

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN MECÁNICA DE
SOLUCIONES POLIMÉRICAS PARA RECOBRO MEJORADO EN PRESENCIA
Y AUSENCIA DE NANOPARTÍCULAS**

**IORELLA MARLENE LÓPEZ RODELO
MANUELA NAYITZA MONTT SARMIENTO**

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

2018

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN MECÁNICA DE
SOLUCIONES POLIMÉRICAS PARA RECOBRO MEJORADO EN PRESENCIA
Y AUSENCIA DE NANOPARTÍCULAS**

IORELLA MARLENE LÓPEZ RODELO

MANUELA NAYITZA MONTT SARMIENTO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director

Hugo Alejandro García Duarte

M.Sc en Ingeniería Química y de Petróleos

Codirectores

Rubén Hernán Castro García

Ph.D Candidate en Ingeniería – Sistemas Energéticos

Eduardo José Manrique Ventura

Ph.D en Ingeniería Química

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

2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios, en quien todo podemos.

A nuestras familias y amigos, por sus palabras de aliento.

A nuestro director, M.Sc. Hugo Alejandro García Duarte, por su disposición, colaboración y apoyo incondicional en este proyecto.

Al Ing. Jose Luis Gomez, por su contribución en la realización de las pruebas de laboratorio en el ICP, sus conocimientos y su paciencia.

Al Ing. Jesús Botett, por brindarnos su valiosa ayuda y orientación en la presentación de esta tesis.

A nuestros codirectores, Ph.D. Candidate. Ruben Castro y Ph.D. Eduardo Manrique, por sus conocimientos y habernos hecho parctícipes del objetivo desarrollado en este proyecto de grado.

A la Universidad Industrial de Santander, por haber contribuido en nuestra formación como profesionales integrales.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 15 |
| 1.1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS | 15 |
| 1.1.1. Relación de Movilidades..... | 15 |
| 1.1.2. Descripción de la técnica..... | 16 |
| 1.1.3. Polímeros empleados | 17 |
| 1.1.3.1. Poliacrilamida (PAM) | 17 |
| 1.1.3.2. Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) | 18 |
| 1.1.3.3. Xantano..... | 19 |
| 1.1.4. <i>Screening</i> de aplicación del proceso | 21 |
| 1.1.5. Estabilidad del polímero | 22 |
| 1.1.5.1. Degradación química..... | 22 |
| 1.1.5.2. Degradación térmica | 24 |
| 1.1.5.3. Degradación biológica..... | 24 |
| 1.1.5.4. Degradación mecánica..... | 25 |
| 1.2. NANOTECNOLOGÍA | 26 |
| 1.2.1. Nanomateriales..... | 28 |
| 1.2.2. Nanopartículas y nanofluidos | 30 |
| 1.2.3. Tipos de nanopartículas utilizadas en recobro químico | 33 |
| 1.2.4. Estudios previos sobre nanotecnología aplicada a EOR | 35 |
| 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL | 39 |
| 2.1. MATERIALES..... | 42 |
| 2.2. METODOLOGÍA DE LA EVALUACIÓN EXPERIMENTAL | 42 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.1. Preparación de soluciones poliméricas | 46 |
| 2.2.2. Caracterización del polímero y nanopartículas..... | 48 |
| 2.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 48 |
| 2.2.2.2. Dispersión dinámica de luz (DLS)..... | 48 |
| 2.2.3. Prueba de adsorción mediante análisis termogravimétrico (TGA) | 49 |
| 2.2.4. Pruebas de degradación mecánica..... | 50 |
| 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 55 |
| 3.1. ANÁLISIS DE FTIR..... | 55 |
| 3.2. TAMAÑO DE AGREGADO DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS | 57 |
| 3.3. PRUEBA DE ADSORCIÓN MEDIANTE TGA | 58 |
| 3.4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA DEGRADACIÓN MECÁNICA | 60 |
| 4. CONCLUSIONES | 69 |
| 5. RECOMENDACIONES | 70 |
| BIBLIOGRAFÍA | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Proceso de inyección de polímeros..... | 16 |
| Figura 2. Estructura primaria de la poliacrilamida. | 18 |
| Figura 3. Estructura primaria de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada. | 18 |
| Figura 4. Estructura primaria del xantano..... | 20 |
| Figura 5. Puntos de degradación mecánica del polímero en el sistema de inyección-depósito-producción..... | 25 |
| Figura 6. Escala de interés para la nanotecnología. | 27 |
| Figura 7. Clasificación de nanomateriales según su dimensionalidad. | 29 |
| Figura 8. Diagrama esquemático de NPs con alta relación área superficial / volumen..... | 30 |
| Figura 9. Factores alterados en EOR con la aplicación de nanofluidos. | 33 |
| Figura 10. Número de registros por año sobre nanotecnología aplicada a EOR. | 36 |
| Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología utilizada. | 39 |
| Figura 12. Degradación térmico-químico de soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas de SiO ₂ , después 15 días bajo una atmósfera oxidativa a 70°C..... | 45 |
| Figura 13. Preparación de soluciones poliméricas: a) Solución madre b) Solución diluida 500 ppm c) Solución diluida 300 ppm en presencia de NPs..... | 47 |
| Figura 14. Equipo de medición de degradación mecánica mediante prueba de capilar..... | 53 |
| Figura 15. Equipo de medición de viscosidad, Viscosímetro Brookfield DV2TLV. | 54 |
| Figura 16. Espectro FTIR de HPAM y HPAM adsorbido en NPs de SiO ₂ | 56 |
| Figura 17. Interacciones potenciales entre NPs de SiO ₂ y HPAM..... | 57 |
| Figura 18. Isotermas de adsorción de polímero sobre nanopartículas de SiO ₂ variando la concentración de polímero inicial (0-1.500 mg/L) para valores de M de 0,5 y 3 g/L, y una temperatura fija de 25 °C. | 59 |
| Figura 19. Degradación mecánica de HPAM de 4 MDa a concentración de a) 300, b) 500 y c) 1.000 ppm en ausencia y presencia de NPs..... | 61 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20. Consolidado de la degradación mecánica de HPAM de 4 MDa..... | 63 |
| Figura 21. Degradación mecánica de HPAM de 12 MDa a concentración de a) 300 y b) 500 ppm en ausencia y presencia de NPs. | 64 |
| Figura 22. Consolidado de la degradación mecánica de HPAM de 12 MDa. | 66 |
| Figura 23. Degradación mecánica a 300 ppm de concentración para polímero de bajo y alto peso molecular..... | 67 |
| Figura 24. Degradación mecánica a 500 ppm de concentración para polímero de bajo y alto peso molecular..... | 68 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Screening de aplicación de la inyección de polímeros..... | 21 |
| Tabla 2. Diseño factorial. | 40 |
| Tabla 3. Factores y niveles del diseño experimental utilizado. | 41 |
| Tabla 4. Resumen de resultados de degradación térmica al día 15 con 500 y 3000 mg/L de nanopartículas. Giraldo et al. 2017..... | 44 |
| Tabla 5. Tamaño de agregado del sistema nanopartículas-polímero a 25 °C..... | 58 |

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN MECÁNICA DE SOLUCIONES POLIMÉRICAS PARA RECOBRO MEJORADO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE NANOPARTÍCULAS*.

AUTORES: FIORELLA MARLENE LÓPEZ RODELO
MANUELA NAYITZA MONTT SARMIENTO**

PALABRAS CLAVE: Inyección de polímeros, nanopartículas, nanotecnología, degradación mecánica, recobro mejorado.

DESCRIPCIÓN: La inyección de polímeros se presenta como una técnica para mejorar la eficiencia de barrido volumétrico y desplazar así lo que la recuperación secundaria no ha contactado. Sin embargo, uno de los problemas más frecuentes en este proceso es la degradación del polímero, siendo la forma mecánica una de las de mayor importancia. Por esto, en los últimos años se ha recurrido a buscar nuevas tecnologías que favorezcan la eficiencia de esta técnica mostrando resultados favorables con el uso de nanopartículas ya que permiten modificar las propiedades del polímero proporcionando mayor estabilidad y viscosidad al sistema gracias a su tamaño de 1 a 100 nm y alta relación área superficial/volumen.

En este trabajo se evaluó experimentalmente la resistencia de soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice fumárica de dos polímeros comerciales de bajo y alto peso molecular a diferentes concentraciones cuando se someten a altos esfuerzos de corte al variar la presión aplicada (60 – 1.000 psig) y que se alcanzan en el proceso de inyección en los diferentes equipos de fondo y superficie. Los resultados obtenidos de las pruebas de capilar realizadas, mostraron que para concentraciones de 300 y 500 ppm, las soluciones poliméricas en presencia de nanopartículas para ambos tipos de polímero se degradan aproximadamente un 8% más que en ausencia de las mismas. Sin embargo, para concentraciones de 1.000 ppm, se evidenció un efecto positivo de las nanopartículas en las soluciones poliméricas presentando una menor pérdida de viscosidad, aproximadamente 18% menos que las soluciones poliméricas en ausencia de nanopartículas, al someterse a altos esfuerzos de cizallamiento.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Hugo Alejandro García Duarte. Codirectores: Ph.D. Eduardo José Manrique Ventura, Ph.D. Candidate. Rubén Castro García.

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE MECHANICAL DEGRADATION OF POLYMERIC SOLUTIONS FOR ENHANCED OIL RECOVERY IN PRESENCE AND ABSENCE OF NANOPARTICLES*.

AUTHORS: FIORELLA MARLENE LÓPEZ RODELO
MANUELA NAYITZA MONTT SARMIENTO**

KEYWORDS: Polymer injection, nanoparticles, nanotechnology, mechanical degradation, enhanced oil recovery.

DESCRIPTION: The injection of polymers is presented as a technique to enhanced the efficiency of volumetric sweeping and thus displace what secondary recovery has not reached. However, one of the most frequent problems in this process is the degradation of the polymer, with the mechanical form being one of the most important. Therefore, in the past years it has been sought new technologies that favor the efficiency of this technique showing favorable results with the use of nanoparticles because they allow to modify the properties of the polymer providing greater stability and viscosity to the system thanks to its size of 1 to 100 nm and high surface area / volume ratio.

In this work, the resistance of polymeric solutions in absence and presence of fumed silica nanoparticles was evaluated experimentally for two commercial polymers of low and high molecular weight at different concentrations when submitted to high shear stresses by varying the applied pressure (60 – 1.000 psig) and that are reached in the injection process in the different bottom and surface equipment. The results obtained from the capillary tests carried out, showed that for concentrations of 300 and 500 ppm, the polymer solutions in the presence of nanoparticles for both types of polymer degrade approximately 8% more than in the absence thereof. However, for concentrations of 1.000 ppm, a positive effect of the nanoparticles on the polymer solutions was evidenced, presenting a lower viscosity loss, approximately 18% less than the polymer solutions in the absence of nanoparticles, when subjected to high shear stresses.

* Bachelor Thesis.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Hugo Alejandro García Duarte. Codirectors: Ph.D. Eduardo José Manrique Ventura, Ph.D. Candidate. Rubén Castro García.

INTRODUCCIÓN

El aumento del factor de recobro y, por ende, de las reservas recuperables en los yacimientos, se ha vuelto una necesidad en la industria del petróleo, por lo cual se recurre al uso de métodos de recobro dentro de los que se encuentran los químicos, tal como la inyección de polímeros.

El objetivo principal de un proceso de inyección de polímero es mejorar la razón de movilidades de los fluidos en el medio poroso mediante el incremento de la viscosidad del fluido desplazante que a su vez favorece la eficiencia de barrido volumétrico, dando como resultado mayores factores de recobro. Sin embargo, uno de los problemas más frecuentes en este proceso es la degradación del polímero, siendo la forma mecánica una de las de mayor importancia.

La degradación mecánica ocurre cuando la solución polimérica es sometida a altas velocidades de cizallamiento que tienen lugar en los equipos de superficie de inyección, en fondo de pozo, en las válvulas reguladoras de flujo y en la roca yacimiento, lo cual se traduce en la disminución de la capacidad viscosificante del polímero.

Estudios recientes¹ han demostrado que la nanotecnología tiene un alto potencial en los procesos de recobro mejorado, en especial la inyección de polímero ya que logra modificar su comportamiento y mejorar las propiedades de los polímeros. Las nanopartículas (NPs) ofrecen gran utilidad en estos procesos al tener una alta relación área superficial/volumen, buena dispersión en el medio poroso y bajo costo lo cual permite disminuir la concentración de polímero. Además, logran evitar la obstrucción de poros, mejorar la movilidad, aumentar la viscosidad del sistema y mitigar la degradación del polímero, aumentando así la eficiencia del proceso de inyección de polímeros y por ende el porcentaje de recobro.

¹ MAGHZI *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2017; SANTAMARIA *et al.*, 2017; GIRALDO *et al.*, 2017.

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo la evaluación experimental de la resistencia de las soluciones poliméricas combinadas con nanopartículas base sílice a la degradación mecánica debido a las altas velocidades de corte que se alcanzan durante el proceso de inyección de polímeros en los diferentes equipos de superficie y fondo de pozo.

En la primera sección se presentan las generalidades de la inyección de polímeros y de los efectos de la nanotecnología aplicada a recobro químico. En la segunda sección se expone el diseño experimental planteado y los procedimientos para realizar la preparación de soluciones poliméricas, caracterización de polímeros y nanopartículas, y evaluación de la degradación mecánica según recomendaciones de la norma API RP-63. Posteriormente, se presentan los resultados experimentales obtenidos y se realiza un análisis comparativo entre las soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas sílice fumárica.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS

La inyección de polímeros es un proceso que saca provecho de la viscosidad de las soluciones poliméricas para el control de la movilidad de los fluidos presentes en el yacimiento. Esto se debe principalmente a que los cambios en la movilidad del aceite (lo cual implica un cambio en la permeabilidad relativa y/o viscosidad) no son factibles sin la adición de calor, por lo que con mayor frecuencia se inyectan químicos para modificar la movilidad del agua².

1.1.1. Relación de Movilidades

La razón de movilidades, M , es un parámetro definido como el cociente entre la movilidad de la fase desplazante (λ_D) y la movilidad de la fase desplazada (λ_d), por lo que

$$M = \frac{\lambda_D}{\lambda_d}, \quad (1)$$

de donde se tiene, para un sistema agua-aceite, la razón de movilidades viene dada por

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

tal que k_i es la permeabilidad efectiva y μ_i es la viscosidad del fluido i .

Por ende, existe una relación inversa entre la eficiencia de barrido volumétrica y la razón de movilidades. Los valores de $M > 1$ son desfavorables puesto que indican un frente de desplazamiento no uniforme, con un efecto de digitación del agua a

² SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Oxford: Elsevier Inc., 2011.

través del aceite. Contrariamente, los valores de $M \leq 1$ son favorables dado que el agua logra desplazar el aceite de forma más homogénea, aproximándose a un desplazamiento tipo pistón. En proyectos de inyección de químicos, los polímeros son empleados para la reducción de la relación de movilidades³.

1.1.2. Descripción de la técnica

El proceso consiste en la inyección de un volumen determinado de polímero con concentraciones típicas entre 200 y 2.000 ppm⁴ y altos pesos moleculares (2×10^6 a 5×10^6 Da) al agua antes de ser inyectada⁵. El esquema típico del proceso se muestra en la figura 1.

Figura 1. Proceso de inyección de polímeros.



Fuente: Modificado de GREEN, D. y WILLHITE, P. Enhanced oil recovery. Texas: Society of Petroleum Engineers, 1998.

³ OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *En*: Elsevier, Energy, No. 77. 2014.

⁴ DUPAS, A. *et al.* Mechanical degradation onset of polyethylene oxide used as a hydrosoluble model polymer for enhanced oil recovery. *En*: IFP Energies nouvelles, Oil & Gas Science and Technology, No. 67 (06). 2012.

⁵ PARÍS DE FERRER, M. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Maracaibo: Ediciones Astro Data S.A., 2001.

En primer lugar, se inyecta un bache de agua de baja salinidad (*preflush*) con el propósito de acondicionar la zona del yacimiento que será contactada, estableciendo una salinidad y pH óptimos para que el polímero a inyectar conserve sus propiedades. Seguidamente, se acostumbran inyectar tres baches de solución polimérica consecutivos con concentraciones C_1 , C_2 y C_3 , tales que $C_1 > C_2 > C_3$. Finalmente, se inyecta un bache de agua fresca que desplace el banco de petróleo y los baches de polímero inyectados hacia el pozo productor⁶.

1.1.3. Polímeros empleados

En un proceso de inyección de polímeros, la selección del polímero es un paso crucial⁷. Comúnmente se emplean dos tipos de polímeros: sintéticos y biopolímeros. Aunque en la industria de los hidrocarburos ambos han sido utilizados, los sintéticos han exhibido un comportamiento más favorable, por lo cual su uso es mucho más frecuente.

1.1.3.1. Poliacrilamida (PAM)

Es un polímero sintético cuya unidad monomérica es la molécula de acrilamida y fue el primer polímero usado como agente viscosificante. Su efectividad reside principalmente en su alto peso molecular (con valores que normalmente se encuentran de 2 - 22 MDa), pero también está condicionado por su grado de hidrólisis⁸ y debio a esto la molécula de PAM no posee una carga eléctrica fuerte y es muy sensible a la adsorción al no estar hidrolizada⁹. En la figura 2 se muestra la estructura química de la poliacrilamida.

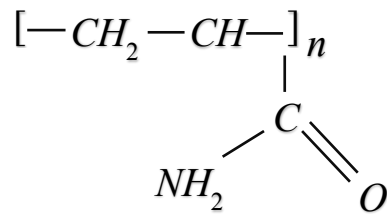
⁶ ZERKALOV, G. Polymer flooding for enhanced oil recovery. [En línea]. (Recuperado en 17 marzo 2018). Disponible en <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zerkalov1/>

⁷ PARÍS DE FERRER, M., *Op. cit.*

⁸ OLAJIRE, A., *Op. cit.*

⁹ LAKE, L. Enhanced oil recovery. Nueva Jersey: Prentice Hall, 1989.

Figura 2. Estructura primaria de la poliacrilamida.

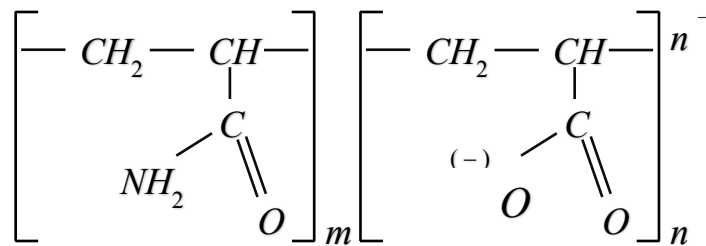


Fuente: OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. En: Elsevier, Energy, No. 77. 2014.

