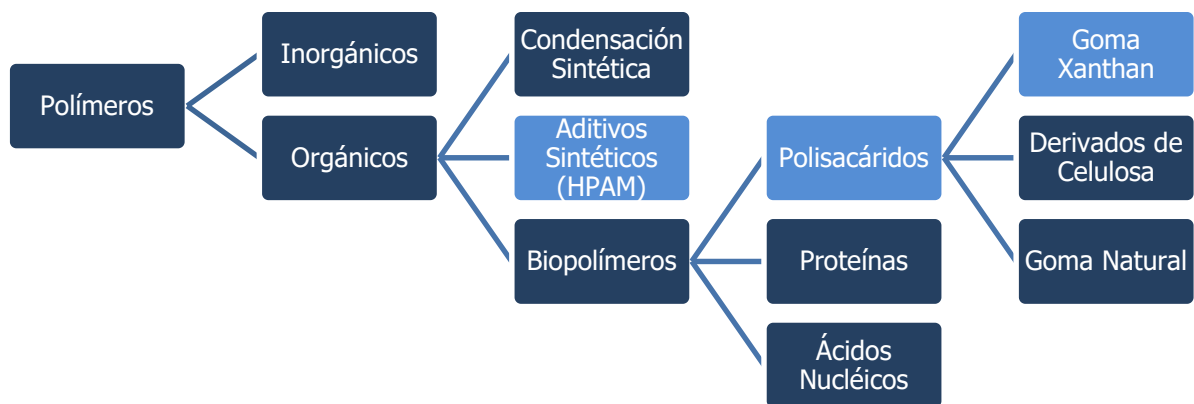
**Fuente:** SHENG, J. "Status of Polymer-Flooding Tehnology". Texas Tech University, 2015.

Las limitantes que tiene este proceso en cuanto a su aplicación las proporciona el polímero, dadas las condiciones que este soporta. La **Tabla 1** muestra una serie de *Screening* recopilados por Sheng<sup>3</sup>, en donde finalmente se proponen unas condiciones para la aplicación del proceso con base en experiencias en campo y una ardua revisión literaria.

## 1.2. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros son compuestos químicos de muy alto peso molecular, resultantes de la unión de moléculas más simples denominadas monómeros. Existe una gran cantidad de polímeros en la naturaleza, y su clasificación se basa según su origen orgánico o inorgánico. A pesar de que la principal característica de estos químicos es su poder viscosificante (una propiedad física), es importante conocer la estructura de la molécula de polímero para entender ciertos fenómenos como el comportamiento de flujo en el medio poroso, adsorción/retención, y estabilidad mecánica y térmica<sup>4</sup>.

**Figura 2. Tipos de polímeros**



**Fuente:** STRIGHT, J. "The Use of Polymers for Enhanced Oil Recovery: a Review". Petroleum Recovery Institute. 2008.

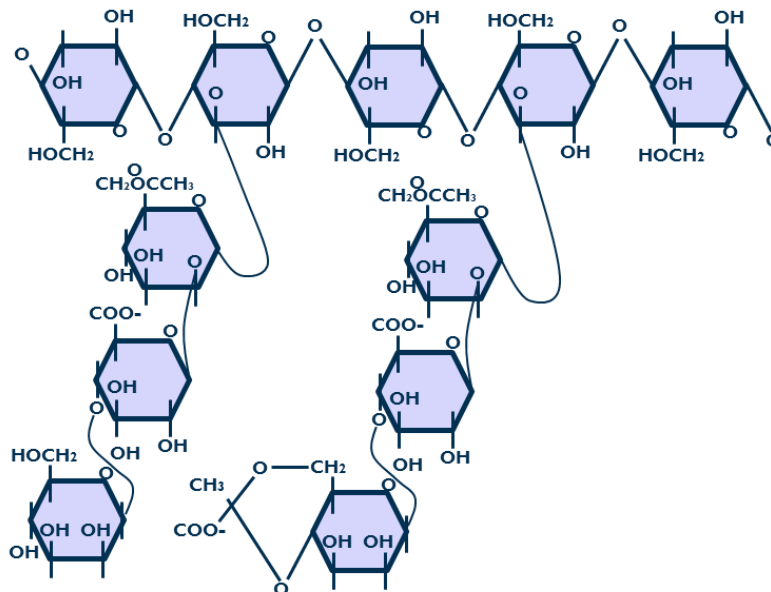
<sup>3</sup> SHENG, J. "Status of Polymer-Flooding Tehnology". Texas Tech University, 2015.

<sup>4</sup> SORBIE, Kenneth. "Polymer – Improved Oil Recovery". Heriot – Watt University, 1991.

En la industria de los hidrocarburos, los más utilizados por sus propiedades son la Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM por sus siglas en inglés) y la Goma Xanthan. En la **Figura 2** se muestran estos dos tipos de polímeros resaltados, así como su clasificación en orgánicos e inorgánicos.

**Goma Xanthan:** Es un biopolímero polisacárido sintetizado por un microorganismo denominado *Xanthomonas Campestris*. Es una molécula rígida debido a su estructura helicoidal, altamente resistente a la salinidad y sensible a la temperatura. En la **Figura 3** se muestra la estructura de este polímero.

**Figura 3. Estructura de la Goma Xanthan**

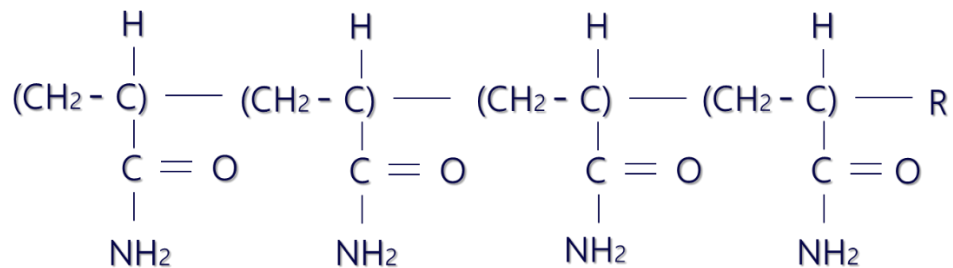


**Fuente:** GARCÍA-OCHOA F., SANTOS V.E., CASAS J.A., GÓMEZ E. "Xanthan gum: production, recovery, and properties" Universidad Complutense de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid. Elsevier Science Inc. 2000.

**Poliacrilamida (PAM):** Es un polímero logrado mediante síntesis en laboratorio, donde pueden ser modificadas su viscosidad, propiedades de absorción (referente a la humedad), entre otras, permitiéndole así tener diferentes usos. La cadena de PAM por sí sola no tiene una carga eléctrica fuerte, y es altamente sensible al fenómeno de adsorción por su grado nulo de hidrólisis, así como es altamente insoluble en agua; por este motivo, este tipo de polímeros no son usados en procesos de recuperación mejorada de aceite. No obstante, su

modificación da origen a la HPAM, que será explicada posteriormente. En la **Figura 4** se muestra la estructura de una PAM.

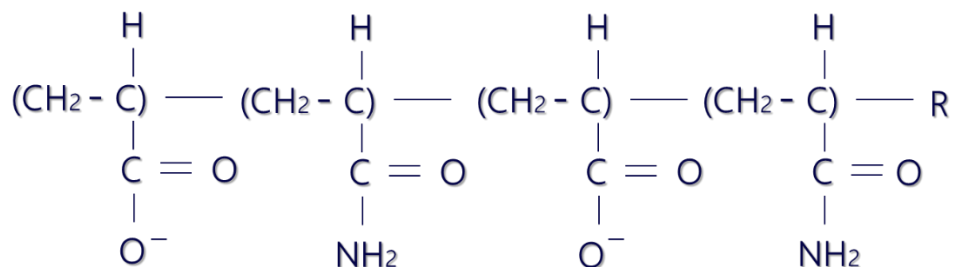
**Figura 4. Estructura de la Poliacrilamida (PAM)**



**Fuente:** KENYERES J. "Polyacrylamide: Polymer Content and Hydrolysis Level Determination by Potentiometric Titration", Journal of Polymer Science: Vol. 18,275-281, 1980.

**Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM):** La HPAM, por su parte, es una poliacrilamida que ha sido sometida a un proceso de hidrólisis, permitiendo ubicarla dentro de los polímeros más solubles en agua utilizados en un proceso de recobro químico. Los cambios en la viscosidad de sus soluciones acuosas con el tiempo se deben a los distintos tipos de degradación sufridos durante su trayecto hasta el fondo del pozo, y a través del yacimiento. En la **Figura 5** se muestra la estructura de una HPAM.

**Figura 5. Estructura de la HPAM**

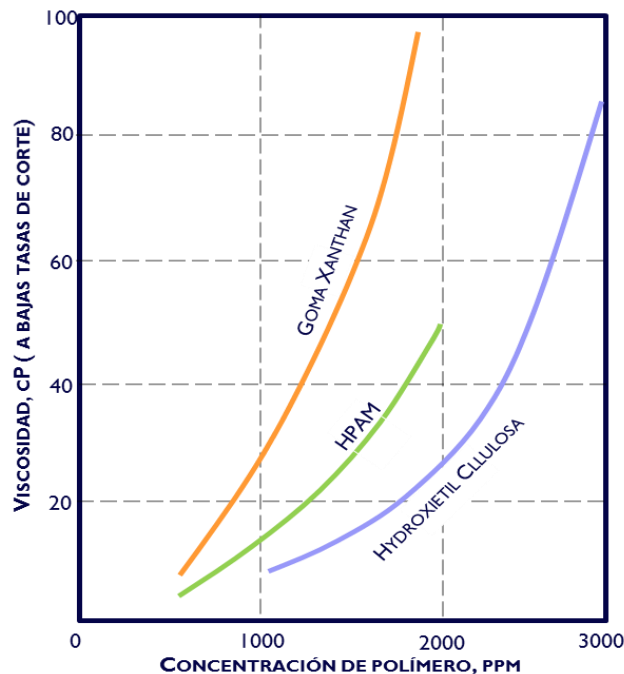


**Fuente:** KENYERES J. St. "Polyacrylamide: Polymer Content and Hydrolysis Level Determination by Potentiometric Titration" Journal of Polymer Science: Vol. 18,275-281, 1980.

A continuación se enuncian algunas de las características básicas de las HPAM.

- **Viscosidad:** Es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas, dado que esta propiedad permite disminuir la razón de movilidad entre el fluido de desplazamiento y el aceite. Depende de la estructura química del polímero y de su peso molecular (tamaño y extensión de la molécula), de las interacciones con el disolvente y de la concentración de la sustancia. En la **Figura 6** se muestra la relación de la concentración de polímero con la viscosidad del mismo. Generalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico, y la viscosidad de la solución aumenta.

**Figura 6. Viscosidad vs. Concentración para diferentes polímeros.**



**Fuente:** SORBIE, K., "Polymer – Improved Oil Recovery". Heriot – Watt University, 1991.

- **Grado de Hidrólisis:** Por definición, el grado de hidrólisis da el porcentaje de grupos acrilamida en la cadena de PAM que se transforman en grupos de ácido acrílico. La

hidrólisis está relacionada con la solubilidad del polímero en el agua, de forma que un polímero no hidrolizado (PAM) no es soluble en agua, y por lo tanto no es útil para un proceso de recuperación de petróleo, como fue mencionado anteriormente. Los rangos de hidrólisis a los que se someten este tipo de polímeros varían entre 15% - 40%.

- **Peso Molecular:** Dada la gran cantidad de átomos que pueden llegar a tener los polímeros, el peso molecular de estos se representan con una curva o distribución de pesos moleculares, y el valor numérico reportado es un promedio. El peso molecular de un polímero puede variar entre 2 – 22 MD (millones de Dalton), y es dependiente del grado de hidrólisis, alcanzando generalmente un máximo cuando este se encuentra cerca del 40%.
- **Porcentaje de Humedad:** Se define como la cantidad de agua presente en el polímero gracias al carácter higroscópico del mismo. Esta propiedad convencionalmente es medida de forma termo-gravimétrica.

### 1.3 FACTORES QUE AFECTAN LA INTEGRIDAD DEL POLÍMERO

Los polímeros pueden sufrir degradaciones debido a distintos factores, los cuales deben ser controlados según sea posible, o evitados, dependiendo de las condiciones del yacimiento.

La concentración de sales en el agua de formación debe ser baja, en aras de que cuando el polímero entre en contacto con la salmuera, éste no se flocule; de la misma manera, los iones divalentes de calcio y magnesio ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) presentes en el agua de formación generan un cambio en la viscosidad de la solución polimérica, alterando de esta manera el proceso. Los polisacáridos (como la Goma Xanthan) son por lo general más resistentes a altas salinidades en comparación con las poliacrilamidas.

Por otra parte, las altas temperaturas (mayores a los 200°F) y prolongados períodos de exposición a dichas condiciones producen una degradación en las partículas poliméricas, provocando una disminución en su viscosidad; este factor es crucial, y debe ser evaluado

antes de llevar a cabo el proceso, dado que es inherente al yacimiento y no se puede modificar.

De igual forma, no es recomendable bajo ninguna circunstancia implementar una inyección de polímeros cuando existe un acuífero muy activo, dado que la energía que éste proporciona es suficiente para producir una buena cantidad de las reservas presentes en el yacimiento, y en dicho caso la inversión no sería justificable. Además, en presencia de un acuífero los volúmenes de fluido inyectado pueden canalizarse hacia éste, perdiendo la posibilidad de desplazar el aceite presente en el yacimiento.

Otro de los problemas más comunes es la degradación bacteriana, en donde los microorganismos destruyen rápidamente las largas cadenas de los polímeros, ocasionando pérdidas en la viscosidad de la solución. Este efecto se hace más notorio en los biopolímeros, por lo que normalmente se adiciona a la solución polimérica un biocida (por lo general formaldehído) para contrarrestar dichos efectos.

Asimismo, los polímeros son moléculas propensas a la degradación mecánica, producto del contacto físico con las superficies de otros cuerpos durante la preparación de la solución acuosa, su transporte a través de tuberías, inyección al yacimiento y movimiento a través del medio poroso. La degradación mecánica causa una disminución en la viscosidad del polímero, dado que a nivel molecular rompe las cadenas que inicialmente unen los monómeros, inhabilitando dichos compuestos para su función de aumentar la viscosidad. Este daño se acentúa cuando se manejan altas tasas de flujo, en zonas de alta salinidad y en regiones de muy baja permeabilidad.

#### **1.4 RETENCIÓN DEL POLÍMERO**

Como fue discutido previamente, una vez añadido el polímero al agua de inyección, se incrementa su viscosidad. Sin embargo, durante su desplazamiento por el yacimiento, las moléculas de polímero interactúan con el medio poroso, siendo retenidas en gran medida por éste. Dicho fenómeno ocasiona una pérdida en la eficiencia del proceso, dado que la solución disminuye sus propiedades viscosificantes en gran medida; no obstante, dicha retención también ocasiona una disminución en la permeabilidad efectiva al agua, contribuyendo en menor medida como mecanismo de producción del aceite. Es de suma

importancia establecer los niveles de retención que experimentará el polímero en su paso por el medio poroso, dado que la viabilidad económica del proyecto estará condicionada en gran medida por este factor: los valores de viscosidad que fueron planteados inicialmente se verán reducidos debido a este fenómeno, así que es necesario llevar a cabo estudios que permitan determinar la concentración que genere un barrido eficiente del aceite, aun cuando parte del polímero esté siendo retenido por la roca.

La retención para polímeros se denota normalmente en microgramos del compuesto retenido por gramo de roca ( $\mu\text{g/g}$ ) a nivel de laboratorio, y para unidades de campo en  $\text{lb/acre-ft}$ . Para la conversión de unidades es necesario conocer la densidad bulk de la formación que se está trabajando, y se expresa bajo la **Ecuación 3**:

$$\widehat{C}_m = x * 2.7194 * \rho_r \left[ \frac{\text{lb}}{\text{acre} - \text{ft}} \right] \quad (3)$$

En donde  $\widehat{C}_m$  es el nivel de retención masa/volumen (que se va a escalar a nivel de campo),  $x$  es el nivel de retención masa/masa (encontrado en laboratorio) y  $\rho_r$  es la densidad de la formación [ $\text{g/cm}^3$ ].

Existen principalmente 3 mecanismos de retención que actúan en el medio poroso: adsorción, retención hidrodinámica y entrapamiento mecánico, en donde los dos últimos solo actúan en condiciones dinámicas, mientras que la adsorción se manifiesta también para situaciones estáticas.

El entrapamiento mecánico ocurre debido a cuestiones geométricas, y se da cuando la molécula de polímero es más grande que algunos poros del lecho rocoso, conduciendo inevitablemente a una acumulación del material y ocasionando a su vez una reducción en la permeabilidad efectiva del medio. Este mecanismo depende de la distribución del tamaño de poro, y es el tipo de retención más común en formaciones de baja permeabilidad, donde las moléculas de polímero pueden ocasionar un taponamiento casi total de las gargantas de poro, generando una reducción en la permeabilidad del medio a un valor prácticamente nulo<sup>5</sup>.

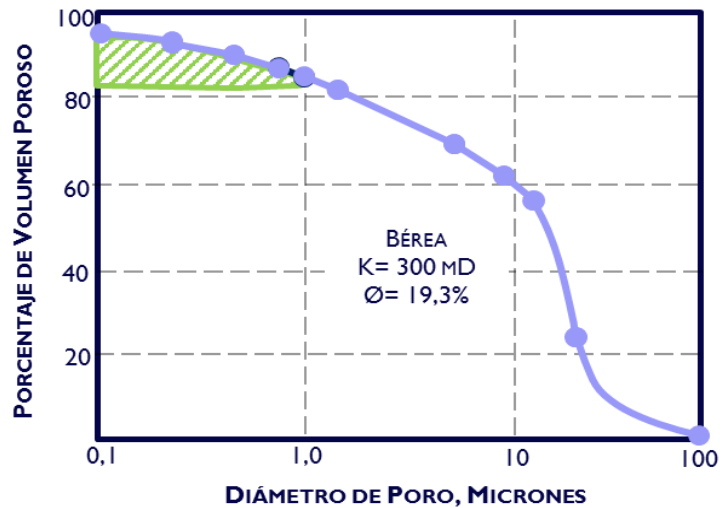
---

<sup>5</sup> GOGARTY, W. "Mobility Control with Polymer Solutions". SPE Journal, Junio 1967.

- **Efecto del tamaño de la molécula de polímero y el tamaño de poro:** Las posibilidades de retención de polímero por entrapamiento mecánico se pueden determinar con una prueba de filtración, en el que las partículas finas son mecánicamente atrapadas a medida que fluyen a través de un lecho. Los experimentos de filtración muestran que se produce la reducción de flujo cuando las soluciones poliméricas fluyen a través de filtros con diámetros que oscilan entre 0,5 y 2,0 micras<sup>6</sup>.

Asimismo, conociendo la distribución del tamaño de poro, la cual puede ser determinada por una porosimetría de mercurio, se puede establecer el porcentaje de poros inaccesibles para las moléculas de polímero de un tamaño determinado. En la **Figura 7** se muestra la distribución del tamaño de poro de una bÉrea, donde la parte sombreada corresponde a un 14% del volumen poroso total que sería inaccesible para polímeros de 1 micrómetro de diámetro.

**Figura 7. Porosimetría de una muestra bÉrea**



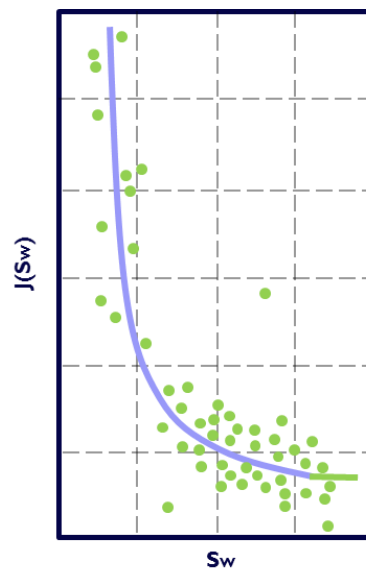
**Fuente:** SHAH D. SCHECHTER R., “Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding”, ELSEVIER Science, 1977.

<sup>6</sup> Op. cit. SHENG J., “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery”, Elsevier, 2011.

Un método común para determinar la distribución de poros de una muestra es una curva de J-Leverett, como se muestra en la **Figura 8**, en donde los poros de tamaño más uniforme se ubican en la parte de la curva con menor pendiente.

El volumen poroso inaccesible (IPV) es el espacio de los poros que no permiten el paso de las moléculas poliméricas, dado que son menores al diámetro hidráulico de la molécula de polímero. Este valor puede ser determinado gráficamente como ya se ha mencionado, o a través de las curvas de adsorción del polímero.

