

Evaluación del efecto de la incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en geles poliméricos convencionales para control de agua en un yacimiento de crudo pesado

Valeria Salgado Carabali

Trabajo de Grado para Optar el Título de Magister en Ingeniería Química

**Director**

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magíster en Ingeniería de Petróleos e Ingeniería de Hidrocarburos

**Codirector**

Arlex Chaves Guerrero

Doctor en Ingeniería Química

María Isabel Sandoval Martínez

PhD (c) en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Maestría en Ingeniería Química  
Bucaramanga

2026

### **Dedicatoria**

*A Dios, por proveerme de valentía y fe cada día, por ser mi fortaleza en los momentos difíciles y por guiar cada paso de mi vida. A mi mamá Libia, a quien amo profundamente, por ser mi ejemplo de perseverancia, por su amor incondicional y por creer siempre en mis capacidades. A mi papá Jorge, quien ha dado todo por mí y ha apostado siempre por mis sueños, por su sacrificio, apoyo inquebrantable y por enseñarme el valor del esfuerzo. A mi hermano Brayan, quien siempre está a mi lado como mi soporte, mi cómplice y mi amigo incondicional en cada etapa de mi vida. A mis abuelos, Doña Rosalía y Don Hermógenes, quienes siempre han cuidado de mí y de mis sueños con amor infinito, sabiduría y bendiciones. A mi familia, que siempre será mi refugio en todo tiempo, mi roca. Ustedes son el pilar de mi vida, la razón de cada esfuerzo y el motor que impulsa mis sueños. Gracias por cada palabra de aliento, por acompañarme en las victorias y sostenerme en las adversidades. Su amor inagotable, paciencia y confianza han sido la luz que guía mi camino. Este logro no es solo mío, es de todos ustedes, porque cada sacrificio que han hecho por mí se refleja en cada logro de mi vida y yace en estas páginas.*

*A mis amigos Ana María, Sebastián, Daniel, Juan Daniel, Robert y Valentina, por quienes agradezco infinitamente a Dios y a la vida, pues son un regalo del cielo que ha llenado este camino de alegrías, apoyo y momentos inolvidables.*

*A todos ustedes, gracias por ser parte fundamental de este logro por ser parte de mi vida.*

**Valeria Salgado Carabali**

### Agradecimientos

Al Magister *Samuel Muñoz Navarro*, por su guía y dirección durante el desarrollo de este trabajo, así como por sus valiosas orientaciones y aportes académicos; por la confianza depositada, por cada impulso, por su amabilidad y gentileza brindadas en cada momento, y por la motivación que inspiró para que cada día diera lo mejor de mí. Su disposición y apoyo fueron fundamentales para la consolidación de esta investigación.

A la PhD(c) *María Isabel Sandoval*, por su acompañamiento como codirectora y, especialmente, por su apoyo incondicional a lo largo de todo este proceso. Su disposición permanente, compromiso y calidad humana, junto con sus valiosos aportes académicos, fueron para imprescindibles en el desarrollo y culminación de esta investigación.

Al Doctor *Arlex Chaves Guerrero*, por su apoyo y guía como codirector, sus valiosas sugerencias y contribuciones académicas, por la amabilidad y generosidad que siempre lo caracterizaron, los cuales contribuyeron de manera significativa al desarrollo y fortalecimiento de este trabajo.

A la Ing. *Paola Dávila*, por su servicialidad y disposición a lo largo del desarrollo de este trabajo, así como por su colaboración constante en las diferentes etapas del proceso, por sus consejos y la motivación permanente, los cuales fueron significativos para el desarrollo de esta investigación.

Al Magister *Andrey Jiménez*, por su calidez humana, disposición y apoyo constante, así como por su valiosa colaboración en las diferentes etapas del proceso experimental, lo cual fue importante en el desarrollo de este trabajo.

Al Magíster *Juan Diego Ceballos*, por sus valiosas recomendaciones, guía y apoyo constante a lo largo de este proceso, así como por su disposición y acompañamiento, que contribuyeron de manera significativa al desarrollo de este trabajo.

A los Ingenieros *Jefferson Andrés Ramírez* y *José Luis Duarte*, por su apoyo, acompañamiento y disposición durante el trabajo en laboratorio, así como por su colaboración y asistencia en las diferentes actividades experimentales desarrolladas a lo largo de esta investigación.

A mis colegas y compañeros de trabajo *Julián Sanabria, Daniela Salazar, Aura Michell Perdomo, Angélica Barrera, Sergio Castellanos* y *Nicolás Mateus* por su amabilidad y compañerismo, así como por el apoyo y el ambiente de trabajo colaborativo que hicieron más llevadero y enriquecedor este proceso académico.

A mis exestudiantes codirigidos *Juan* y *Luis*, cuyo trabajo, compromiso y dedicación contribuyeron de manera significativa a mi crecimiento profesional y al fortalecimiento de mis habilidades de liderazgo, dejando un valioso aprendizaje tanto en lo académico como en lo personal.

Al *Ministerio de Ciencia y Tecnología (Minciencias)*, a la *Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH)*, a *Energy Frontera* y a la *Universidad Industrial de Santander* por su apoyo financiero. Este trabajo fue apoyado financieramente por el Proyecto 1102-1035-92931 contrato 036 2023. Además, agradezco por el apoyo experimental a los grupos de investigación de *Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST)*, al *Grupo de Recobro Mejorado (GRM)* y al *Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)*.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1. OBJETIVOS .....	20
1.1. Objetivo General.....	20
1.2. Objetivos Específicos.....	20
2. FORMULACIÓN DE GELES POLIMÉRICOS NANOCOMPUESTOS.....	21
2.1. Geles poliméricos como método de control de agua en yacimientos petroleros	21
2.1.1. Generalidades de la incorporación de nanopartículas de óxido metálico en geles poliméricos para aplicaciones de corte de agua.....	27
2.2. Formulación de geles poliméricos nanocompuestos.....	33
2.2.1. Materiales y métodos .....	34
2.2.2. Determinación de la consistencia y resistencia del gel nanocompuesto .....	37
2.2.3. Evaluación de compatibilidad fluido – fluido/ gel – crudo.....	44
2.2.4. Evaluación de compatibilidad roca – fluido/ mineral-gel.....	45
2.2.5. Evaluación del fenómeno de sinéresis en las formulaciones .....	47
2.3. Resultados y discusión.....	48
2.3.1. Evaluación de la consistencia y resistencia de los geles nanocompuestos a partir del “Test de Sydansk” .....	48

# NANOGELES POLIMÉRICOS PARA CONTROL DE AGUA

	6
2.3.2. Compatibilidad fluido – fluido/ gel – crudo .....	63
2.3.3. compatibilidad roca – fluido/ mineral-gel.....	66
2.3.4. Porcentaje de sinéresis en las formulaciones .....	69
2.4. Conclusiones .....	73
3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA Y MICROESTRUCTURA DE LAS FORMULACIONES A PARTIR DE PRUEBAS REOLÓGICAS.....	76
3.1. Materiales y métodos .....	79
3.1.1. Pruebas rotacionales: curvas de flujo ( $\tau$ vs $\gamma$ ) .....	80
3.1.2. Ensayos oscilatorios: barrido de amplitud .....	80
3.2. Resultados y discusión .....	81
3.2.1. Evaluación de las curvas de flujo ( $\tau$ vs $\gamma$ ) de los geles nanocompuestos...	81
3.2.2. Evaluación del barrido de amplitud de los geles nanocompuestos.....	86
3.3. Conclusiones .....	93
4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BLOQUEO DE LOS SISTEMAS GELIFICANTES NANOCOMPUESTOS. ....	96
4.1. Materiales y métodos .....	98
4.1.1. Determinación del factor de resistencia residual (RRF).....	98
4.2. Resultados y discusión .....	103
4.3. Conclusiones .....	106
5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MICROESTRUCTURAL DEL GEL POLIMÉRICO NANOCOMPUESTO. ....	108