1.1.3.2. Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)

Es el polímero utilizado más ampliamente en procesos de recobro mejorado y se obtiene a partir de la hidrólisis parcial de la poliacrilamida, lo cual genera grupos acrílicos cargados negativamente que producen un gran efecto en las propiedades reológicas de la solución polimérica. La estructura química de la HPAM se muestra en la figura 4.

Figura 3. Estructura primaria de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.



Fuente: OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. En: Elsevier, Energy, No. 77. 2014.

En la mayoría de los casos, el grado de hidrólisis se encuentra entre el 25% y el 35%. Si la hidrólisis es muy baja, el polímero no será soluble en agua; contrariamente, si es muy alta, sus propiedades serán muy sensibles a la salinidad y la dureza del agua¹⁰.

Por otro lado, presenta altos pesos moleculares que oscilan entre 2×10^6 y 1×10^7 Da¹¹, lo cual explica su capacidad para aumentar la viscosidad. Este factor es soportado, además, por la repulsión aniónica entre las moléculas del polímero que hace que este se expanda y, por consiguiente, se reduzca la movilidad a altas concentraciones¹². Sin embargo, se ha visto que la HPAM no es tolerante a ambientes adversos como las altas temperaturas, así como a la presencia de tensoactivos u otros químicos. La HPAM convencional puede resistir hasta 80 °C, por encima de este valor se considera como alta temperatura. Sin embargo, cabe resaltar que, a medida que se desarrollan nuevos polímeros para temperaturas y salinidades más altas, este límite se puede incrementar¹³.

1.1.3.3. Xantano

Es un biopolímero que se produce a partir de la fermentación de la glucosa o la fructosa por la bacteria *xanthomonas campestris*. Su capacidad viscosificante, al igual que en el caso del HPAM, radica en su alto peso molecular y en la rigidez de sus cadenas poliméricas. Así, son buenos agentes viscosificantes en aguas de altas salinidades, pero su efectividad se ve reducida en agua fresca, caso en el que la HPAM es mucho más eficiente. Debido a su composición, es susceptible a la degradación bacteriana en zonas del yacimiento de baja temperatura, lo cual

¹⁰ LAKE, L. *Op. cit.*

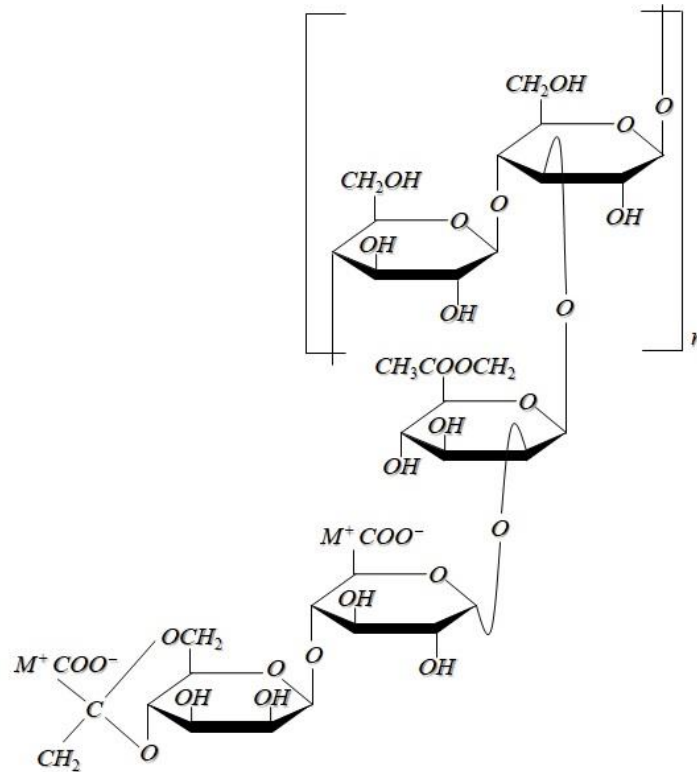
¹¹ SORBIE, K. Polymer-Improved oil recovery. Nueva York: Springer Science+Business Media, 1991.

¹² ABIDIN, A. *et al.* Polymers for enhanced oil recovery technology. En: Elsevier, Procedia Chemistry, No. 4. 2012.

¹³ SHENG, J. *et al.* Status of polymer-flooding technology. En: Society of Petroleum Engineers, Journal of Canadian Petroleum Technology, No. 54 (02). 2015.

amenaza su estabilidad y, en efecto, lo expone a la degradación mecánica, a las altas temperaturas y salinidades¹⁴. La figura 4 muestra su estructura primaria.

Figura 4. Estructura primaria del xantano.



Fuente: Modificado de OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. En: Elsevier, Energy, No. 77. 2014

¹⁴ JIMÉNEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y micelares) mediante analogías. Trabajo de grado (Ingeniera de Petróleos). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2009.

1.1.4. *Screening* de aplicación del proceso

En marzo de 2015, Sheng *et al.*¹⁵ resumieron una serie de criterios empíricos para el proceso de inyección de polímeros, fundamentados especialmente en información de proyectos realizados en campo y conocimiento técnico. La tabla 2 muestra dicha recopilación.

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

| Autor | k [mD] | T_y [°F] | Salinidad [ppm] | μ_o [cP] | S_o | °API | h [ft] |
|--------------------------------------|-------------|---------------|--------------------|--------------|----------------|---------|------------|
| Brashear y Kuuskraa (1978) | > 20 | < 200 | 50.000 | < 20 | > 0,25 | > 15 | No crítico |
| Chang (1978) | > 20 | < 200 | - | < 200 | $S_{oR} > 0,1$ | - | - |
| Carcoana (1982) | > 50 | < 175 | Baja | 50 - 80 | > 0,3 | 25 - 35 | < 6.561 |
| Goodlett <i>et al.</i> (1986) | > 20 | < 200 | 100.000 | 100 | $S_{oR} > 0,1$ | > 25 | < 9.000 |
| Taber <i>et al.</i> (1997) | > 10 | < 200 | - | 10 - 150 | > 0,5 | > 15 | < 9.000 |
| Al-Bahar <i>et al.</i> (2004) | > 50 | < 160 | 100.000 | < 150 | 0,6 | - | - |
| Sheng <i>et al.</i> (2015) | 50 | < 200 | < 50.000 | < 150 | $S_{oR} > 0,1$ | - | No crítico |

Fuente: SHENG, J. *et al.* Status of polymer-flooding technology. En: Society of Petroleum Engineers, Journal of Canadian Petroleum Technology, No. 54 (2). 2015.

¹⁵ SHENG, J. *et al.* Status of polymer-flooding technology. En: Society of Petroleum Engineers, Journal of Canadian Petroleum Technology, No. 54 (02). 2015.

1.1.5. Estabilidad del polímero

Una vez es inyectado al yacimiento, el polímero debe permanecer estable por un período de tiempo a fin de garantizar la efectividad del método. La degradación de polímero se refiere a cualquier proceso que rompa la estructura molecular de una macromolécula¹⁶, este fenómeno es de gran preocupación en las técnicas de recobro mejorado debido a que se reduce la viscosidad de la solución polimérica. A continuación, se enuncian los principales mecanismos de degradación de polímero.

1.1.5.1. Degradación química

En general, la degradación química de HPAM se da principalmente por las reacciones de oxidación-reducción y el proceso de hidrólisis, que se ven afectados por múltiples factores que incluyen la temperatura, el valor del pH, la presencia de cationes y aniones, entre otros.

Las reacciones de oxidación-reducción son consideradas un mecanismo de ataque a corto plazo por contaminantes como el oxígeno y el hierro. La degradación oxidativa de la poliacrilamida casi siempre ocurre cuando el oxígeno se encuentra disuelto en la solución, y algunos radicales libres pueden catalizar dicha degradación, la cual cesa cuando la reacción consume todo el oxígeno disponible, independientemente de la temperatura¹⁷. El hierro ferroso (Fe^{2+}) es uno de los elementos más estudiados en la degradación oxidativa de los polímeros debido a la pérdida de viscosidad tan rápida y severa que causa en soluciones con cierto contenido de oxígeno disuelto¹⁸. En esta reacción, Fe^{2+} se reduce a hierro

¹⁶ SORBIE, K. Polymer-Improved oil recovery. Nueva York: Springer Science+Business Media, 1991.

¹⁷ FERREIRA, V. *et al.* Polyacrylamide Mechanical Degradation and Stability in the Presence of Iron. Rio de Janeiro, Brazil: Society of Petroleum Engineers . OTC Brasil, 24-26 October, 2017.

¹⁸ SHUPE, R.D. Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers. Journal of Petroleum Technology. No. 33 (08), 1981.

férrico (Fe^{3+}) y se produce el radical libre O_2^- el cual reacciona más tarde con Fe^{3+} , formándose así un ciclo de degradación. Por otro lado, altas concentraciones de hierro férrico (Fe^{3+}) disuelto conlleva a la formación de precipitado y al entrecruzamiento con la solución HPAM para formar gel insoluble. Por ende, la pérdida de viscosidad por Fe^{3+} puro también es significativa, aunque menor a la causada por Fe^{3+} oxidado (Luo et al., 2006).

La viscosidad del HPAM también se ve alterada por el efecto de la salinidad. En agua fresca, debido a la repulsión de las cargas del grupo carboxílico, las cadenas flexibles de la estructura de HPAM se estiran elevando la viscosidad de la solución. En contraste, en agua salada las cargas son neutralizadas o cubiertas y las cadenas flexibles de la estructura de HPAM son comprimidas resultando en soluciones de baja viscosidad. La sal más común es el NaCl, sin embargo, los iones divalentes tienen un gran efecto en la viscosidad.

Por otro lado, el pH afecta la hidrólisis. Por lo tanto, la viscosidad del HPAM depende del pH. El pH aumenta inicialmente cuando se agrega álcali. Sin embargo, la adición de álcali eventualmente dará como resultado la disminución de la viscosidad del HPAM debido al efecto de la sal. Cuando se hace la titulación de HCl a la solución polimérica original con un pH de 9,8 (el pH de las salmueras de campos petrolíferos está en el intervalo de 7,5 – 9,5), esta presenta una considerable disminución de su viscosidad. Sin embargo, cuando se adjunta NaOH la viscosidad incrementa. Estas observaciones están relacionadas al efecto de la hidrólisis. Según experimentos realizados la máxima viscosidad se tiene con pH entre 6 a 10 para el HPAM¹⁹.

¹⁹ SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Oxford: Elsevier Inc., 2011.

1.1.5.2. Degradación térmica

La temperatura del yacimiento es un factor influyente en la estabilidad del polímero. Una de las características de la solución HPAM es que la hidrólisis aumenta rápidamente a altas temperaturas. Al aumentar la temperatura, tanto la velocidad como el grado de hidrólisis es alto, y cuanto mayor es la hidrólisis, mayor es la cantidad de grupos carboxilo que existen en la molécula. Es decir, la hidrólisis introduce cargas negativas en las cadenas del polímero las cuales tienen un gran efecto sobre las propiedades reológicas de la solución polimérica.

La viscosidad de la solución HPAM aumenta a medida que se va dando el proceso de hidrólisis. Sin embargo, la viscosidad disminuye cuando la hidrólisis supera el 40% ²⁰. Este proceso es considerado un mecanismo de ataque a largo plazo el cual en presencia de cationes divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} puede causar precipitados, formación de geles y reducir la viscosidad de la solución polimérica.

1.1.5.3. Degradación biológica

Los polímeros pueden degradarse por la actividad biológica de los microorganismos –siendo los biopolímeros mucho más susceptibles–, por lo cual es vital la adición de bactericidas, como el formaldehído, como método de prevención. La degradación biológica puede darse en superficie antes de la inyección (bacteria aeróbica) o dentro del mismo yacimiento (bacteria anaeróbica). Es importante tener en cuenta que los biocidas pueden interferir con el efecto de otros aditivos químicos en el fluido de inyección²¹.

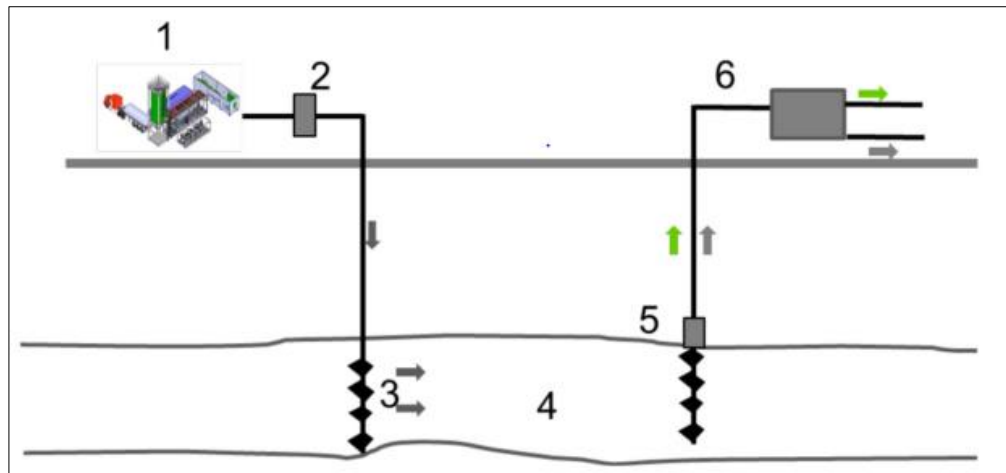
²⁰ SHENG, J. *Op. cit.*

²¹ SORBIE, K. *Op. cit.*

1.1.5.4. Degradación mecánica

La degradación mecánica es irreversible y ocurre cuando los esfuerzos mecánicos de fluidos desarrollados durante el flujo llegan a ser lo suficientemente grandes como para romper las cadenas moleculares del polímero²². Este tipo de degradación puede darse en varios puntos del sistema inyección-yacimiento-producción como se muestra en la figura 5, siendo más severa en las instalaciones de inyección (unidades de mezclado y bombeo, flujo a través de válvulas y *chokes*), y en fondo de pozo en las válvulas reguladoras de flujo.

Figura 5. Puntos de degradación mecánica del polímero en el sistema de inyección-depósito-producción.



(1) Unidad de polimerización y mezclado (2) tuberías, bobinas (3) área cercana al pozo (4) yacimiento (5) bombas (6) muestreo de superficie.

Fuente: PULS, C. *et. al.* Mechanical degradation of polymers during injection, reservoir propagation and production – Field Test Results 8 TH Reservoir, Austria. SPE Europec. 2016.

²² MAERKER, J.M. Shear Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. En: SPE Journal, No. 15 (04). 1975.

Los polisacáridos semirrígidos como el xantano son más estables a la degradación mecánica que los polímeros con moléculas flexibles como las poliacrilamidas. Se ha comprobado a través de diferentes estudios que, para la HPAM, la sensibilidad a la degradación por cizallamiento aumenta con la salinidad de la salmuera y el peso molecular debido a que a mayor es la longitud de las cadenas del polímero de alto peso molecular mayor es el efecto por fricción, es decir, existe una proporcionalidad entre tamaño de molécula y fricción. Además, la intensidad del shear rate aumenta y genera un rompimiento más fácil del enlace carbono/carbono de la cadena polimérica²³.

Además de los altos esfuerzos de corte y una estructura molecular menos rígida, la degradación mecánica de polímeros también incrementa considerablemente debido a otros factores como distancias de flujo más largas, bajas permeabilidades y altas velocidades de flujo. En un medio poroso de baja permeabilidad, el diámetro promedio de la garganta de poro es menor, y la tensión que actúa sobre el polímero es mayor²⁴. Por lo tanto, es más probable que las cadenas de polímero se rompan y la viscosidad se reduzca más fuertemente.

1.2. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología se refiere a cualquier tecnología localizada en nanoescala que tiene aplicaciones en el mundo real, abarcando desde la producción y aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos hasta la integración de nanoestructuras en escalas que van desde átomos o moléculas hasta dimensiones submicrométricas²⁵.

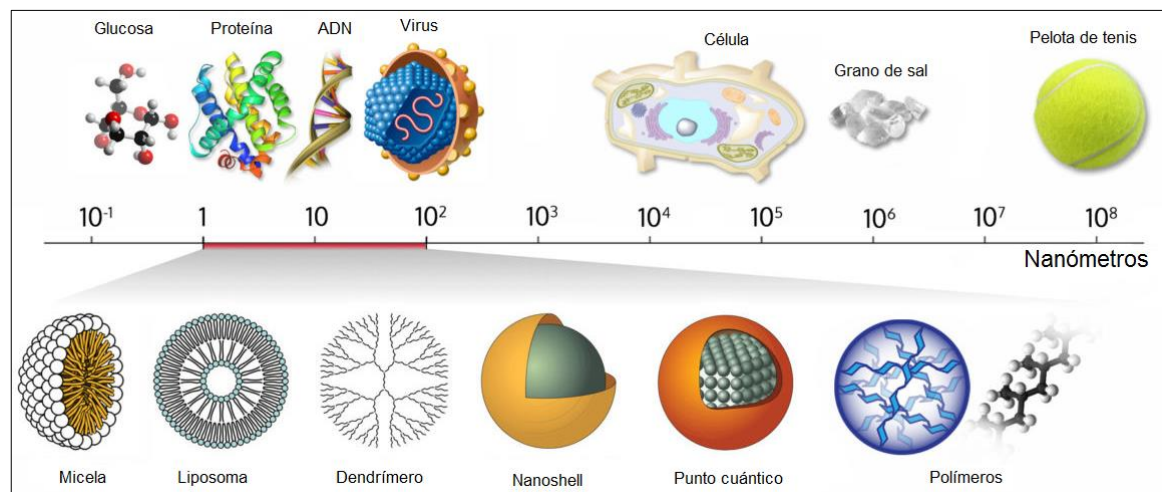
²³ ZAITOUN, A. *et al.* Shear Stability of EOR Polymers. SPE Journal, No. 17 (02). 2012.

²⁴ SHENG, J. *Op. cit.*

²⁵ LÓPEZ, Angel. Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones e Identificación de Modelos de Flujo. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2013.

La importancia de la nanoescala no es solo la pequeña escala, sino también el hecho de que los materiales obtienen nuevas propiedades a este nivel. El rango de tamaño de la nanotecnología normalmente está comprendido desde 100 nm hasta el nivel atómico, aproximadamente 0,2 nm (ver figura 6), porque en este rango los materiales tienen propiedades significativamente diferentes de las que presentan en el tamaño con que aparecen normalmente en la naturaleza²⁶. Esto se debe principalmente a que los nanomateriales tienen una gran relación área superficial/volumen, lo que puede hacer que los materiales sean más reactivos químicamente y afecten su resistencia y propiedades eléctricas. Además, los efectos cuánticos pueden comenzar a dominar el comportamiento, particularmente en el extremo inferior de la nanoescala, lo que afecta el comportamiento óptico, eléctrico y magnético de los materiales.²⁷

Figura 6. Escala de interés para la nanotecnología.