**Figura 8. Curva de J-Leverett**

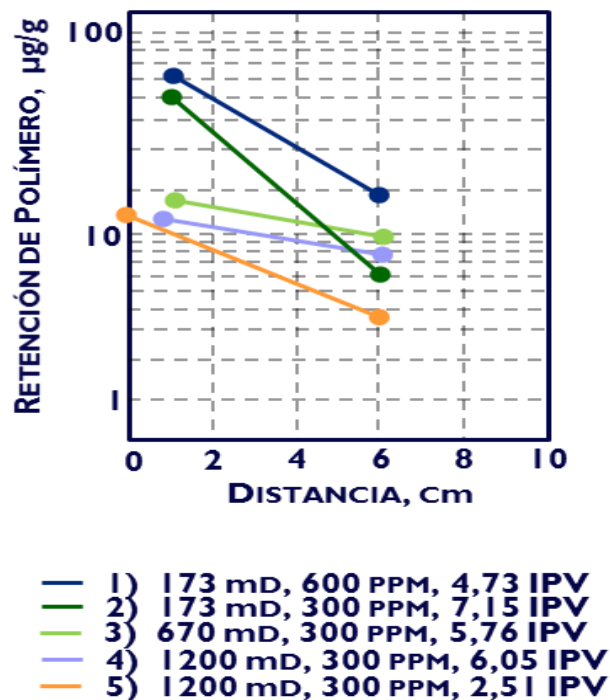


**Fuente:** Averaging Capillary Pressure Data, [perminc.com/wp-content/uploads/2014/11/2-73b-J-function-correlation-of-capillary-pressure-in-edwards-jourdanton-field.png](http://perminc.com/wp-content/uploads/2014/11/2-73b-J-function-correlation-of-capillary-pressure-in-edwards-jourdanton-field.png) -Modificado por autores.

- **Entrampamiento mecánico durante el flujo:** La mayoría de los datos de retención de polímeros han sido obtenidos por balance de materia en medios porosos, conocidos por adsorber grandes cantidades de polímero. Tres estudios se han completado en los que fue posible determinar los efectos relativos del entrampamiento mecánico y adsorción del polímero.

Shah (1975)<sup>7</sup> analizó muestras de arena a distancias de 1 cm y 6 cm de la cara de la inyección, y paquetes de arena no consolidada de 12 cm para obtener la distribución una poliácridamida retenida. En la **Figura 9** se presentan los datos del experimento, pudiéndose observar que las primeras 4 curvas representan la retención en presencia de una saturación de aceite residual. Se muestra que la cantidad de polímero retenido es mucho más grande en la posición de 1 cm, predominando el entrapamiento mecánico, mientras que para distancias posteriores a 6 cm la retención general es más representativa. De igual forma, se mostró que la retención por adsorción es de 1/3 a 1/2 de la retención total del polímero representada por las curvas de 1 al 4.

**Figura 9. Distribución de una poliácridamida retenida en una arenisca no consolidada**



**Fuente:** SHAH D. SCHECHTER R., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Elsevier Science, 1977.

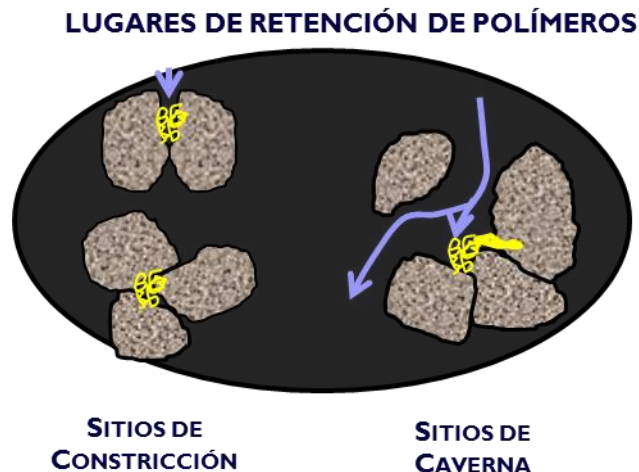
<sup>7</sup> SHAH D. SCHECHTER R., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", ELSEVIER Science, 1977.

El entrapamiento mecánico de las moléculas de polímero ocurre en un amplio intervalo de permeabilidad y porosidad, incluso cuando hay poca adsorción. Sin embargo, se considera que el polímero tiende a retenerse por adsorción en mayor medida que el entrapamiento mecánico.

- **Mecanismos de entrapamiento mecánico:** Se ha visualizado que el entrapamiento mecánico como el resultado final de la obstrucción de los poros pequeños por moléculas de polímero que eran demasiado grandes para entrar en ellos. En la **Figura 10** se ilustran algunas ubicaciones donde las moléculas de polímero podrían quedar atrapadas debido a las fuerzas mecánicas, algunas de estas son constricciones, grietas o “*caverns*” que se visualizan como lugares donde la velocidad de flujo disminuye, posiblemente debido a un cambio de dirección causada por la tortuosidad de la trayectoria de flujo o reducción de la permeabilidad en la dirección de flujo.

La retención en los sitios de constricción es probablemente grande, especialmente en medios porosos con diámetros de poro del mismo tamaño que la cadena de polímero.

**Figura 10. Lugares de retención de polímeros**



**Fuente:** SHAH D. SCHECHTER R., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Elsevier Science, 1977.

Hoy en día se busca mitigar este problema mediante un filtrado de la solución previo a la inyección, en donde las moléculas con un tamaño mayor a los valores de diámetro de garganta de poro serán excluidos, reduciendo en gran medida este problema.

La retención hidrodinámica es el fenómeno menos estudiado en la bibliografía, y por lo tanto del que menos se tiene información<sup>8</sup>. Este tipo de retención ocurre una vez se perturba la tasa de flujo de la solución por el medio poroso, como fue descrito por Chauveteau & Kohler (1974)<sup>9</sup> : al aumentar el caudal de inyección con HPAM en un núcleo de Bérea de 10 a 32 ft/día, la cantidad de polímero retenido era mayor, dado que la concentración en el efluente disminuía; sin embargo, cuando se reducía la tasa a su valor de 10 ft/día la concentración en el efluente aumentaba, como consecuencia de una reducción en los niveles de retención del polímero. Esto se debe a que algunas moléculas del soluto se ven forzadas a quedarse atrapadas temporalmente en zonas de flujo estancado debido a fuerzas de arrastre hidrodinámico; por lo tanto, la retención hidrodinámica es comprendida como un equilibrio entre los efectos de la dimensión de la molécula y los poros, el régimen de flujo local, así como las tensiones hidrodinámicas en toda la zona de acumulación de polímero, y la presión osmótica local en las zonas de concentración. Dicho fenómeno se puede mitigar y prevenir al mantener una tasa de flujo constante a través de medio, aunque este no es un gran contribuyente a la retención total y puede despreciarse.

El último de los tipos de retención es la adsorción, el cual tiene la mayor importancia entre estos fenómenos al estar presente tanto en condiciones estáticas como dinámicas. De forma general, en este mecanismo parte del material de una sustancia se concentra sobre la superficie de la otra, usualmente sólida, razón por la cual se considera un fenómeno sub-superficial. La sustancia que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, mientras que la sustancia que sostiene el adsorbato se denomina adsorbente. En el yacimiento se da por la interacción entre el sistema roca – fluido desplazante, en donde la superficie del medio poroso atrae mediante fuerzas físicas y/o químicas las moléculas del polímero.

Dentro de las múltiples clasificaciones de la adsorción, en su forma más general, se distinguen fundamentalmente dos tipos: adsorción multicapa, donde varias capas del

---

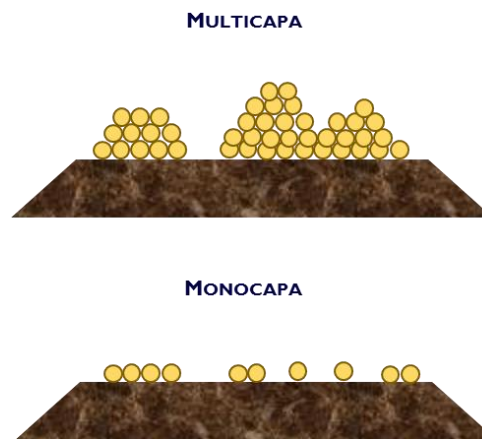
<sup>8</sup> Op. cit. SORBIE, Kenneth. "Polymer – Improved Oil Recovery". Heriot – Watt University, 1991.

<sup>9</sup> CHAVETEAU, G., KOHLER, N. "Polymer Flooding: The Essential Elements for Laboratory Evaluation". SPE – AIME. Tulsa, Oklahoma. 1974.

adsorbato son adsorbidas en la superficie, y adsorción monocapa, donde todo el adsorbato se une muy próximamente al sólido; usualmente el fenómeno multicapa ocurre a condiciones de temperatura cercanas a la de ebullición del material que se adsorbe. En la **Figura 11** se puede observar gráficamente este efecto.

Adicionalmente, dependiendo de la naturaleza del enlace que se establece entre el adsorbato y el adsorbente, se pueden distinguir dos tipos radicalmente diferentes de adsorción: adsorción química y física. La adsorción química es donde hay un enlace químico directo entre el adsorbato y la superficie, mientras que la adsorción física es cuando no existe un enlace directo, y en su lugar el adsorbato está unido por fuerzas físicas.

**Figura 11. Adsorción multicapa y monocapa**



**Fuente:** MASEL R., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Primera Edición, John Wiley & Sons, Inc. Canadá, 1996.

En una forma más esencial, cuando una molécula es químicamente adsorbida, la estructura electrónica del adsorbato es significativamente perturbada. Este tipo de enlace tiene energías de adsorción mayores a 600 kJ/mol, y en este tipo de unión o enlace se comparten electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Por el contrario, la adsorción física está gobernada por fuerzas de polarización donde no hay un cambio en la estructura electrónica del adsorbato, y la energía de adsorción usualmente no excede los 80 kJ/mol, que en comparación con los valores típicos del otro enlace, se considera bajo. Las moléculas físicamente adsorbidas se difunden a lo largo de la superficie fácilmente.

### **1.4.1 Fuerzas que intervienen en la adsorción**

Las fuerzas que gobiernan la adsorción además de ser de carácter químico, también pueden ser de polarización como se mencionó anteriormente, y/o de tipo iónico.

La adsorción por intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de dicho espacio, de forma que la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio.

En las moléculas eléctricamente neutras existen tres tipos de atracciones intermoleculares: fuerzas de dispersión, atracciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. Las dos primeras se conocen en conjunto como fuerzas de Van der Waals; la presencia de un momento dipolar permanente en las moléculas polares da origen a las fuerzas dipolo-dipolo. Estas fuerzas se originan de las atracciones electrostáticas entre el extremo parcialmente positivo de una molécula y el extremo parcialmente negativo de otra, y son efectivas solo cuando las moléculas tienen mutua cercanía. Los enlaces de hidrógeno pueden considerarse como un tipo de atracción dipolo-dipolo debido al carácter electronegativo de los elementos N, O y F, de forma que un enlace entre el hidrógeno y cualquiera de estos elementos es muy polar.

Como el átomo de hidrógeno no tiene electrones internos y el lado positivo del dipolo del enlace tiene la carga concentrada en el núcleo de hidrógeno, esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa del átomo electronegativo de una molécula cercana, y debido al pequeño tamaño del hidrógeno y a su deficiencia en electrones, interactúa fuertemente con los otros átomos electronegativos<sup>10</sup>.

En la adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de polarización de Van der Waals, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase.

### **1.4.2 Parámetros que afectan la adsorción**

---

<sup>10</sup> BROWN L. LEMAY H. BURSTEN B., Química: La ciencia central, Novena Edición, Pearson Prentice Hall, 2004.

Anteriormente se había mencionado cómo el tipo de adsorción química o física afecta dicho fenómeno, a continuación se muestra como otros parámetros tienen un efecto sobre la adsorción.

- **Efecto de la superficie de la roca:** El nivel de adsorción de HPAM en formaciones de carbonato de calcio es mucho mayor que en las de sílice, esto puede ser atribuido a las fuertes interacciones entre el  $\text{Ca}^{2+}$  de la superficie y los grupos carboxilato de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada. La adición de una baja concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  promueve la adsorción debido a que los iones divalentes comprimen el tamaño de las moléculas flexibles de HPAM, y reducen la repulsión estática entre el grupo carboxilato del polímero y la superficie<sup>11</sup>.
- **Efecto de la salinidad:** El aumento de la adsorción por salinidad fue visto por Martin et al.<sup>12</sup> (1983), ya que el NaCl incrementa la cantidad de sólidos disueltos totales y estos a su vez la adsorción. La **Figura 12** muestra datos de adsorción estática en las curvas 1 y 2, así como datos de desorción en la curva 3; dichas curvas muestran una fuerte dependencia de la adsorción de la HPAM con la concentración de sal entre 0% y 2%. Esto se atribuye a la reducción del tamaño hidrodinámico de la molécula de polímero, con un aumento de la concentración de electrolito, causando un aumento en la adsorción.
- **Efecto del tipo de polímero:** Szabo<sup>13</sup> (1979) mostró que el polímero Sulfonato de Acrilamido Metilpropano, por sus siglas en inglés *Acrylamido Methylpropane Sulfonic Acid*, AMPS, presenta una adsorción más baja que el HPAM. Y en términos generales, la adsorción de Xantano en medios porosos es menor que la del HPAM que adicionalmente tiende a mostrar una menor sensibilidad a la salinidad y dureza que fue visto por Sorbie (1991) y Willhite (1998).

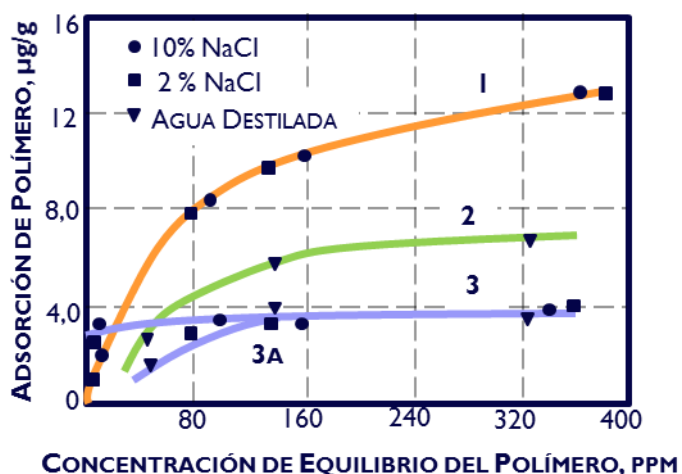
### Figura 12. Efecto de la salinidad en la adsorción de polímeros

---

<sup>11</sup> Op. cit. SHENG J., "Modern Chemical Enhanced Oil Recovery", ELSEVIER, 2011.

<sup>12</sup> Martin, F. "Improved water-soluble polymers for enhanced recovery of oil". SPE. Denver, 1983.

<sup>13</sup> SZABO, M. "An evaluation of water-soluble polymers for secondary oil recovery. Parts I and II". Journal of Petroleum Technology, pág. 553 – 570. 1979.



**Fuente:** SHAH D. SCHECHTER R., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, ELSEVIER Science, 1977.

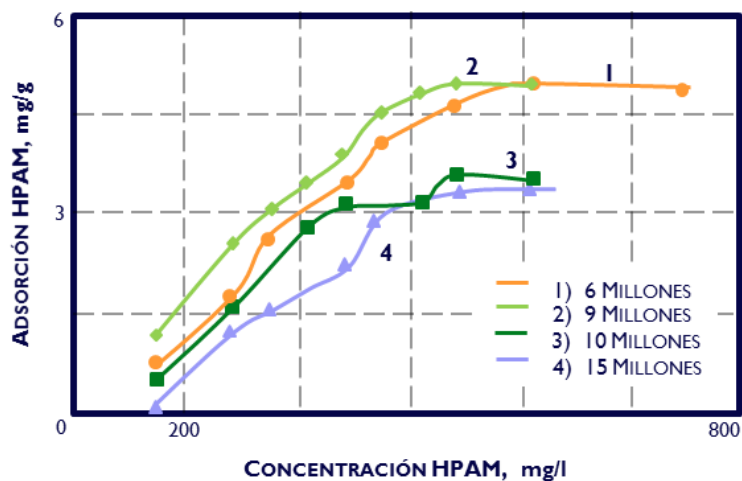
- **Efecto del peso molecular:** Aunque Lipatov y Sergeeva<sup>14</sup> (1974) determinaron que los niveles más altos de adsorción se observan para polímeros de alto peso molecular, Gramain y Myard<sup>15</sup> (1981) mostraron posteriormente que la adsorción de polímero parece disminuir con el peso molecular, tal como se muestra en la **Figura 13**. Sin embargo, después de alcanzar la concentración de equilibrio la adsorción llega a una meseta, también llamada “*plateau*”. Dicha concentración en equilibrio varía con la composición de la superficie.
- **Efecto de la concentración del polímero:** Si se observa la forma de una isoterma de adsorción versus concentración, aparentemente la adsorción del polímero es una fuerte función de la concentración de polímero. En realidad, la adsorción de polímero tiene débil dependencia de la concentración, la **Figura 14**. muestra una isoterma de adsorción típica de polímero, donde la cantidad de polímero adsorbida aumenta rápidamente con concentraciones a alrededor de 100 - 200 ppm y luego deja de adsorberse a niveles altos de concentración, hasta que la adsorción disminuye y eventualmente se vuelve relativamente insensible a la concentración de polímero.

<sup>14</sup> LIPATOV, Y. SERGEEVA, L. “Adsorption of Polymers”. Wiley, New York. 1974.

<sup>15</sup> Op. cit. SHENG J., “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery”, ELSEVIER, 2011.

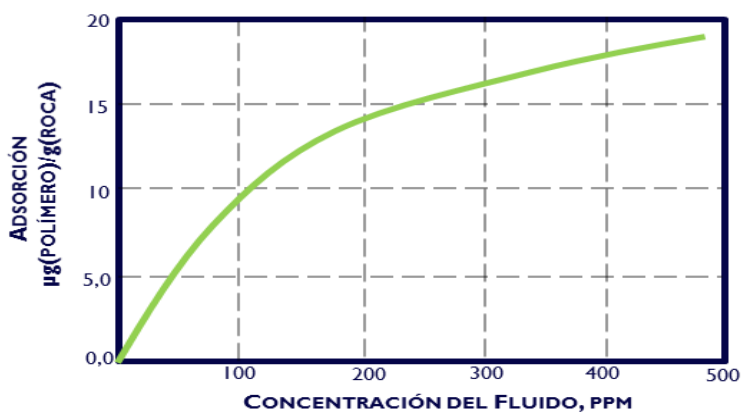
Lötsch<sup>16</sup> (1985), no obstante, determinó que para una concentración alta de biopolímero la adsorción es mayor y de forma casi lineal.

**Figura 13. Efecto del peso molecular en la adsorción de polímeros**



Fuente: SHENG J., *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, ELSEVIER, pág. 161, 2011.

**Figura 14. Efecto de la concentración del polímero en la adsorción**

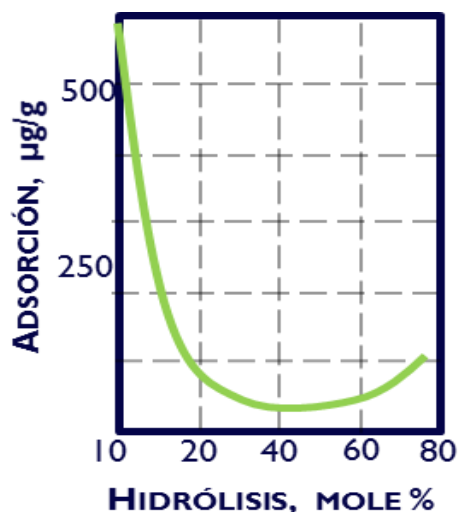


Fuente: SHAH D. SCHECHTER R., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Elsevier Science, 1977

<sup>16</sup> LÖTSCH, T. MULLER, T. PUSCH, G. "The effect of inaccessible pore volume on polymer core flood experiments". SPE 13590, Phoenix. 1985.

- **Efecto de la hidrólisis:** Para la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, HPAM, Lakatos<sup>17</sup> (1979) y Chen<sup>18</sup> (2002) mostraron que la adsorción disminuye a medida que aumenta el grado de hidrólisis. Sin embargo, en la **Figura 15.** , se observa que no hay un grado de hidrólisis en la que la adsorción se encuentre mínima, puesto que la adsorción mínima está relacionada con la interacción de carga entre la superficie y el grupo carboxilato cargado negativamente en el polímero.
- **Efecto de la temperatura:** La adsorción de los polímeros tanto no iónicos como aniónicos disminuye con la temperatura ya que causan repulsión de las fuerzas electrostáticas moleculares combinadas, que incluyen las fuerzas de Van der Waals, enlace de hidrógeno, hidrofobicidad, entre otras.