5.1.	Materiales y métodos .....	109
5.1.1.	Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR)	110
5.1.2.	Caracterización por microscopia crio-SEM y SEM.....	111
5.2.	Resultados y discusión .....	111
5.2.1.	Análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR)	111
5.2.2.	Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (CRYO-SEM).....	116
5.3.	Conclusiones .....	124
6.	CONCLUSIONES GENERALES.....	126
7.	RECOMENDACIONES.....	128
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
	APÉNDICES.....	139

### Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición y rendimiento de algunos geles nanocompuestos basados en óxidos metálicos en años recientes .....	32
<b>Tabla 2.</b> Composición iónica del agua de formación del campo .....	36
<b>Tabla 3.</b> Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado del campo .....	37
<b>Tabla 4.</b> Investigaciones sobre el efecto de la concentración de NPs en las propiedades reológicas de geles nanocompuestos.....	39
<b>Tabla 5.</b> Diseño experimental para las pruebas de resistencia del gel .....	41
<b>Tabla 6.</b> Código de evaluación consistencia del Gel .....	42
<b>Tabla 7.</b> Código de evaluación resistencia del Gel .....	43
<b>Tabla 8.</b> Caracterización del sustrato sólido del campo.....	46
<b>Tabla 9.</b> Códigos de Sydansk para el hidrogel convencional .....	51
<b>Tabla 10.</b> Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos.....	51
<b>Tabla 11.</b> Análisis de varianza para el tiempo de inicio gelificación .....	56
<b>Tabla 12.</b> Análisis de varianza para la consistencia final .....	58
<b>Tabla 13</b> Formulaciones derivadas del proceso de formulación.....	79
<b>Tabla 14.</b> Formulaciones evaluadas en las pruebas de RRF .....	98
<b>Tabla 15.</b> Propiedades de los medios porosos.....	100
<b>Tabla 16.</b> Códigos de Sydansk para el hidrogel convencional .....	147
<b>Tabla 17.</b> Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> [25-200 ppm] .....	147

**Tabla 18.** Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25-200 ppm] ..... 148

**Tabla 19.** Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  [1000-5000 ppm] ..... 149

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Inyección de gel polimérico como método de control de agua.....	23
<b>Figura 2.</b> Red polimérica entrecruzada .....	24
<b>Figura 3.</b> Clasificación estructural de un polímero.....	25
<b>Figura 4.</b> Geles poliméricos nanocompuestos .....	28
<b>Figura 5.</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental .....	34
<b>Figura 6.</b> Protocolo experimental de preparación de geles poliméricos nanocompuestos .....	38
<b>Figura 7.</b> Criterios visuales para determinar la Gelificación .....	42
<b>Figura 8.</b> Sistema Fluido – Fluido/ Gel -Crudo .....	44
<b>Figura 9.</b> Metodología de la prueba de compatibilidad Gel – Crudo .....	45
<b>Figura 10.</b> Metodología de la prueba de compatibilidad Gel – Roca .....	47
<b>Figura 11.</b> Dispersión de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
<b>Figura 12.</b> Diagrama de Pareto Estandarizada para el tiempo de inicio de gelificación .	56
<b>Figura 13.</b> Efectos principales para el tiempo de inicio de gelificación .....	57
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Pareto Estandarizada para la consistencia final .....	59
<b>Figura 15.</b> Efectos principales para la consistencia final.....	60
<b>Figura 16.</b> Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (25- 200 ppm) .....	61
<b>Figura 17.</b> Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-200 ppm).....	61

<b>Figura 18.</b> Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (1000-5000 ppm).....	62
<b>Figura 19.</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (25-200 ppm) – Crudo .....	63
<b>Figura 20.</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-200 ppm) – Crudo .....	64
<b>Figura 21.</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (1000-5000 ppm) – Crudo .....	65
<b>Figura 22.</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (25-200 ppm) – Roca .....	67
<b>Figura 23 .</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-200 ppm) – Roca .....	67
<b>Figura 24.</b> Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (1000-5000 ppm) – Roca .....	68
<b>Figura 25.</b> Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
<b>Figura 26.</b> Curvas de flujo de geles con nanopartículas de SiO <sub>2</sub> (25–200 ppm) .....	83
<b>Figura 27.</b> Curvas de flujo de geles con nanopartículas de SiO <sub>2</sub> (1000–5000 ppm) .....	83
<b>Figura 28.</b> Curvas de flujo de geles con nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25–200 ppm) .....	84
<b>Figura 29.</b> Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de SiO <sub>2</sub> (25–200 ppm).....	88
<b>Figura 30.</b> Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25–200 ppm)....	89
<b>Figura 31.</b> Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de SiO <sub>2</sub> (1000–5000 ppm) .....	92
<b>Figura 32.</b> Esquema del montaje de una prueba de desplazamiento lineal.....	99

<b>Figura 33.</b> Distribución de fluidos en el medio poroso para la prueba de RRF.....	101
<b>Figura 34.</b> Factor de resistencia residual al agua .....	103
<b>Figura 35.</b> Porcentaje de reducción de la permeabilidad al agua.....	104
<b>Figura 36.</b> Efecto de la concentración de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> en el FRR de geles HPAM/PEI .....	104
<b>Figura 37.</b> Espectro infrarrojo del gel convencional fluido (HPAM+PEI).....	112
<b>Figura 38.</b> Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (25-200 ppm).....	113
<b>Figura 39.</b> Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-200 ppm) .....	114
<b>Figura 40.</b> Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> (1000-5000 ppm) .....	115
<b>Figura 41.</b> Microscopia estructural del Gel 1 (0 ppm de SiO <sub>2</sub> ) .....	117
<b>Figura 42.</b> Microscopia estructural del Gel 12 (2000 ppm de SiO <sub>2</sub> ) .....	118
<b>Figura 43.</b> Microscopia estructural del Gel 14 (5000 ppm de SiO <sub>2</sub> ) .....	119
<b>Figura 44.</b> Microscopia estructural de la roca post-Gel 1 (0 ppm de SiO <sub>2</sub> ).....	120
<b>Figura 45.</b> Microscopia estructural de la roca post-Gel 12 (2000 ppm de SiO <sub>2</sub> ).....	122
<b>Figura 46.</b> Microscopia estructural de la roca post-Gel 14 (5000 ppm de SiO <sub>2</sub> ).....	123
<b>Figura 47.</b> Reacción de modificación superficial .....	139
<b>Figura 48.</b> Espectro infrarrojo del óxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> ) con y sin tratamiento de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	139
<b>Figura 49.</b> Espectro infrarrojo del óxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) con y sin tratamiento de NaOH .....	140
<b>Figura 50.</b> Distribución de tamaño de partículas de NPs.....	140
<b>Figura 51.</b> Potencial zeta de las NPs en salmuera sintética del campo.....	141
<b>Figura 52.</b> Difractograma XRD de SiO <sub>2</sub> - Sin tratamiento .....	141