Fuente: WICHLab. Nanometer scale [En línea]. (Recuperado en 3 Noviembre 2018)
 Disponible en <https://www.wichlab.com/nanometer-scale-comparison-nanoparticle-size-comparison-nanotechnology-chart-ruler-2/>

²⁶ THE ROYAL SOCIETY AND THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. London, UK: Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, 2004. p. 26,28. ISBN 0-85403-604-0

²⁷ GEIKKER, M.R. *et al.* Nanotechnologies for sustainable construction. En: Sustainability of Construction Materials, 2009.

1.2.1. Nanomateriales

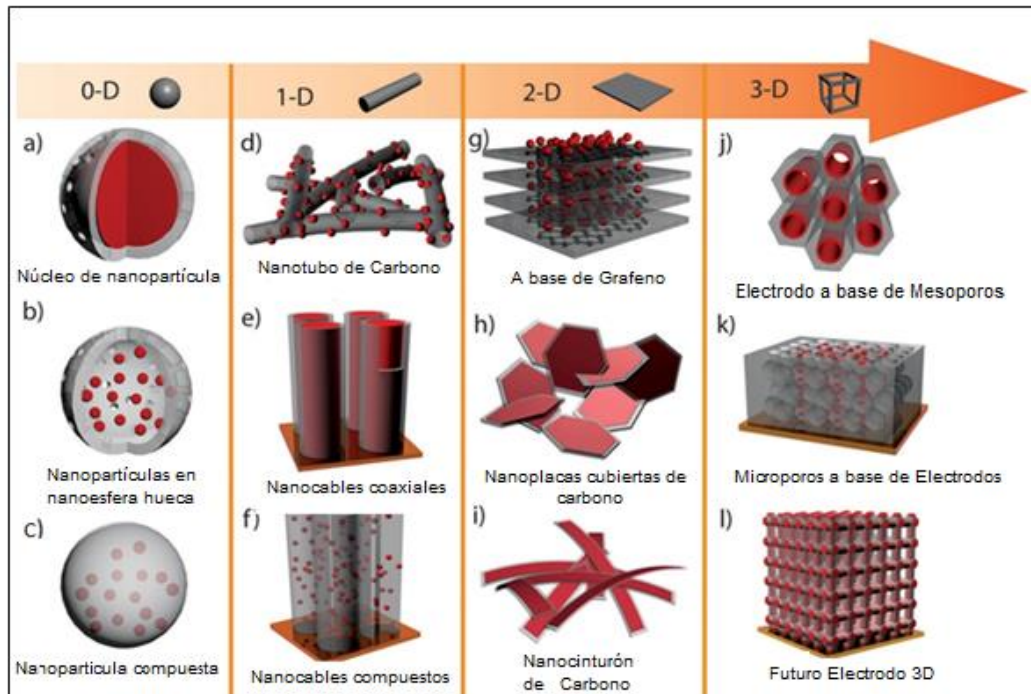
Los nanomateriales son todos aquellos materiales que al menos en una de sus dimensiones son inferiores a 100 nm²⁸. Es necesario realizar una clasificación de los nanomateriales para comprender su diversidad. La manera más común de hacerlo es según su dimensionalidad como se muestra en la figura 7.

Los nanomateriales cero-dimensional (0-D) están compuestos por elementos químicos simples o compuestos dentro de los cuales se encuentran las nanopartículas, nanoclusters y puntos cuánticos. Los nanomateriales uni-dimensional (1-D) incluyen nanorods, nanohilos y nanotubos. Los nanomateriales bi-dimensional (2-D) comprenden nanofilms, nanocapas y nanorevestimientos. Por último, los nanomateriales tri-dimensional (3-D) se caracterizan por tener de forma arbitraria tres dimensiones por encima de los 100 nm. Por lo tanto, son materiales macroscópicos. La razón de la clasificación de estos nanomateriales es que, a pesar de sus dimensiones, estos poseen una estructura nanocristalina la cual se relaciona con la ciencia y tecnología de la nanoescala. La estructura nanocristalina puede estar compuesta por arreglos múltiples de cristales de tamaño nanométrico o por dispersiones de nanopartículas, paquetes de nanohilos y nanotubos, así como múltiples nanocapas²⁹.

²⁸ CLICKMICA. ¿Qué es un nanomaterial? [En línea]. (Recuperado en 9 Septiembre 2018) Disponible en <https://clickmica.fundaciondescubre.es/conoce/100-preguntas-100-respuestas/que-es-un-nanomaterial/>

²⁹ THOMAS, S. *et al.* Foundations of Nanotechnology: Nanoelements Formation and Interaction. Oakland, Canada: Apple Academic Press, 2014. p. 13-15. ISBN 9781771880282

Figura 7. Clasificación de nanomateriales según su dimensionalidad.



Fuente: LIU, R. *et al.* Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. En: Chemical Communications, No. 77 (05). 2011.

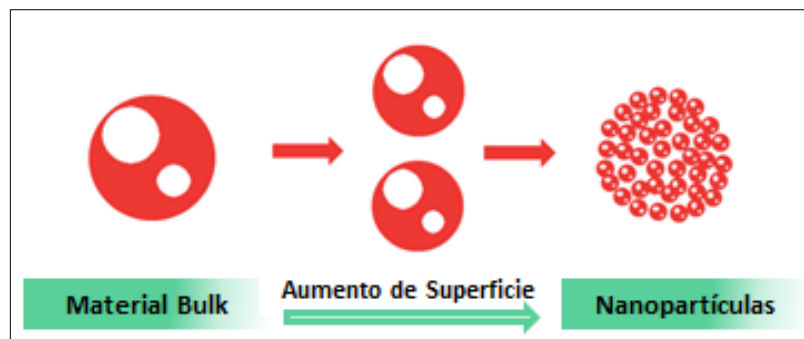
Existen varios procesos para crear nanomateriales, clasificados como “*top-down*” y “*bottom-up*”. La técnica *top-down* comienza el proceso de fabricación a partir de materiales grandes, que se van reduciendo hasta tamaños a escala nanométrica. Los principales tipos de técnicas empleadas en este campo son el corte mediante ingeniería de ultraprecisión y la litografía. El método *bottom-up* abarca la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. La gran variedad de enfoques de este último conjunto de técnicas se puede dividir en tres grandes categorías: síntesis química (las nanopartículas son el tipo de nanomaterial más conocido empleando esta técnica), ensamblaje posicional y *self-assembly*³⁰.

³⁰ THE ROYAL SOCIETY AND THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. London, UK: Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, 2004. p. 26,28. ISBN 0-85403-604-0

1.2.2. Nanopartículas y nanofluidos

Las nanopartículas son partículas de menos de 100 nm de diámetro que exhiben propiedades nuevas o mejoradas (como la reactividad química y el comportamiento óptico) dependientes del tamaño en comparación con las partículas más grandes del mismo material³¹. Como el diámetro de las NPs es tan pequeño, la relación área-volumen es muy alta y, en consecuencia, los átomos / moléculas superficiales tendrán un gran impacto en las propiedades de las partículas. En otras palabras, la fracción de átomos superficiales es alta en comparación con los átomos en masa. La figura 8 explica el concepto del área superficial creciente con un tamaño decreciente de las partículas.

Figura 8. Diagrama esquemático de NPs con alta relación área superficial / volumen.



Fuente: SUN, X. *et al.* Application of nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A critical review of recent progress. En: *Energies*, No. 10 (03). 2017.

Es importante destacar que se pueden observar cambios significativos en las propiedades cuando las NPs están expuestas a diferentes ambientes caracterizados por salinidad, pH, temperatura, presión, etc³².

³¹ *Ibíd.*, p. 9.

³² BENNETZEN, M.V. *et al.* Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery. Kuala Lumpur, Malaysia: International Petroleum Technology Conference, 10-12 December 2014. p. 2.

La superficie de las nanopartículas puede ser modificada por conjugación o injerto a diversos tipos de moléculas. Además, el material del núcleo de nanopartículas puede seleccionarse para obtener propiedades físicas específicas. El hecho de que las nanopartículas sean ultra pequeñas y puedan fluir a través de poros estrechos y que las propiedades de núcleo / superficie puedan ser modificadas para un propósito específico a través de la química estándar, las convierte en candidatos ideales para diversas aplicaciones EOR³³.

Los nanofluidos son producidos mediante la dispersión de materiales de tamaño nanométrico menor que 100 nm (nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanoalambres, nanovarillas, nanosheet o gotas) en fluidos base los cuales pueden ser cualquier líquido como aceite, agua o gas. En otras palabras, los nanofluidos son suspensiones coloidales a nanoescala que contienen nanomateriales condensados³⁴, siendo estos últimos los que realmente ayudan a mejorar la eficiencia de los procesos EOR.

En general, los nanofluidos formados mediante la adición de varias NPs en agua o salmuera se utilizan para mejorar los procesos de inyección de agua mejorada. Las nanopartículas tienen una alta relación de área superficial/volumen, lo que origina una redistribución de los átomos, incrementándose la fracción de estos que se encuentran en su superficie. Una nanopartícula de tamaño 1 nm tiene más del 90% de sus átomos situados en su superficie. En consecuencia, son muy reactivos químicamente y forman enlaces químicos más fuertes³⁵.

³³ *Ibíd.*, p. 1.

³⁴ CARBONINSPIRED2. Fluidos con mejor conductividad térmica gracias a las nanopartículas. 2014 [En línea] (Recuperado en 10 Septiembre 2018). Disponible en <http://carboninspired2.com/blog/?p=946>

³⁵ CORNEJO, Laureno. ¿Por qué las nanopartículas tienen propiedades muy diferentes a los materiales de mayor tamaño? 2014 [En línea] (Recuperado en 5 Noviembre 2018). Disponible en <http://nuevatecnologiasymateriales.com/por-que-las-nanoparticulas-tienen-propiedades-muy-diferentes-los-materiales-de-mayor-tamano/>

Adicionalmente, la estructura, tamaño, composición química, forma e interacción que tienen las nanopartículas con el polímero, otorgan diferentes propiedades fisicoquímicas a las matrices poliméricas donde son adicionadas. Algunos autores han demostrado que la inclusión de nanopartículas de SiO₂ puede inhibir la degradación de la solución de polímero por adsorción y mejorar su estabilidad. Esa capacidad adsortiva del polímero adsorbido en la superficie de las nanopartículas permite que se de lugar a la formación de nuevos enlaces y por ende mejorar las propiedades de la solución polimérica³⁶.

En otras palabras, las nanopartículas fortalecen la estructura y/o matriz de la solución polimérica evitando fuertes rupturas en sus enlaces manteniendo los efectos viscosos aun en condiciones degradativas. Además, con las nanopartículas se pueden penetrar pequeñas gargantas de poros sin llegar a ser atrapados, y la cantidad de inyección puede ser menos costosa, por lo que, se puede lograr un proceso EOR rentable³⁷.

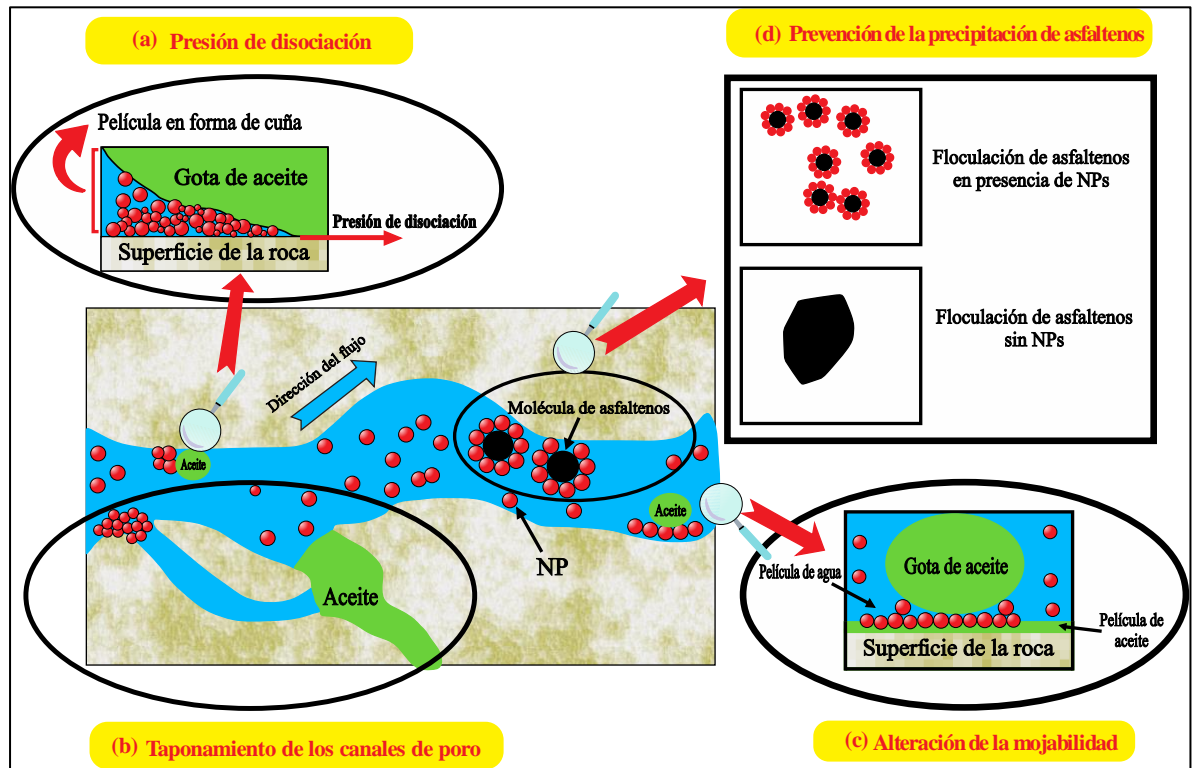
De forma general, los mecanismos de recobro mejorado con nanofluidos ya se han investigado en la literatura, incluyendo principalmente la presión de disociación, el taponamiento de los canales de poro, el aumento de viscosidad de los fluidos de inyección, la reducción de la tensión interfacial (IFT), la alteración de la mojabilidad y la prevención de la precipitación de asfaltenos³⁸. El esquema de los factores alterados en EOR con la aplicación de nanofluidos se muestra en la figura 9.

³⁶ GIRALDO, L. *et al.* The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, Oct. 2017.

³⁷ ROUSTAEI, A. *et al.* An experimental investigation of polysilicon nanoparticles' recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration. Noordwijk, The Netherlands: SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, 2012.

³⁸ SUN, X. *et al.* Application of nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A critical review of recent progress. En: Energies, No. 10 (03). 2017.

Figura 9. Factores alterados en EOR con la aplicación de nanofluidos.



Fuente: SUN, X. *et al.* Application of nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A critical review of recent progress. En: *Energies*, No. 10 (03). 2017.

1.2.3. Tipos de nanopartículas utilizadas en recobro químico

Debido al avance y las ventajas que ha mostrado el uso de la nanotecnología, especialmente los nanofluidos como alternativa económica, eficiente y ecológica comparado con otros productos químicos, algunos autores han investigado el comportamiento de diferentes tipos de nanopartículas en experimentos de EOR a nivel de laboratorio.

Se han realizado estudios con nanopartículas de óxido de aluminio, zinc, magnesio, hierro, zirconio, níquel, estaño y sílice. Los medios de dispersión generalmente utilizados son agua destilada, salmuera, etanol y diesel. Nares *et al.*

mostraron que la viscosidad del aceite puede ser reducida a través de la aplicación de NPs de óxido de aluminio (Al_2O_3).

Los resultados obtenidos por Ogolo *et al.* indicaron que el óxido de aluminio y el óxido de silicio son buenos agentes para métodos de recobro químico. Las nanopartículas de óxido de aluminio son buenas para la recuperación de petróleo cuando se usa con agua destilada y salmuera como agentes dispersantes. Para el uso de etanol, el óxido de silicio tratado con silano proporcionó la recuperación más alta en todos los experimentos realizados, mientras que el óxido de silicio hidrófobo en etanol también produjo buenos resultados. El óxido de silicio cambia la mojabilidad de la roca además de la reducción de la tensión interfacial entre el aceite y el agua causada por la presencia de etanol. El óxido de magnesio y el óxido de zinc dispersados en agua destilada y salmuera causan problemas de permeabilidad³⁹.

La selección correcta de un fluido como agente dispersante de nanopartículas es crucial ya que puede contribuir positiva o negativamente en la recuperación de petróleo además del efecto de las nanopartículas. Para el proceso de inyección de polímeros, es importante destacar que no todas las NPs funcionan con todos los polímeros, dependiendo de la naturaleza de éstas puede que disminuya o afecte más la degradación de la solución polimérica.

Las nanopartículas de sílice son las más comúnmente usadas en proyectos de recobro químico debido a su bajo costo de fabricación y modificación de superficie rentable⁴⁰. Algunos autores (Giraldo *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2017; Suárez, 2017) han evidenciado en sus experimentos que la inclusión de NPs de sílice en soluciones poliméricas aumentan las propiedades viscosas y viscoelásticas del

³⁹ OGOLO, N.A. *et al.* Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Al-Khobar, Saudi Arabia: Society of Petroleum Engineers, SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, 8-11 April, 2012.

⁴⁰ SALEM, A.M. *et al.* A Comparative Investigation of Nano Particle Effects for Improved Oil Recovery – Experimental Work. Mishref, Kuwait: Society of Petroleum Engineers, SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference, 11-14 October, 2015.

polímero en condiciones de alta temperatura y alta salinidad. Los resultados del espectro FT-IR realizado en el estudio de Hu *et al.*, muestran que la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos del HPAM y la funcionalización con silanol en la superficie de las NPs de sílice mejoran la viscosidad del híbrido y su resistencia a la degradación térmica⁴¹.

1.2.4. Estudios previos sobre nanotecnología aplicada a EOR

A nivel mundial se han registrado alrededor de 317 estudios relacionados con el uso de la nanotecnología en aplicaciones de recobro mejorado. En la figura 10 se muestra el número de registros por año desde el 2006 hasta abril del 2018. En Colombia, la Universidad Nacional de Colombia (Sede Medellín) ha reportado 10 investigaciones al respecto y de igual manera ECOPETROL con 3 estudios⁴² lo cual indica que aun existen muchos aspectos por investigar en esta área a nivel nacional.

A continuación, se presenta un breve resumen de los estudios más representativos para la presente investigación, relacionados con el efecto de las nanopartículas de sílice como una alternativa para la mitigación de degradación de polímeros (especialmente HPAM) en procesos de inyección de agua mejorada ya que se ha evidenciado que el polímero se repotencializa con la funcionalización de nanopartículas, volviéndolo menos vulnerable a factores de degradación y permitiendo de esta manera mayor recuperación de petróleo⁴³. Cabe resaltar que, a la fecha de la realización del presente trabajo, se han reportado solo dos estudios sobre la mitigación de la degradación mecánica de HPAM debido al efecto de las NPs de SiO₂ (Maghzi *et al.*, 2013 y Santamaria *et al.*, 2017).

⁴¹ HU, Z. *et al.* Rheological properties of partially hydrolysed polyacrylamide seeded by nanoparticles. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. No. 56 (12). 2017.