**Figura 15. Efecto de la hidrólisis del polímero en la adsorción**



**Fuente:** SHENG J., “*Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*”. ELSEVIER, pag. 164, 2011.

Para un polímero no iónico como la PAM, la adsorción está más relacionada con el enlace de hidrógeno, mientras que para un polímero iónico como la HPAM, la adsorción está más relacionada con la repulsión electrostática. Adicionalmente, cuando se aumenta la temperatura es más fácil que el enlace de hidrógeno se rompa, provocando que la adsorción

<sup>17</sup> LAKATOS, I. “Factors influencing polyacrylamide adsorption in porous media and their effect on flow behavior”. Symposium on Surface Phenomena in EOR, Stockholm, Sweden. 1979.

<sup>18</sup> Op. cit. SHENG J., “*Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*”, ELSEVIER, 2011.

del PAM disminuya y de forma general al aumentar este parámetro, la carga negativa en la superficie de la roca se incrementa resultando en una mayor repulsión electrostática, reduciendo la adsorción iónica del HPAM.

A pesar de todo lo que se ha mencionado, se desea que exista una cierta cantidad de adsorción para obtener un valor adecuado del factor de resistencia residual, que es la razón que determina la eficiencia de un tratamiento, comparando la permeabilidad efectiva a la fase que se esté evaluando antes de la inyección con la permeabilidad efectiva de dicha fase obtenida después de la inyección<sup>19</sup>.

---

<sup>19</sup> ESCOBAR V., SÁNCHEZ O. "Nueva metodología de laboratorio para evaluar la efectividad de tratamientos modificadores de la permeabilidad relativa", Universidad Nacional de Colombia, 2004.

## 2. MODELOS ANALÍTICOS

La adsorción es un proceso ampliamente estudiado en la química de superficies. En el ámbito de la ingeniería de petróleos, y más específicamente en la inyección de químicos, existe un sinfín de modelos analíticos desarrollados para cuantificar dicho fenómeno, la mayoría de ellos basados en modelos empíricos. No obstante, luego de una amplia revisión del uso de estos modelos, fueron seleccionados los modelos de Langmuir, Freundlich y Henry, dado su amplia y satisfactoria aplicación en la cuantificación de la adsorción de polímeros.

### 2.1. MODELO DE HENRY

La formulación realizada por Henry es bastante particular. Este se llevó a cabo para sistemas gas – sólido, pero con una ampliación en su aplicabilidad para sólido – sólido, como es el caso del polímero – roca. La isoterma de Henry asume que la adsorción es directamente proporcional a la presión absoluta del sistema, para el caso de los gases; en lo concerniente al tema de estudio, la adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto en la solución. Uno de los grandes problemas de este modelo es que solamente es aplicable para bajas concentraciones de soluto. No obstante, y para fortuna del proceso de inyección de polímeros, las concentraciones en las cuales se inyecta este soluto varían entre 200 y 1000 ppm<sup>20</sup>, lo cual se encuentra dentro del rango de aplicación del modelo propuesto por Henry: 400 ppm<sup>21</sup>, dependiendo del sistema en estudio. De igual forma, además de las bajas concentraciones, este modelo trae asociadas una serie de asunciones:

- La superficie del adsorbente tiene los mismos niveles de energía; es decir, no habrá preferencia por el adsorbato de ocupar alguna posición en específico.
- La superficie es infinita. Como las concentraciones del soluto son tan bajas, en comparación con la superficie disponible del adsorbente, el adsorbato puede ser retenido sin ningún tipo de restricciones.

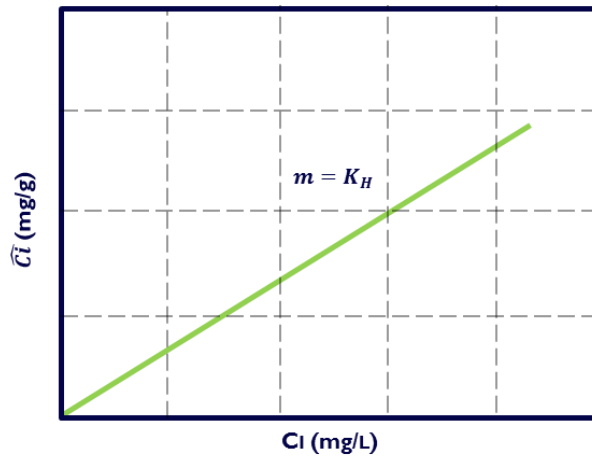
---

<sup>20</sup> GREEN & WILLHITE. "Enhanced Oil Recovery". USA: SPE Textbook Series, 2003

<sup>21</sup> THEODORA, E., HULSCHER, T., VAN DEN HEUVEL, H., VAN NOORT, P., GOVERST, H. "Henry's law constants for eleven polychlorinated biphenyls at 20°C". Journal of Chemical Engineering, 2006.

- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie.
- La adsorción es monocapa. Dadas las bajas cantidades adsorbidas del adsorbato por su baja concentración, no se alcanza a formar más de una capa.

**Figura 16. Isotherma típica de Henry.**



**Fuente:** THEODORA, E., HULSCHER, T., VAN DEN HEUVEL, H., VAN NOORT, P., GOVERST, H. "Henry's Law Constants for Eleven Polychlorinated Biphenyls at 20 °C". Journal of Chemical Engineering, 2006.

Dicho así, la ecuación planteada por Henry para cuantificar la adsorción en sistemas gas – sólido se muestra en la **Ecuación 4**:

$$a = K_H * P \quad (4)$$

Donde  $a$  es la magnitud de la adsorción,  $P$  la presión absoluta del sistema y  $K_H$  la constante de Henry. En la **Ecuación 5** se muestra su homónima para la cuantificación de la adsorción en función de la concentración del soluto:

$$\hat{C}_i = K_H * C_i \quad (5)$$

En donde  $\hat{C}_i$  es la adsorción,  $K_H$  la constante de Henry y  $C_i$  la concentración del soluto. Como se puede observar, la **Ecuación 4** es lineal, dado que  $K_H$  es constante y depende del

sistema adsorbato – adsorbente que se maneje. Una representación gráfica de la isoterma de Henry se muestra en la **Figura 16**.

## 2.2. MODELO DE LANGMUIR

Uno de los mayores contribuyentes a la química de superficies fue Irving Langmuir<sup>22</sup>, quien en 1916 desarrolló su reconocido trabajo de adsorción en superficies sólidas. En dicha publicación, fue desarrollado un modelo para predecir la adsorción de un gas en función de la presión en la que se encuentra el sistema, bajo una serie de asunciones:

- Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento.
- El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La superficie del sólido proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción, cada una de ellas equivalentes en energía; es decir, no existe preferencia a ocupar alguna en específico.

Langmuir, además, planteó que la adsorción traía consigo una velocidad de reacción asociada, sustraída de la Ecuación de Arrhenius, como se muestra en la **Ecuación 6**:

$$K_a = A * e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (6)$$

En donde  $K_a$  es la constante de velocidad de la adsorción, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta,  $Ea$  es la energía de activación y A es el factor de frecuencia. La constante de velocidad de desorción  $K_d$  es desarrollado bajo el mismo formulamiento que en la **Ecuación 6**.

Ahora bien, es necesario mencionar nuevamente que cada una de las moléculas adsorbidas ocupará una sola posición en la superficie expuesta por el adsorbente. Así, se puede deducir que la superficie tiene tantas posiciones libres como moléculas que pueden ser adsorbidas,

---

<sup>22</sup> LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids: Part I: Solids. Journal of American Chemical Society, 1916.

y la cantidad de moléculas retenidas estará en función del número de posiciones totales disponibles para la adsorción, como se muestra en la **Ecuación 7**:

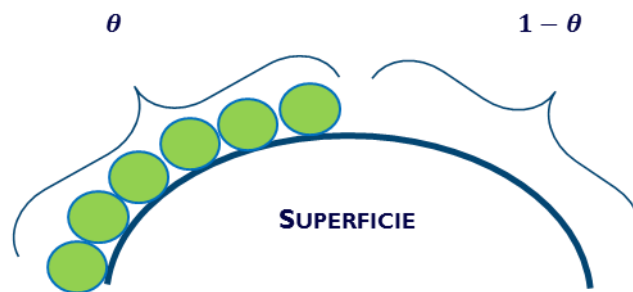
$$\theta = \frac{\text{Número de moléculas adsorbidas}}{\text{Número de posiciones de adsorción}} \quad (7)$$

En donde  $\theta$  representa la adsorción en función de las posiciones disponibles en la superficie expuesta, y  $1-\theta$  las posiciones que aún no han sido recubiertas. En la **Figura 17** se evidencia un esquema ilustrativo de esto. Para efectos de simplicidad de términos, el término  $\theta$  puede ser reemplazado por la expresión de la **Ecuación 8**:

$$\theta = \frac{\text{Número de posiciones ocupadas}}{N} \quad (8)$$

En donde N es el número de posiciones disponibles inicialmente en la superficie para que las moléculas sean adsorbidas.

**Figura 17. Representación de la adsorción en una superficie**



**Fuente:** CHUNG, H, KIM, W, PARK, J, CHO, J, JEONG, T, PARKER, P. "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent". ELSEVIER, 2015.

Dicho así, el número de posiciones de adsorción ocupadas estará dado por la expresión mostrada en la **Ecuación 9**:

$$\text{Número de posiciones ocupadas} = \theta * N \quad (9)$$

Mientras que el número de posiciones libres será el mostrado en la **Ecuación 10**:

$$\text{Número de posiciones libres} = (1 - \theta) * N \quad (10)$$

Langmuir consideró, además, una cinética de reacción de primer orden con respecto a cada miembro, por lo que la velocidad de adsorción será proporcional al número de colisiones entre las moléculas del adsorbato y el número de posiciones vacías. Dicho así, la velocidad de adsorción se define por la **Ecuación 11**:

$$V_a = K_a * P * (1 - \theta) * N \quad (11)$$

En donde  $V_a$  es la velocidad de adsorción y P la presión absoluta del sistema. La velocidad de desorción, como se muestra en la **Ecuación 12**, por su parte, será proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$V_d = K_d * N * \theta \quad (12)$$

En donde  $V_d$  es la velocidad de desorción. Nótese que este término no depende de la presión del sistema, como sí influye directamente en la velocidad de adsorción. Una vez se llega al equilibrio, los procesos de adsorción y desorción son equivalentes, por lo que  $V_a = V_d$ . Esta expresión se muestra en la **Ecuación 13**:

$$K_a * P * N * (1 - \theta) = K_d * N * \theta \quad (13)$$

Al despejar  $\theta$ , se obtiene la expresión que se muestra en la **Ecuación 14**:

$$\theta = \frac{K_a / K_d * P}{1 + K_a / K_d * P} \quad (14)$$

El término  $K_a / K_d$  fue nombrado por Langmuir como K, y hace referencia a la constante de adsorción neta; es también llamada constante de Langmuir de afinidad. De esta forma, la **Ecuación 14** puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{K * P}{1 + K * P} \quad (15)$$

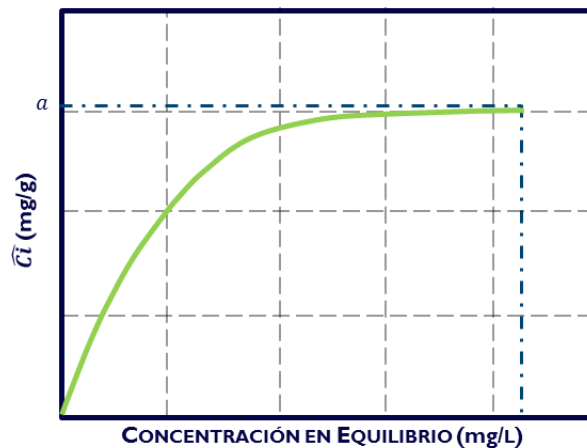
La **Ecuación 15** representa la expresión formulada por Langmuir para la adsorción de un gas en una superficie sólida. No obstante, cuando el adsorbato es un soluto, es necesario utilizar una expresión que involucre la concentración del mismo en la solución, obteniendo la **Ecuación 16**:

$$\hat{C}_i = \frac{a * K * C_i}{1 + K * C_i} \quad (16)$$

En donde  $\hat{C}_i$  representa la adsorción del soluto en una superficie sólida,  $C_i$  la concentración del adsorbente en equilibrio y  $a$  refiere a la capacidad máxima de adsorción.

Nótese que las **Ecuaciones 15** y **16** son análogas, siendo  $P$  en la **Ecuación 15** el equivalente a  $C_i$  en la **Ecuación 16**, y que el máximo de adsorción que se puede presentar en la **Ecuación 15** equivale a 1, dado que se trata de una fracción de las posiciones disponibles en la superficie; por otra parte, este término en la **Ecuación 16** se muestra como  $a$ . En la **Figura 18** se muestra una isoterma típica de Langmuir.

**Figura 18. Isotherma típica de Langmuir**



**Fuente:** CHUNG, H, KIM, W, PARK, J, CHO, J, JEONG, T, PARKER, P. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. ELSEVIER, 2015.

### 2.3. MODELO DE FREUNDLICH

Las isothermas de Langmuir constituyeron un gran avance en la química de superficies. Sin embargo, la cantidad de asunciones que precisa este formulamiento no siempre coinciden con la realidad, por lo que posterior a la publicación del trabajo de Langmuir surgieron una serie de planteamientos en busca de obtener una expresión que se acerque más al fenómeno real.

En 1918, Erwin Finlay-Freundlich<sup>23</sup> formuló una ecuación empírica para la determinación de la adsorción, basado en una serie de experimentos realizados en sistemas gas – sólido. Para ello, Freundlich propuso las siguientes asunciones:

- Las moléculas adsorbidas pueden formar más de una capa sobre la superficie del adsorbente (adsorción multicapa).
- La superficie del adsorbente no es homogénea, por lo que las moléculas del adsorbato se posicionarán en el lugar donde la energía libre de la superficie así lo permita.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.

Con esto, la expresión planteada por Freundlich fue la plasmada en la **Ecuación 17**:

$$X = K_F * P^{\frac{1}{n}} \quad (17)$$

En donde X es la cantidad de masa adsorbida por masa de adsorbente, P es la presión absoluta del sistema,  $K_F$  y  $1/n$  son constantes empíricas, propias de las características del adsorbente y del adsorbato. Al igual que con Langmuir, la expresión que fue formulada para sistemas gas –sólido puede ser adaptada para casos donde el adsorbato sea un soluto y el adsorbente un sólido, de la forma mostrada en la **Ecuación 18**:

$$\hat{C}_i = K_F * C_i^{\frac{1}{n}} \quad (18)$$

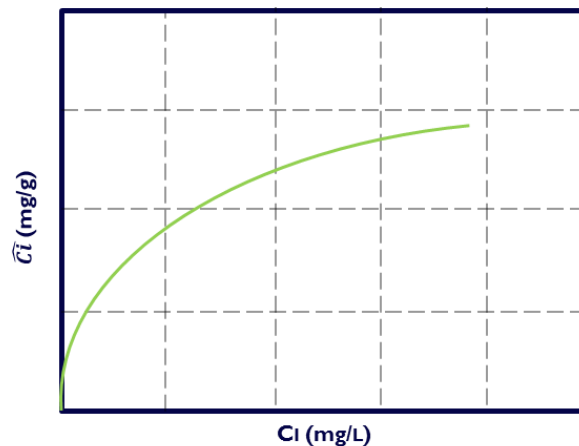
---

<sup>23</sup> YUNG, C. "Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation". Journal of Colloid and Interface Science, pág 379 – 387. China, 1998.

En donde  $\hat{C}_i$  se refiere al valor de la adsorción y  $C_i$  la concentración del soluto en equilibrio en la solución; las constantes  $K_F$  y  $1/n$  siguen siendo empíricas y dependientes del sistema adsorbato – adsorbente.

Dado que Freundlich asume un modelo multicapa, la cantidad de moléculas adsorbidas no tendrá un punto en el que la velocidad de adsorción disminuya; es decir, las moléculas estarán constantemente buscando un lugar en el cual ubicarse, en el sitio donde la energía libre así lo permita; esto puede darse en una posición sobre la superficie, o encima de otra molécula que ya se encuentra adsorbida. De esta forma, la Isoterma de Freundlich no tendrá el “*plateau*” o meseta característica de Langmuir, sino por el contrario seguirá con una tendencia creciente, como se observa en la **Figura 19**.

**Figura 19. Isoterma típica de Freundlich.**



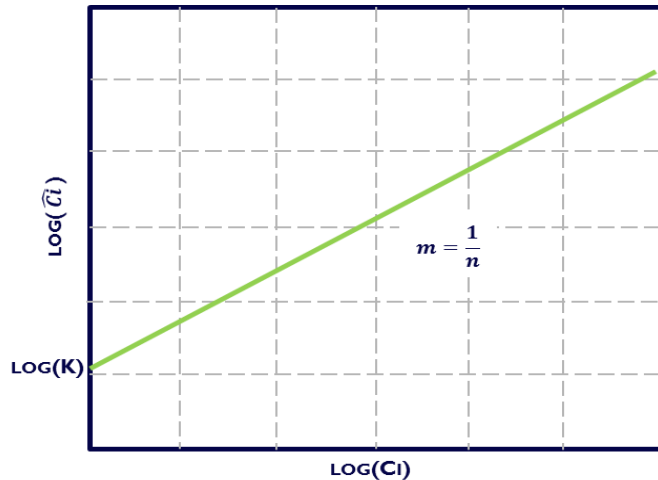
**Fuente:** CHUNG, H, KIM, W, PARK, J, CHO, J, JEONG, T, PARKER, P. “Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent”. ELSEVIER, 2015.

Las constantes planteadas en este modelo son determinadas a partir de experimentos en laboratorio; para ello, se mide la adsorción a diferentes concentraciones. Por lo general se linealiza la ecuación mediante la aplicación de logaritmo a ambos lados de la expresión, quedando entonces escrita en la **Ecuación 19**:

$$\log(\hat{C}_l) = \log(K_F) + \frac{1}{n} * \log(C_i) \quad (19)$$

De esta forma, el intercepto con el eje Y dará el valor de  $K_F$ , y la pendiente de la línea recta será  $1/n$ . La **Ecuación 19** se puede observar gráficamente en la **Figura 20**.

**Figura 20. Linealización de la isoterma de Freundlich.**



**Fuente:** Universitat de Valencia. “Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea”. Departamento de Química Física, 1998.

## 2.4 DESARROLLO MATEMÁTICO DE PROGRAMACIÓN

El análisis de regresión tiene como objetivo modelar en forma matemática el comportamiento de una variable de respuesta en función de una o más variables independientes o factores. Si mediante un modelo matemático es posible describir tal relación, entonces este modelo puede usarse para propósitos de predicción, optimización o control. Para estimar los parámetros de un modelo de regresión son necesarios datos, los cuales pueden obtenerse de experimentos planeados, de observaciones de fenómenos no controlados, o de registros históricos<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> GUTIÉRREZ, H. “Análisis y diseño de experimentos” McGraw-Hill Interamericana. (3a. ed.) Página 313, 2012. Tomado de <http://www.ebooks7-24.com>

La regresión puede ser de tipo lineal simple, lineal múltiple, polinomial, entre otros; realizar este tipo de análisis sirve como parámetro de calidad del modelo.

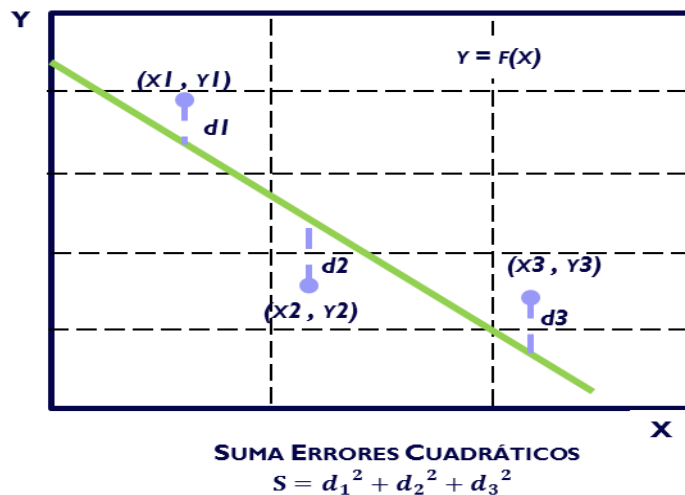
Si se tiene una nube de puntos, podría existir un modelo teórico conocido que pueda ajustarse a los datos experimentales. Una vez se tienen los puntos y el modelo se debe establecer la discrepancia entre los valores observados y los esperados, es decir, establecer la bondad de ajuste del modelo y determinar si estos son correctos.