<b>Figura 53.</b> Difractograma XRD de SiO <sub>2</sub> - Con tratamiento.....	142
<b>Figura 54.</b> Difractograma XRD de SiO <sub>2</sub> .....	142
<b>Figura 55.</b> Difractograma XRD de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Sin tratamiento .....	143
<b>Figura 56.</b> Difractograma XRD de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Con tratamiento.....	143
<b>Figura 57.</b> Difractograma XRD de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	144
<b>Figura 58.</b> Micrografía 3D topográfica de la superficie de las NPs .....	144
<b>Figura 59.</b> Micrografía topográfica por AFM de la superficie de las NPs .....	145
<b>Figura 60.</b> Análisis topográficos del tamaño de partícula de la NPs .....	146
<b>Figura 61.</b> Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de SiO <sub>2</sub> .....	150
<b>Figura 62.</b> Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	150
<b>Figura 63.</b> Geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> a una concentración de 25-200 ppm.....	151
<b>Figura 64.</b> Geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> a una concentración de 1000-5000 ppm..	152
<b>Figura 65.</b> Geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a una concentración de 25-200 ppm.....	153
<b>Figura 66.</b> Geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> a una concentración de 25-200 ppm.....	154
<b>Figura 67.</b> Geles nanocompuestos con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a una concentración de 25-200 ppm.....	155
<b>Figura 68.</b> Geles nanocompuestos con SiO <sub>2</sub> a una concentración de 1000-5000 ppm..	156
<b>Figura 69.</b> Barrido de amplitud gel fluido convencional .....	157

**Lista de Apéndices**

Apéndice A Funcionalización y caracterización de nanopartículas .....	139
Apéndice B Pruebas Rotacionales .....	147
Apéndice C Pruebas Oscilatorias.....	154

## Resumen

**Título:** Evaluación del efecto de la incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en geles poliméricos convencionales para control de agua en un yacimiento de crudo pesado<sup>1</sup>

**Autor:** Valeria Salgado Carabali<sup>2</sup>

**Palabras Clave:** Geles nanocompuestos, Reología, RRF, Código de Sydansk, FTIR, Cryo-SEM

**Descripción:** El presente trabajo aborda la problemática asociada a la elevada producción de agua en yacimientos de crudo pesado en Colombia, la cual compromete la viabilidad técnica y económica de los proyectos de explotación. Ante las limitaciones de los métodos convencionales de recobro y control de agua, se evaluó el uso de geles poliméricos reforzados con nanopartículas como una alternativa química eficiente para tratamientos de Water Shut Off en cercanías del pozo. La investigación se centró en analizar el efecto de la incorporación de nanopartículas de óxido de silicio y óxido de aluminio en un gel polimérico HPAM/PEI previamente desarrollado, con el fin de mejorar su estabilidad, resistencia mecánica y desempeño en medios porosos. Para ello, se realizaron pruebas de gelificación, compatibilidad crudo-gel y roca-gel, estabilidad frente a sinéresis, caracterización reológica, ensayos de desplazamiento en medio poroso y análisis fisicoquímicos y morfológicos. Los resultados demostraron que las formulaciones nanocompuestas cumplen con los requerimientos operacionales del yacimiento, presentando alta estabilidad estructural, comportamiento reológico mejorado y una mayor capacidad de taponamiento. En particular, las formulaciones con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en concentraciones intermedias y altas evidenciaron el mejor desempeño global, confirmando su potencial como una solución técnica viable para el control de agua en yacimientos de crudo pesado.

\*\*

---

<sup>1</sup>Trabajo de Grado

<sup>2</sup>Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Samuel Fernando Muños Navarro, MSc en Ingeniería de Petróleos e hidrocarburos. Codirector: Arlex Chaves Guerrero, PhD en Ingeniería Química. María Isabel Sandoval Martínez, PhD(c) en Ingeniería Química.

**Abstract**

**Title:** Evaluation of the Effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Incorporation in Conventional Polymeric Gels for Water Control in a Heavy Oil Reservoir<sup>1</sup>

**Author:** Valeria Salgado Carabali<sup>2</sup>

**Key Words:** Nanocomposite gels, Rheology, RRF, Sydansk code, FTIR, Cryo-SEM

**Description:** This research addresses the problem of excessive water production in heavy oil reservoirs in Colombia, which significantly compromises the technical and economic viability of hydrocarbon exploitation projects. Given the limitations of conventional recovery and water control methods, polymer gels reinforced with nanoparticles were evaluated as an efficient chemical alternative for near-wellbore Water Shut Off treatments. The study focused on assessing the effect of incorporating silicon oxide and aluminum oxide nanoparticles into a previously developed HPAM/PEI polymer gel, aiming to improve its stability, mechanical strength, and performance in porous media. To this end, gelation time tests, crude oil–gel and rock–gel compatibility tests, syneresis stability analysis, rheological characterization, porous media displacement experiments, and physicochemical and morphological analyses were conducted. The results demonstrated that the nanocomposite formulations meet the operational requirements of the reservoir, exhibiting adequate gelation times, high structural stability, improved rheological behavior, and enhanced plugging capacity. In particular, formulations containing silicon oxide nanoparticles at intermediate and high concentrations showed the best overall performance, confirming their potential as a technically viable solution for water control in heavy oil reservoirs with active bottom aquifers.

---

<sup>1</sup>Degree Work

<sup>2</sup>School of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Samuel Fernando Muños Navarro, MSc in Petroleum and Hydrocarbon Engineering. Codirector: Arlex Chaves Guerrero, PhD in Chemical Engineering. María Isabel Sandoval Martínez, PhD(c) in Chemical Engineering.

## Introducción

El principal desafío de la industria petrolera mundial es garantizar la seguridad de abastecimiento y la confiabilidad de hidrocarburos, para proporcionar seguridad energética a la población. En este sentido, la industria petrolera colombiana se ha trazado como objetivo principal aumentar sus reservas de petróleo y gas (UPME, 2018). Para ello, aumentar la extracción de crudos pesados y extrapesados, es una alternativa, debido a que, este supera el 50% del petróleo acumulado en el país (Castiblanco, 2017; Díaz et al., 2019; PNUD, 2016).

Sin embargo, la explotación de este tipo de hidrocarburos mediante métodos convencionales y de recobro mejorado no resulta eficiente debido a sus complejas propiedades fisicoquímicas y a la elevada producción de agua, ya sea proveniente de acuíferos o de procesos de inyección, que frecuentemente sobrepasa el 90% del corte de agua (Castiblanco, 2017; Sadeghnejad et al., 2022). A nivel mundial, se estima que por cada barril de petróleo producido se generan aproximadamente tres barriles de agua (Cruz & Ortega, 2022; Simjoo et al., 2007). En Colombia, esta cifra se traduce en la producción de 11.6 barriles de agua por cada barril de crudo (Sandoval et al., 2018). Esta situación pone en riesgo la viabilidad económica de los proyectos y puede conllevar al abandono prematuro de muchos campos petroleros (Simjoo et al., 2007).

En este contexto, un campo petrolero de crudo pesado ubicado en la Cuenca de los Llanos Orientales, al este de Colombia, presenta un elevado corte de agua en los pozos productores, asociado a la presencia de un acuífero de fondo (Arguello, 2022). Este escenario ha impedido la eficacia de los métodos de recuperación mejorada para la extracción de los remanentes de crudo pesado.

Ante esta problemática, implementar técnicas de *Water Shut Off* surge como una alternativa que permite mitigar la excesiva producción de agua (Sadeghnejad et al., 2022). Estos métodos

pueden clasificarse en tratamientos mecánicos o químicos (X. Sun & Bai, 2017). No obstante, los dispositivos mecánicos presentan limitaciones importantes relacionadas con su incapacidad para penetrar en la matriz de la roca o en pequeñas fisuras, además de los elevados costos asociados a su instalación (Delgadillo et al., 2009). Por esta razón, los métodos químicos, en especial los geles poliméricos, han ganado mayor aceptación como método de control de agua en las cercanías del pozo (Sydansk & Seright, 2007), logrando una reducción del 23 al 72% al ser aplicados a yacimientos con cortes de agua del 90% (Zahirovic et al., 2022).