⁴² ICP - ECOPETROL. Nanotecnología aplicada a recobro mejorado. 2018.

⁴³ GIRALDO, L. *et al.* The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, Oct. 2017.

Figura 10. Número de registros por año sobre nanotecnología aplicada a EOR.



*Hasta 30/04/2018

Fuente: ICP - ECOPEPETROL. Nanotecnología aplicada a recobro mejorado. 2018.

En 2013, Maghzi *et al.* investigaron el efecto de las nanopartículas de sílice en el comportamiento reológico de soluciones poliméricas en presencia y ausencia de NPs, evaluando experimentalmente y por modelamiento, la disminución de la viscosidad de la solución debido a bajos valores de cizallamiento. Utilizaron 1.000 ppm de nanopartículas de sílice y 1.000 ppm de poliacrilamida. Los resultados obtenidos mostraron un aumento del 10% en la recuperación de petróleo en comparación con la solución polimérica en ausencia de nanopartículas. Además, señalaron que la adición de NPs de sílice a la solución de poliacrilamida puede aumentar la viscosidad de la solución del polímero, pero no puede evitar por completo la disminución de la viscosidad en la solución del polímero⁴⁴.

Hu *et al.*, en febrero de 2017, examinaron las propiedades reológicas de híbridos HPAM / SiO₂ bajo diferentes salinidades, temperaturas y tiempo de

⁴⁴ MAGHZI, A. *et al.* An experimental investigation of silica nanoparticles effect on the rheological behavior of polyacrylamide solution to enhance heavy oil recovery. En: Journal of Petroleum Science and Technology. No. 31 (5), 2013.

envejecimiento. En este estudio se utilizaron diferentes concentraciones de NPs de sílice (0,1 a 1% en peso) y HPAM (0,01% a 1% en peso). Se descubrió que el híbrido de las nanopartículas de sílice mejora significativamente las propiedades reológicas de HPAM, especialmente a altas temperaturas (hasta 80°C) y altas salinidades (hasta 8w% de NaCl). Más específicamente, el uso de nanopartículas mejoró significativamente la estabilidad térmica de HPAM durante un período de 12 días, es decir, la viscosidad efectiva fue 5 veces mayor con una carga de nanopartículas de 0,8%. Igualmente, la inclusión de nanopartículas de sílice mejoró la tolerancia a la sal de HPAM, y la viscosidad alcanzó su punto máximo a 1,5% en peso y 2% en peso de concentración de sal para HPAM y HPAM / NP híbridos respectivamente⁴⁵.

En octubre de 2017, Santamaria *et al.*, evaluaron la interacción roca-fluido de HPAM con nanopartículas de sílice. La metodología consistió en la evaluación de la degradación mecánica, factores de resistencia, resistencia residual y la eficiencia de barrido en un sistema de flujo radial, de las soluciones poliméricas en las cuales utilizaron una concentración de 500 ppm de HPAM. A partir de los resultados, se observó que el uso de nanopartículas de sílice en el polímero reduce la degradación de este por acción mecánica de hasta un 17%. Adicionalmente, el polímero mejorado (con nanopartículas) muestra una reducción en el factor de resistencia de cerca del 38% en condiciones de pozo inyector, es decir, es menos resistente a la inyección en el pozo⁴⁶.

Giraldo *et al.*, más tarde en el mismo año, investigaron los efectos de las nanopartículas de SiO₂ en la mejora del comportamiento reológico y la inhibición de la degradación térmica de las soluciones de HPAM. Las interacciones SiO₂-HPAM se evaluaron a través de i) adsorción de polímeros en nanopartículas, ii)

⁴⁵ HU, Z. *et al.* Rheological properties of partiallyhydrolysed polyacrylamide seeded by nanoparticles. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. No. 56 (12). 2017.

⁴⁶ SANTAMARIA, O. The use of polymer enhanced with nanotechnology for chemical EOR process: results of rock – fluid interaction. Bogotá D.C.: ACIPET. XVII Congreso Colombiano de Petróleo y Gas, Octubre 18-20, 2017.

estudios reológicos, y iii) evaluación de la estabilidad térmica en presencia y ausencia de oxígeno. Se variaron las concentraciones de HPAM (50 – 1.500 ppm) y de nanopartículas (0 – 10.000 ppm), de las cuales la concentración de 500 ppm para ambas fue la más rentable. Los resultados evidenciaron que la dosificación del polímero puede reducirse mediante la adición de nanopartículas. Asimismo, se demostró que el grado de degradación de las soluciones de polímeros puede reducirse significativamente mediante la inclusión de los NPs de sílice y la ausencia de oxígeno. Se observó que la degradación de las soluciones de polímero dependía de la cantidad de polímero adsorbido en la superficie de las nanopartículas y que los grupos funcionales en la estructura del polímero podrían verse obstaculizados debido a la interacción con las nanopartículas, lo que llevaría a la reducción de las interacciones específicas que dan como resultado la degradación. Igualmente, se observó que además de inhibir la degradación de la solución de polímero por adsorción y mejorar su estabilidad térmica, la inclusión de nanopartículas da como resultado un tamaño inferior del sistema de polímero, lo que a su vez reduce el bloqueo en las gargantas de poro⁴⁷.

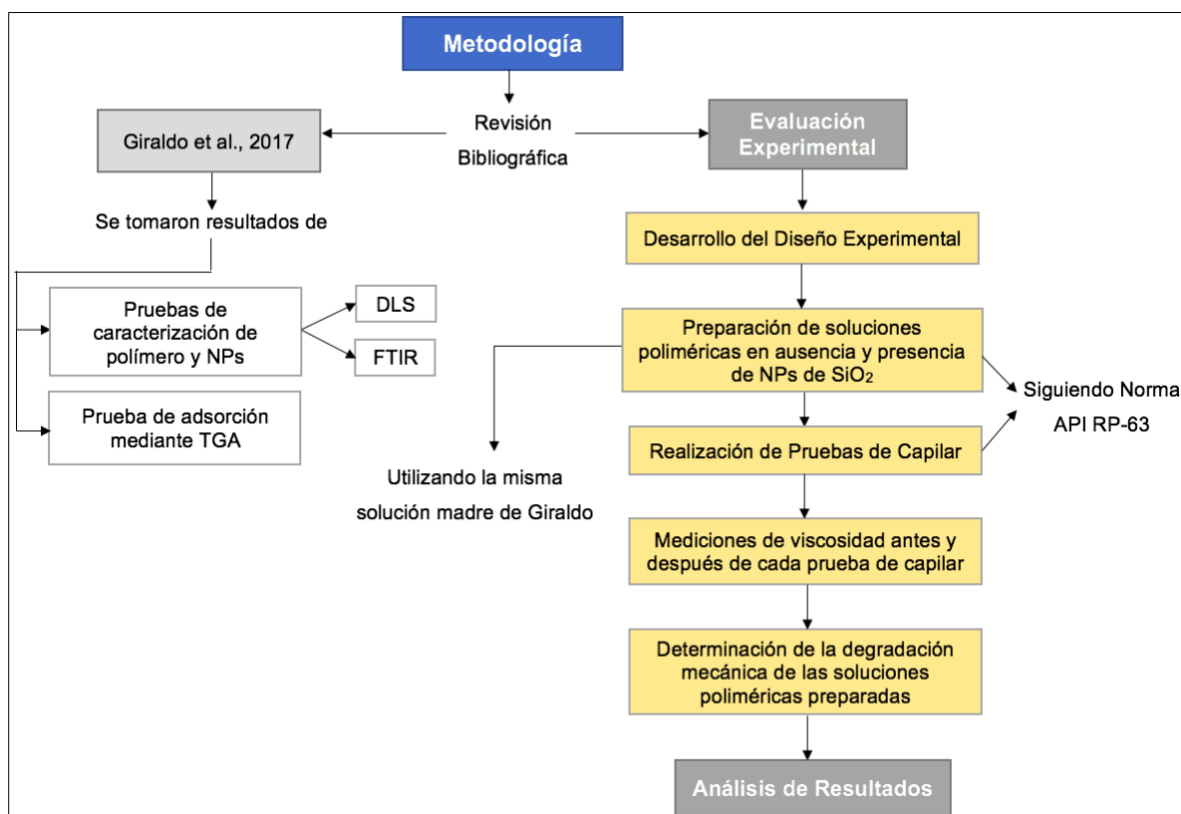
Debido a que el efecto de nanopartículas de sílice en polímeros aún no ha sido ampliamente estudiado en cuanto a degradación por altos esfuerzos de cizalla, en este trabajo de investigación se evaluó el efecto de la adición de nanopartículas de sílice a soluciones de HPAM de alto peso molecular (aproximadamente 4 y 12 MDa) en función de la tasa de corte, a partir de los cambios en la viscosidad del polímero cuando es sometido a diferentes valores de presión (60 – 1.000 psig).

⁴⁷ GIRALDO, L. *et al.* The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, Oct. 2017.

2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología utilizada y se muestra el diseño experimental seleccionado para determinar la degradación mecánica de soluciones poliméricas en ausencia y presencia de NPs de SiO₂. En la figura 11, se presenta un diagrama de flujo para entender la secuencia de pasos que llevó a buen término la presente investigación. Es importante mencionar que, este estudio es una continuación del trabajo realizado por Giraldo *et al.* Por ende, se tomaron los resultados de caracterización de polímero y NPs, y se realizó exactamente la misma solución madre para este estudio.

Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.



Adicionalmente, se presenta un diseño factorial basado en analogías para comprender el efecto de dos o más variables independientes (factores) sobre una variable respuesta⁴⁸. Los diseños factoriales son combinaciones entre los niveles de las diferentes factores o variables independientes escogidas. Para este trabajo, se obtienen las siguientes combinaciones al haberse seleccionado 4 factores (ver tabla 2): a1b1c1d1, a1b1c1d2, a1b1c1d3, a1b1c1d4, a1b1c1d5, a1b1c1d6, a1b1c1d7, a1b1c1d8, a1b1c1d9, a1b1c2d1, a1b1c2d2, a1b1c2d3, a1b1c2d4, a1b1c2d5, a1b1c2d6, a1b1c2d7, a1b1c2d8, a1b1c2d9, a1b2c1d1, a1b2c1d2, a1b2c1d3, a1b2c1d4, a1b2c1d5, a1b2c1d6, a1b2c1d7, a1b2c1d8, a1b2c1d9, a1b2c2d1, a1b2c2d2, a1b2c2d3, a1b2c2d4, a1b2c2d5, a1b2c2d6, a1b2c2d7, a1b2c2d8, a1b2c2d9, a1b3c1d1, a1b3c1d2, a1b3c1d3, a1b3c1d4, a1b3c1d5, a1b3c1d6, a1b3c1d7, a1b3c1d8, a1b3c1d9, a1b3c2d1, a1b3c1d2, a1b3c1d3, a1b3c1d4, a1b3c1d5, a1b3c1d6, a1b3c1d7, a1b3c1d8, a1b3c1d9, y se continua de la misma manera para las combinaciones con el nivel a2.

Tabla 2. Diseño factorial.

| FACTOR | NIVEL |
|--------|-------|
| a | a1 |
| | a2 |
| b | b1 |
| | b2 |
| | b3 |
| c | c1 |
| | c2 |
| d | d1 |
| | d2 |
| | d3 |
| | d4 |
| | d5 |
| | d6 |
| | d7 |
| | d8 |
| | d9 |

⁴⁸ BENITEZ, C. et al. Análisis de la variancia en experimentos factoriales. Cátedra de Estadística O.F. Santiago del Estero: Universidad Nacional de Santiago del Estero. Facultad de Ciencias Forestales, 2010.

En el presente estudio, la variable dependiente escogida fue la viscosidad y las variables independientes seleccionadas fueron peso molecular del polímero, concentración del polímero, concentración de nanopartículas y presión. En la tabla 3 se presenta el diseño experimental utilizado en el cual al combinar los factores, se tiene un total de 108 pruebas experimentales a ejecutar. Sin embargo, no se pudieron realizar las últimas 18 pruebas de degradación mecánica que correspondían a la concentración de polímero de 1.000 ppm de 12 MDa en ausencia y presencia de nanopartículas, debido a fallas técnicas presentadas en el equipo utilizado para realizar las pruebas de capilar.

Tabla 3. Factores y niveles del diseño experimental utilizado.

| FACTOR | NIVEL |
|------------------------------------------|--------------|
| Peso molecular del polímero | 4 MDa |
| | 12 MDa |
| Concentración del polímero | 300 ppm |
| | 500 ppm |
| | 1.000 ppm |
| Concentración de NPs de SiO ₂ | 0 ppm |
| | 500 ppm |
| Presión | 60 psig |
| | 100 psig |
| | 200 psig |
| | 300 psig |
| | 400 psig |
| | 475 psig |
| | 600 psig |
| | 800 psig |
| | 1.000 psig |

La razón por la cual se seleccionaron altos valores de presión en esta investigación, se debe a la intención de querer simular las altas velocidades de corte que tienen lugar en las válvulas reguladoras de flujo, diseñadas para ser utilizadas en los procesos de inyección de agua con sarta selectiva. Estas válvulas permiten regular el caudal de agua que es ingresado en cada zona y de esta manera obtener un barrido vertical más eficiente⁴⁹. Sin embargo, las VRF no han podido ser utilizadas en procesos de inyección de polímero ya que ocasionan una alta degradación mecánica de este. Es por este motivo que, en el presente trabajo se propone evaluar la degradación mecánica de soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice a altos valores de *shear rate*.

2.1. MATERIALES

En este trabajo de investigación se utilizaron muestras comerciales de poliacrilamida parcialmente hidrolizada y agua desionizada para la preparación de las soluciones poliméricas. El peso molecular de los dos polímeros empleados es 4 y 12 millones de Dalton y su porcentaje de hidrólisis es 30%. El área de superficie y el tamaño promedio de las nanopartículas comerciales de sílice fumárica utilizadas son 389 m²/g y 7 nm, respectivamente.

2.2. METODOLOGÍA DE LA EVALUACIÓN EXPERIMENTAL

Los procedimientos que se llevaron a cabo para preparar las soluciones poliméricas y desarrollar las pruebas de degradación mecánica que se mencionan a continuación en esta sección, se realizaron en el laboratorio de recobro secundario y mejorado del ICP, según las prácticas recomendadas API-RP 63. En cuanto a la metodología utilizada para caracterización de polímeros y

⁴⁹ CARDENAS, F. Evaluación del efecto que producen las válvulas reguladoras de flujo (VRF) en la viscosidad del polímero en un proceso de recobro mejorado para el campo Yarigui. Tesis de Magister en Ingeniería de Petróleos y Gas. Bogotá: Universidad Industrial de Santander. Facultadode Ingenierías Físicoquímicas, 2017.

nanopartículas, se tomaron los resultados de las pruebas de FTIR, DLS y TGA de estudios previos.

Con base en el estudio realizado por Giraldo *et al.* en 2017, en donde se muestran los resultados de la pérdida de viscosidad por degradación térmica y química, después de 15 días para concentraciones de 500 y 3.000 ppm de nanopartículas de diferente naturaleza (Tabla 4), se escogió para este trabajo de investigación la concentración de 500 ppm de NPs de sílice fumárica debido a su bajo porcentaje de pérdida de viscosidad y a que no representa mayor diferencia respecto a la concentración de 3.000 ppm de NPs de la misma naturaleza.

Así mismo, la figura 12 respalda nuestra elección de evaluar la degradación mecánica del sistema polímero-nanopartícula a concentración de 500 – 500 ppm con el fin de observar su comportamiento a altos valores de *shear rate* y poder darle continuación al estudio realizado por Giraldo *et al.* en el cual se obtuvieron resultados positivos en la mitigación de la degradación térmica y química al agregar NPs de sílice fumárica a la solución polimérica, como se observa en la figura 12.

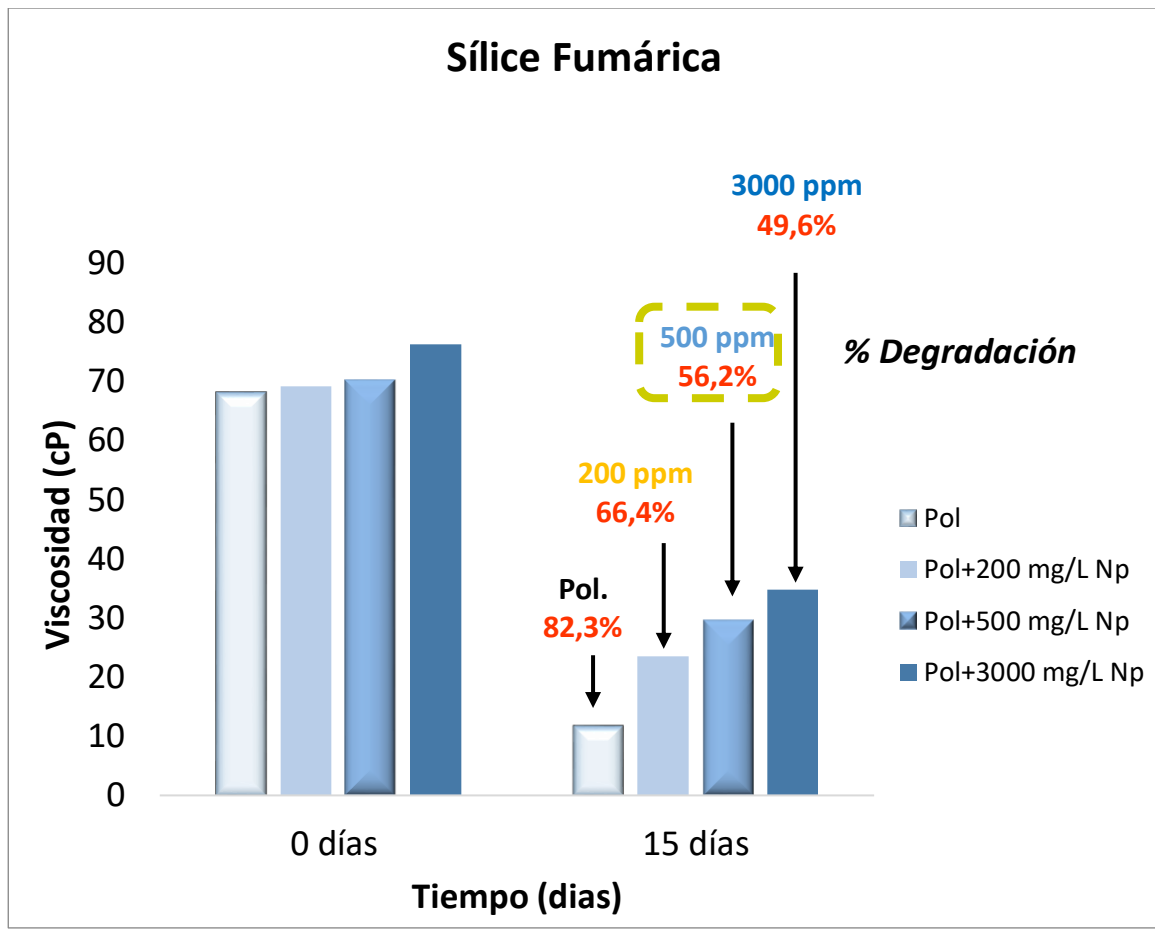
De acuerdo a los resultados de Giraldo *et al.*, la inclusión de nanopartículas en el sistema de polímero permite la reducción de la degradación del polímero causada por la temperatura y los efectos de cizallamiento. A partir de los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de HPAM sobre nanopartículas de SiO₂, la recomendación es que las soluciones de polímero que incluyen nanopartículas se preparen dispersando el nanomaterial y la solución de polímero homogeneizada para mejorar la interacción nanopartícula-polímero. Además, se observó que la dosificación del polímero podría reducirse mediante la adición de nanopartículas.