### 2.4.1 Optimización: Método de Mínimos Cuadrados

Como medida de la calidad del ajuste que proporciona  $y = f(x)$  como modelo para una colección de puntos  $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_n, y_n)\}$ ; se puede adoptar la suma de los cuadrados de las diferencias entre el correspondiente valor asignado a  $y$  por el modelo, y el valor verdadero de  $Y$ ; esto es, la suma de los errores cuadráticos<sup>25</sup>:

$$S = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2 \quad (20)$$

**Figura 21. Distancias verticales de puntos experimentales a la recta**



**Fuente:** LARSON R., HOSTETLER R., EDWARDS B., Cálculo y geometría analítica (6ª Ed.) Vol. 2, McGraw - Hill pag. 1189.

<sup>25</sup> Op. Cit. GUTIÉRREZ, H. "Análisis y diseño de experimentos" McGraw-Hill Interamericana. (3a. ed.) Página 313, 2012. Tomado de <http://www.ebooks7-24.com>

De forma gráfica,  $S$  es la suma de los cuadrados de las distancias verticales entre la curva de la función y los puntos dados por el problema (ver **Figura 21**), que en este caso serán los datos experimentales. Idealmente  $S=0$ ; no obstante, lograr esto en la práctica probablemente no sea posible, por lo que un valor adecuado de  $S$  es el menor posible. Probar esto exige minimizar la función de dos variables.

#### 2.4.2 Criterio de las Segundas Derivadas Parciales

Sea  $f$  una función con segundas derivadas parciales continuas en una región abierta que contiene al punto  $(a,b)$ , en el cual:

$$f_x(a, b) = 0$$

$$f_y(a, b) = 0$$

Para buscar los extremos relativos de  $f$ , se debe calcular el valor  $d$ , definido como:

$$d = f_{xx}(a, b)f_{yy}(a, b) - [f_{xy}(a, b)]^2$$

Entonces,

1. Si  $d > 0$  y  $f_{xx}(a, b) > 0$ ,  $f$  tiene un mínimo relativo en  $(a, b)$
2. Si  $d > 0$  y  $f_{xx}(a, b) < 0$ ,  $f$  tiene un máximo relativo en  $(a, b)$
3. Si  $d < 0$  y entonces  $(a, b, f(a, b))$ , es un punto silla
4. Si  $d = 0$  el criterio no da ninguna conclusión

En el presente trabajo se hará uso de este método para encontrar la curva que pase lo más cerca posible de todos los puntos experimentales. A continuación se describe el procedimiento que usó Legendre, quien introdujo el método de mínimos cuadrados.

Sea  $S(a, b)$  la suma de los errores:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2$$

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i]^2$$

Derivando parcialmente respecto a  $a$  y  $b$  se tiene que:

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial a} = \sum_{i=1}^n 2x_i(ax_i + b - y_i) = 2a \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial b} = \sum_{i=1}^n 2(ax_i + b - y_i) = 2a \sum_{i=1}^n x_i + 2nb - 2 \sum_{i=1}^n y_i$$

Entonces,

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i^2)}$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i)$$

Y:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n (x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i) - a \sum_{i=1}^n (x_i)$$

### 2.4.3 Desarrollo matemático: Isoterma de Henry

Dado que la isoterma propuesta por Henry es de carácter lineal, se usaron exactamente las mismas expresiones de  $Y = aX + b$ , reducidas a  $Y = aX$ , para determinar el parámetro  $a$ .

$$\hat{C}_i = K_H * C_i = f(x_i) = ax_i$$

Donde:

$f(x_i)$  = Retención del polímero,  $\mu\text{g/g}$ .

$a$  = constantes de la isoterma de Henry.

$x_i$  = concentración del polímero,  $\text{mg/L}$ .

$$S(a) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2$$

$$S(a) = \sum_{i=1}^n [ax_i - y_i]^2$$

$$\frac{dS(a)}{da} = 2 \sum_{i=1}^n x_i [ax_i - y_i] = 2a \sum_{i=1}^n x_i^2 - 2 \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Como:

$$\frac{dS(a)}{da} = 0$$

Entonces,

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i^2)}$$

#### 2.4.4 Desarrollo matemático: Isoterma de Langmuir

Reescribiendo la **Ecuación 16** y siguiendo un procedimiento análogo al anterior, se tiene que:

$$\hat{C}_i = \frac{a * K_L * C_i}{1 + K_L * C_i} = f(x_i) = \frac{abx_i}{1 + bx_i}$$

Donde

$f(x_i)$  = Retención del polímero,  $\mu\text{g/g}$ .

$a$  y  $b$  = constantes de la isoterma de Langmuir.

$x_i$  = concentración del polímero,  $\text{mg/L}$ .

Sea  $S(a,b)$  la suma de los errores cuadráticos para el modelo del conjunto de puntos dado:

$$S(a,b) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2$$

$$S(a,b) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{abx_i}{1+bx_i} - y_i \right]^2$$

Se halla el punto mínimo, es decir, donde la suma de los errores sea la más pequeña:

$$\frac{\partial S(a,b)}{\partial a} = 2ab^2 \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{(1+bx_i)^2} - 2b \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{1+bx_i}$$

$$\frac{\partial S(a,b)}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n \frac{a^2 b x_i^2}{(1+bx_i)^3} - 2 \sum_{i=1}^n \frac{a x_i y_i}{(1+bx_i)^2}$$

Entonces, si:

$$\frac{\partial S(a,b)}{\partial b} = 0$$

$$\frac{\partial S(a,b)}{\partial a} = 0$$

Se suponen dos valores de  $a$ :

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i y_i}{1+bx_i} \right)}{b \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i^2}{(1+bx_i)^2} \right)}$$

$$a_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i y_i}{(1+bx_i)^2} \right)}{b \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i^2}{(1+bx_i)^3} \right)}$$

Igualando  $a_1=a_2$  se tiene que:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i y_i}{1+bx_i} \right)}{b \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i^2}{(1+bx_i)^2} \right)} = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i y_i}{(1+bx_i)^2} \right)}{b \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i^2}{(1+bx_i)^3} \right)}$$

### 2.4.5 Desarrollo matemático: Isoterma de Freundlich

De igual forma al procedimiento realizado con la isoterma de Langmuir, se tiene que:

$$\hat{C}_i = K_F * C_i^{\frac{1}{n}} = f(x_i) = ax_i^b$$

Donde

$f(x_i)$  = Retención del polímero,  $\mu\text{g/g}$ .

$a$  y  $b$  = constantes de la isoterma de Freundlich.

$x_i$  = concentración del polímero,  $\text{mg/L}$ .

Sea  $S(a,b)$  la suma de los errores:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2$$

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [ax_i^b - y_i]^2$$

Derivando parcialmente respecto a  $a$  y  $b$  se tiene que:

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^n x_i^b [ax_i^b - y_i] = 2a \sum_{i=1}^n x_i^{2b} - 2 \sum_{i=1}^n x_i^b y_i$$

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n ax_i^b (\ln|x_i|) [ax_i^b - y_i] = 2a^2 \sum_{i=1}^n x_i^{2b} (\ln|x_i|) - 2a \sum_{i=1}^n x_i^b y_i (\ln|x_i|)$$

Entonces,

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial a} = \frac{\partial S(a, b)}{\partial b} = 0$$

Y:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^b y_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i^{2b})}$$

$$a_2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^b y_i (\ln|x_i|))}{\sum_{i=1}^n (x_i^{2b} (\ln|x_i|))}$$

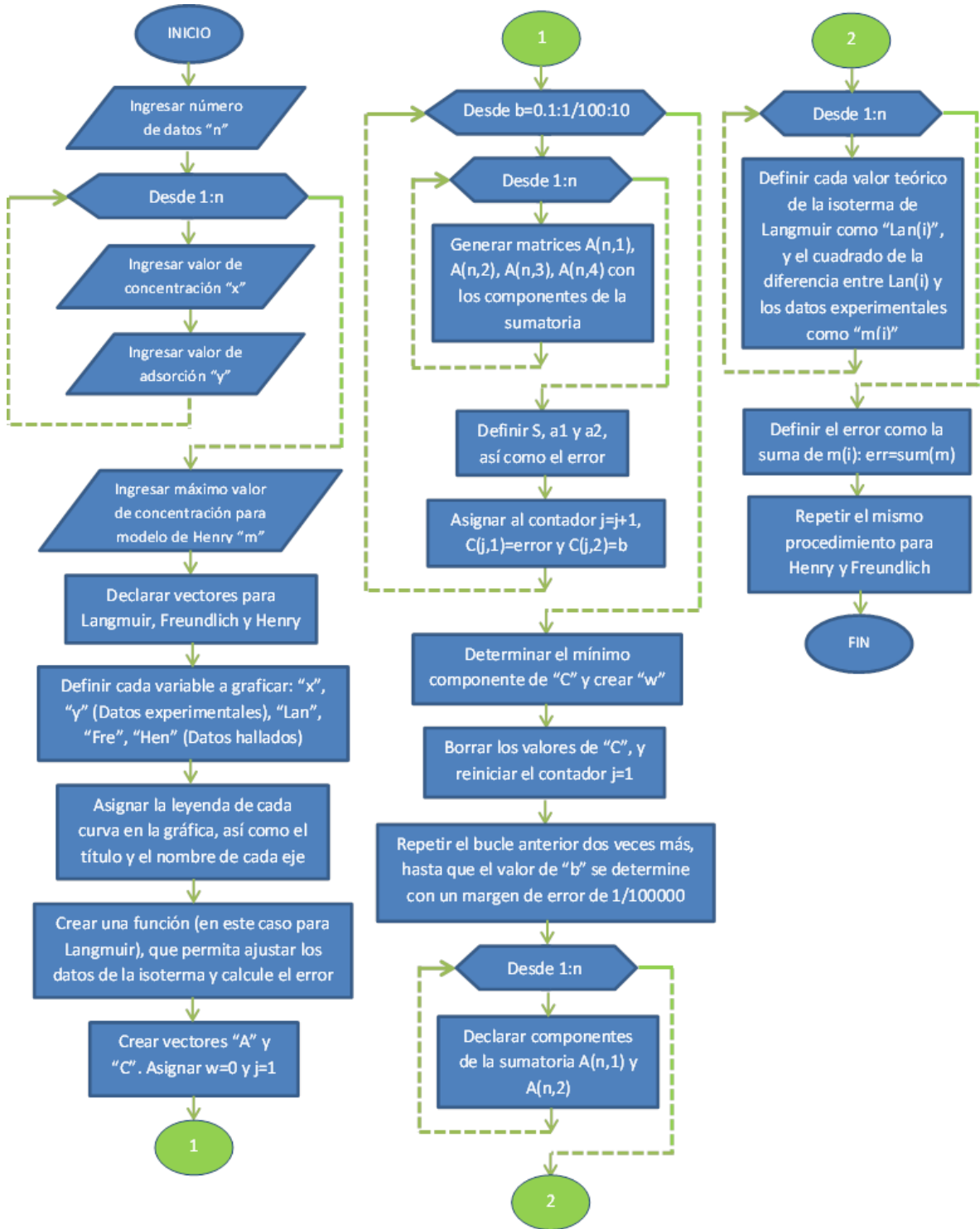
Igualando  $a_1=a_2$  se tiene que:

$$\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^b y_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i^{2b})} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^b y_i (\ln|x_i|))}{\sum_{i=1}^n (x_i^{2b} (\ln|x_i|))}$$

#### 2.4.6 Diagrama de flujo de los desarrollos matemáticos

Con el fin de determinar el modelo analítico que presente un mayor grado de ajuste a los datos experimentales, las expresiones matemáticas planteadas en el anterior numeral fueron programadas con ayuda de la herramienta MATLAB® y los códigos usados se encuentran en el **Anexo A**, al final del presente libro. En la **Figura 22** se muestra el diagrama de flujo empleado en dichos códigos para llevar a cabo la programación.

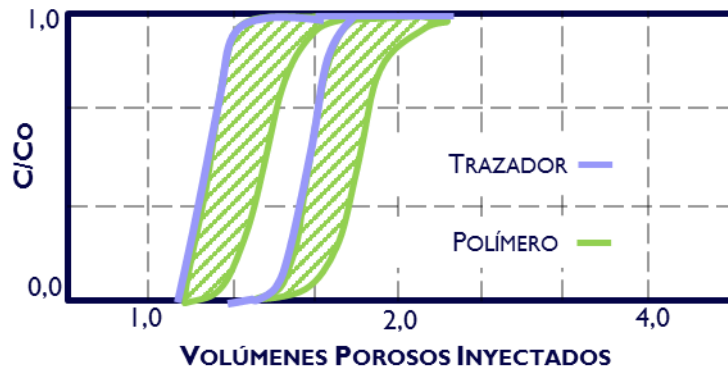
Figura 22. Diagrama de flujo de programación



### 3. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Las pruebas de adsorción pueden realizarse en dos condiciones diferentes, estáticas y dinámicas (desplazamientos). La cantidad de polímero retenido cuando una solución polimérica fluye a través de un medio poroso puede determinarse a partir de pruebas de desplazamiento; en este tipo de experimentos, una solución polimérica de concentración conocida y un trazador son desplazados a través del medio poroso a una velocidad de flujo constante. Las concentraciones de efluentes de polímero y trazador se determinan en función de los volúmenes porosos inyectados. La retención por su parte, dado que en esta prueba se evidencia entrapamiento mecánico (únicamente cuando la roca tiene una baja permeabilidad) y adsorción, es determinada integrando el área bajo las curvas obtenidas de concentración normalizada contra volumen poroso, como se muestra en la **Figura 23**.

**Figura 23. Gráfica típica de una prueba de retención dinámica de polímeros**



Las pruebas de adsorción estática son relativamente más sencillas y económicas que los procedimientos que implican desplazamientos en núcleos. En ellas es posible mantener el adsorbente constante o variar sus propiedades de una forma controlada. Los resultados de estas pruebas pueden no ser tan representativos respecto a los valores obtenidos en campo; la disgregación de la roca consolidada aumenta el área de contacto entre el polímero y el adsorbente, llevando así a sobreestimar los valores de adsorción que realmente ocurren en el yacimiento; sin embargo, este efecto puede reducirse al mínimo, si la roca del yacimiento es no consolidada.

Adicionalmente, el entrapamiento mecánico del polímero no puede ser medido en la prueba estática. Sin embargo, puede usarse una combinación de esta prueba con un ensayo de retención dinámica para intentar separar el entrapamiento mecánico de la adsorción.

### 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Para realizar las pruebas de adsorción estática, se debe en primer lugar efectuar otro tipo de prácticas experimentales asociadas, las cuales serán enunciadas a continuación.

#### 3.1.1 Determinación del porcentaje de humedad en muestras sólidas de HPAM

Este procedimiento se hace para obtener un valor acertado de la cantidad de polímero requerido en la preparación de la solución madre. Para realizar este procedimiento se necesitan los siguientes materiales:

- Crisol o vidrio reloj
- Balanza
- Espátula
- Horno

#### **Procedimiento**

- Pesarse un vidrio reloj. Se debe asegurar que esté limpio y completamente seco.
- Pesarse 1,5 g de polímero sólido.
- Calentar la muestra en el horno por 1 hora, a una temperatura entre 100-105 °C.
- Llevar inmediatamente a un desecador, y dejar la muestra 1 hora en el mismo.
- Pesarse nuevamente la muestra de polímero deshidratada y registrar el peso final.
- Calcular el porcentaje de humedad de acuerdo a la **Ecuación 21**.

$$\%Humedad = \frac{\textit{peso inicial} - \textit{peso final}}{\textit{peso inicial}} * 100 \quad (21)$$

La medición del porcentaje de humedad debe realizarse como mínimo 2 veces, con el fin de tener un dato representativo de esta propiedad.

Para garantizar que el porcentaje de humedad determinado del polímero es correcto, se debe contar con un horno calibrado a 100 °C, un desecador que garantice la ausencia de humedad al momento de determinar el peso, así como una balanza de 3 cifras significativas calibrada.

### **3.1.2 Preparación de salmuera**

Para hacer la salmuera con la que se preparará el polímero, debe contarse con la composición de sales del agua de formación del campo que se desea representar o con la cantidad de sal, ya sea en porcentaje peso a peso (%p/p), gramos o cualquier otra unidad de medición semejante.

#### ***Procedimiento***

- Tomar un balón aforado a la cantidad de salmuera que se desea preparar y verter agua destilada hasta 1/3 del balón.
- Pesar un vaso precipitado y tarar la balanza, allí mismo pesar la cantidad de sal requerida.
- Agregar agua destilada al vaso precipitado y posteriormente verterlo en el balón. Se debe repetir mínimo 5 veces para asegurar que toda la sal sea depositada en el balón aforado, y no queden rastros en el vaso de precipitado.
- Llenar el faltante del balón con agua destilada, hasta alcanzar el aforo. El menisco formado debe encontrarse por encima del aforo, dado que la salmuera es un fluido claro.

### **3.1.3 Procedimiento de preparación de solución madre**

Se necesitan los siguientes materiales:

- Placa de agitación.
- Beakers.
- Recipientes de aluminio.
- Espátula.
- Barra magnética.

- Agitador tipo hélice.
- Jeringas con y sin punta.
- Polímero en polvo.

Con el objetivo de asegurar que la preparación la solución sea adecuada se debe conocer el porcentaje de humedad del polímero.

### **Procedimiento**

- Calcular la cantidad necesaria para preparar la solución polimérica a la concentración deseada. Este cálculo se puede realizar utilizando la **Ecuación 22**.

$$X_{pol}[g] = \frac{\text{Concentración Madre} \left[ \frac{mg}{L} \right] * \text{Cantidad de Sln}[L]}{1000 * (1 - \%hum.)} \quad (22)$$

- Pesar el polímero hallado en el paso anterior en un vidrio reloj cubierto con aluminio, con el fin de asegurar que este no vaya a humedecerse durante el procedimiento.
- Calcular el peso requerido de agua o salmuera de preparación. Este valor se halla restando al peso total el peso de polímero hallado, como lo indica la **Ecuación 23**.

$$Y[g] = \left( \text{Cantidad de Sln}[mL] * \text{Densidad de Salmuera} \left[ \frac{g}{mL} \right] \right) - X_{pol}[g] \quad (23)$$

- Pesar el agua calculada en el paso anterior en un beaker.
- Iniciar la agitación a velocidad suficiente para que se genere un vórtice que ocupe aproximadamente el 70% del volumen del beaker. Para la agitación también se puede emplear una plancha de agitación, solo que el beaker con el polímero debe tener un agitador magnético.
- Agregar el polímero gradualmente sobre el hombro del vórtice de manera continua, formando un hilo, y de forma muy pausada.
- Dejar en agitación por 1 hora. Si la solución polimérica comienza a subir por el eje del agitador después de un tiempo, se puede disminuir la velocidad hasta un valor que permita mantener la solución en movimiento.

Se recomienda que de llegarse a observar grumos u “ojos de pescado” durante el período de agitación, se repita nuevamente todo el procedimiento, dado que esto indica que el polímero se ha floculado en la solución.

Dejar por un mínimo de 12 horas en hidratación (se recomienda 24 horas para asegurar una efectividad del 100%). Después de terminado el tiempo de agitación, tapar el beaker con una película plástica, para evitar el contacto con el oxígeno que puede degradar la solución. La solución madre tiene un tiempo de vida útil de 20 días, si es mantenida a condiciones de temperatura ambiente desde su preparación.

#### 3.1.4 Procedimiento de preparación de soluciones diluidas

- Pesar en un beaker la cantidad de solución madre necesaria para preparar la solución a la concentración requerida. La solución madre debe ser tomada del recipiente que la contiene con una jeringa sin punta, para así evitar someterla a esfuerzos de corte muy altos que puedan degradarla mecánicamente.

El cálculo de la cantidad de solución madre necesaria para preparar la solución diluida se puede realizar utilizando la **Ecuación 24**.

$$V_i = \frac{V_f \times C_f}{C_i} \quad (24)$$

Donde

$V_i$ = Volumen de solución madre.

$C_i$ = Concentración de la solución madre.

$V_f$ = Volumen a preparar de la solución diluida.

$C_f$ = Concentración de la solución diluida.

- Adicionar al beaker el agua o salmuera de preparación hasta completar el peso total de solución diluida.

- Agitar la mezcla utilizando una barra magnética; verificar que se genere un vórtice. Los tiempos de agitación son independientes de la concentración de la solución diluida, pero sí dependen del peso molecular del polímero, dado que a un mayor peso molecular, las cadenas poliméricas son necesariamente más grandes, lo que requiere de mayores tiempos de agitación.
- Una vez terminado el periodo de agitación, tapar las soluciones con película plástica.

Las soluciones de trabajo tienen un tiempo de vida útil de 2 días, si son mantenidas a condiciones de temperatura constantes desde su preparación. No obstante, para los fines de medición de concentración para los que se utilizan estos polímeros en este tipo de pruebas (adsorción estática), el tiempo de almacenamiento no es representativo, dado que por degradación química se afectan únicamente las condiciones reológicas del mismo; la concentración permanece constante.

### 3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

La adsorción de polímeros en el medio poroso se debe a diferentes factores, entre ellos el tipo de polímero, su peso molecular, su grado de hidrólisis, el tipo de roca, entre otros, previamente mencionados en el Capítulo 1. Se escogieron como parámetros a evaluar la presencia de NaCl y CaCl<sub>2</sub> en la salmuera de preparación y la concentración del polímero, dado que con cada una de ellas la adsorción se ve altamente afectada<sup>26</sup>.