No obstante, la resistencia y la estabilidad del gel polimérico convencional puede verse comprometida por factores relacionados con su formulación y condiciones propias del yacimiento. Esta afectación se debe a cambios en la concentración de los componentes que integran el sistema gelificante (polímero, entrecruzador, retardadores o activadores), al tipo de interacción presente en el proceso de entrecruzamiento (químico o físico), a la naturaleza de dichos compuestos y la compatibilidad de estos entre sí mismos, y el medio al que son expuestos (Nicholson, 2017; Wu et al., 2021; Adewunmi et al., 2017; Gu et al., 2018), lo que pueden con llevar un sobre entrecruzamiento, induciendo a la generación de fallas en la estructura (Ge et al., 2022).

En vista de que los resultados obtenidos de muchas investigaciones concuerdan en que el rendimiento del gel está estrechamente relacionado con su microestructura (Gu et al., 2018; Wu et al., 2021), diversos autores han concluido que las estructuras semirrígidas del gel polimérico influyen en las propiedades mecánicas de este, como la elasticidad y la resistencia a la falla. Debido a que, la presencia de grietas en la estructura conlleva a un impacto negativo en la resistencia y estabilidad, que afecta de manera directa en el comportamiento reológico. Esto se debe a que las cadenas fracturadas no pueden almacenar eficazmente la energía elástica; lo que normalmente conduce a una disminución en  $G'$  (módulo de elástico) (Wu et al., 2021).

Los nanomateriales se han utilizado como una alternativa para mejorar las propiedades de los geles poliméricos para tratamientos de cierre de agua. Las nanopartículas de óxidos metálicos integradas con geles poliméricos ofrecen una solución a los problemas mencionados anteriormente. Su función consiste en reforzar la estructura interna del gel para mejorar los problemas de desestabilización en condiciones de alta temperatura y salinidad, conjuntamente mejora la resistencia del gel confiriendo buenas propiedades reológicas (Pereira et al., 2022; Yang & Tian, 2024).

Por lo anterior, este proyecto propone evaluar la incorporación de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio por separado en un gel polimérico convencional previamente desarrollado, con el objetivo de reforzar sus propiedades mecánicas y su estabilidad estructural frente a las condiciones del yacimiento de estudio. El uso de nanopartículas busca superar las limitaciones de los sistemas convencionales mencionadas anteriormente mediante el refuerzo de la red polimérica y el aumento de su resistencia a la deformación, permitiendo un control más efectivo y estable de la producción excesiva de agua en yacimientos de crudo pesado (Cui et al., 2023).

Para ello, se formularán geles poliméricos con diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio, evaluando su estabilidad a la temperatura y salinidad del yacimiento. El efecto de estas nanopartículas se analizará mediante el test de Sydansk, ensayos reológicos, pruebas de desplazamiento en medios porosos para determinar su capacidad de bloqueo, y técnicas de caracterización morfológica y estructural que permitan relacionar la microestructura de los geles con su desempeño mecánico.

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio sobre las propiedades mecánicas de geles poliméricos, para el diseño de hidrogeles con alta capacidad de bloqueo como método de control de agua en un campo de crudo pesado.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Formular geles poliméricos estables en el tiempo mediante la variación de la concentración de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio a la temperatura del yacimiento de estudio.
- Evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio sobre las propiedades mecánicas de geles poliméricos a través de pruebas reológicas.
- Comparar la capacidad de bloqueo de sistemas gelificantes en presencia y ausencia de nanopartículas de óxido de silicio y aluminio a partir de pruebas de desplazamiento en condiciones representativas del yacimiento de estudio en el laboratorio.
- Analizar la influencia de las nanopartículas de óxido de silicio y aluminio sobre las propiedades mecánicas de los geles mediante pruebas de caracterización morfológica y estructural.

## 2. Formulación de geles poliméricos nanocompuestos

### 2.1. Geles poliméricos como método de control de agua en yacimientos petroleros

Los tratamientos de corte de agua (WSO) en yacimientos petroleros son técnicas empleadas para reducir la excesiva producción de agua; estos actúan como barreras al flujo de agua hacia los pozos de producción (Sadeghnejad et al., 2022; Sandoval et al., 2018). La implementación de estas técnicas es fundamental en la industria petrolera, ya que a medida que los campos petrolíferos maduran, se incrementa progresivamente la producción de agua. Uno de los principales problemas asociados con esta producción no deseada de agua radica en que los costos de separación, tratamiento y disposición del agua producida representan una carga significativa para la industria (Ahoua, 2020; Camacho, 2020; R. Seright & Brattekas, 2021).

Los mecanismos que inciden en la producción excesiva de agua se pueden clasificar en dos categorías principales, según el origen del problema: i) aquellos asociados a las cercanías del pozo y ii) los relacionados con problemas propios del yacimiento. El primer grupo incluye fugas en el “*casing*” y al flujo con o sin restricciones detrás de la tubería, generalmente relacionadas con la calidad de la cementación, etc. El segundo grupo está asociado a fenómenos como la conificación causada por la presencia de un acuífero durante la extracción de petróleo, inducida por diferenciales de presión; la canalización preferencial en zonas de alta heterogeneidad o altos contrastes de permeabilidad; la segregación gravitacional; presencia de fracturas y/o fallas ligadas a un productor y un acuífero (Joseph & Ajiienka, 2010; Ramos & Marín, 2018; R. S. Seright et al., 2003).

Como se mencionó anteriormente, el principal objetivo de los tratamientos de corte de agua radica en bloquear selectivamente el flujo de agua sin comprometer las zonas productoras de

hidrocarburos. Para ello, se busca maximizar la penetración del agente de bloqueo en las zonas de procedencia del agua, reduciendo así su permeabilidad, mientras se minimiza la penetración en las zonas productoras de hidrocarburos para preservar su permeabilidad efectiva (Joseph & Ajiienka, 2010). En general, los métodos de cierre de agua se clasifican en dos categorías: métodos mecánicos y químicos, los cuales pueden utilizarse por separado o combinados.

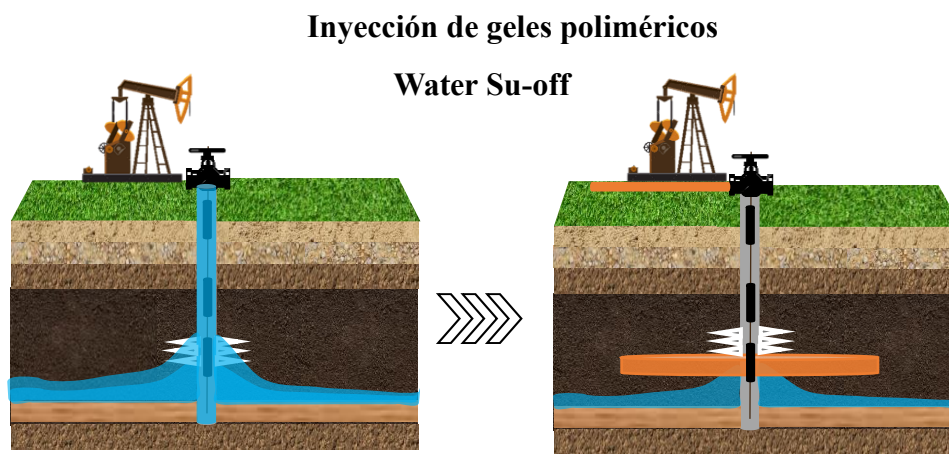
Los tratamientos mecánicos son tecnologías físicas adecuadas para problemas relacionados con los pozos, que emplean la instalación de “*packers*”, tapones de puente, sustitución de tubería y camisas de revestimiento. Por otro lado, los métodos de cierre químico son los más adecuados para problemas relacionados con el yacimiento. Este método emplea la inyección de productos químicos en la formación, por lo que su éxito depende en gran medida de la compatibilidad entre las sustancias inyectadas y las características del yacimiento, así como de su colocación selectiva en las zonas productoras de agua. Los agentes químicos más aplicables para el tratamiento de control de exceso de agua incluyen cemento ultrafino, arena, carbonato cálcico, silicato, lechada sólida (arcilla), resinas, polímeros, geles y combinaciones de estos materiales (Joseph & Ajiienka, 2010; R. S. Seright et al., 2003; Taha & Amani, 2019).