Tabla 4. Resumen de resultados de degradación térmica al día 15 con 500 y 3000 mg/L de nanopartículas. Giraldo et al. 2017.

| Tipo de nanopartícula | % Degradación (Pérdida de viscosidad al día 15) | |
|-----------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| | Sistema NP – Polímero (3000 mg/L) | Sistema NP – Polímero (500 mg/L) |
| Polímero sin nanopartículas | 82,3 | 82,3 |
| Sílice – TEOS (11 nm) | 78,4 | 91,3 |
| Sílice – TEOS (58 nm) | 79,2 | 86,0 |
| Sílice – Silicato de sodio | 91,3 | 84,4 |
| Óxido de magnesio (11 nm) | 90,7 | 92,5 |
| Óxido de magnesio (48 nm) | 90,9 | 94,0 |
| Óxido de Alúmina | 68,9 | 77,0 |
| Sílice Fumárica (VR) | 71,2 | 72,9 |
| Sílice Fumárica | 49,6 | 56,2 |
| Sílice Fumárica (Ácida) | 60,1 | 66,1 |
| Sílice Fumárica (Básica) | 22,9 | 51,4 |

Fuente: GIRALDO, L. *et al.* The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, Oct. 2017.

Figura 12. Degradación térmico-química de soluciones poliméricas en ausencia y presencia de nanopartículas de SiO₂, después 15 días bajo una atmósfera oxidativa a 70°C.



Fuente: GIRALDO, L. *et al.* 2017.

2.2.1. Preparación de soluciones poliméricas

Inicialmente se preparó una solución madre idéntica a la realizada en el estudio de Giraldo *et al.* del cual se basa el presente trabajo. Esta solución madre consistió de un polímero HPAM con peso molecular de 4 MDa a una concentración de 5.000 ppm en 500 mL de agua destilada agregando 2,75 g de polímero teniendo en cuenta su porcentaje de humedad (10%).

La cantidad deseada de agua destilada contenida en un *beaker* de vidrio fue pesada en una balanza analítica e igualmente la cantidad deseada de HPAM contenido en un vidrio reloj. Posteriormente, se usó un agitador mecánico de paleta la cual fue ajustada sin tocar el fondo del *beaker*. La agitación empezó en 40 rpm y fue llevada hasta 400 rpm para generar el vórtice. Luego, se agregó lentamente el polímero sobre el hombro del vórtice durante 10 min para evitar la formación de *fish eyes* y se dejó la solución polimérica en agitación durante 5 horas. Después, se ajustó el agitador a una velocidad menor (200 rpm) para asegurar la hidratación del polímero durante 18 horas.

Seguidamente se generó solución diluida a 300 ppm de HPAM en 900 mL de agua destilada agregando 54 mL de solución madre (90 mL para 500 ppm y 180 mL para 1.000 ppm). Posteriormente, la solución diluida se dejó en agitación a 200 rpm durante 30 min. Se prepararon dos frascos por cada concentración de solución diluida (300, 500 y 1.000 ppm) para dejar uno de ellos en ausencia de NPs y el otro en presencia de estas. Se dispersaron 500 ppm de NPs en los 900 mL de solución diluida lo cual se hizo agregando lentamente 0,45 g de NPs de sílice sobre el hombro del vórtice de la solución diluida en agitación a 400 rpm durante 10 min. Luego, se bajaron las revoluciones a 200 rpm durante 30 min.

De igual manera se procedió con la preparación de la solución madre del polímero HPAM con peso molecular de 12 MDa y soluciones diluidas a 300 ppm, 500 ppm y

1.000 ppm, en ausencia y presencia de nanopartículas a 500 ppm de concentración. La figura 13 muestra el montaje usado para la preparación de soluciones poliméricas.

Figura 13. Preparación de soluciones poliméricas: a) Solución madre b) Solución diluida 500 ppm c) Solución diluida 300 ppm en presencia de NPs.

a)



b)



c)



Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

2.2.2. Caracterización del polímero y nanopartículas

2.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La composición química de HPAM y HPAM más nanopartículas, en cuanto a grupos funcionales, se determinó mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro infrarrojo IRAffinity-1S a temperatura ambiente⁵⁰.

Esta técnica consiste en tomar una pequeña muestra de polímero macerado ya que de esta manera se aprovechan mejor las vibraciones que conforman a estos polímeros para la toma de IR. El equipo calcula determinada cantidad de luz que atraviesa el cuerpo que a su vez absorbe una parte esta luz mientras la otra atraviesa el cuerpo a determinada longitud de onda siendo la absorbancia y transmitancia dos aspectos del mismo fenómeno⁵¹.

2.2.2.2. Dispersión dinámica de luz (DLS)

El tamaño de agregado se midió a través de la dispersión dinámica de luz (DLS) usando un Nanoplus-3 de Micromeritics equipado con una celda de vidrio de 0.9 mL⁵². Este método no invasivo, establecido para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas y partículas en suspensión mediante el movimiento Browniano que describen, hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se puede obtener la

⁵⁰ *Ibid.*

⁵¹ GRANT, J. How-To: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). [En línea]. (Recuperado en 30 septiembre 2018). Disponible en <https://chem.uiowa.edu/sites/chem.uiowa.edu/files/people/shaw/JSJG%20-%20How%20To%20FTIR%20-%20141027.pdf>

⁵² GIRALDO, L. *Op cit.*

velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein⁵³ como se muestra en la ecuación 3:

$$d_{NP} = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_a} \quad (3)$$

Donde:

k_B : constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

T : es la temperatura en *Kelvin*.

η : viscosidad del medio *cP*.

D_a : coeficiente de difusión de partículas ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

2.2.3. Prueba de adsorción mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Adicional a la caracterización de polímero y nanopartícula, se evaluó la capacidad adsorptiva de las nanopartículas mediante análisis termogravimétrico para determinar la interacción de las nanopartículas con la matriz del polímero. Entonces, para evaluar la cantidad adsorbida de polímero en la superficie de las nanopartículas (N_{ads}), se utilizó un analizador termogravimétrico Q50 bajo una atmósfera de aire variando la temperatura de 30 a 800 °C a una velocidad de calentamiento fija de 5 °C/min y un flujo de aire de 100 mL/min. Los experimentos de adsorción se realizaron exponiendo una cierta masa de nanopartículas en un volumen fijo de solución con una concentración variable de polímero (C_E) entre 100 y 1.000 mg/L y para dos valores diferentes de relación volumen de solución/masa de NPs de SiO₂ (M) de 0,5 y 3 g/L para obtener una mejor visión de la interacción polímero-nanopartículas⁵⁴.

⁵³ MALVERN PANALYTICAL. Dispersión de luz dinámica (DLS). [En línea]. (Recuperado en 30 septiembre 2018). Disponible en <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>

⁵⁴ GIRALDO, L. *Op Cit*.

2.2.4. Pruebas de degradación mecánica

La degradación mecánica de las soluciones poliméricas en ausencia y presencia de NPs fue evaluada mediante la prueba de capilar que tiene como objetivo simular las condiciones de paso de las soluciones poliméricas por las facilidades de inyección, estado mecánico y cañoneos en la zona de interés. El procedimiento, según la norma API-RP 63, consistió en presurizar la solución polimérica a través de un tubo capilar a diferentes caudales de flujo obtenidos al variar la presión aplicada (60 psig – 1.000 psig) como se muestra en la figura 14 y 15.

La tasa de corte ó *Shear Rate* (SR) que sufrió la solución polimérica fue calculada con los caudales medidos que pasaron a través del capilar de diámetro conocido (1/16 de pulgada) según la ecuación 5. Para determinar la tasa de flujo fue necesario pesar previamente el contenedor de vidrio, tomar el tiempo que tardó en recolectarse la muestra y pesar la muestra degradada.

$$SR = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (5)$$

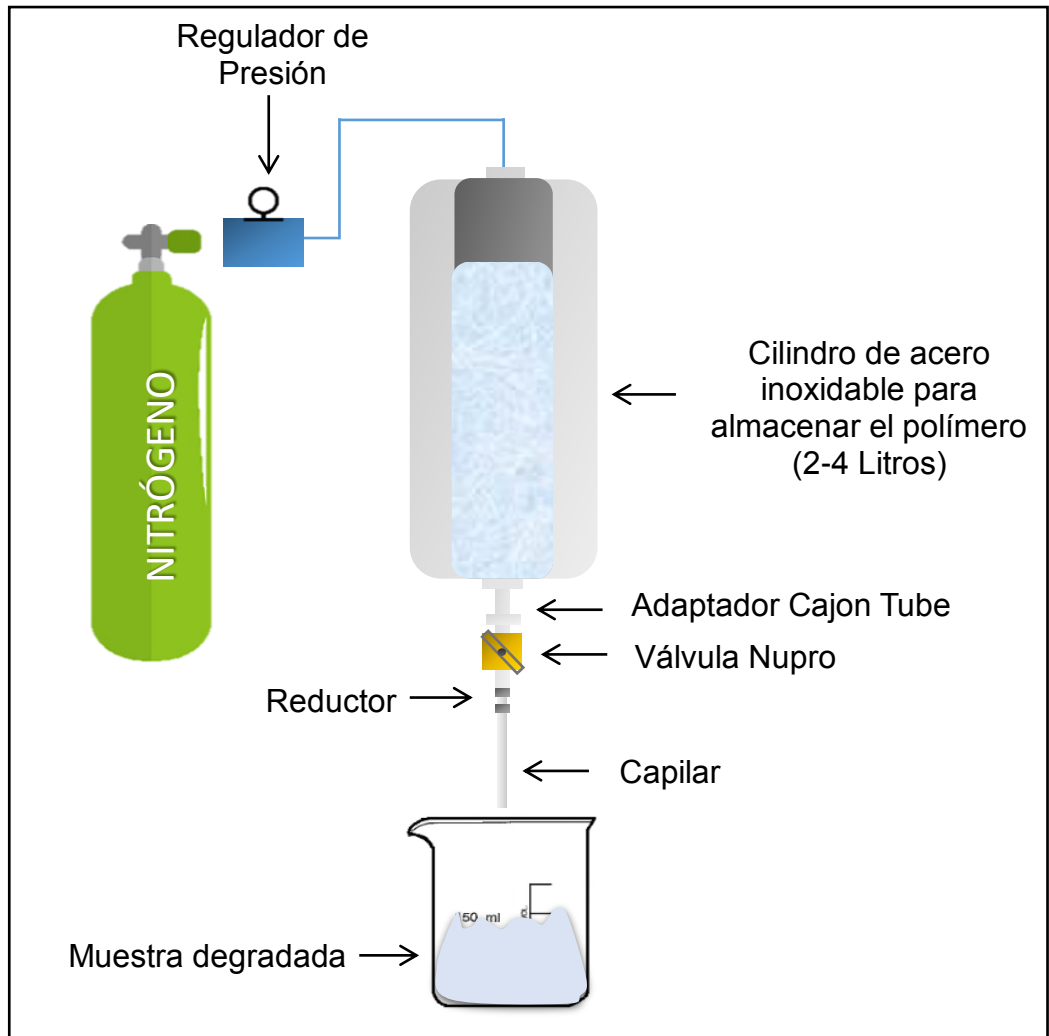
Donde:

SR: *Shear rate* ó tasa de corte, s⁻¹

Q: Tasa de flujo, cm³/s

R: Radio interno del capilar, cm

Figura 14. Esquema del equipo de prueba de capilar.



Fuente: Modificado de Norma API RP-63.

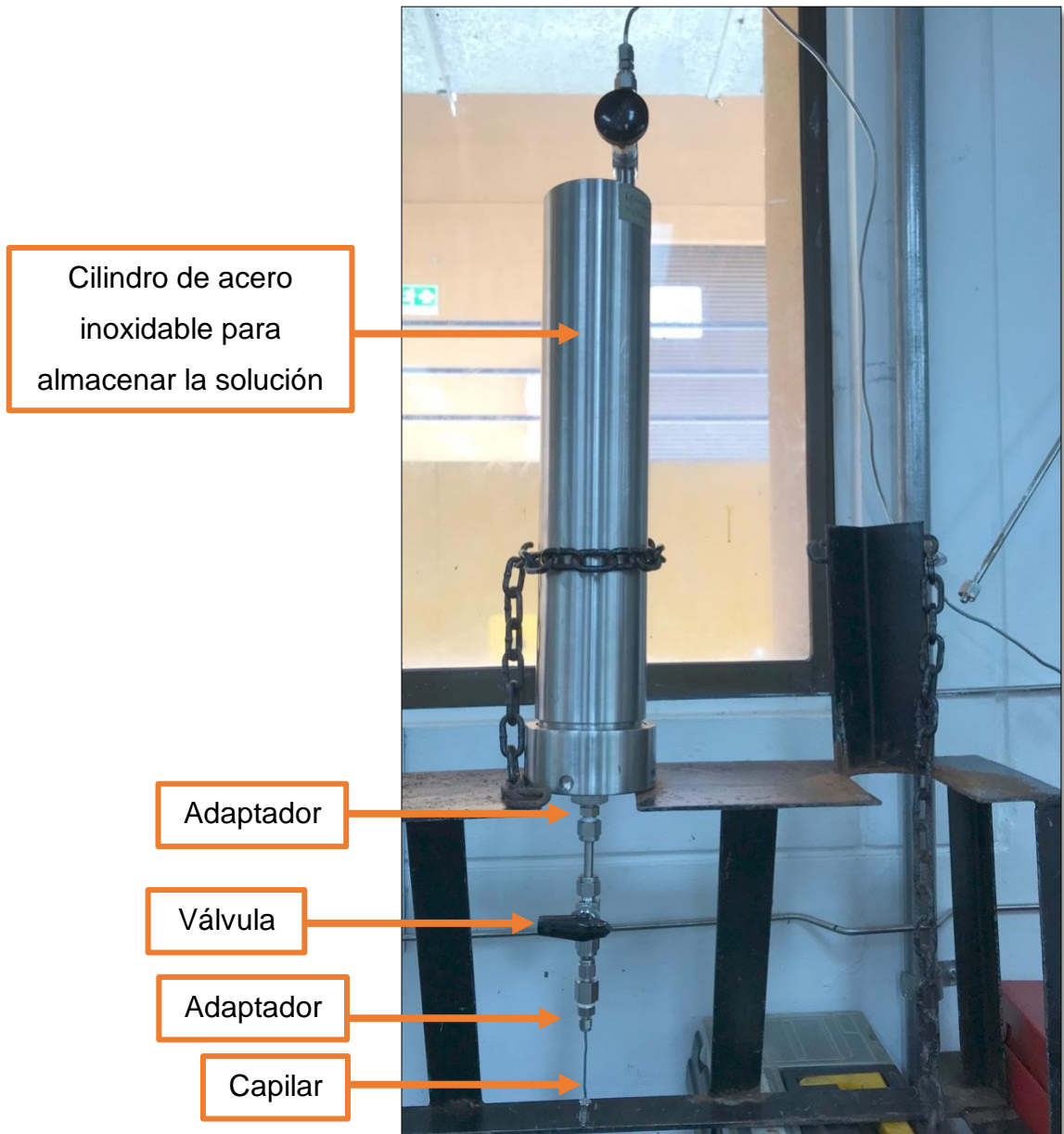
Los aparatos que componen el equipo para realizar la prueba de capilar como se muestra en la figura 14 son los siguientes:

1. Cilindro de acero inoxidable (capacidad de 2 a 4 litros) con una conexión en la parte superior a un tanque de nitrógeno y con una abertura de rosca macho en el fondo de media pulgada.
2. Tubo adaptador a tubo macho con 1/2 de pulgada a tubo de 1/4 de pulgada con un orificio de 0,1875 pulgadas.

3. Válvula (Nupro P4T serie SS-4P4T) con 1/4 de pulgada Swaglok dentro y fuera, con un orificio de 0,093 pulgadas.
4. Reductor de 1/4 de pulgada a 1/16 de pulgada. El reductor debe ser perforado para permitir que el tubo de con diámetro de 1/16 de pulgada pueda pasar.
5. Tubo capilar de diámetro conocido de 1/16 de pulgada. Los extremos del capilar no deben estar obstruidos.
6. Cilindro de Nitrógeno.
7. Regulador de Nitrógeno (máximo 100 psig).
8. Cronómetro.
9. Frascos de muestra con capacidad de 100 - 300 ml.
10. Balanza.

La prueba de capilar se realizó con el fin de identificar la pérdida de viscosidad de todas las soluciones diluidas en ausencia y presencia de nanopartículas para lo cual se midió viscosidad antes y después de aplicar el esfuerzo de corte, en un Viscosímetro Brookfield DV2TLV @ $7,3 \text{ s}^{-1}$ y $T = 23,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (aguja ULA-0 y DIN-86 para baja y alta viscosidad respectivamente) que se muestra en la figura 16. Para la medición de la viscosidad se utilizaron 20 mL de solución polimérica y el tiempo de cada medición fue de 10 min para permitir que el *spindle* girara hasta que la aguja del viscosímetro se estabilizara (la velocidad del *spindle* es igual a 6 rpm o $7,3 \text{ s}^{-1}$).

Figura 15. Equipo de medición de degradación mecánica mediante prueba de capilar.



Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

La pérdida de viscosidad fue calculada mediante la tasa de degradación según la ecuación 6 que se muestra a continuación:

$$\%DR = \frac{n_o - n_{deg}}{n_o - n_s} * 100 \quad (6)$$

Donde:

$\%DR$: Tasa de degradación

n_o : Viscosidad inicial de solución no degradada

n_{deg} : Viscosidad de solución degradada

n_s : Viscosidad del solvente, usualmente salmuera (agua)

La viscosidad del agua desionizada (n_s) utilizada en este estudio, se tomó como 1cP a temperatura ambiente.

Figura 16. Equipo de medición de viscosidad, Viscosímetro Brookfield DV2TLV.



Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. ANÁLISIS DE FTIR

La espectroscopía FTIR se empleó para conocer la composición química del polímero y del híbrido, y las interacciones potenciales entre el HPAM y las nanopartículas de sílice. La figura 17 muestra el espectro FTIR de HPAM y HPAM adsorbido en NPs de SiO₂. En el espectro FTIR de HPAM, se observan bandas características a 3.325 cm⁻¹ que se deben al estiramiento libre de OH⁵⁵, bandas de intensidad débil a 3.356 y 3.170 cm⁻¹ que se refieren a la presencia de humedad como es común con la mayoría de los polímeros secos. Las bandas a 1.380 cm⁻¹ están relacionadas con la existencia de enlaces C=O y aquellas a 2.967 cm⁻¹ con vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico C-H. Otras bandas débiles ubicadas a 1.110 cm⁻¹ y 1.010 cm⁻¹ son características de la vibración de estiramiento C-C⁵⁶.

Al agregar las nanopartículas de sílice a la solución polimérica de HPAM, se observa en el espectro FTIR que las bandas a 1.580 y 790 cm⁻¹ corresponden a estiramientos asimétricos y vibraciones de flexión del grupo Si - O - Si⁵⁷. La formación de enlaces de hidrógeno y enlaces hidrolizables entre las nanopartículas y el polímero se puede observar en las bandas a 950, 1.100, 1.550 y 1.750 cm⁻¹ correspondientes a la vibración de Si-OH, Si-O, Si-NH₂, y amidas, respectivamente. Los grupos -OH en la región 870-820 cm⁻¹ pueden posiblemente reaccionar con los grupos amida, aldehído y/o ácido carboxílico formando puentes de hidrógeno. Por otro lado, las bandas a 3.700 – 3.200 cm⁻¹ correspondientes a la

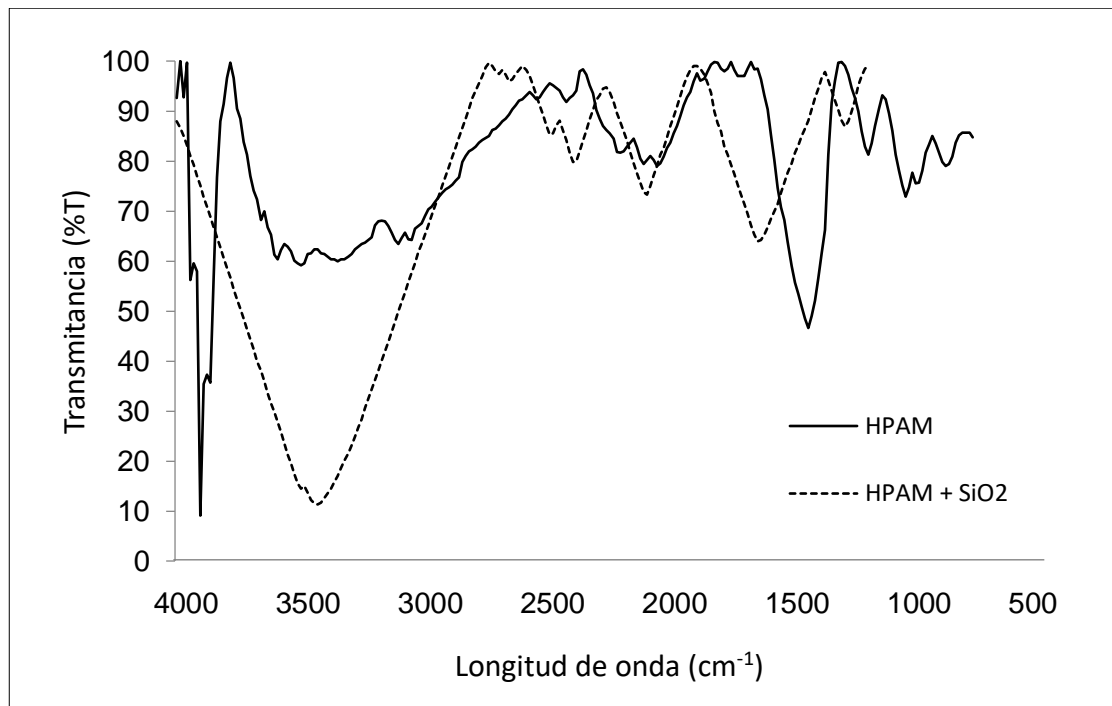
⁵⁵ SOCRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Chichester, UK: Jhon Wiley & Sons Ltd. 2004. ISBN 0470093072.

⁵⁶ MUKHOPADHYAY, P y GUPTA, R.K. Graphite, Graphene, and their polymer nanocomposites. CRC Press, 2012. ISBN 9781439827796.

⁵⁷ KANNAIYAN, D. et al. Enhanced photophysical properties of nanopatterned titania nanodots/nanowires upon hybridization with silica via block copolymer templated sol-gel process. *Polymers* 2(4). 2010.

vibración de los grupos NH, Si - OH y - OH muestran una menor intensidad después de la adición de nanopartículas⁵⁸.

Figura 17. Espectro FTIR de HPAM y HPAM adsorbido en NPs de SiO₂.



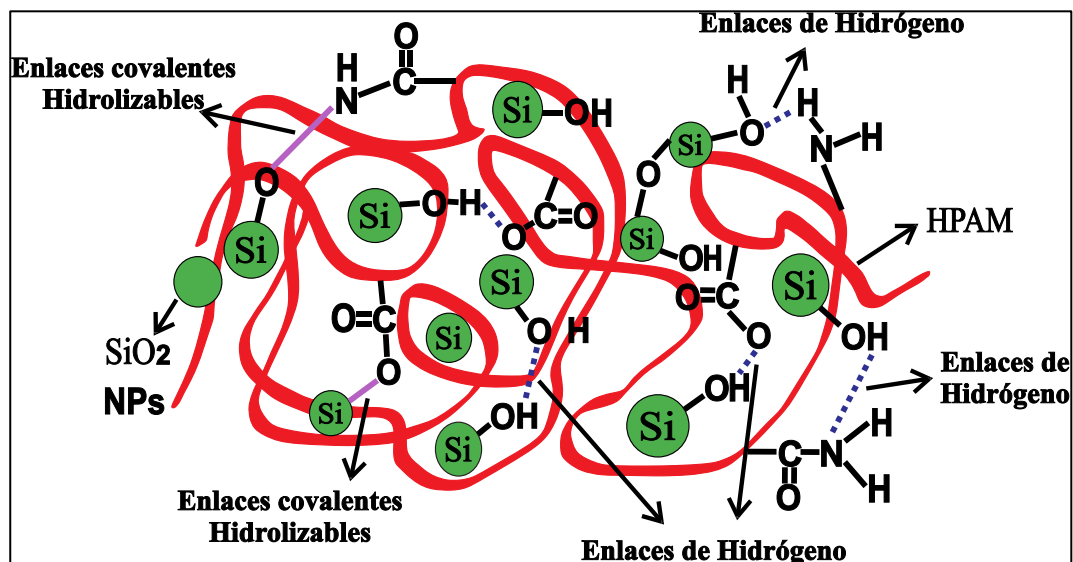
Fuente: Modificado de GIRALDO, L. *et al.* 2017.

El análisis de espectros obtenido confirma que los grupos funcionales de los componentes en el sistema interactúan formando puentes y/o enlaces de hidrógeno entre los grupos -OH disponibles en la superficie de las nanopartículas de SiO₂ con los grupos libres del polímero como oxígeno (amidas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos) y nitrógeno del polímero⁵⁹. En la figura 18 se muestra un esquema de las interacciones mencionadas entre las nanopartículas de sílice y HPAM.

⁵⁸ HARAGUCHI, K. *et al.* Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels of poly (N-isopropylacrylamide) an clay. *Macromolecules* 35 (27). 2002.

⁵⁹ GAO, H. *et al.* Bifunctional ultraviolet/ultrasound responsive composite TiO₂/polyelectrolyte microcapsules. *Nanoscale* 8 (9). 2016.

Figura 18. Interacciones potenciales entre NPs de SiO₂ y HPAM.



Fuente: HU, Z. *et al.* Rheological properties of partially hydrolysed polyacrylamide seeded by nanoparticles. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. No. 56 (12). 2017.

Las nanopartículas pueden actuar como agentes de reticulación de las cadenas del polímero, contribuyendo esto a la formación de una matriz nanopartículas-polímero más estable⁶⁰. La posible formación de enlaces cruzados covalentes hidrolizables entre las NPs de SiO₂ y HPAM también fortalecen su conexión y mejora la viscosidad de los híbridos⁶¹.

3.2. TAMAÑO DE AGREGADO DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS

La tabla 5 muestra el tamaño promedio de partícula del polímero, nanopartículas y del sistema nanopartículas – polímero, determinado mediante mediciones de DLS a 25 °C para 500 ppm de polímero en ausencia y presencia de 500 ppm de nanopartículas de SiO₂.

⁶⁰ BOAL, A.K. *et al.* Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature* 404 (6779), 746-748. 2000.

⁶¹ HU, Z. *Op. Cit.*

Tabla 5. Tamaño de agregado del sistema nanopartículas-polímero a 25 °C.

| Concentración de polímero (mg/L) | Concentración de nanopartículas de SiO ₂ (mg/L) | Tamaño promedio de agregado (+10 nm) |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 500 | 0 | 135 |
| 500 | 500 | 90 |
| 0 | 500 | 70 |

Fuente: GIRALDO, L. *et al.* 2017.

Los resultados obtenidos indican que, además de aumentar la viscosidad de la solución polimérica, el tamaño de agregado del sistema puede ser reducido significativamente por la adición de las nanopartículas⁶². En los procesos de inyección de polímero, esta reducción en el tamaño de agregado del sistema conduce a un incremento de la eficiencia por la inhibición del factor de resistencia residual debido al bloqueo de las gargantas de poro⁶³.

3.3. PRUEBA DE ADSORCIÓN MEDIANTE TGA

En la figura 19 se muestran los resultados de la prueba de adsorción mediante análisis termogravimétrico para concentraciones iniciales de polímero de 0 a 1.500 ppm y concentración de nanopartículas de 500 y 3.000 ppm. Se puede observar que cuando la dosificación de nanopartículas se fija en soluciones con diferentes concentraciones iniciales de polímero, las isothermas siguen un comportamiento de tipo Ib según IUPAC⁶⁴.

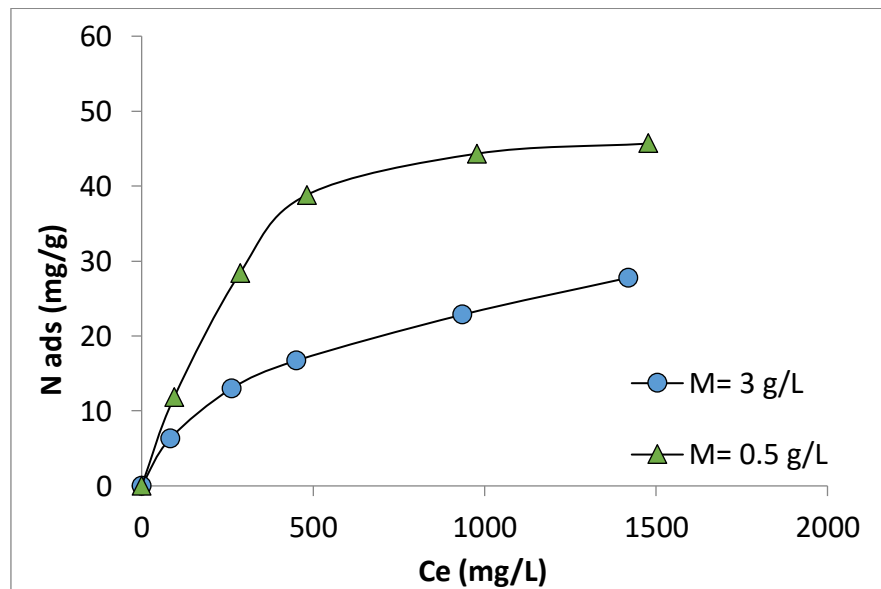
⁶² GIRALDO, L. *Op. Cit.*

⁶³ SORBIE, K.S. *Polymer-improved Oil Recovery*. Nueva York: Springer Science+Business Media, 1991.

⁶⁴ THOMMES, M. *et al.* *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 87 (9-10). 2015.

Por lo tanto, como la distribución del tamaño del agregado de polímero aumenta a medida que se incrementa la concentración, algunos grupos funcionales en la estructura HPAM podrían verse obstaculizados, debido a moléculas auto-asociativas, lo que resulta en una reducción de las interacciones específicas con la superficie de las nanopartículas y, por consiguiente, en la cantidad adsorbida. La forma de la isoterma muestra una rápida saturación del área superficial disponible por estos agregados, lo que resulta en una meseta para altas concentraciones de polímero. En consecuencia, las interacciones adsorbato-adsorbente se ven obstaculizadas con altas concentraciones de polímero debido a su auto-asociación⁶⁵.

Figura 19. Isotermas de adsorción de polímero sobre nanopartículas de SiO₂ variando la concentración de polímero inicial (0-1.500 mg/L) para valores de M de 0,5 y 3 g/L, y una temperatura fija de 25 °C.



Fuente: Modificado de GIRALDO *et al.* 2017.

⁶⁵ GIRALDO, L. *Op. Cit.*

3.4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA DEGRADACIÓN MECÁNICA

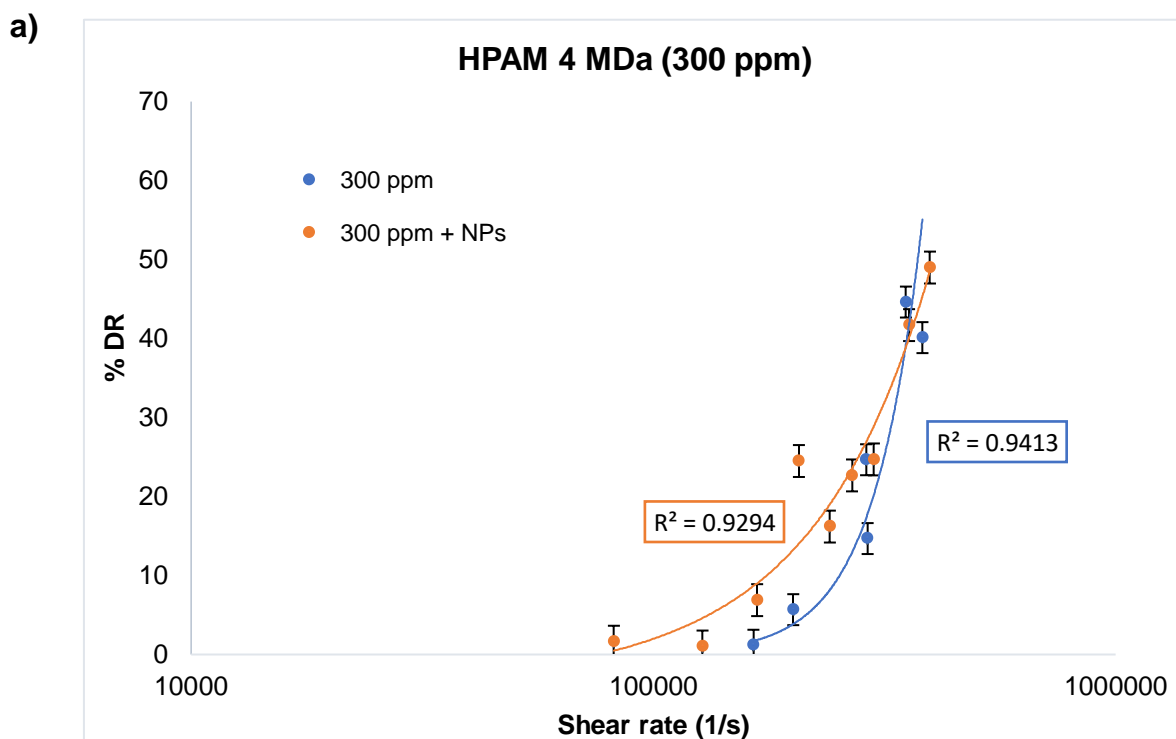
Los resultados que se presentan en esta sección, como se mencionó anteriormente, fueron obtenidos de las pruebas de capilar realizadas en el laboratorio de recobro secundario y mejorado del ICP, utilizando la misma solución madre que se empleó en el estudio de Giraldo *et al.* con el objetivo de garantizar reproducibilidad y poder ampliar dicha investigación.

En la primera parte de este apartado, se muestran los resultados de las pruebas de degradación mecánica en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice fumárica del polímero de menor peso molecular (4 MDa). Luego se presentan los resultados del polímero de mayor peso molecular (12 MDa) para finalmente hacer una comparación entre ellos. Es importante mencionar que las barras de error observadas en cada una de las gráficas que se presentan a continuación tienen valores fijos. Las mediciones de baja viscosidad (menor a 100 cP) fueron realizadas con aguja ULA-0 la cual tenía un error asociado de 1 cP. Las mediciones de alta viscosidad (mayor a 100 cP) fueron evaluadas con agua DIN-86 cuyo error asociado era de 5,7 cP. Entonces, teniendo en cuenta estos valores de error de las agujas del viscosímetro, se hallaron los valores fijos para las barras de error en las gráficas que, corresponden aproximadamente a 2 para todas las concentraciones de 300 ppm, 1,1 para las concentraciones de 500 ppm y 3 para las concentraciones de 1.000 ppm.