El sustrato escogido fue caolín, el cual está compuesto en su mayor parte por caolinita, así como el polímero Flopaam (FP) 3330, debido a su disponibilidad en laboratorio y fácil hidratación por su bajo peso molecular en comparación con los demás, como se muestra en la **Tabla 2**.

**Tabla 2. Peso molecular aproximado del FP 3330**

<b>FLOPAAM series E y S</b>	<b>3630</b>	<b>3530</b>	<b>3430</b>	<b>3330</b>	<b>2530</b>	<b>2430</b>	<b>2330</b>
-----------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

<sup>26</sup> Op. cit. SHENG J., "Modern Chemical Enhanced Oil Recovery", Elsevier, 2011.

<b>Hidrólisis, mole%</b>	25 – 30				20 – 25		
<b>Peso Molecular aprox., MD</b>	20	16	12	8	16	12	8

**Fuente:** Ficha técnica SNF Flopaam™

Dado que los diseños factoriales son combinaciones entre los niveles de los distintos factores escogidos, para un diseño de  $3^2$  existen las siguientes combinaciones: a1b1, a1b2, a1b3, a2b1, a2b2, a2b3, a3b1, a3b2, a3b3, como se muestra en la **Figura 24**.

**Figura 24. Diseño  $3^2$**

**DISEÑO  $3^2$**

<b>Factor</b>	<b>Nivel</b>
<b>X</b>	<b>a1</b>
	<b>a2</b>
	<b>a3</b>
<b>Y</b>	<b>b1</b>
	<b>b2</b>
	<b>b3</b>

Se decidió realizar un diseño experimental tipo “uno a la vez”, donde se mantienen constantes los valores de los factores que se evaluarán. Se efectuaron pruebas experimentales de adsorción estática con concentraciones de NaCl al 0,5%, 1% y 2% peso/peso en ausencia de otras sales, como los reportados por Martin et al. (1983)<sup>27</sup> en sus pruebas, y posteriormente con concentraciones de CaCl<sub>2</sub> al 2%, 5% y 10% peso/peso en ausencia de otro tipo de sales, como los realizados por Chiappa et al.<sup>28</sup> (1999). Para cada

<sup>27</sup> MARTIN, F. HATCH, M. SHEPITKA, J. “Improved water soluble polymers for Enhanced Oil Recovery”. SPE – 11786, 1983.

<sup>28</sup> CHIAPPA, L. MENNELLA, A. LOCKHART, TP. et al. “Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability”. Journal of Petroleum Science Engineering, pág. 113 – 122. ELSEVIER, 1999.

uno de los 6 casos de salinidad, se realizaron combinaciones con concentraciones de FP 3330 a 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1.000 ppm, siguiendo los casos reportados por Green and Willhite<sup>29</sup> (1998); Zheng et al. <sup>30</sup>(2000).

Como control de la prueba se sugirió hacer duplicado para todas las concentraciones, con el fin de corroborar una tendencia adecuada y un valor acertado del experimento, y triplicado en aquellos casos donde no se evidenciaba tendencia alguna o la tendencia no era muy marcada.

Durante las pruebas fueron utilizados dos lotes de polímero diferentes, ambos de FP 3330; su caracterización con el Espectro Infrarrojo se encuentra en el **Anexo B**. Asimismo, en la **Tabla 3** se evidencia una caracterización básica del polímero utilizado.

**Tabla 3. Caracterización básica FP 3330**

Fecha	Lote	Espectro infrarrojo	Humedad %	% de hidrólisis
19/12/2015	PA1102	OK	10,34	34,0
05/03/2016		OK	9,083	35,3

**Fuente:** Instituto Colombiano del Petróleo, Laboratorio de Química de Producción.

### 3.3 PRUEBA ESTÁTICA PARA MEDIR LA ADSORCIÓN

<sup>29</sup> Op. cit. GREEN & WILLHITE. Enhanced Oil Recovery. USA: SPE Textbook Series, 2003.

<sup>30</sup> ZHENG, C. GALL, B. GAO, H. "Effects of polymer adsorption and flow behavior on two phase flow in porous media". SPE, 2000.

Para el ensayo generalmente se necesita de una trituradora de roca, como un mortero, una serie de tamices de 50 y 200 *mesh*, un divisor de muestras, un embudo de vidrio y una balanza.

### **Procedimiento**

- En primer lugar se debe disgregar la roca, secar el material y pasar la muestra por una malla de 500 a 200 *mesh* para retener otro tipo de partículas. Este paso fue omitido para el caso de estudio, ya que como sustrato sólido se usó caolín, una roca cuyo componente que se encuentra en mayor proporción es la caolinita, y que fue adquirido ya disgregado. Se escogió una arcilla para realizar la prueba de adsorción estática ya que presenta mayor área superficial, y por tanto se pueden evidenciar mayores valores de adsorción; además, cuando se usa arena, los montajes deben permanecer en la estufa por 24, 48 horas, 1, 2, 3 semanas y 1 mes, lo que sería inviable en términos de tiempo para el desarrollo de este trabajo. Los tiempos reportados refieren a cada cuánto se debe medir la concentración del sobrenadante para cada caso.
- Posteriormente, se debe lavar la muestra con una salmuera de composición constante, y volver a secar la muestra. Para el caso en particular este paso también fue omitido, dado que el sustrato no tenía restos de aceite impregnados.
- Se divide la muestra y se toma una porción representativa. Se pesan alrededor de 5 g de roca y se añaden aproximadamente 15 g de solución polimérica, y se vuelve a pesar.
- El envase donde se encuentra la muestra es tapado y se almacena en un horno durante 2 días, a temperatura de yacimiento. En este caso se escogió una temperatura característica de un campo ubicado en la cuenca del Valle Medio del Magdalena, la cual es de 60°C.
- Finalmente, se debe separar el líquido del sólido, ya sea por centrifugación o por medio de un papel filtro cualitativo, para determinar la concentración de la solución polimérica sobrenadante posteriormente.

#### **3.3.1 Procedimiento de preparación de reactivo para polímero**

Para realizar este procedimiento se necesita:

- Balón aforado.
- Reactivo.

El reactivo está compuesto por: 6% ácido acético glacial, 20% hipoclorito de sodio (al 5%) y 74% agua tipo 1 (Agua destilada). A manera de ejemplo, si se desean preparar 100 mL de reactivo, se deben adicionar 6,0 mL de ácido acético glacial en un balón aforado de 100 mL. Sobre éste, adicionar cuidadosamente 20 mL de hipoclorito sódico al 5,0 % y aforar con agua tipo I a 100 mL.

Las soluciones poliméricas en su naturaleza son transparentes; por ende, tienen una turbidez muy baja. Este reactivo busca romper las cadenas poliméricas e inducir una turbidez en la solución, de tal manera que si se realiza la determinación de concentración final por medio de un espectrofotómetro, los rayos de luz del equipo identifiquen las moléculas de polímero. Si se realiza la determinación con un turbidímetro, la medición de turbidez será directa.

### **3.3.2 Procedimiento de medición de concentración de polímero en el espectrofotómetro**

Para este procedimiento, se necesitan:

- Un espectrofotómetro.
- Celdas para espectrofotómetro limpias y sin rayones.
- Reactivo de polímero.
- Micropipeta de 5 mL.
- Cronómetro.
- Paños suaves.

Antes de medir las concentraciones en el espectrofotómetro, es necesario calibrar una curva, con el fin de determinar a qué valor de absorbancia corresponde cada concentración. Para esto, se debe crear un nuevo programa en la memoria del aparato, siguiendo los siguientes pasos:

- Seleccionar en la sección “Programas guardados por el usuario”, la opción “Nuevo programa”.
- Asignar un nombre al programa a crear.
- Ingresar la longitud de onda del haz de luz monocromático que incide el aparato sobre la solución. Para el caso del FP3330, se configura en 470 nm, dado que al incidir un haz policromático sobre dicho polímero, este refleja una onda cuya longitud corresponde a dicho valor.
- Se configura con longitud de onda única, ya que el espectrofotómetro lee datos de absorbancia, la cual es una medida resultante luego de incidir un rayo de luz en un cuerpo.
- Seleccionar las unidades a utilizar; en este caso, ppm.

Una vez realizados los anteriores pasos, el aparato arroja una tabla, en la que se configuran las concentraciones que se van a medir con el fin de calibrar la curva. En este punto, es importante resaltar que el espectrofotómetro tiene un límite de concentración que puede medir con precisión. Por lo general, se recomienda un valor máximo de concentración de 400 ppm y de 16 puntos, según el manual del usuario. De esta forma, se utilizan 5 puntos para calibrar la curva: 0, 100, 200, 300 y 400 ppm. Estos valores son ingresados en la tabla, y de esta forma quedan almacenados en la memoria del aparato. Ahora, se debe proceder a realizar las mediciones de cada uno de los valores anteriores, realizando un montaje en cada una de las celdas; para cada valor de concentración mencionado anteriormente, se debe emplear una celda diferente, efectuando el siguiente procedimiento:

- Almacenar 5 mL de la solución polimérica a la concentración deseada en una celda con ayuda de la micropipeta. Repetir este mismo procedimiento en las 4 celdas restantes, teniendo en cuenta que la solución a 0 ppm, es la salmuera con la que se hidrató previamente el polímero; se recomienda que las celdas se ubiquen en orden de concentración una al lado de otra, con el fin de tener una mayor facilidad en la toma de datos.
- Adicionar 4,5 mL de reactivo de polímero a la primera celda. En el momento exacto en que se vierta el reactivo, debe empezar a correr el tiempo en el cronómetro.

- Luego de 20 segundos de haber adicionado el reactivo en la primera celda, se vierte en la segunda, y así sucesivamente hasta completar las 5 celdas; de esta forma, pasado 1 minuto y 20 segundos, todas las celdas estarán con la solución polimérica y el reactivo.
- Sin mucha agitación, se procede a tapar las celdas, teniendo la precaución de no tocarlas con las manos por su parte baja, sino por encima.
- Cuando el cronómetro marque 5 minutos, se toma la primera celda y se agita suavemente durante 10 segundos, y luego con un paño suave se limpia su parte baja. Transcurridos 20 segundos, se procede a realizar el mismo procedimiento con la segunda celda, y con las otras 3; al momento de haber agitado y limpiado las 5 celdas, el cronómetro debe marcar 6 minutos y 40 segundos, aproximadamente.
- Cuando el cronómetro marque 8 minutos, la primera celda debe estar ubicada dentro del espectrofotómetro, con su respectiva posición previamente seleccionada; para el caso, debe estar en 0 ppm, y se selecciona la opción “medir”. Este procedimiento se repite para las 4 celdas restantes, con un intervalo de 20 segundos cada una; en este momento, el cronómetro debe marcar un poco más de 9 minutos y 20 segundos.

Nótese que 5 minutos después de haber añadido el reactivo sobre la solución polimérica para cada celda se procede a agitar y limpiar, y a los 8 minutos de verter dicho líquido se hace la lectura en el espectrofotómetro. Es importante que durante su manipulación no se ejerza mucha agitación sobre las celdas, con el fin de no inducir una mayor turbidez, y por ende el error aumente.

En este momento, el espectrofotómetro ha registrado la absorbancia de cada una de las soluciones poliméricas, y las ha asociado con una concentración. Se selecciona la opción “siguiente”. En este punto, el aparato emite 3 gráficas con distintas tendencias: la primera lineal, y las otras dos polinómicas, una de ellas cuadrática y la otra cúbica. Dado que el comportamiento de la absorbancia con respecto a la concentración es lineal, se selecciona la primera. Se debe revisar el factor de regresión obtenido en esta gráfica; se recomienda que cuando dicho valor sea inferior a 0,90, se repita todo el procedimiento de calibración de la curva, dado que los datos no serán representativos, y el error en las lecturas de concentración puede llegar a ser muy alto. Si el factor de regresión es mayor a 0,90, se selecciona la opción “continuar”, y la configuración queda guardada para posteriores usos.

Se recomienda que durante el uso del aparato, se guarde siempre la celda donde se midió la concentración de 0 ppm o también llamada “blanco de la solución”, dado que cada vez que se salga del programa guardado y vuelva a ingresar, el espectrofotómetro no permite realizar ninguna medición sin antes ser calibrado con dicho valor.

Es importante tener en cuenta que el programa creado solamente puede medir concentraciones de hasta 400 ppm. Por esto, si se tiene alguna solución con una concentración mayor, debe realizarse una dilución dentro de los 5 mL que se ingresan en la celda, preferiblemente a 300 ppm, para posteriormente realizar la medición.

Con ayuda de la **Ecuación 24**, se puede determinar el volumen de salmuera que se debe agregar para diluir la solución. Luego de determinar la concentración de dicha solución, se debe multiplicar por el Factor de Dilución, que se muestra en la **Ecuación 25**.

$$FD = \frac{V_{final}}{V_{polimero}} \quad (25)$$

Donde

FD = Factor de Dilución, adimensional.

$V_{final}$  = 5 mL.

$V_{polimero}$  = Volumen utilizado de la solución polimérica, determinado por medio de la **Ecuación 24**, en mL.

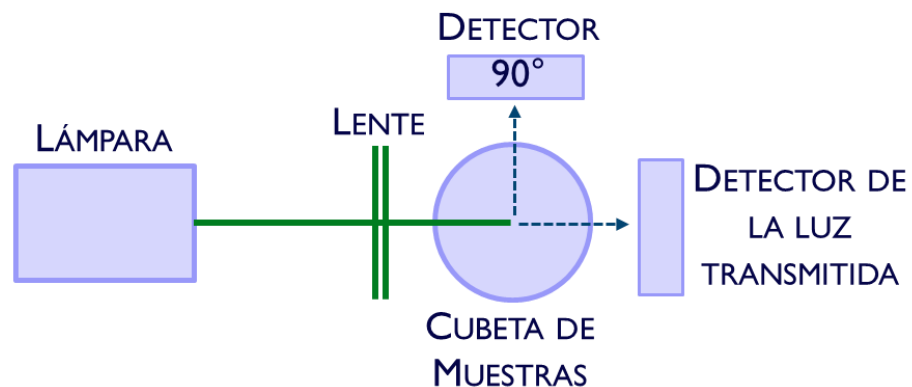
**Ejemplo:** Si se tiene una solución a 1000 ppm y se desea hallar la concentración por medio del espectrofotómetro, teniendo en cuenta que el volumen a preparar es de 5 mL a 300 ppm, se determina por medio de la **Ecuación 24** que para preparar dicha solución se necesitan 1,5 mL de solución polimérica. De esta forma, en la celda respectiva se agregan 1,5 mL de solución con 1000 ppm, y 3,5 mL de salmuera. El factor de dilución se calcula por medio de la **Ecuación 25**, dando como resultado que es de 3,3333. De esta forma, la concentración hallada por el espectrofotómetro es multiplicada por el factor de dilución, y se obtiene el valor final de concentración de la solución polimérica.

Cada vez que se vaya a realizar una medición de concentración, debe repetirse el procedimiento de adicionar 5 mL de solución polimérica y 4,5 mL de reactivo en cada celda a medir, esperando los tiempos anteriormente estipulados.

### 3.3.3 Procedimiento de medición de concentración de polímero en el turbidímetro

El turbidímetro es un equipo menos exacto que el espectrofotómetro y actúan bajo principios diferentes, ya que el espectrofotómetro lee absorbancia, y el otro, turbidez. El turbidímetro realiza una medición de nefelometría, basada en la dispersión de rayos que atraviesan las partículas de materia. Cuando la luz incidente atraviesa un medio transparente en el que existe una suspensión de partículas sólidas, se dispersa en todas direcciones y por lo tanto, se observa turbia; la unidad nefelométrica es el NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*).

**Figura 25. Sistema óptico del turbidímetro**



**Fuente:** TURBIDÍMETRO PORTÁTIL Manual del instrumento, Hach Company, 1991-2004

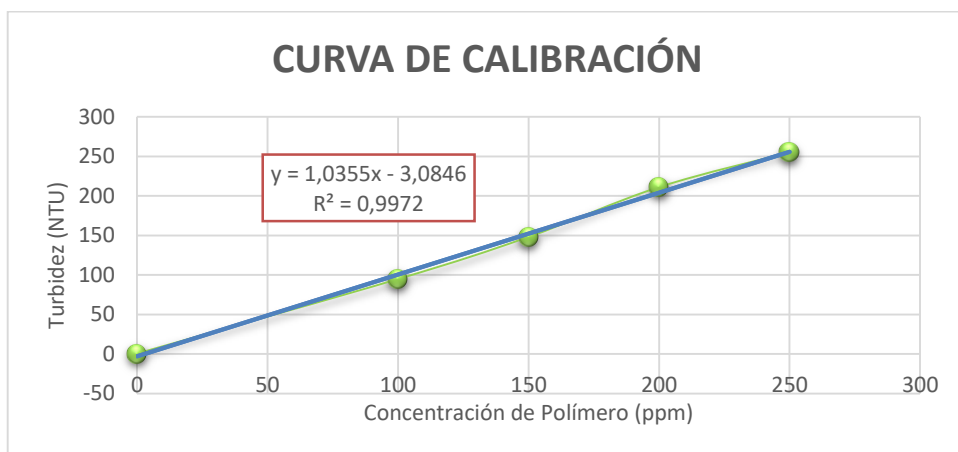
El turbidímetro viene con patrones de calibración de formacina, que es una solución que se puede crear utilizando sulfato de hidracina y hexametilentaamina, a 0,1 NTU, 20 NTU, 100 NTU y 800 NTU. El sistema óptico se puede observar claramente en la **Figura 25**. El equipo consta de una lámpara de filamento de tungsteno, un detector en 90° para controlar la luz difusa y un detector de luz transmitida. El microprocesador del instrumento calcula el coeficiente entre las señales desde 90° y los detectores de luz transmitida. Esta técnica de coeficientes corrige la distorsión de los resultados producida por el color y/o los materiales

absorbentes de luz y compensa las fluctuaciones de la intensidad de la lámpara, proporcionando estabilidad de calibración a largo plazo<sup>31</sup>.

Como ya fue descrito en los procedimiento de medición de concentración del polímero, la medición de la concentración final de la solución **polimérica** tras efectuar la prueba de adsorción estática se hace de forma indirecta con el espectrofotómetro o turbidímetro, en el primer caso, la correlación resultante es de concentración versus absorbancia y la construcción de la curva está incorporada al equipo, para el turbidímetro, la correlación es entre la concentración y la turbidez, y debido a que es un equipo más rudimentario, la curva debe realizarse por el usuario en una hoja de cálculo electrónica.

Para la construcción de la curva de calibración en el turbidímetro portátil, esta se hicieron diluciones de 100, 150, 200 y 250 ppm, y se realizaron sus respectivas lecturas de turbidez, incluido el blanco de la solución, con el que se deben efectuar correcciones a cada una de las lecturas de turbidez de las diluciones anteriormente mencionadas. En la **Figura 26** se muestra la curva de calibración con las que se determinó la concentración en final de los montajes de NaCl.

**Figura 26. Curva de calibración del turbidímetro.**



Para los montajes de CaCl<sub>2</sub> la determinación de concentración se hizo con el espectrofotómetro, como parámetro de control se verificaron que los resultados del

<sup>31</sup> TURBIDÍMETRO PORTÁTIL Manual del instrumento, Hach Company, 1991-2004

turbidímetro y el espectrofotómetro fueran similares para esta sal, los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 4**. Cabe destacar que el reactivo usado y el procedimiento de determinación de concentración con el turbidímetro es exactamente igual que con el espectrofotómetro.

**Tabla 4. Validación turbidímetro y espectrofotómetro**

Concentración Inicial	Turbidez	Concentración del Turbidímetro	Concentración Espectrofotómetro
0	2	<b>2,167701863</b>	0
100	58,5	67,15504946	70,32
	56,8	65,19967794	68,15
200	106	121,7904302	119,15
	127	145,9450196	137,07
300	122,4	140,6540143	146,96
	130	149,3956752	151,2
400	147,4	169,4094778	169,8
	150	172,400046	171,52

#### Correlación CaCl<sub>2</sub>

$$Concentración = \frac{Turbidez - 0,1154}{0,8694}$$

Donde corr\* = Blanco del turbidímetro.

#### 3.3.4 Determinación de la adsorción

Una vez el caolín ha sido separado de la solución polimérica y habiendo sido determinada su concentración, la adsorción puede ser determinada con ayuda de la **Ecuación 26**.

$$A = \frac{W_e(C_i - C_f)}{W_s} \quad (26)$$

Donde

A = Adsorción de polímero,  $\mu\text{g/g}$ .

$W_s$  = Peso del sólido, g.

$W_e$  = Peso de la solución de polímero, g.

$C_i$  = Concentración inicial de polímero, ppm.

$C_f$  = Concentración final de polímero, ppm.