En la actualidad, los sistemas gelificantes se han convertido en materiales populares y prometedores para el control del agua, debido a ventajas como su tiempo de gelificación controlable y el bajo costo (Sydansk & Seright, 2007). La inyección de geles rígidos en las cercanías de pozos productores constituye uno de los métodos químicos más efectivos para la reducción de la producción excesiva de agua. Estos geles tienen una capacidad de penetración mayor que los métodos mecánicos, proporcionando una barrera más profunda contra el flujo indeseado de agua. En términos de desempeño, la tasa de éxito reportada para tratamientos de corte de agua mediante geles rígidos se sitúa alrededor del 75% (Delgadillo et al., 2009; Sadeghnejad et

al., 2022). La Figura 1 ilustra la inyección de geles poliméricos en el medio poroso como método de control de agua.

### Figura 1.

*Inyección de gel polimérico como método de control de agua.*



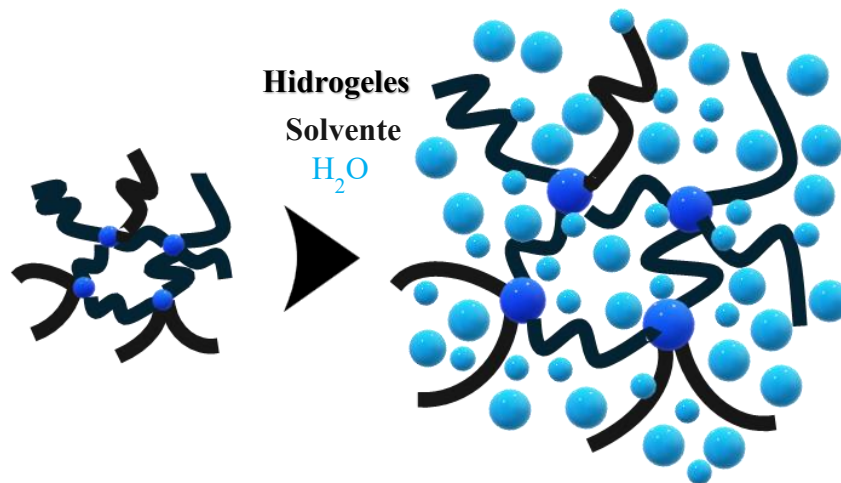
El tiempo gelificación de estos materiales es controlable, y va en el orden de horas a días. Generalmente, resulta deseable que la gelificación sea lo suficientemente lenta, ya que esto permite alcanzar un mayor radio de invasión en el lecho poroso. En consecuencia, la formulación química de estos sistemas se enfoca en su compatibilidad con el agua del reservorio, la temperatura de fondo, la duración del tratamiento y la profundidad de penetración necesaria para obtener una operación rentable y exitosa (Villacís & Tumbaco, 2004).

En el contexto de geles poliméricos, varios autores describen estos sistemas como materiales en los que el solvente o fase continua es de naturaleza acuosa, mientras que la fase dispersa consiste en una red de polímeros entrecruzados que se hinchan en el solvente, confiriendo rigidez al sistema (Hassan et al., 2012; Masuda et al., 2016; Nayak & Das, 2018; Sadeghnejad et

al., 2022). En este sentido, los geles poliméricos se caracterizan por estar formados por redes de poliméricas entrecruzados capaces de absorber y retener un fluido compatible (agua, en el caso de hidrogeles), siendo esta su principal propiedad. La capacidad de hinchamiento de algunos geles poliméricos, su viscosidad y tiempo de gelificación cambian en función de las variaciones ambientales, como el pH, la concentración salina y la temperatura. Además, el valor de la viscosidad es función de la composición del gel y de las fuerzas de cizallamiento aplicadas (Sadeghnejad et al., 2022). La Figura 2 ilustra la esquematización de una red polimérica entrecruzada.

### Figura 2.

*Red polimérica entrecruzada.*



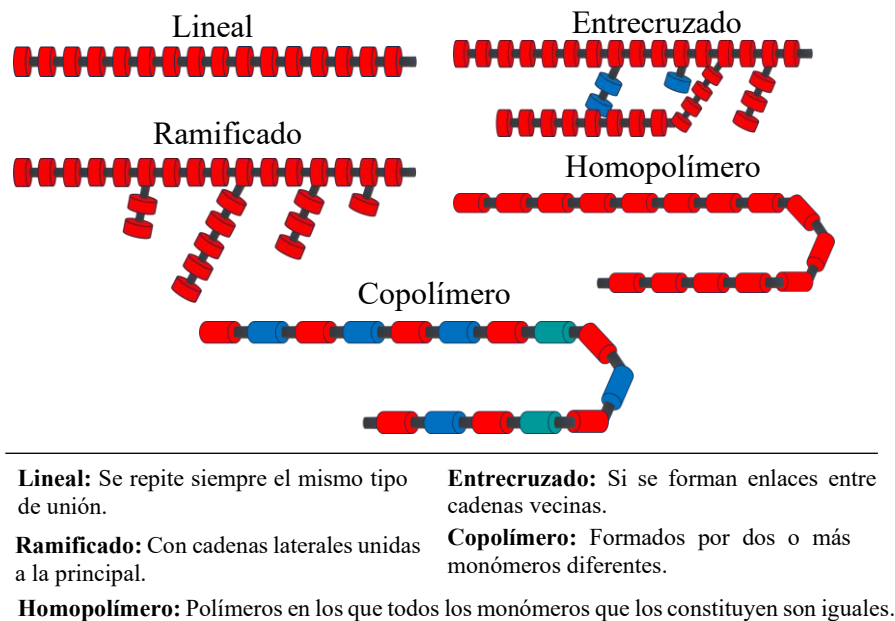
Los sistemas de gel polimérico constan principalmente de un polímero y un entrecruzador (Al Brahim et al., 2022). Los polímeros son macromoléculas constituidas por unidades estructurales repetitivas denominadas monómeros, enlazadas entre sí mediante enlaces covalentes. Su cadena principal está conformada fundamentalmente por átomos de carbono, a los que pueden asociarse grupos laterales o radicales con uno o más átomos, lo que determina en gran medida sus

propiedades fisicoquímicas. Los polímeros pueden clasificarse según su origen y según la estructura de la cadena presente (Hermida, 2011). De acuerdo con su origen se dividen en naturales, producidas por organismos vivos que se emplean sin modificación, y polímeros sintéticos, clasificados según su comportamiento térmico en termoplásticos y termo-rígidos.

De acuerdo con su estructura, los polímeros pueden clasificarse en lineales, ramificados, entrecruzados, homopolímeros y copolímeros. La Figura 3 ilustra las diferentes configuraciones estructurales de las macromoléculas poliméricas (Hermida, 2011).

**Figura 3.**

*Clasificación estructural de un polímero.*



*Nota:* Adaptado de *Colección Materiales y materias primas*, Hermida, 2011.