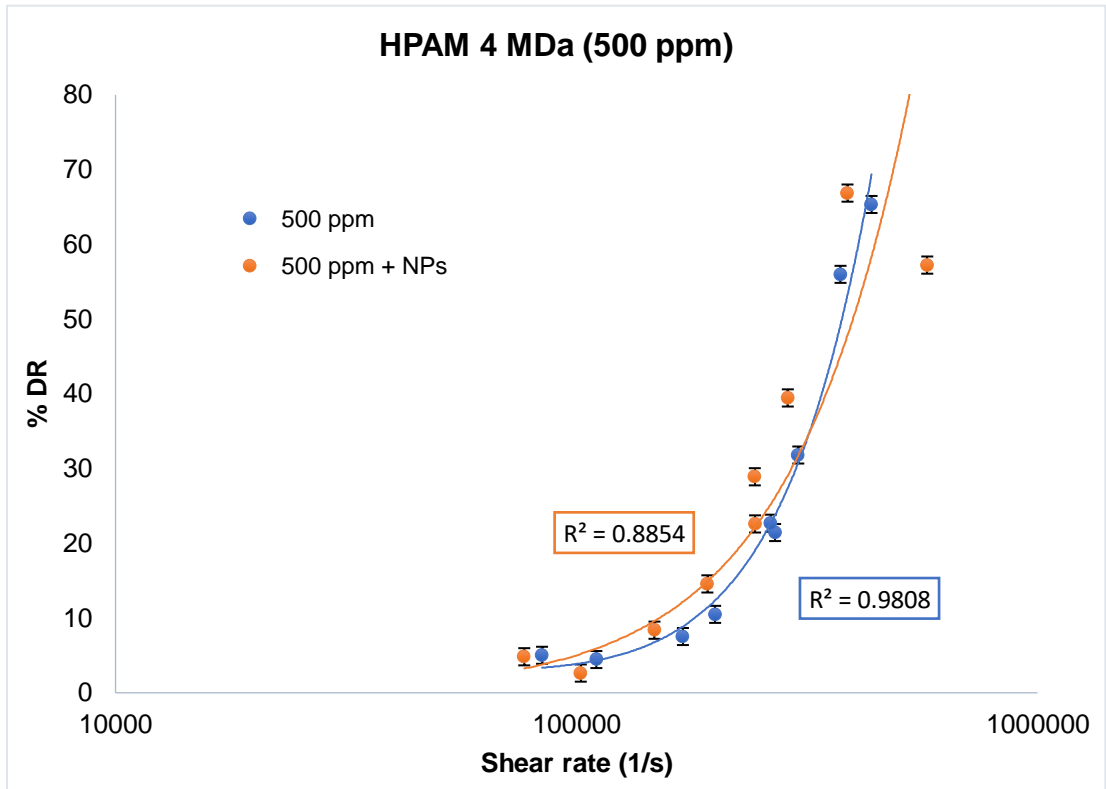
En la figura 20 se pueden observar los resultados obtenidos para HPAM de peso molecular de 4 MDa a concentración de a) 300, b) 500 y c) 1.000 ppm en ausencia y presencia de NPs. Se evidencia un comportamiento similar para las concentraciones de 300 y 500 ppm en donde la solución polimérica por debajo de 350.000 s^{-1} presenta una degradación levemente mayor con las NPs de SiO_2 y por encima de este punto presenta menor degradación en presencia de las nanopartículas.

En concentraciones de 1.000 ppm, se contempla una tendencia distinta en la cual la solución polimérica se degrada menos cuando hay presencia de NPs por debajo de 350.000 s^{-1} de velocidad de cizallamiento. Este comportamiento podría deberse a que las nanopartículas están ejerciendo una fuerza electrostática con la cual al aumentar la concentración de polímero logran adsorber mayor cantidad de este, dando a lugar a más interacciones entre los grupos $-\text{OH}$ disponibles en la superficie de las nanopartículas de SiO_2 con los grupos libres del polímero, y por consiguiente proporcionar mayor estabilidad al sistema polímero-nanopartículas.

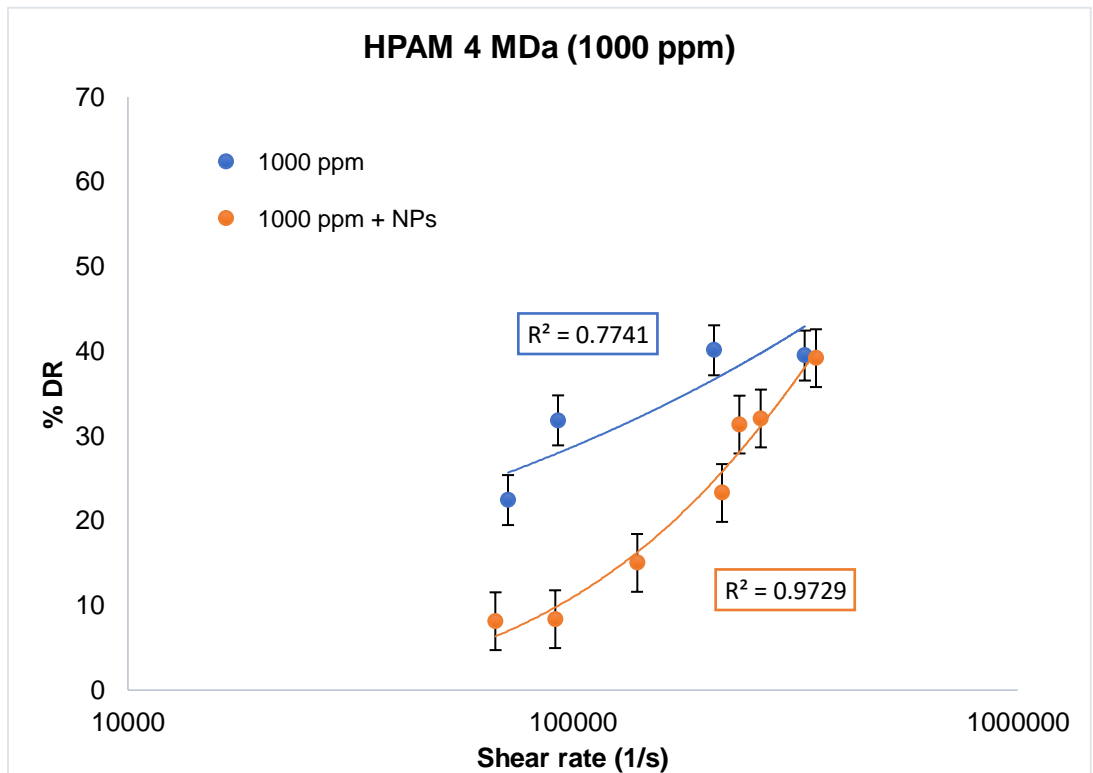
Figura 20. Degradación mecánica de HPAM de 4 MDa a concentración de a) 300, b) 500 y c) 1.000 ppm en ausencia y presencia de NPs.



b)

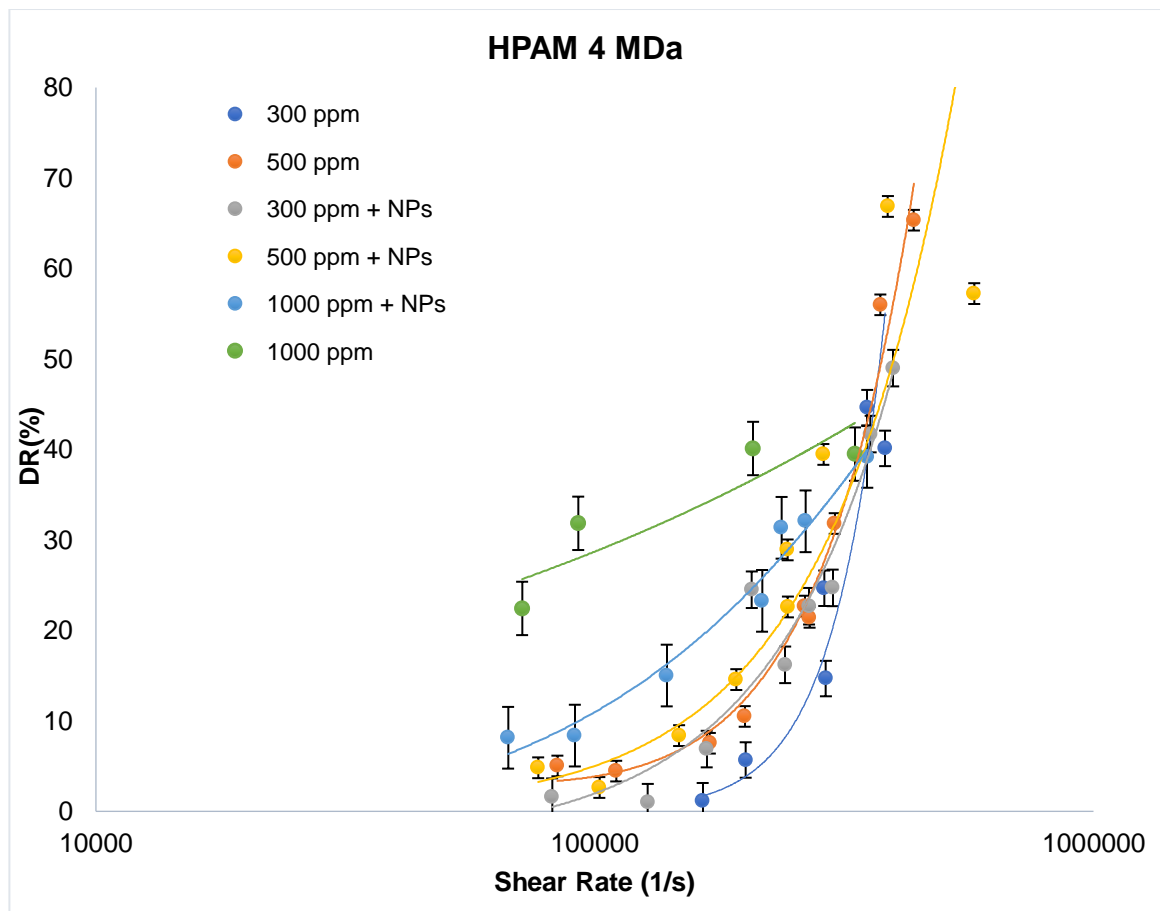


c)



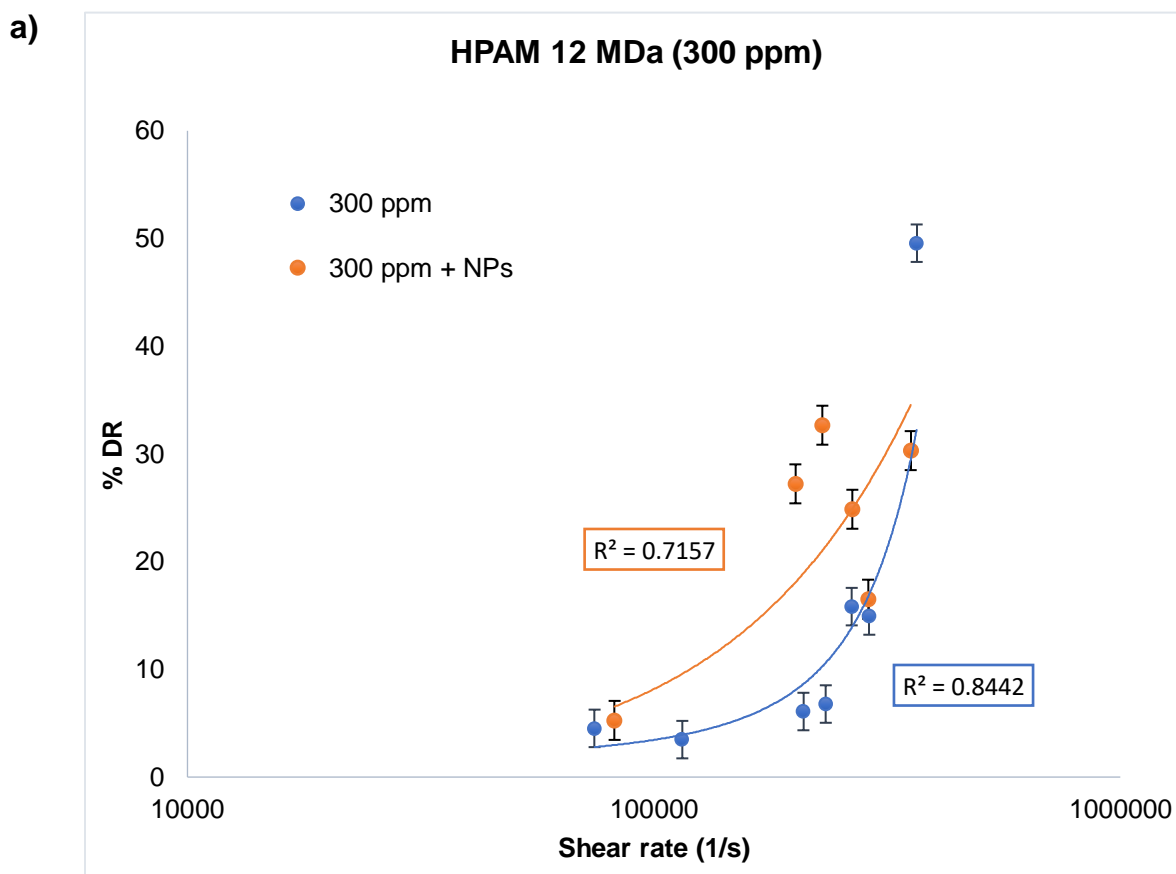
La figura 21 muestra el consolidado de los resultados de las pruebas de degradación mecánica para HPAM de 4 MDa en el cual se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de polímero, el porcentaje de pérdida de viscosidad es mayor. Aunque la presencia de NPs de sílice en la solución polimérica mostró un efecto positivo para la concentración de 1.000 ppm de HPAM, se evidencia que su tasa de degradación (línea azul claro) es mayor que la de soluciones poliméricas con concentraciones de 300 y 500 ppm de HPAM en ausencia y presencia de nanopartículas. Sin embargo, se puede destacar que la pérdida máxima de viscosidad hasta 350.000 s^{-1} de velocidad de cizallamiento, fue aproximadamente del 40% para todas las pruebas experimentales realizadas con este tipo de polímero.

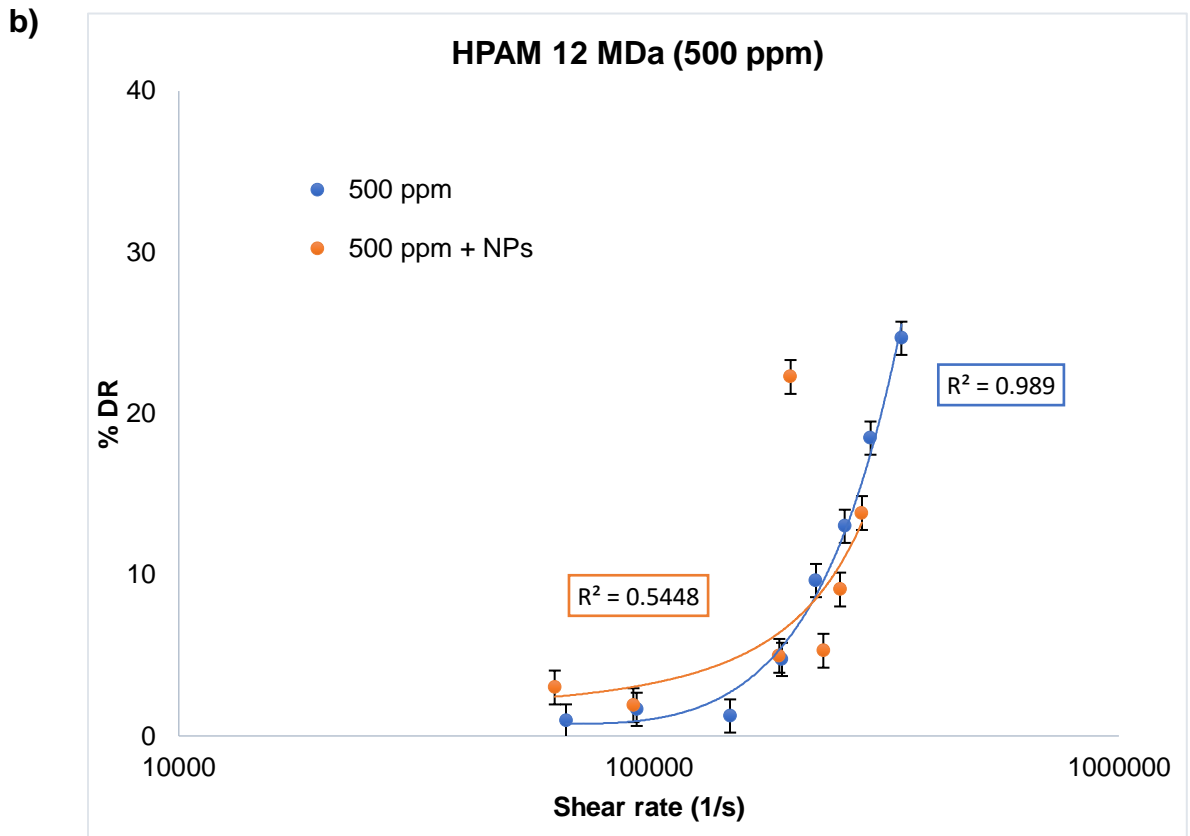
Figura 21. Consolidado de la degradación mecánica de HPAM de 4 MDa.



En la figura 22, se presentan los resultados obtenidos para HPAM de alto peso molecular (12 MDa) a concentración de a) 300 y b) 500 ppm en ausencia y presencia de NPs. Se puede evidenciar que, para ambas concentraciones, el comportamiento es similar al presentado anteriormente con el polímero de 4 MDa. Para la concentración de 300 ppm, la solución polimérica por debajo de 360.000 s^{-1} presenta una mayor degradación con las NPs de SiO_2 , y por encima de este punto, presenta una menor degradación en presencia de las nanopartículas. De igual manera ocurre para la concentración de 500 ppm, siendo 220.000 s^{-1} el valor de shear rate que muestra el cambio de tendencia.

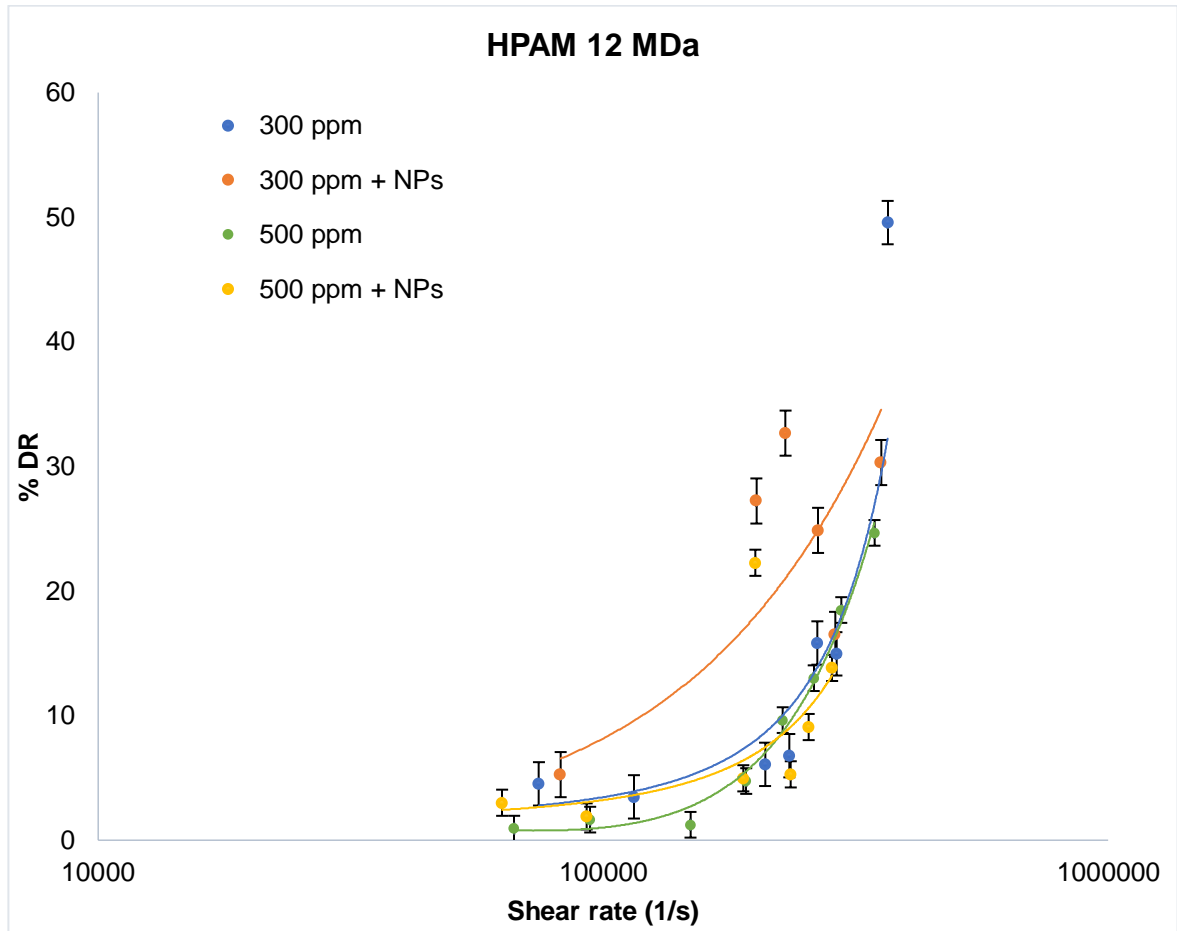
Figura 22. Degradación mecánica de HPAM de 12 MDa a concentración de a) 300 y b) 500 ppm en ausencia y presencia de NPs.