**Fuente:** API RP 63: *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*, 1990.

### 3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

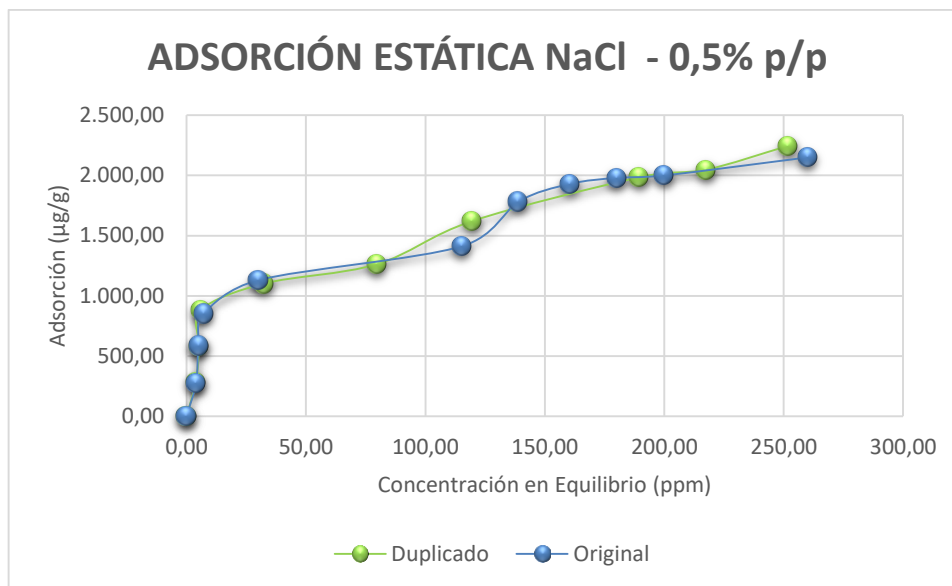
Como control y validación de las pruebas experimentales se aseguró repetitividad y reproducibilidad de los datos obtenidos, donde la repetitividad es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición, y la reproducibilidad es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo condiciones de medición que cambian<sup>32</sup>.

Para ello, se realizaron duplicados de todo el set de pruebas (repetitividad) y finalmente, se prepararon dos polímeros más, uno con salmuera NaCl 1% p/p y otro con CaCl<sub>2</sub> 5%, cada solución madre posteriormente se diluyó a concentraciones de 300, 500, 700 y 900 ppm, y con estas diluciones se hicieron nuevos montajes de adsorción. (Reproducibilidad).

#### **Figura 27. Adsorción estática NaCl - 0,5% p/p**

---

<sup>32</sup> MONTGOMERY D. "Diseño y Análisis de Experimentos", 2da Ed. Universidad Estatal de Arizona, Limusa Wiley, 2004.

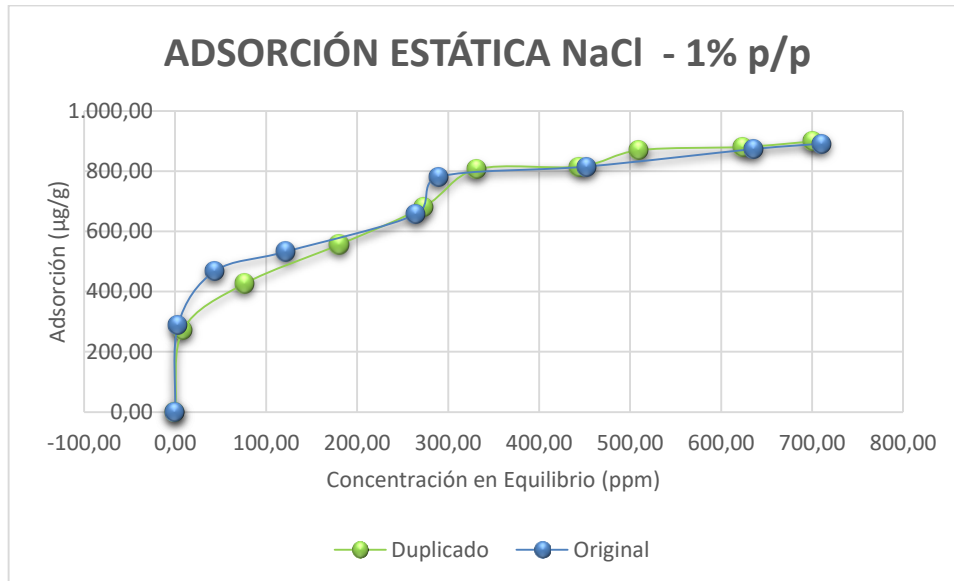


De la **Figura 27** a la **34** se muestran las gráficas de Adsorción vs Concentración en Equilibrio (Concentración Final) para las 6 salmueras preparadas. De forma general, se observa una coincidencia en la tendencia de los datos; sin embargo, para lograr esto, se reemplazaron algunos duplicados con triplicados como es el caso de los datos de adsorción obtenidos para las concentraciones iniciales de 400, 500, 700 y 900 ppm de FP 3330 con NaCl al 1%. Aquellos triplicados que tampoco seguían la tendencia de los valores originales, se les hizo un cambio en los factores de dilución.

Para todos los casos se aprecia un rápido crecimiento al inicio de las curvas. Esto se da principalmente porque el sustrato sólido aún no se encuentra saturado de la solución polimérica, y se puede adsorber la mayor cantidad posible de esta. Por otra parte, al final de cada curva los valores de adsorción tienden a estabilizarse, dado que la superficie disponible para que el polímero sea adsorbido ya ha sido ocupada en su mayoría, debido a que hay una mayor densidad de partículas poliméricas conforme aumenta la concentración.

Adicionalmente, se esperaba obtener un *plateau* de adsorción con las más altas concentraciones, dado que en la gran mayoría de casos reportados en la literatura, los polímeros adoptan un comportamiento de adsorción siguiendo el modelo de Langmuir<sup>33</sup>.

**Figura 28. Adsorción estática NaCl - 1% p/p**



Sin embargo, esto no se pudo visualizar en todos los casos, lo cual puede ser atribuido si bien a que esta tendencia se obtiene a mayores concentraciones de polímero, o a que el montaje necesitaba de un mayor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente para alcanzar una menor concentración de equilibrio.

- 
- <sup>33</sup> CHUNG, H, KIM, W, PARK, J, CHO, J, JEONG, T, PARKER, P. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. ELSEVIER, 2015.

Figura 29. Adsorción estática NaCl - 2% p/p

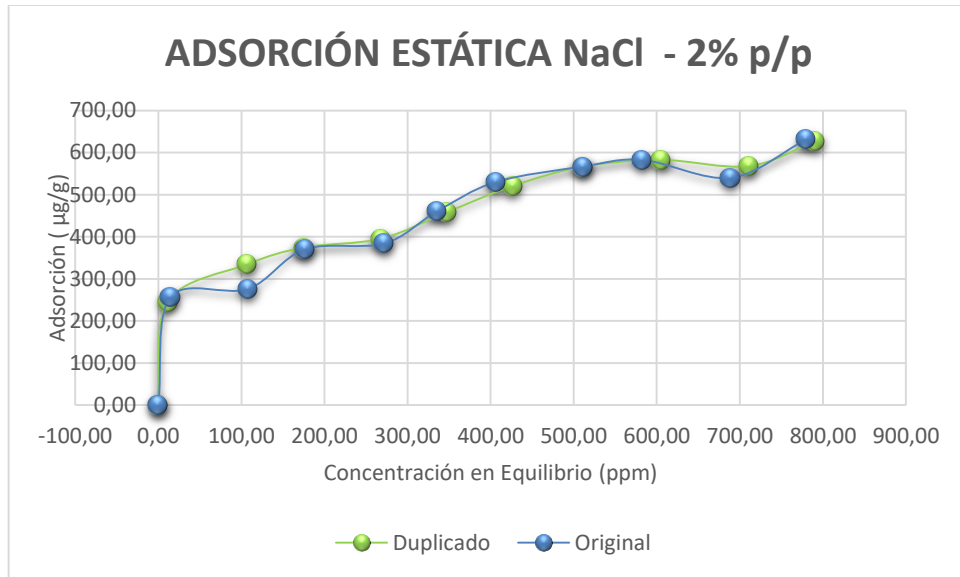
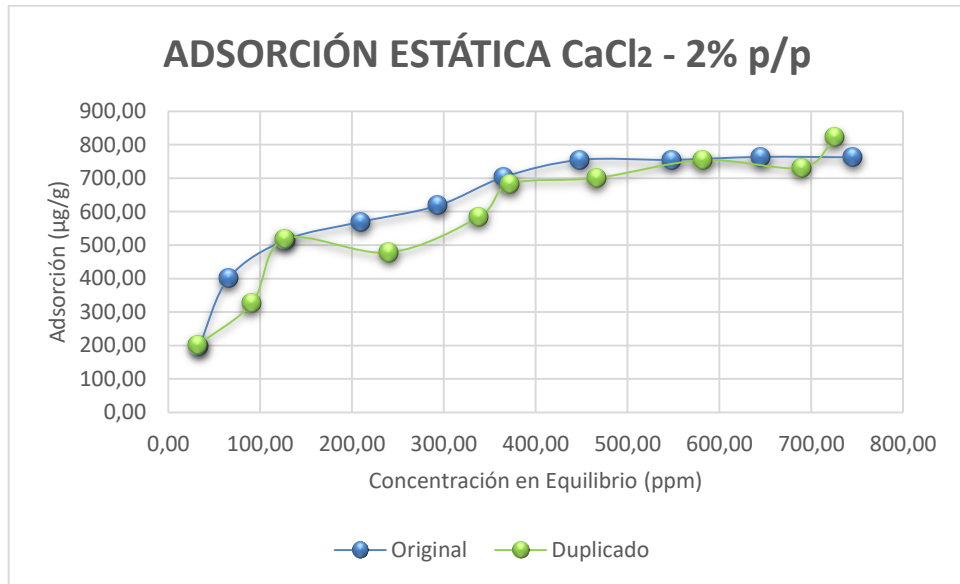


Figura 30. Adsorción estática CaCl<sub>2</sub> - 2% p/p



De igual forma, de los datos obtenidos se puede analizar que en efecto, el CaCl<sub>2</sub> presenta mayor adsorción que el NaCl, ya que usando mismas concentraciones de cada sal (CaCl<sub>2</sub> al 2% y NaCl al 2%, ver **Figuras 29 y 30**) la mayor adsorción obtenida es de 822 µg/g con el cloruro de calcio, en comparación con 631 µg/g del cloruro de sodio. Los iones divalentes

incrementan la adsorción de la HPAM en mayor proporción que los iones monovalentes, dado que reducen en mayor cantidad la repulsión electrostática existente entre las cargas de la superficie del sustrato y el polímero, generando una menor afinidad del polímero por la salmuera<sup>34</sup>, y finamente fijando una mayor cantidad de polímero en la superficie sólida.

Contrario a lo reportado por Sheng (2011)<sup>35</sup>, las pruebas mostraron un comportamiento inverso entre adsorción y concentración de NaCl: a mayor concentración de NaCl, la adsorción se ve disminuida (ver **Figuras 27, 28 y 29**). Experimentalmente este fenómeno puede diferir por varias razones; normalmente, a mayores concentraciones NaCl las arcillas tienden a flocularse, y cuando ocurre este fenómeno hay una menor área superficial disponible para que el polímero se adsorba. En el trabajo de Meister et al. (1980)<sup>36</sup>, se realizó un estudio donde a 5.600 ppm de sodio se obtuvieron valores de retención de 417,5 µg/g en sustratos de caolinita, mientras que con 1.900 ppm se obtuvieron 1.217 µg/g; en el presente trabajo se hicieron salmueras de NaCl al 0,5%, 1% y 2% p/p, que corresponden a 5.000, 10.000 y 20.000 ppm, respectivamente.

Adicionalmente, hay estudios que muestran que la caolinita floculada tiene alrededor de un 80% menos de área superficial que el material sin flocular<sup>37</sup>. Y como la adsorción con cloruro de calcio es mayor que con cloruro de sodio, este fenómeno pudo haber sido enmascarado. En la **Figura 35** se muestra un registro fotográfico del fenómeno descrito, en donde se muestran los papeles filtro de aquellas muestras sin flocular y las floculadas; en las primeras, el polímero sobrenadante se encontraba con partículas dispersas de caolín, mientras que en las segundas, todo el caolín se encontraba asentado en el fondo.

---

<sup>34</sup> LEE L.T., LECOURTIER J. AND CHAUVETEAU G. "Influence of Calcium on Adsorption Properties of Enhanced Oil Recovery Polymers" Institut Français du Pétrole, B.P. 311, 92506 Rueil-Malmaison, Cedex, France, 1989.

<sup>35</sup> SHENG J., "Modern Chemical Enhanced Oil Recovery", ELSEVIER, 2011.

<sup>36</sup> MEISTER, J.J., PLEDGE H., BUTLER G., "Retention of polyacrylamide by berea sandstone, baker dolomite, and sodium kaolinite during polymer flooding" University of Florida, SPE 8981, 1980.

<sup>37</sup> SCHAMP n. Huylebroeck J. "Adsorption of Polymers on Clays" Jo. Poly. Sci., Symposium Volume #42, 553-562, 1973.

Figura 31. Adsorción estática CaCl<sub>2</sub> - 5% p/p

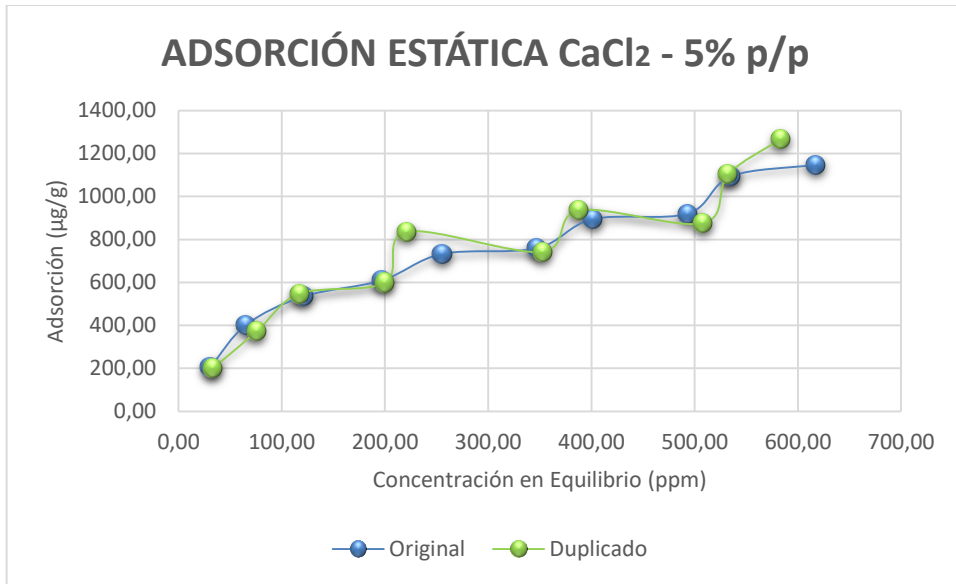
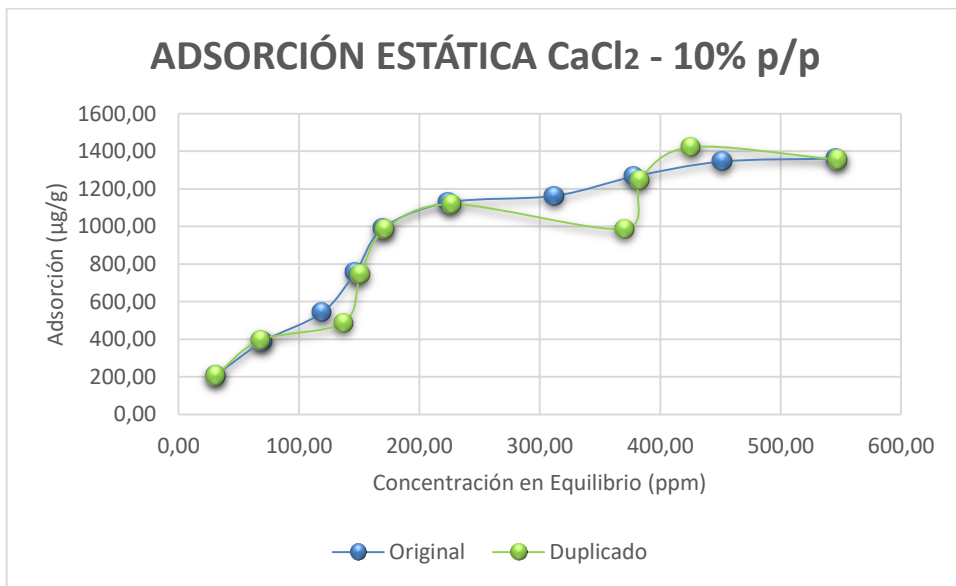


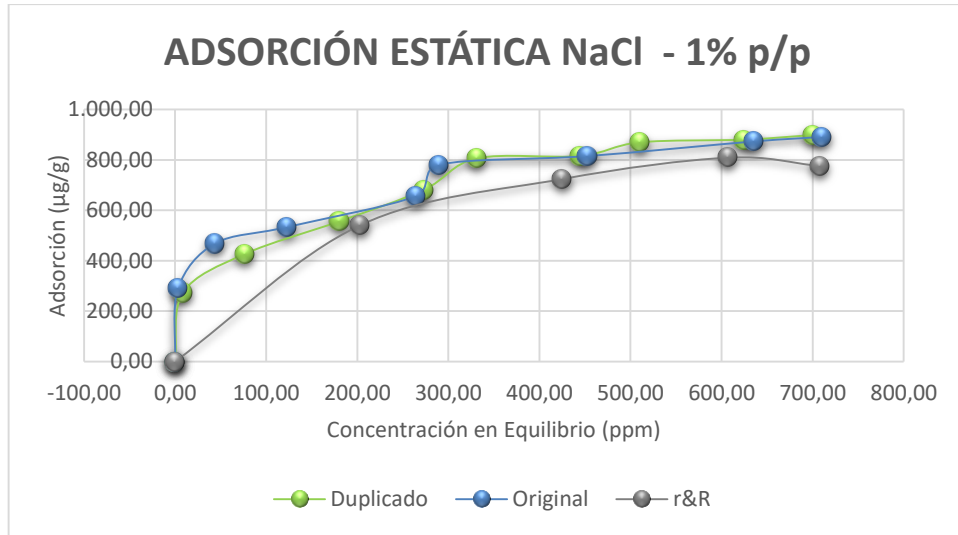
Figura 32. Adsorción estática CaCl<sub>2</sub> - 10% p/p



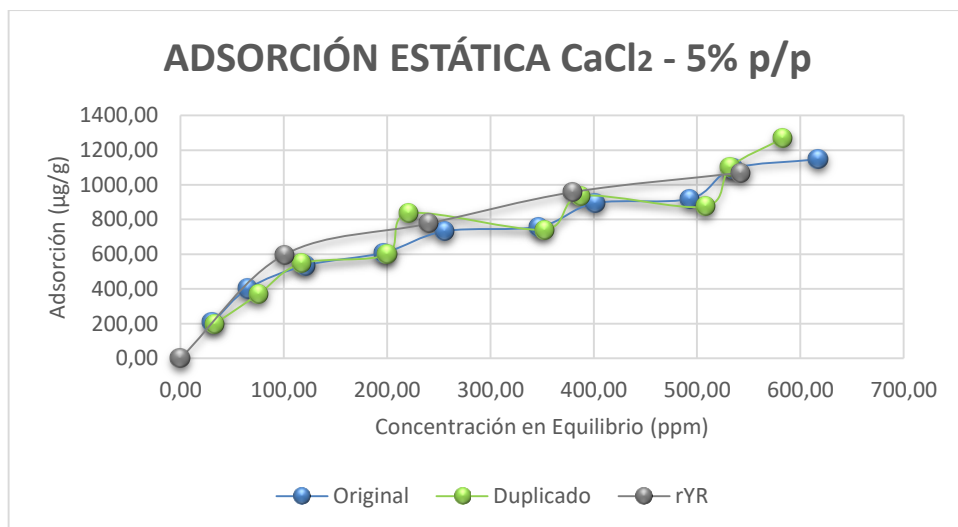
Como observación final, es importante resaltar que la prueba de adsorción estática está sujeta a un margen de error elevado. Cuando se trataron concentraciones de hasta 300

ppm, no hubo mayor problema, dado que no fue necesario diluir la solución; sin embargo, para los casos desde 400 hasta 1000 ppm fue necesario agregar salmuera, obteniendo finalmente en las curvas de Adsorción vs Concentración en Equilibrio un mayor desfase de puntos en las regiones de mayor concentración.