La función que cumple el polímero en la red estructural del hidrogel es de suma importancia, ya que el agua que ingresa a la red solubiliza especies hidrófilas y/o iónicas presentes en la columna vertebral del polímero (Barron et al., 2023). Los polímeros más comúnmente

referenciados en la literatura para la síntesis de geles son los sintéticos y los biopolímeros. Entre los polímeros sintéticos más utilizados para el control de agua se incluyen la poliacrilamida (PAM) o poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), el copolímero de acrilamida (AM) y ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPSA), el terpolímero de AM, la poliacrilamida-acrilato de terc-butilo (PAtBA), así como resorcinol, entre otros (Al Brahim et al., 2022). Por otra parte, los biopolímeros más citados en la literatura para esta aplicación comprenden la goma xantana, la goma guar, la hidroxietilcelulosa, el escleroglucano, la lignina y el tanino (Sadeghnejad et al., 2022).

Los agentes entrecruzadores (X-linkers) son sustancias que provocan, inician o regulan la formación de enlaces intermoleculares covalentes o iónicos para dar lugar a una red molecular tridimensional. Son añadidos para formar enlaces intermoleculares entre las cadenas poliméricas, pueden clasificarse en entrecruzadores inorgánicos, orgánicos y naturales (Sadeghnejad et al., 2022). Los entrecruzadores inorgánicos están compuestos por cationes metálicos multivalentes (cromo, circonio, aluminio o titanio). Estos cationes forman enlaces iónicos con grupos cargados negativamente de la estructura del polímero. Estos grupos pueden ser acetato, citrato, lactato, malonato, propionato, etc. Las altas temperaturas pueden hacer que los enlaces inorgánicos sean inestables. Por eso, los geles formados con este tipo de entrecruzadores tienen una baja estabilidad térmica (Fink, 2015; Sadeghnejad et al., 2022).

Por otro lado, los entrecruzadores orgánicos forman enlaces covalentes con los grupos funcionales presentes en las estructuras poliméricas. Algunos de los entrecruzadores orgánicos más utilizados incluyen, la polietilenimina (PEI), el resorcinol y el formaldehído, etc. En comparación con los entrecruzadores inorgánicos, estos presentan una mayor estabilidad térmica y una mayor resistencia a la salinidad (Fink, 2015; Sadeghnejad et al., 2022).

Por último, los entrecruzadores naturales se caracterizan por su carácter ambientalmente benigno. El quitosano es un polisacárido lineal, no tóxico y biodegradable, que puede entrecruzarse mediante enlaces covalentes con polímeros a base de acrilamida. No obstante, su aplicación en la industria petrolera es limitada debido a su precipitación a valores de pH superiores a 6 (Fink, 2015; Sadeghnejad et al., 2022).

La función que cumple el entrecruzador en la estructura del gel polimérico es evitar la desestabilización del hidrogel, ya que las moléculas de agua son de mayor tamaño que los grupos solubilizados y su presencia dentro de la red provoca el hinchamiento del material. Los eslabones cruzados que conectan la columna vertebral del polímero impiden que el hidrogel se disuelva o se fracture, manteniendo así la integridad de la red tridimensional (Barron et al., 2023).

### ***2.1.1. Generalidades de la incorporación de nanopartículas de óxido metálico en geles poliméricos para aplicaciones de corte de agua.***

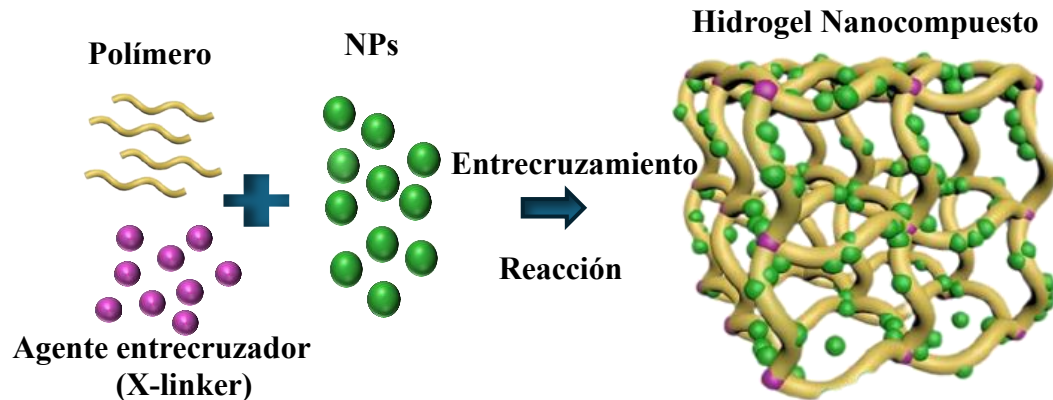
Las nanopartículas de óxido metálico se han empleado para mejorar las propiedades mecánicas de los geles poliméricos en diversas aplicaciones. Estas partículas presentan dimensiones que oscilan entre 1 y 100 nanómetros confiriendo propiedades distintivas frente a los materiales a escala macroscópica. A nivel estructural, sus átomos están unidos mediante enlaces primarios fuertes, predominantemente iónicos o covalentes, aunque también pueden presentarse enlaces mixtos que incluyen contribuciones metálicas (Askeland & Wright, 2016).

La incorporación de nanopartículas dentro de la red del gel permite mejorar de manera efectiva sus propiedades mecánicas, dando lugar a sistemas nanocompuestos. En los campos petroleros, los geles poliméricos reforzados con nanopartículas de óxidos metálicos se constituyen en una tecnología innovadora utilizada para reducir la producción de agua en yacimiento, ya que

refuerzan la estructura de la red tridimensional, la cual suele verse afectada por los entornos agresivos presentes en los yacimientos, particularmente por altas temperaturas y presiones, así como por condiciones de elevada salinidad (Reena, 2020). La Figura 4 esquematiza la adición de nanopartículas en un sistema gelificante.

**Figura 4.**

*Geles poliméricos nanocompuestos.*



*Nota:* Adaptado de *Study on a Novel Cross-Linked Polymer Gel Strengthened with Silica Nanoparticles*, Liu et al., 2017.

Los efectos de las nanopartículas en el proceso de gelificación han sido ampliamente investigados, tal como se refleja en los estudios sobre geles nanocompuestos que se exponen a continuación.

Liu et al. (2017) estudiaron el efecto de nanopartículas de sílice en un gel de poliacrilamida (PAM)/hidroquinona–hexametilentetramina (HQ–HMTA) a 110 °C, empleando concentraciones de hasta 0,3 % en peso de SiO<sub>2</sub>, observaron que su incorporación reduce el tiempo de gelificación

y mejora significativamente la resistencia del gel. Los análisis reológicos mostraron un aumento del comportamiento elasticidad y de la viscosidad, asociado a la interacción y disposición de las nanopartículas dentro de la red polimérica. Así mismo, la fracción de agua unida aumentó del 22,5 al 39,9 %, lo que favoreció la capacidad de retención de agua y la estabilidad térmica del gel.

Asadzadeh et al. (2018) investigaron el efecto de la adición de nanopartículas de óxido de silicio sobre el módulo elástico de un gel de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), entrecruzado orgánicamente con acetato de cromo y evaluado a 100 °C. Los resultados mostraron que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> incrementa significativamente el valor del módulo elástico y la resistencia del gel, debido a la generación de nuevos puntos de entrecruzamiento en la red polimérica. Adicionalmente, los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) evidenciaron un aumento de la estabilidad térmica del sistema.

Robles, (2019) desarrolló sistemas de gel de HPAM entrecruzados con formaldehído y resorcinol, tanto en presencia como en ausencia de nanopartículas a 70 °C. Las pruebas reológicas mostraron el impacto de las nanopartículas en el comportamiento reológico, a través del aumento en el módulo de elástico con el incremento de la concentración de nanopartículas. Además, se determinó que las nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhiben el progreso de la sinéresis en un 71%.