La figura 23 muestra el consolidado de los resultados de las pruebas de degradación mecánica para HPAM de 12 MDa en el cual se observa que a medida que se aumenta la concentración de polímero, la degradación por altos esfuerzos de cizallamiento es levemente menor en ausencia y presencia de nanopartículas. Además, se evidencia que la pérdida máxima de viscosidad hasta 356.000 s^{-1} de velocidad de cizallamiento, fue aproximadamente del 30% para todas las pruebas experimentales realizadas con este tipo de polímero.

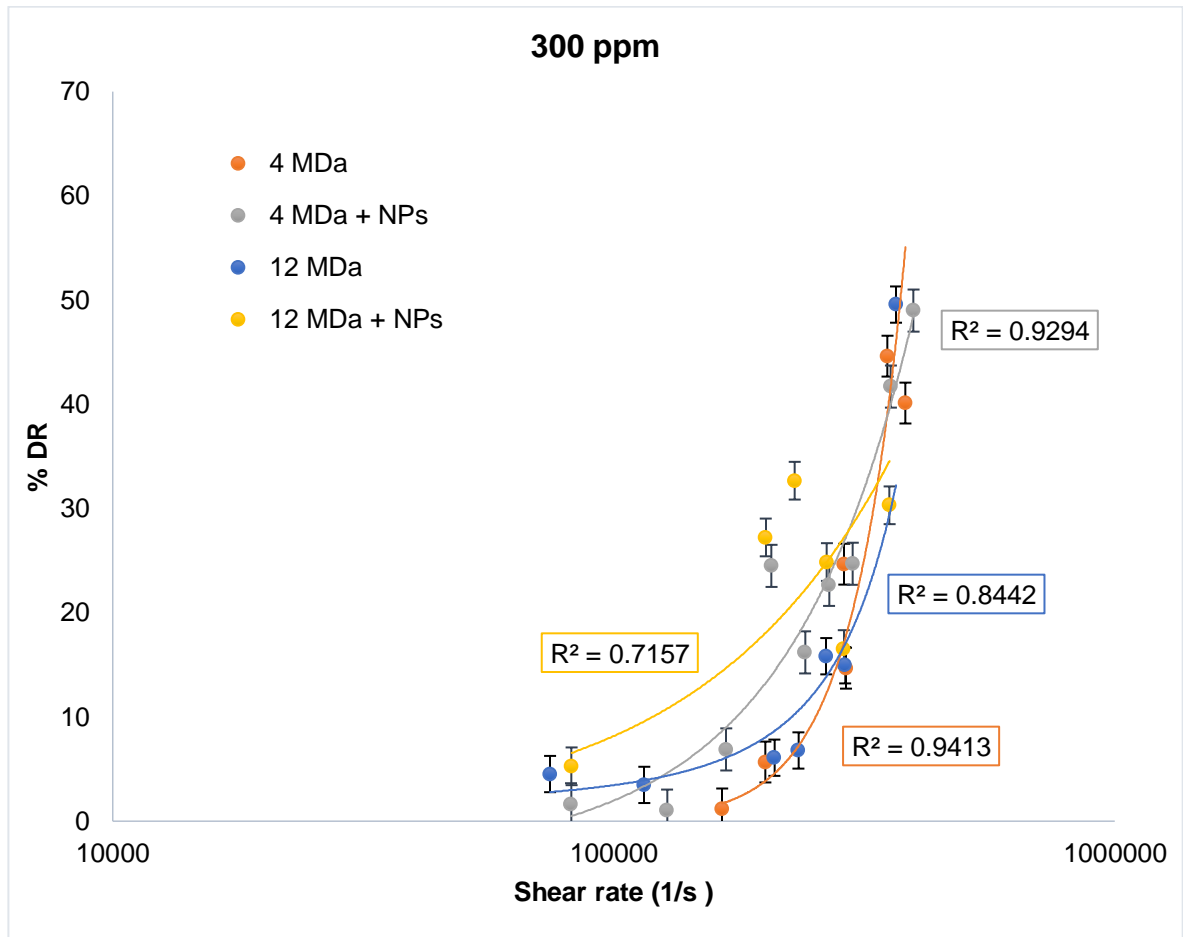
Figura 23. Consolidado de la degradación mecánica de HPAM de 12 MDa.



Seguidamente, se expone la comparación del comportamiento presentado en ambos tipos de polímeros (bajo y alto peso molecular) a concentraciones de 300 y 500 ppm.

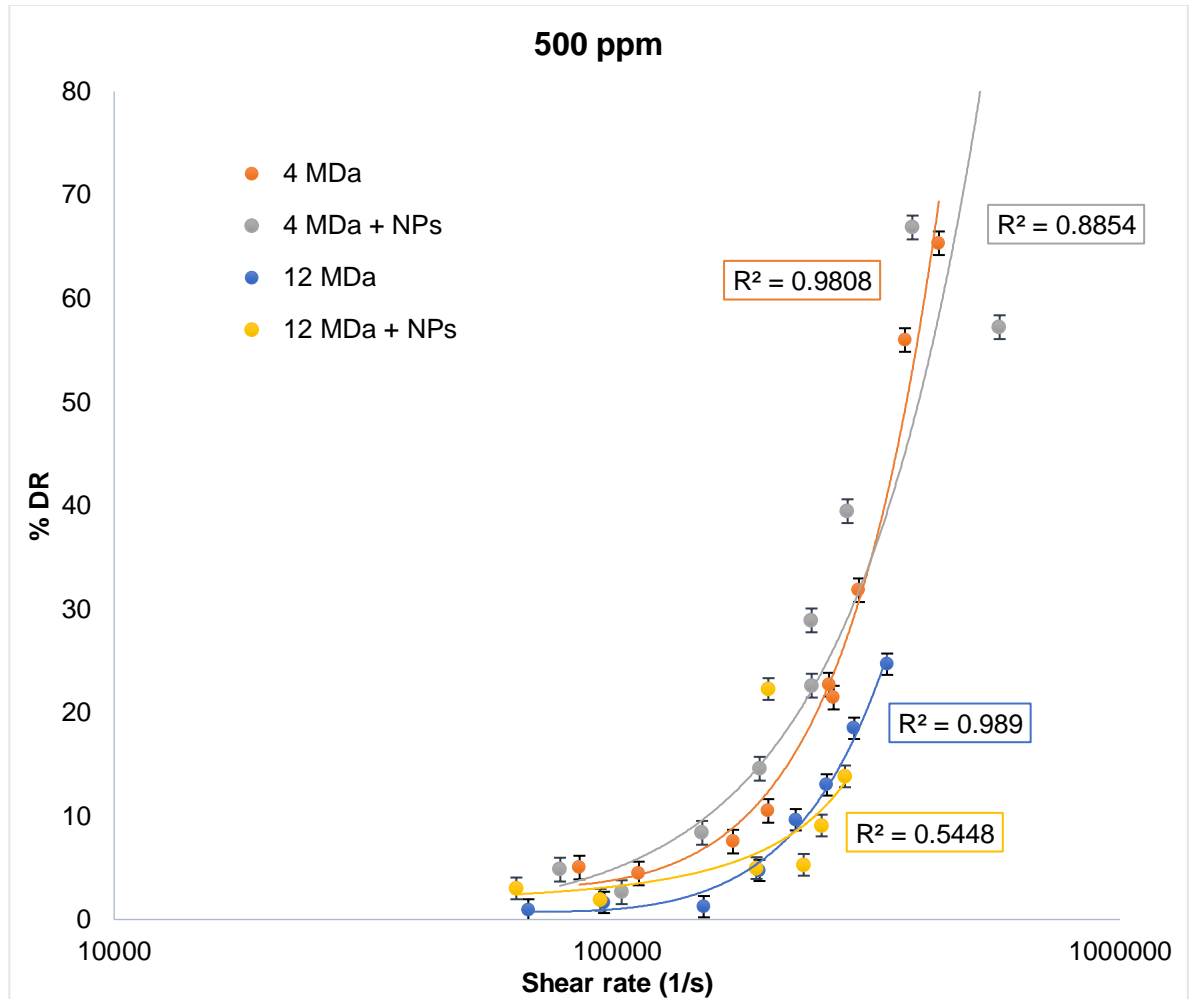
La figura 24 muestra que, para una concentración de 300 ppm de polímero, el polímero de menor peso molecular se degrada menos por debajo de 280.000 s^{-1} y por encima de este punto tiende a degradarse más que el de mayor peso molecular en ausencia y presencia de nanopartículas.

Figura 24. Degradación mecánica a 300 ppm de concentración para polímero de bajo y alto peso molecular.



En la figura 25 se puede observar que, para una concentración de 500 ppm, el polímero de mayor peso molecular presenta una menor pérdida de viscosidad en ausencia y presencia de nanopartículas. Esto comprueba que los polímeros de mayor peso molecular son más resistentes a la degradación a medida que aumenta la concentración de polímero. Sin embargo, la presencia de nanopartículas en las soluciones poliméricas no mostró un efecto positivo en la disminución de dicha pérdida de viscosidad a altos esfuerzos de cizallamiento.

Figura 25. Degradación mecánica a 500 ppm de concentración para polímero de bajo y alto peso molecular.



4. CONCLUSIONES

- A partir de los experimentos en laboratorio, se evidenció que la adición de las nanopartículas de sílice a las soluciones poliméricas a 1000 ppm, logró reducir la degradación mecánica de soluciones poliméricas aproximadamente en un 18% menos que en ausencia de nanopartículas.
- Se comprobó que a concentraciones bajas, la viscosidad inicial se redujo un 4,7%. Sin embargo, a concentración de 1000 ppm si se observó un aumento de viscosidad inicial del 7%, lo cual indica que la adición de las nanopartículas de SiO₂ no necesariamente tienen un efecto positivo en la viscosidad inicial de los nanofluidos antes de ser sometidos a degradación mecánica.
- Se confirmó que existe una compatibilidad de las nanopartículas de sílice fumárica con soluciones poliméricas de HPAM de peso molecular entre 4 y 12 MDa, debido a la formación de enlaces cruzados covalentes hidrolizables y puentes de hidrógeno entre las nanopartículas de SiO₂ y HPAM.

5. RECOMENDACIONES

- Variar la concentración de nanopartículas de sílice, fijando la concentración de polímero de 4 MDa de peso molecular a 1.000 ppm, ya que fue el parámetro en donde se evidenció una disminución considerable en el porcentaje de degradación del polímero cuando este es sometido a altas velocidades de corte.
- Realizar un estudio de factibilidad económica con respecto a la variación de la concentración de las nanopartículas de SiO_2 , y hacerle reproducibilidad.
- Realizar las pruebas de degradación mecánica utilizando válvulas reguladoras de flujo a diferentes orificios de regulación, puesto que se obtendrían resultados más representativos que los obtenidos por pruebas de capilar a altos valores de shear rate.
- Ampliar el presente estudio mediante la preparación de soluciones poliméricas en presencia de cationes monovalentes y divalentes, y evaluar su efecto al entrar en contacto con nanopartículas de sílice antes y después de someterse a degradación por altos esfuerzos de corte.

BIBLIOGRAFÍA

- ABIDIN, A. *et al.* Polymers for enhanced oil recovery technology. En: Elsevier, Procedia Chemistry, No. 4. 2012.
- BENITEZ, C. *et al.* Análisis de la variancia en experimentos factoriales. Cátedra de Estadística O.F. Santiago del Estero: Universidad Nacional de Santiago del Estero. Facultad de Ciencias Forestales, 2010.
- BENNETZEN, M.V. *et al.* Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery. Kuala Lumpur, Malaysia: International Petroleum Technology Conference, 10-12 December, 2014. p. 2.
- BOAL, A.K. *et al.* Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. Nature 404 (6779), 746-748. 2000.
- CARDENAS, F. Evaluación del efecto que producen las válvulas reguladoras de flujo (VRF) en la viscosidad del polímero en un proceso de recobro mejorado para el campo Yarigui. Tesis de Magister en Ingeniería de Petróleos y Gas. Bogotá: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2017.
- CLICKMICA. ¿Qué es un nanomaterial?. [En línea]. (Recuperado en 9 Septiembre 2018) Disponible en <https://clickmica.fundaciondescubre.es/conoce/100-preguntas-100-respuestas/que-es-un-nanomaterial/>
- DUPAS, A. *et al.* Mechanical degradation onset of polyethylene oxide used as a hydrosoluble model polymer for enhanced oil recovery. En: IFP Energies nouvelles, Oil & Gas Science and Technology, No. 67 (06). 2012.

- EOR process: results of rock – fluid interaction. Bogotá D.C.: ACIPET. XVII Congreso Colombiano de Petróleo y Gas, Octubre 18-20, 2017.
- FERREIRA, V. *et al.* Polyacrylamide Mechanical Degradation and Stability in the Presence of Iron. Rio de Janeiro, Brazil: Society of Petroleum Engineers . OTC Brazil, 24-26 October, 2017.
- GAO, H. *et al.* Bifunctional ultraviolet/ultrasound responsive composite TiO₂/polyelectrolyte microcapsules. *Nanoscale* 8 (9). 2016.
- GEIKKER, M.R. *et al.* Nanotechnologies for sustainable construction. En: *Sustainability of Construction Materials*, 2009.
- GIRALDO, L. *et al.* The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Oct. 2017.
- GRANT, J. How-To: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). [En línea]. (Recuperado en 30 septiembre 2018). Disponible en <https://chem.uiowa.edu/sites/chem.uiowa.edu/files/people/shaw/JSG%20-%20How%20To%20FTIR%20-%20141027.pdf>
- HARAGUCHI, K. *et al.* Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels of poly (N-isopropylacrylamide) an clay. *Macromolecules* 35 (27). 2002.
- HU, Z. *et al.* Rheological properties of partially hydrolysed polyacrylamide seeded by nanoparticles. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. No. 56 (12). 2017.

- ICP - ECOPETROL. Nanotecnología aplicada a recobro mejorado. 2018.
- JIMÉNEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y micelares) mediante analogías. Trabajo de grado (Ingeniera de Petróleos). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2009.
- KANNAIYAN, D. *et al.* Enhanced photophysical properties of nanopatterned titania nanodots/nanowires upon hybridization with silica via block copolymer templated sol-gel process. *Polymers* 2(4). 2010.
- KHALILINEZHAD, S.S. Improving heavy oil recovery in the polymer flooding process by utilizing hydrophilic silica nanoparticles. En: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2017.
- LAKE, L. Enhanced oil recovery. Nueva Jersey: Prentice Hall, 1989.
- LÓPEZ, Angel. Nanotecnología en la Ingeniería Petrolera: Conceptualización, Aplicaciones e Identificación de Modelos de Flujo. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2013.
- MAERKER, J.M. Shear Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. En: *SPE Journal*, No. 15 (04). 1975.
- MAGHZI, A. *et al.* An experimental investigation of silica nanoparticles effect on the rheological behavior of polyacrylamide solution to enhance heavy oil recovery. En: *Journal of Petroleum Science and Technology*. No. 31 (5), 2013.

- MALVERN PANALYTICAL. Dispersión de luz dinámica (DLS). [En línea]. (Recuperado en 30 septiembre 2018). Disponible en <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
- MUKHOPADHYAY, P y GUPTA, R.K. Graphite, Graphene, and their polymer nanocomposites. CRC Press, 2012. ISBN 9781439827796.
- OGOLO, N.A. *et al.* Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. Al-Khobar, Saudi Arabia: Society of Petroleum Engineers, SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, 8-11 April, 2012.
- OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. En: Elsevier, Energy, No. 77. 2014.
- PARÍS DE FERRER, M. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Maracaibo: Ediciones Astro Data S.A., 2001.
- SALEM, A.M. *et al.* A Comparative Investigation of Nano Particle Effects for Improved Oil Recovery – Experimental Work. Mishref, Kuwait: Society of Petroleum Engineers, SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference, 11-14 October, 2015.
- SANTAMARIA, O. The use of polymer enhanced with nanotechnology for chemical EOR process: results of rock – fluid interaction. Bogotá D.C.: ACIPET. XVII Congreso Colombiano de Petróleo y Gas, Octubre 18-20, 2017.

- SHENG, J. *et al.* Status of polymer-flooding technology. En: Society of Petroleum Engineers, Journal of Canadian Petroleum Technology, No. 54 (02). 2015.
- SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Oxford: Elsevier Inc., 2011.
- SHUPE, R.D. Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers. Journal of Petroleum Technology. No. 33 (08), 1981.
- SOCRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Chichester, UK: Jhon Wiley & Sons Ltd. 2004. ISBN 0470093072.
- SORBIE, K. Polymer-Improved oil recovery. Nueva York: Springer Science+Business Media, 1991.
- SUÁREZ, Jorge. Evaluación experimental del efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de sílice. Tesis de Magíster en Ingeniería de Petróleos. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía, 2017.
- SUN, X. *et al.* Application of nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A critical review of recent progress. En: Energies, No. 10 (03). 2017.
- THE ROYAL SOCIETY AND THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. London, UK: *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 2004. p. 26,28. ISBN 0-85403-604-0.

- THOMAS, S. *et al.* Foundations of Nanotechnology: Nanoelements Formation and Interaction. Oakland, Canada: Apple Academic Press, 2014. p. 13-15. ISBN 9781771880282.
- THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87 (9-10). 2015.
- ZAITOUN, A. *et al.* Shear Stability of EOR Polymers. SPE Journal, No. 17 (02). 2012.
- ZERKALOV, G. Polymer flooding for enhanced oil recovery. [En línea]. (Recuperado en 17 marzo 2018). Disponible en <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zerkalov1/>