**Figura 33. Reproducibilidad: adsorción estática NaCl - 1% p/p**

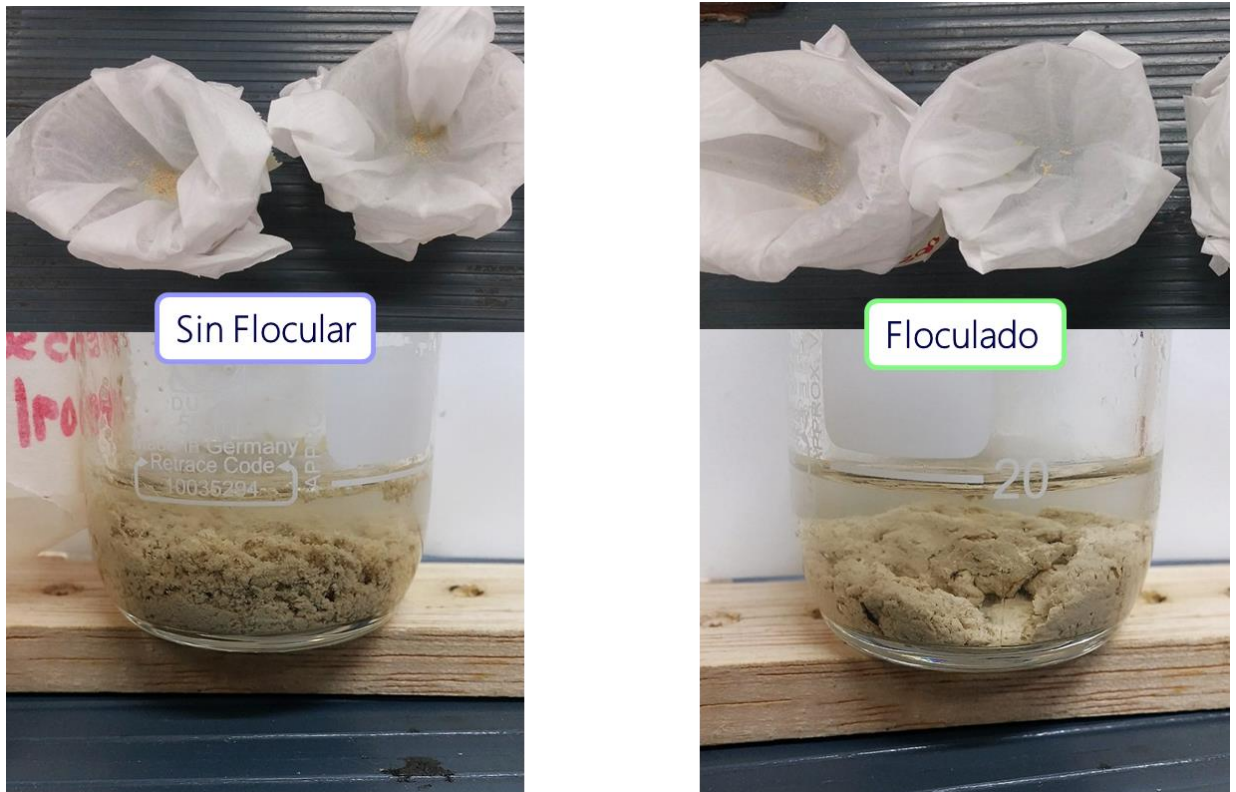


**Figura 34. Reproducibilidad: adsorción estática CaCl<sub>2</sub> - 5% p/p**



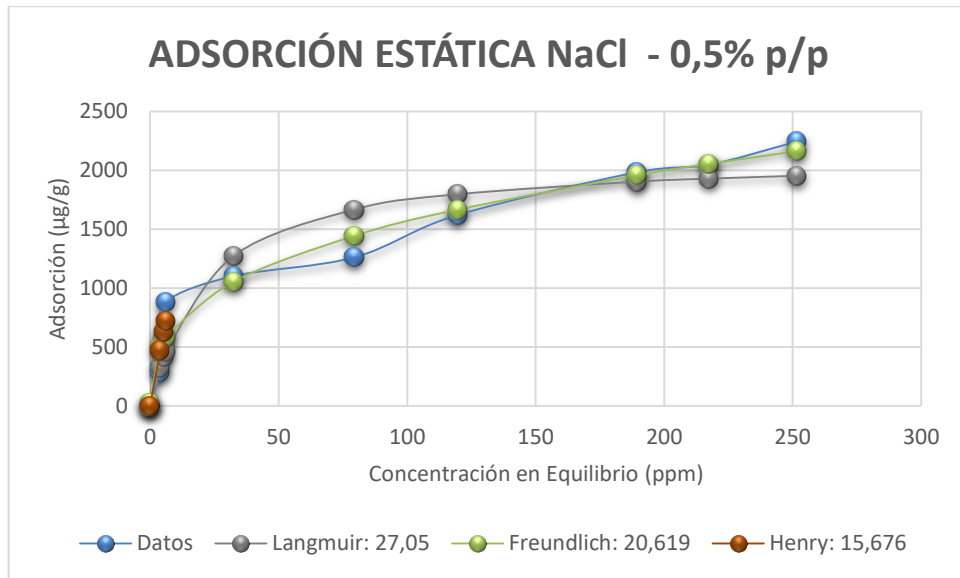
Una de las razones por las cuales se usa un horno en la prueba experimental es para asegurar condiciones isotérmicas, puesto que la temperatura en horas del día puede ser diferente a la de la noche. No obstante, si se abre periódicamente el horno, esta condición no se garantiza al 100%, y existirá un error asociado a este hecho.

**Figura 35. Registro fotográfico de la floculación de muestras**



Una vez obtenidos los datos experimentales, se prosiguió a ingresar dichos valores en el programa generado mediante la herramienta MATLAB®, cuyo desarrollo matemático fue previamente descrito, y donde se determinó el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente con los modelos analíticos escogidos. Los puntos generados fueron exportados a *Excel* y son las gráficas que se muestran a continuación.

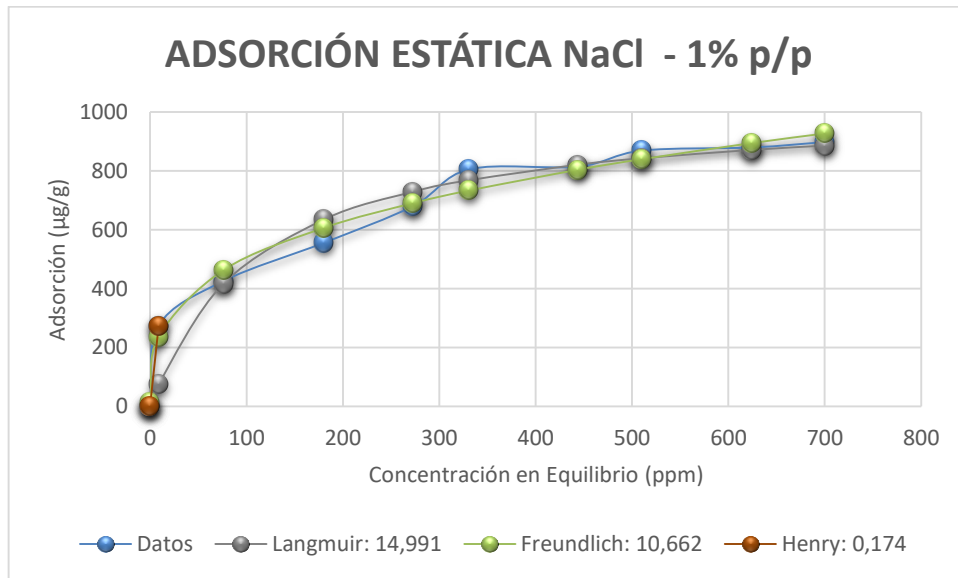
**Figura 36. Ajuste adsorción estática NaCl - 0,5% p/p**



El valor numérico que se encuentra al lado de la leyenda de la gráfica es la suma de los errores cuadráticos (ver **Ecuación 20**), valor que indica el error existente entre el modelo y los datos experimentales, el cual fue usado como medida de ajuste y fue explicado en el capítulo 2.

Para el modelo de Henry, dada la restricción en su dominio de uso solo a bajas concentraciones, el ajuste obtenido es el mejor; no obstante, no está modelando todo el set de pruebas. Es por esto que para la adsorción en presencia de NaCl al 0,5%, 1% y al 2% sobre caolín (ver **Figuras 36, 37 y 38**, en su orden de enunciado), el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Freundlich, con un error de cada uno de 20,619 - 10,662 y 10,288, respectivamente; este es un indicativo de que a mayores concentraciones de polímero, habrá mayor adsorción. Para este modelo, la superficie del adsorbente no es homogénea, por lo que las moléculas del adsorbato se posicionarán en el lugar donde la energía libre de la superficie así lo permita, es decir, el adsorbato que en este caso es el polímero, se adsorbe en zonas preferenciales del caolín, razón por la cual, el sustrato sólido no estará en su totalidad saturado y por lo tanto, la curva de adsorción contra concentración en equilibrio, no alcanza una estabilización sobre el final de la misma.

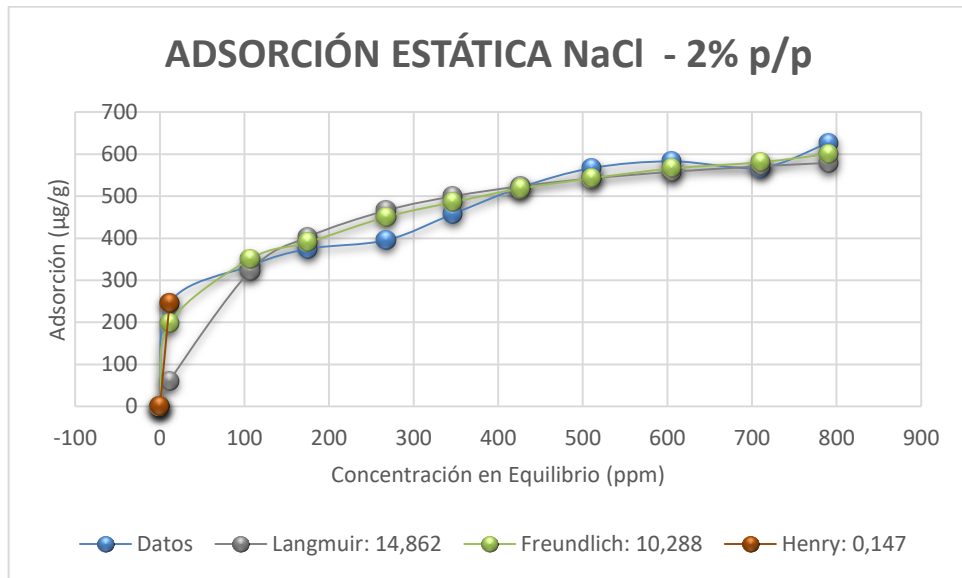
**Figura 37. Ajuste adsorción estática NaCl - 1% p/p**



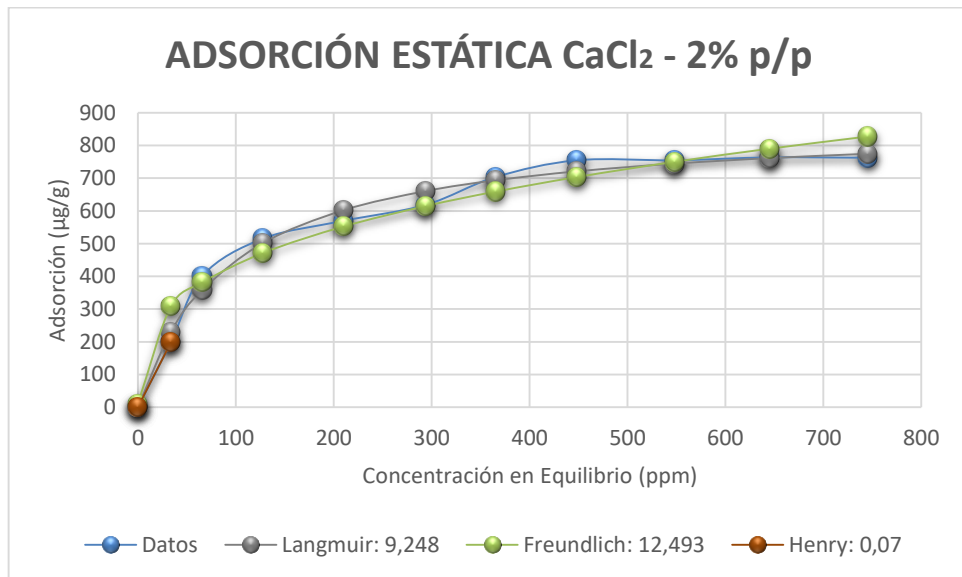
De forma análoga a los montajes de cloruro de sodio, el modelo de Henry ajusta correctamente a bajas concentraciones para las pruebas realizadas con  $\text{CaCl}_2$ . Para la adsorción en presencia de  $\text{CaCl}_2$  al 2% y 10% sobre el sustrato escogido, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Langmuir, con un error asociado de 9,248 y 16,176 respectivamente (ver **Figuras 39 y 41**), ya que se obtuvo una estabilización de los valores de adsorción a pesar del aumento en la concentración de equilibrio; sin embargo, la adsorción en presencia de  $\text{CaCl}_2$  al 5% sobre caolín, tuvo un comportamiento más acercado al reportado por Freundlich, con un error de 12,112 (ver **Figura 40**).

Algunas de las consideraciones que Langmuir tuvo en cuenta al elaborar su modelo son que el adsorbato forma una monocapa sobre la superficie, que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, por lo tanto no se podría llegar a observar un segundo *plateau* con este modelo analítico, adicionalmente, no existe preferencia del adsorbato a ocupar algún lugar del adsorbente en específico, llegándose a obtener una saturación total del sustrato sólido a medida que se aumenta la concentración del polímero, lo que se puede apreciar con la estabilización de las curvas de adsorción con los valores más altos de concentración de solución polimérica.

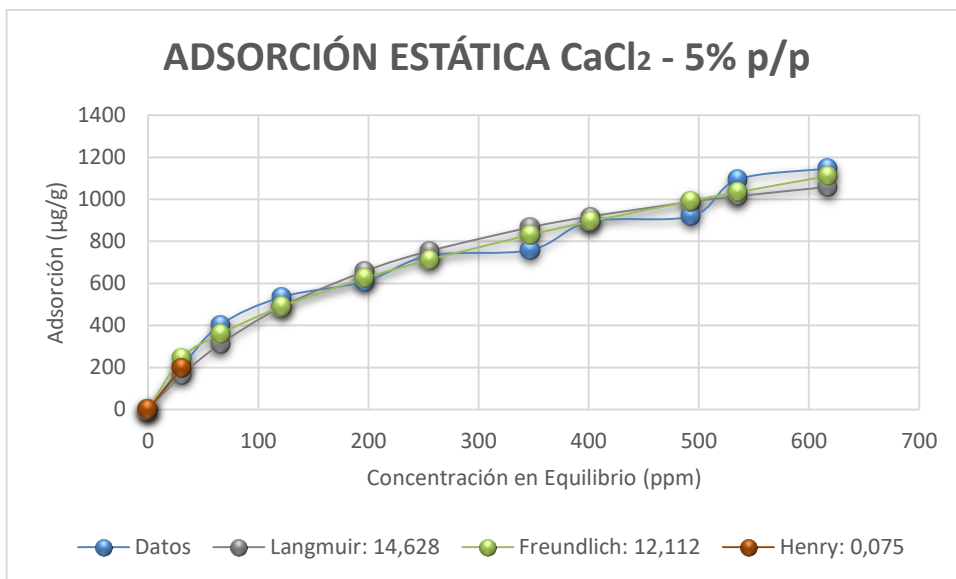
**Figura 38. Ajuste adsorción estática NaCl - 2% p/p**



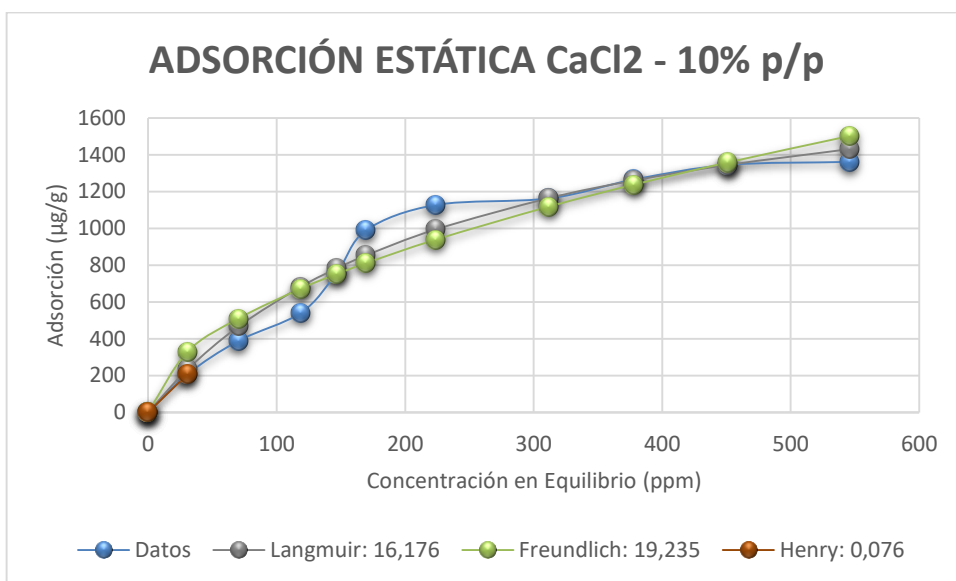
**Figura 39. Ajuste adsorción estática  $\text{CaCl}_2$  - 2% p/p**



**Figura 40. Ajuste adsorción estática  $\text{CaCl}_2$  - 5% p/p**



**Figura 41. Ajuste adsorción estática CaCl<sub>2</sub> - 10% p/p**



Finalmente, en la **Tabla 5** se muestra un balance de las constantes obtenidas por medio de la herramienta MATLAB® para cada uno de los modelos analíticos. En ella se puede observar que en presencia de NaCl, la constante de afinidad de Langmuir ( $K_L$ ) tiene una tendencia a disminuir, al igual que la capacidad máxima de adsorción ( $a$ ); este valor tiene mucha coherencia con los resultados experimentales, dado que explica que el sistema tiene una menor capacidad de adsorción conforme aumenta la concentración de NaCl, por la

floculación del caolín. Este mismo comportamiento se puede observar para las constantes  $K_F$  y  $1/n$  de Freundlich: a mayor salinidad del medio, menores valores para estas constantes.

**Tabla 5. Constantes y error de cada modelo obtenidos mediante programación**

Constantes de Modelos Analíticos	Langmuir			Freundlich			Henry	
	a	$K_L$	Error	1/n	$K_F$	Error	a	Error
FP 3330S NaCl 0,5%	2.120,4	0,046	27,05	0,3507	311,22	20,61	5	15,670
FP 3330S NaCl 1%	1.026,1	0,009	14,99	0,3125	119,68	10,66	2	0,174
FP 3330S NaCl 2%	658,9	0,009	14,86	0,2712	99,22	10,28	2	0,147
FP 3330S CaCl <sub>2</sub> 2%	872,8	0,010	9,24	0,3188	100,48	12,49	2	0,070
FP 3330S CaCl <sub>2</sub> 5%	1.483,1	0,004	14,62	0,5036	43,71	12,11	2	0,075
FP 3330S CaCl <sub>2</sub> 10%	2.059,1	0,004	16,17	0,5271	54,15	19,23	2	0,076

Por el contrario, en el caso del CaCl<sub>2</sub> el comportamiento es diferente. A mayores valores de concentración de CaCl<sub>2</sub>, la constante de afinidad de Langmuir tiende a disminuir, mientras que su valor de  $a$  aumenta; como fue evidenciado experimentalmente, mayores concentraciones de CaCl<sub>2</sub> representaban magnitudes de adsorción mayores, lo que prueba nuevamente que la capacidad máxima de adsorción del sistema es mayor. Por su parte, la constante  $1/n$  de Freundlich aumenta conforme también lo hace la concentración de CaCl<sub>2</sub>, mientras que la constante  $K_F$  tiene un comportamiento anómalo, en donde inicialmente disminuye y posteriormente aumenta.

Para el caso de Henry, al haberse restringido su dominio únicamente a bajas concentraciones (hasta 400 ppm), se puede observar que de forma general, para todos los casos planteados la adsorción aumentó en una proporción de 2 a 1 con respecto a la concentración, a excepción del caso donde hubo presencia de NaCl al 0,5%, donde hubo una relación de 5 a 1.

#### **4. CONCLUSIONES**

- El modelo analítico que mayor grado de ajuste presentó para las pruebas realizadas con  $\text{CaCl}_2$  fue el de Langmuir, dada su tendencia final a estabilizarse, puesto que se presenta adsorción monocapa y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas, consideraciones tomadas por dicho modelo.
- Para las pruebas realizadas con  $\text{NaCl}$  se evidenció que el modelo de Freundlich presenta una mayor afinidad con la tendencia experimental. Este modelo indica que habrá zonas preferenciales en el adsorbente donde el adsorbato se ubicará, y por lo tanto el sustrato sólido no llegará a estar saturado, por lo que no se observará una estabilización en la curva.
- Todos los datos experimentales tienen inicialmente un comportamiento lineal; es por esto que el modelo de Henry es aplicable únicamente a bajas concentraciones, las cuales pueden variar dependiendo del sistema polímero-roca que se esté trabajando.
- Los valores de las pruebas experimentales de adsorción con  $\text{CaCl}_2$  presentan la misma tendencia a la reportada en la literatura, en donde a mayor salinidad del medio se presentan mayores valores de este fenómeno.
- Debido a la floculación del caolín, la tendencia de los valores de adsorción con  $\text{NaCl}$  difieren de la encontrada habitualmente en la literatura, ya que al flocularse el sustrato el área disponible para adsorción se ve sustancialmente disminuida, lo que también incide directamente en los valores de adsorción.