Azimi Dijejin et al. (2019) evaluaron el efecto de diferentes concentraciones y tamaños de nanopartículas de sílice en un sistema de poliacrilamida sulfonada (SPAM)/acetato de cromo, con el fin de obtener un nanocompuesto con propiedades mecánicas mejoradas a 90 °C. Los resultados reológicos mostraron que el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) aumentan con el incremento de la concentración de nanopartículas, debido a que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> incrementan la resistencia viscosa entre las capas de fluido y reducen la movilidad del agua libre atrapada en la red del gel. Asimismo, los geles que incorporaron nanopartículas con tamaños entre

20 y 30 nm presentaron un módulo viscoelástico superior al de aquellos formulados con partículas de 7–10 nm y 60–70 nm, lo cual se atribuye a una mayor interacción entre los segmentos poliméricos y la superficie de las nanopartículas; no obstante, para tamaños muy pequeños (7–10 nm), se observó un aumento en la agregación de las nanopartículas, afectando la estructura del nanocompuesto.

Igualmente, Dannert et al. (2019) determinaron que el impacto de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas de los hidrogeles depende en gran medida de la concentración de nanopartículas y de la longitud de las cadenas poliméricas. A partir del análisis del comportamiento esfuerzo–deformación, se observó que los hidrogeles nanocompuestos exhiben una respuesta mecánica mejorada en comparación con los geles convencionales. Diversos estudios han demostrado que las redes nanopartícula–hidrogel pueden soportar elevados grados de deformación, tales como alargamiento, flexión, compresión y desgarro. En consecuencia, la incorporación de nanopartículas permite mejorar el módulo elástico; estas propiedades mecánicas mejoradas se atribuyen a la formación de enlaces cruzados físicos entre las nanopartículas y las cadenas poliméricas.

Pereira et al. (2022) evaluaron las propiedades de hidrogeles a base de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), entrecruzada con polietilenimina (PEI), con y sin la incorporación de óxido de aluminio u óxido de zinc. Los resultados mostraron que los hidrogeles nanocompuestos presentaron mejores propiedades reológicas en comparación con los hidrogeles convencionales cuando fueron envejecidos a 70 °C. Asimismo, la relación entre el módulo viscoso y el módulo elástico ( $G''/G'$ ) indicó que la disminución del componente elástico se inició después de 7 días en los hidrogeles convencionales y después de 15 días en los hidrogeles nanocompuestos.

En estudios recientes, Cui et al. (2023) evaluaron la incorporación de nanopartículas de óxido de silicio en poliacrilamida entrecruzada orgánicamente con polietilenimina (PEI) para preparar un hidrogel de alta resistencia a 30 °C. El nanocompuesto sílice–poliacrilamida se sintetizó mediante polimerización por radicales libres in situ de monómeros de acrilamida (AM) en presencia de nanopartículas de sílice. Los resultados indicaron que la incorporación de las nanopartículas mejora la elasticidad y la viscosidad del gel; asimismo, la presión de penetración aumentó en un 65 %, lo que sugiere que el nanocompuesto presenta un desempeño de taponamiento significativamente superior en aplicaciones de control de agua en yacimientos.

Finalmente, los hidrogeles nanocompuestos también exhiben un comportamiento de relajación del esfuerzo diferente al de los hidrogeles convencionales. Esto se debe a que las interacciones entre las nanopartículas y las cadenas poliméricas desempeñan un papel clave en la respuesta mecánica del material. Esta diferencia se sustenta en que la relajación del material depende del tipo de enlaces presentes en el gel. En los hidrogeles nanocompuestos, el proceso de relajación ocurre principalmente mediante mecanismos disipativos asociados a la ruptura y reformación de enlaces cruzados entre las nanopartículas y los polímeros, mientras que, en los geles entrecruzados orgánica o inorgánicamente, la relajación se produce predominantemente a través del desprendimiento de agua. Por lo tanto, la naturaleza de las interacciones nanopartícula–hidrogel determina el mecanismo de relajación del sistema (Dannert et al., 2019).

La Tabla 1 resume la composición y el rendimiento de los geles nanocompuestos basados en óxidos metálicos reportados en la literatura evaluada.

**Tabla 1.**

*Composición y rendimiento de algunos geles nanocompuestos basados en óxidos metálicos en años recientes.*

Formulación de Gel	Tipo	Resistencia a la Temperatura	Tiempo de Gelificación	Rendimiento	Aplicación	Referencias
PAM + Resina fenólica + SiO <sub>2</sub> (15 nm)	PPG	110 °C	ND	Gel estable Recuperación mejorada de petróleo 26.79%, Tolerancia a la sal 212633.8 mg/L.	Water shut-off	Dai et al. (2016)
PAM + HTAM+ HQ + SiO <sub>2</sub> (13 nm)	Gel in situ	155.5 °C	9 - 13 h	$G'$ máx.: 32 Pa, $G''$ máx.:8 Pa (Rango de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s).	Water shut-off	Liu et al. (2017)
HPAM +Acetato de cromo+ SiO <sub>2</sub> (15–20 nm)	Gel in situ	100 °C	0.5-720 h	Tasa de producción de petróleo de 150 a 300 barriles por día.	Water shut-off	Asadizadeh et al. (2018)
Goma Xantana + Acetato de cromo + SiO <sub>2</sub> and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7 nm and <50 nm)	Gel in situ	> 60 °C	499 - 549 s	$G'$ :72.3–109.4 Pa (0.1–100 rad/s).	Temporary plugging	Yudhowijoyo et al. (2019)
SPAM + Acetato de cromo + SiO <sub>2</sub> (7–10, 20–30 and 60–70 nm)	Gel in situ	90 °C	ND	$G'$ máx.: 8000 Pa, $G''$ máx.: 12.000 Pa (Rango de frecuencia de 0.1 a 1000 rad/s).	Temporary plugging	Dijvejin et al. (2019)
PAM + PEI + SiO <sub>2</sub> (8–85 nm)	Gel in situ	130 °C	ND	$G'$ : 5481 Pa (Frecuencia de 10 Hz).	Water shut-off	Shamlooh et al. (2019)
HPAM + PEI + SiO <sub>2</sub> (9–12 nm)	Gel in situ	85 °C	24 - 132 h	Tolerancia a la sal 53.200 mg/L.	Water shut-off	Ma (2017)
HPAM +Formaldehído+ Resorcinol+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gel	70 °C	ND	Inhiben la sinéresis en un 71%.	Water shut-off	Robles (2019)
HPAM + PEI + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gel	70 °C	ND	Disminución tardía de los $G'$ y $G''$	Water shut-off	Pereira et al. (2022)
PAM + PEI + SiO <sub>2</sub>	Gel	30 °C	ND	la presión de penetración del gel compuesto aumentó en un 65%.	Water shut-off	Cui et al. (2023)

*Nota: Adaptado de Du et al.,2023. DN (No disponible)*

## 2.2. Formulación de geles poliméricos nanocompuestos

La formulación de geles poliméricos determina directamente su capacidad para penetrar zonas de alta permeabilidad, formar una red tridimensional estable y reducir significativamente la permeabilidad al agua sin comprometer la producción de petróleo. Esta etapa crítica garantiza que el gel posea las propiedades reológicas y mecánicas necesarias para sellar canales de flujo preferencial y mejorar la eficiencia de barrido durante la inyección de agua en el yacimiento (Pichina & Erazo, 2021).