## 5. RECOMENDACIONES

- Para evitar la floculación del caolín se recomienda agitar constantemente la muestra en un equipo que permita ejercer esta acción mientras el montaje se encuentra en el horno, asegurando que las partículas queden dispersas y exista un mayor contacto entre el sustrato sólido y el polímero, ya que la agitación que se hizo en el presente trabajo fue manual y de forma periódica.
- Se recomienda ampliar en un mayor rango de orden de magnitud los porcentajes peso-peso de sal, esto con el fin de observar el comportamiento total de la sal en rangos de 0,1% a 1%; 1% a 10% y 10% hasta 30%. Este último se aconseja no llevar hasta 100%, debido a que hasta una concentración de 30% p/p se considera solubilidad de las sales en agua destilada.
- Existen otros factores aparte de la salinidad, como el tipo de polímero y el porcentaje de hidrólisis, el peso molecular, entre otros, que también afectan en gran proporción la adsorción del polímero sobre un sustrato sólido. Se recomienda realizar pruebas estáticas variando en diferentes proporciones estos parámetros que también influyen en el fenómeno analizado.
- Aunque requiere de mayor tiempo en el horno, se recomienda usar mezclas de arena y arcilla para realizar la prueba estática de adsorción, y así simular condiciones de yacimientos de arenisca.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- API RP 27: Recommended Practice for Determining Permeability of Porous Media, 1960.
- API RP 40: Recommended Practice for Core-Analysis Procedure, 1998.
- API RP 45: Recommended Practice for Analysis of Oil-Field Waters, 1981.
- API RP 63: Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations, 1990.
- AVENDAÑO, J. "Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas". Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Venezuela, 2008.
- BIMBEREKOV, P. BARYSHNIKOV, A. "Determination of the Polyacrylamide content and its degree of hydrolysis in a commercial ammoniacal flocculant". Institute of Mining, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR. 1969.
- CARDOSO, B., CHAVES, R., PUIME, A. "The role of adsorption isotherms on chemical –flooding oil recovery". SPE, 2007.
- CASTELLANOS, Miguel. "Fundamentos de química orgánica". Universidad Pedagógica Nacional, 1998.
- CHAVETEAU, G., KOHLER, N. "Polymer flooding: the essential elements for laboratory evaluation". SPE – AIME. Tulsa, Oklahoma. 1974.
- CHUNG, H, KIM, W, PARK, J, CHO, J, JEONG, T, PARKER, P. "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent". ELSEVIER, 2015.
- CUONG, T., DANG, Q., NGOC, T. "Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding". SPE, 2011.
- DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA. "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea". Univèrsitat de València, 2005.
- DOMINGUEZ, J., WILLHITE, G. "Retention and flow characteristics of polymer solutions in porous media", University of Kansas, 1977.
- ESCOBAR, V., SÁNCHEZ, O., RESTREPO, D., LOPERA, S. "Nueva metodología de laboratorio para evaluar la efectividad de tratamientos modificadores de permeabilidad relativa". Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 2004.
- FRAGOZO, M. PAZ, J. "Evaluación técnico financiera de la inyección de polímeros en un yacimiento de crudo pesado". GRM – UIS, 2014.
- GARCÍA, F. SANTOS, V. CASAS, J. GÓMEZ, E. "Xanthan Gum: Production, recovery and properties". ELSEVIER, Biotechnology Advances, 2000.
- GOGARTY, W. "Mobility control with polymer solutions". SPE Journal, Junio 1967.
- GREEN & WILLHITE. "Enhanced Oil Recovery". USA: SPE Textbook Series, 2003.
- GUERRERO, S. BOLARDINO, P. ZURIMENDI, J. "Characterization of Polyacrylamides used in Enhanced Oil Recovery". Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Journal of Applied Polymer Science, 1985.
- GUTIÉRREZ, H. "Análisis y diseño de experimentos" McGraw-Hill Interamericana. (3a. ed.) Página 313, 2012. Tomado de <http://www.ebooks7-24.com>

- KENYERES, J. URSU, V. "Polyacrylamide: Polymer Content and Hydrolysis Level determination by Potentiometric titration". Bethlen, Hungría. Journal of Polymer Science, 1980.
- KHERADMAN, H. FRANCOIS, J. PLAZANET, V. "Hydrolysis of Polyacrylamide and Acrylic acid – acrylamide copolymers at neutral pH and high temperature". Université Louis Pasteur, Francia. Polymer, 1988.
- LANGMUIR, I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids: Part I: Solids." Journal of American Chemical Society, 1916.
- LAZO, J., NAVARRO, A., LLANOS, A. "Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol". Revista Sociedad Química del Perú, Edición N°74, 2008.
- LEE, L. LECOURTIER, J. CHAUVETEAU, G. "Influence of Calcium on Adsorption Properties of Enhanced Oil Recovery Polymers". Institut Francais du Pétrole. American Chemical Society, 1989.
- LITTMANN, W. "Polymer Flooding" ELSEVIER, Amsterdam - Oxford – New York - Tokyo, 1988.
- MANICHAND, R. SERIGHT, R. "Field vs. Laboratory Polymer – Retention values for a Polymer Flood in the Tambaredjo Field". SPE, 2014.
- Manual del Instrumento: "Hach, Turbidímetro Portátil". Hach Company, 1991-2004.
- MASEL R., "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", Primera Edición, John Wiley & Sons, Inc. Canadá, 1996.
- MONTGOMERY D. "Diseño y Análisis de Experimentos", 2da Ed. Universidad Estatal de Arizona, Limusa Wiley, 2004.
- NGUYEN, C. "Onset of the Henry Constant for Supercritical Adsorption into Carbonaceous Porous Materials". Department of Chemical Engineering, The University of Queensland. American Chemical Society, 2000.
- Norma Técnica ASTM D 2974-87: "Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils". 1993.
- OGUNBERU, A. ASGHARI, K. "Water Permeability Reduction Under Flow-Induced Polymer Adsorption", U. of Regina, SPE 89855, 2004.
- PERCÁSTIGUI, I. "Aspectos de la roca, de los fluidos y del sistema roca-fluidos que establecen o definen las saturaciones mínimas de agua y de aceite en los yacimientos petroleros", UNAM 2015.
- SÁNCHEZ, N., SUBERO, N., RIVERO, C. "Determinación de la adsorción de cadmio mediante isotermas de adsorción en suelos agrícolas venezolanos". Acta Agronómica, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- SHAH, D., SCHECHTER, R. "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", ELSEVIER Science, 1977.
- SHENG, James. "Modern Chemical Oil Recovery: Theory and Practice". ELSEVIER, 2011.

- SHENG, James. “Status of Polymer-Flooding Tehnology”. Texas Tech University, 2015.
- SOMASUNDARAN, P. ANANTHAPADMANABHAN, K. “Adsorption of Sulfonate on Kaolynite and Alumina in the presence of Gypsum”.
- SORBIE, Kenneth. “Polymer – Improved Oil Recovery”. Heriot – Watt University, 1991.
- STRIGHT, J. “The use of polymers for enhanced oil recovery: a Review”. Petroleum Recovery Institute, 2008.
- THEODORA, E., HULSCHER, T., VAN DEN HEUVEL, H., VAN NOORT, P., GOVERST, H. “Henry’s Law Constants for Eleven Polychlorinated Biphenyls at 20 °C”. Journal of Chemical Engineering, 2006.
- VARGAS, D., GIRALDO, L., MORENO, J. “Determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de 3-cloro-fenol a diferente pH”. Revista Colombiana de Química, Universidad Nacional de Colombia, 2010.

## ANEXOS

### ANEXO A. CÓDIGO DE PROGRAMACIÓN

#### MAIN

```

1. clc
2. clear all
3. close all

```

```

4.
5. n=input(' Cantidad de Datos ');
6. for i=1:n
7.     x(i)=input('Datos de x ');
8.     y(i)=input('Datos de Y ');
9. end
10.     m=input(' Límite máximo para Henry ');
11.
12.     [Lan, err_lan]=Langmuir(x,y,n);
13.     [Fre, err_fre]=Freundlich(x,y,n);
14.     [Hen, err_hen,c]=Henry(x,y,n,m);
15.
16.
17.     sd_lan2=((err_lan)^(1/2));
18.     sd_fre2=((err_fre)^(1/2));
19.     sd_hen2=((err_hen)^(1/2));
20.
21.
22.     figure,s=plot(x,y,x,Lan,x,Fre,x(1:c),Hen(1:c),'LineWidth',1);
23.     s(1).Marker = 'd';
24.
25.     legend('Datos',['Langmuir - ', num2str(round(sd_lan2,3))],...
26.           ['Freundlich - ',
27.            num2str(round(sd_fre2,3))],...
28.           ['Henry - ', num2str(round(sd_hen2,3))],...
29.           'Location','southoutside','Orientation','vertical')
30.     title([' Adsorción Estática XXXX % p/p'])
31.     xlabel('Concentración en Equilibrio, ppm')
32.     ylabel('Adsorción, micro g/g')
33.     axis tight
34.
35.
36.
37.
38.
39.
40.
41.
42.
43.
44.
45.
46.
47.
48.
49.
50.
51.

```

**FREUNDLICH**

```

34.     function [ Fre,err ] = Freundlich( x,y,n )
35.     %Isoterma de Freundlich
36.     % Ajusta los datos al modelo de isoterma de Freundlich y
37.     calcula el error.
38.
39.     A=zeros(n,4);
40.     C=zeros(101,2);
41.     w=0;
42.
43.     j=1;
44.     for b=0.01:1/100:1
45.         for i=1:n
46.             A(i,1)=((x(i)^b)*y(i));
47.             A(i,2)=(x(i)^(2*b));
48.             A(i,3)=((x(i)^b)*y(i)*log(abs(x(i)))));
49.             A(i,4)=((x(i)^(2*b))* log(abs(x(i)))));
50.         end
51.         S=sum(A,1);
52.         a1=S(1)/(S(2));

```

```

52.         a2=S(3)/(S(4));
53.         error=abs(a1-a2);
54.
55.         j=j+1;
56.
57.         C(j,1)=error;
58.         C(j,2)=b;
59.     end
60.     [~, pos]=min(C(2:end,1));
61.     w=C(pos+1,2);
62.
63.     clear C;
64.     j=1;
65.     for b=w-0.1:1/1000:abs(w)+0.1
66.         for i=1:n
67.             A(i,1)=(x(i)^b)*y(i);
68.             A(i,2)=(x(i)^(2*b));
69.             A(i,3)=(x(i)^b)*y(i)*log(abs(x(i)));
70.             A(i,4)=(x(i)^(2*b))*log(abs(x(i)));
71.         end
72.         S=sum(A,1);
73.         a1=S(1)/(S(2));
74.         a2=S(3)/(S(4));
75.         error=abs(a1-a2);
76.
77.         j=j+1;
78.
79.         C(j,1)=error;
80.         C(j,2)=b;
81.     end
82.     [~, pos]=min(C(2:end,1));
83.     w=C(pos+1,2);
84.
85.     clear C;
86.     j=1;
87.     for b=w-0.01:1/10000:abs(w)+0.01
88.         for i=1:n
89.             A(i,1)=(x(i)^b)*y(i);
90.             A(i,2)=(x(i)^(2*b));
91.             A(i,3)=(x(i)^b)*y(i)*log(abs(x(i)));
92.             A(i,4)=(x(i)^(2*b))*log(abs(x(i)));
93.         end
94.         S=sum(A,1);
95.         a1=S(1)/(S(2));
96.         a2=S(3)/(S(4));
97.         error=abs(a1-a2);
98.
99.         j=j+1;
100.
101.         C(j,1)=error;
102.         C(j,2)=b;
103.     end
104.     [~, pos]=min(C(2:end,1));

```

```

105.     w=C(pos,2);
106.
107.     for i=1:n
108.         A(i,1)=(x(i)^w)*y(i);
109.         A(i,2)=x(i)^(2*w);
110.     end
111.     S=sum(A,1);
112.     a=S(1)/S(2);
113.
114.     for i=1:n
115.         Fre(i)=(a*x(i)^w);
116.         m(i)=(Fre(i)-y(i))^2;
117.     end
118.     err=sum(m);
119.
120.     end
121.
122.

```

### HENRY

```

123.     function [ Hen, err,c ] = Henry( x,y,n,m )
124.     %Isoterma de Henry
125.     % Ajusta los datos al modelo de isoterma de Henry y calcula
    el error.
126.     c=0;
127.     for i=1:n
128.         if x(i)<=m
129.             c=i;
130.         end
131.     end
132.
133.     x=x(1:c);
134.     y=y(1:c);
135.
136.     A=zeros(c,2);
137.
138.
139.     for i=1:c
140.         A(i,1)=x(i)*y(i);
141.         A(i,2)=x(i)^2;
142.     end
143.     S=sum(A,1);
144.     a=S(1)/(S(2));
145.
146.
147.     for i=1:c
148.         Hen(i)=a*x(i);
149.         m(i)=(Hen(i)-y(i))^2;
150.     end
151.     err=sum(m);
152.
153.     end
154.

```

155.  
156.  
157.

## LANGMUIR

```
158. function [ Lan,err ] = Langmuir( x,y,n )
159. %Isoterma de Lagmuir
160. % Ajusta los datos al modelo de isoterma de Lagmuir y
    calcula el error.
161.
162.     A=zeros(n,4);
163.     C=zeros(101,2);
164.     w=0;
165.     j=1;
166.
167.     for b=0.1:1/100:10
168.         for i=1:n
169.             A(i,1)=(x(i)*y(i))/(1+(b*x(i)));
170.             A(i,2)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^2);
171.             A(i,3)=(x(i)*y(i))/((1+(b*x(i)))^2);
172.             A(i,4)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^3);
173.         end
174.
175.         S=sum(A,1);
176.         a1=S(1)/(b*S(2));
177.         a2=S(3)/(b*S(4));
178.         error=abs(a1-a2);
179.
180.         j=j+1;
181.
182.         C(j,1)=error;
183.         C(j,2)=b;
184.     end
185.     [~, pos]=min(C(2:end,1));
186.     w=C(pos+1,2)
187.
188.     clear C;
189.     j=1;
190.     for b=w-0.09:1/1000:abs(w)+0.1
191.         for i=1:n
192.             A(i,1)=(x(i)*y(i))/(1+(b*x(i)));
193.             A(i,2)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^2);
194.             A(i,3)=(x(i)*y(i))/((1+(b*x(i)))^2);
195.             A(i,4)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^3);
196.         end
197.
198.         S=sum(A,1);
199.         a1=S(1)/(b*S(2));
200.         a2=S(3)/(b*S(4));
201.         error=abs(a1-a2);
202.
203.         j=j+1;
204.
```

```

205.         C(j,1)=error;
206.         C(j,2)=b;
207.     end
208.     [~, pos]=min(C(2:end,1))
209.     w=C(pos+1,2)
210.
211.     clear C;
212.     j=1;
213.     for b=w-0.009:1/10000:abs(w)+0.01
214.         for i=1:n
215.             A(i,1)=(x(i)*y(i))/(1+(b*x(i)));
216.             A(i,2)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^2);
217.             A(i,3)=(x(i)*y(i))/((1+(b*x(i)))^2);
218.             A(i,4)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^3);
219.         end
220.
221.         S=sum(A,1);
222.         a1=S(1)/(b*S(2));
223.         a2=S(3)/(b*S(4));
224.         error=abs(a1-a2);
225.
226.         j=j+1;
227.
228.         C(j,1)=error;
229.         C(j,2)=b;
230.     end
231.     [~, pos]=min(C(2:end,1))
232.     w=C(pos+1,2)
233.
234.     clear C;
235.     j=1;
236.     for b=w-0.0009:1/100000:abs(w)+0.001
237.         for i=1:n
238.             A(i,1)=(x(i)*y(i))/(1+(b*x(i)));
239.             A(i,2)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^2);
240.             A(i,3)=(x(i)*y(i))/((1+(b*x(i)))^2);
241.             A(i,4)=(x(i)^2)/((1+(b*x(i)))^3);
242.         end
243.
244.         S=sum(A,1);
245.         a1=S(1)/(b*S(2));
246.         a2=S(3)/(b*S(4));
247.         error=abs(a1-a2);
248.
249.         j=j+1;
250.
251.         C(j,1)=error;
252.         C(j,2)=b;
253.     end
254.     [~, pos]=min(C(2:end,1))
255.     w=C(pos+1,2)
256.

```

```

257.
258.     for i=1:n
259.         A(i,1)=(x(i)*y(i))/(1+(w*x(i)));
260.         A(i,2)=(x(i)^2)/((1+(w*x(i)))^2);
261.     end
262.     S=sum(A,1);
263.     a=S(1)/(w*S(2));
264.
265.     for i=1:n
266.         Lan(i)=(a*w*x(i))/(1+(w*x(i)));
267.         m(i)=(Lan(i)-y(i))^2;
268.     end
269.     err=sum(m);
270.     end

```

**ANEXO A. ESPECTRO INFRARROJO MUESTRAS FLOPAAM 3330S TOMADOS POR EL ICP-LAB QUIPRO**

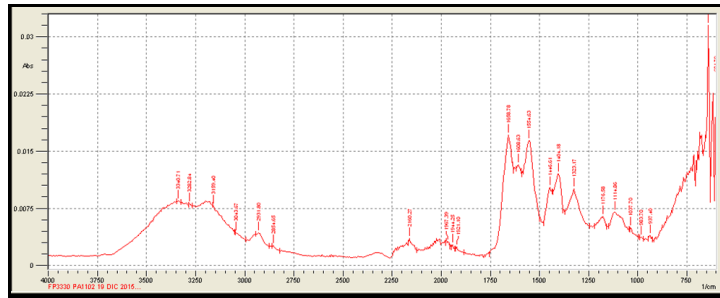


Figura 1. Espectro Infrarrojo – Muestra Flopaam 3330S Dic 19/2015.

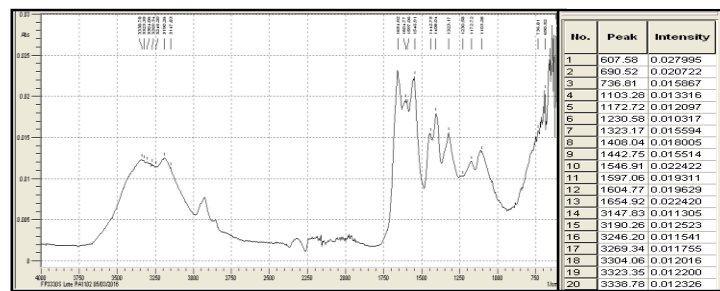


Figura 2. Espectro Infrarrojo – Muestra Flopaam 3330S Marzo 05 /2016.

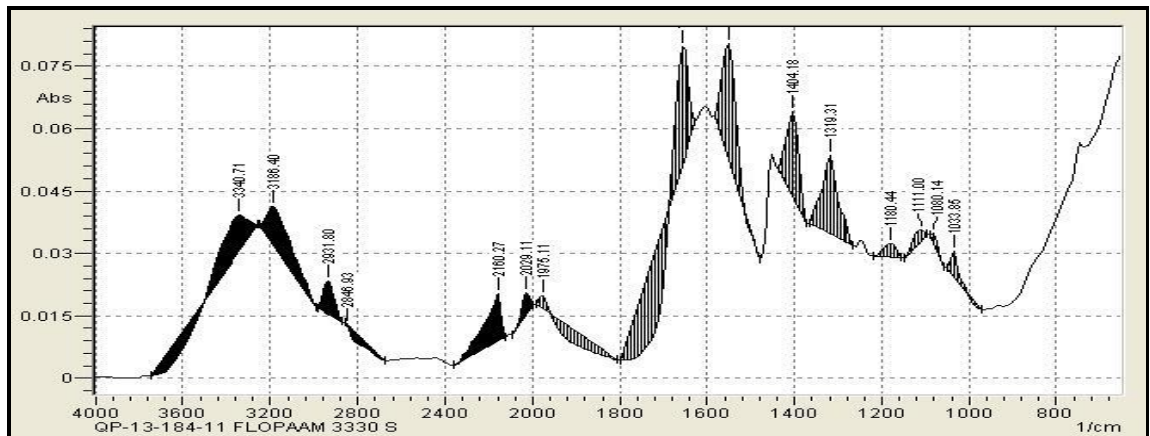


Figura 3. Espectro Infrarrojo – Muestra Flopaam 3330S. (Proveedor)