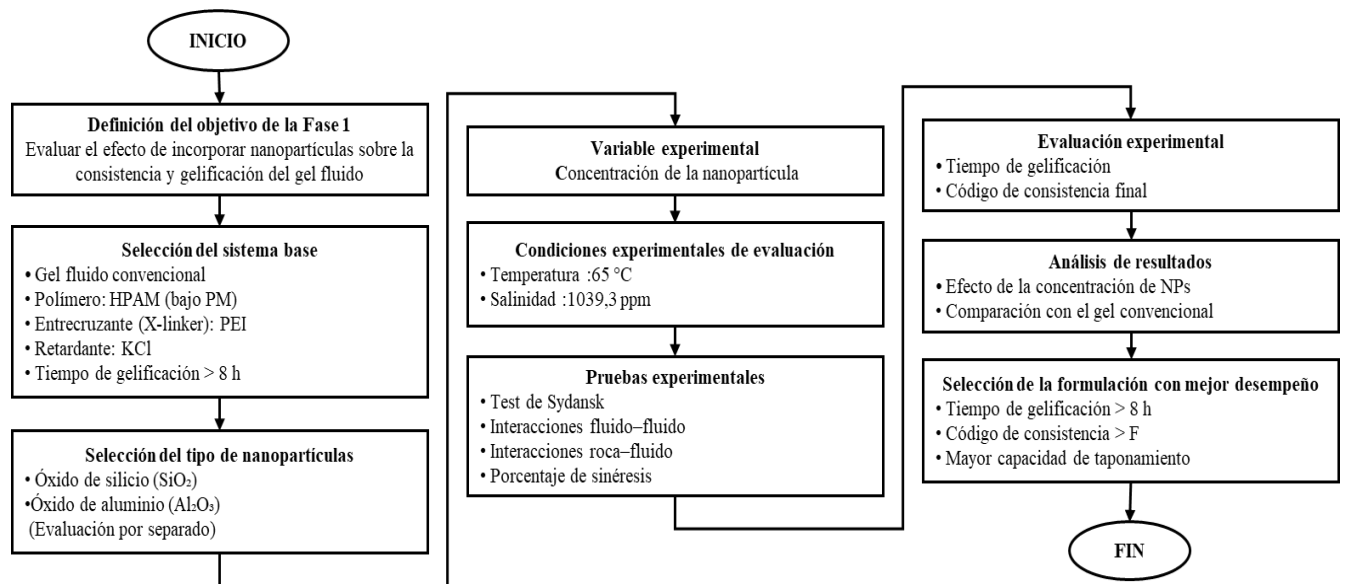
La presente investigación surge como parte de un proyecto cuyo objetivo principal fue diseñar una formulación gelificante para el bloqueo de un acuífero activo en un campo de crudo pesado colombiano. Para ello, se desarrollaron dos sistemas gelificantes: un gel rígido y un gel fluido, constituidos a partir de polímeros sintéticos de alto y bajo peso molecular, específicamente poliácridamida parcialmente hidrolizada (HPAM), entrecruzada covalentemente con polietilenimina (PEI). Adicionalmente, se empleó cloruro de potasio (KCl) como agente retardante, con el fin de modificar la cinética de reacción y alcanzar un tiempo de inicio de gelificación de mayor de 8 horas. Rango establecido según las condiciones operacionales del yacimiento para garantizar altos radios de invasión del producto sin problemas de bloqueo prematuro.

Con base en lo anterior, este trabajo de investigación propuso la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos en un gel convencional, específicamente en un gel fluido, cuya capacidad de reducción de permeabilidad es inferior en comparación con la de un gel rígido. El propósito de esta investigación fue evaluar los cambios estructurales inducidos por la adición de nanopartículas y su efecto sobre las propiedades mecánicas del gel, con el objetivo de incrementar su capacidad de taponamiento.

En este contexto, la Fase 1 del proyecto como se ilustra en la Figura 5 tuvo como objetivo incorporar nanopartículas de óxido de silicio y óxido de aluminio, por separado, en un gel convencional fluido previamente desarrollado. Estas formulaciones fueron evaluadas bajo condiciones representativas del yacimiento de estudio, considerando la temperatura, la salinidad y las interacciones fluido-fluido y roca-fluido. Como parámetro de formulación se consideró la concentración de nanopartículas, mientras que las variables de respuesta fueron el tiempo de gelificación y el código de consistencia final, con el fin de seleccionar la formulación más adecuada para las condiciones del yacimiento.

**Figura 5.**

*Diagrama de flujo de la metodología experimental.*



### 2.2.1. Materiales y métodos

- **Polímero**

El polímero empleado como reactivo principal para formar el gel y estructurar la red tridimensional fue la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), cuyo comportamiento bien

documentado y capacidad de ajuste mediante parámetros fisicoquímicos lo convierten en un material adecuado. El polímero utilizado fue Floret AN 907 PG de SNF Water Science, el cual se caracteriza por su alto peso molecular, un grado de hidrólisis entre 5 % y 10 %, y una humedad residual aproximada de 6,1 %. Estas propiedades le confieren excelente solubilidad en medios acuosos y capacidad para formar redes tridimensionales estables al interactuar con agentes entrecruzantes.

- **Entrecruzador**

Como agente entrecruzador (X-linker) se empleó la polietilenimina (PEI), este material se presenta en forma de una solución activa al 33 %. Este polímero posee alta densidad de grupos amina primarios, secundarios y terciarios, que le confieren notable capacidad de reacción con grupos carbonilo presentes en copolímeros de acrilamida y derivados. Este polímero ramificado, soluble en agua y con carácter catiónico, facilita la formación de enlaces covalentes estables mediante reacciones de sustitución nucleofílica, lo cual permite controlar la cinética de gelación y ajustar las propiedades reológicas del sistema bajo condiciones de temperatura y salinidad elevadas (Jia et al., 2012).

- **Retardador**

En el sistema de gel estudiado, el cloruro de potasio (KCl) se empleó como agente retardante del proceso de entrecruzamiento de la red tridimensional constituida por poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) y polietilenimina (PEI). La adición de KCl permitió controlar la cinética de reacción al modificar la fuerza iónica del medio y estabilizar las cadenas poliméricas durante las etapas iniciales de la reacción.

- **Nanopartículas**

Las nanopartículas (NPs) se emplearon como aditivos funcionales con el propósito de modificar las propiedades estructurales y reológicas de los sistemas gelificantes. Se utilizaron nanopartículas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), ambas suministradas por Sigma-Aldrich. Las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan un tamaño promedio inferior a 50 nm, mientras que las de  $\text{SiO}_2$  se encuentran en el rango de 10-20 nm. Las nanopartículas fueron activadas superficialmente con el propósito de incrementar los grupos hidroxilo (-OH) en su superficie y mejorar su interacción con la matriz polimérica en el **Apéndice A** se encuentra los resultados obtenidos de su caracterización.

- **Fluidos de la Formación**

La salmuera sintética se preparó empleando cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ , 99,9 %), bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ , 99,7 %) y cloruro de calcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,9 %). La composición se estableció con base en el análisis del agua de inyección del campo reportado en la Tabla 2.

**Tabla 2.**

*Composición iónica del agua de formación del campo.*

Composición iónica	Cationes		Aniones		Salinidad
	$\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	
Concentración (mg/L)	327.4	6.9	180	525	1039.3

La Tabla 3 muestra la caracterización del crudo pesado utilizado en esta investigación, el cual proviene del campo de estudio.

**Tabla 3.***Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado del campo.*

<b>Análisis</b>	<b>Caracterización</b>	<b>Valor</b>
Gravedad API	API (°)	12
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	@ 65 °C	0.937
	@ 25 °C	4724
Viscosidad (cP)	@ 50 °C	458
	@ 65 °C	198
Fracción SARA (%)	Saturados	41.6
	Aromáticos	19.9
	Resinas	19.7
	Asfáltenos	15

### ***2.2.2. Determinación de la consistencia y resistencia del gel nanocompuesto***

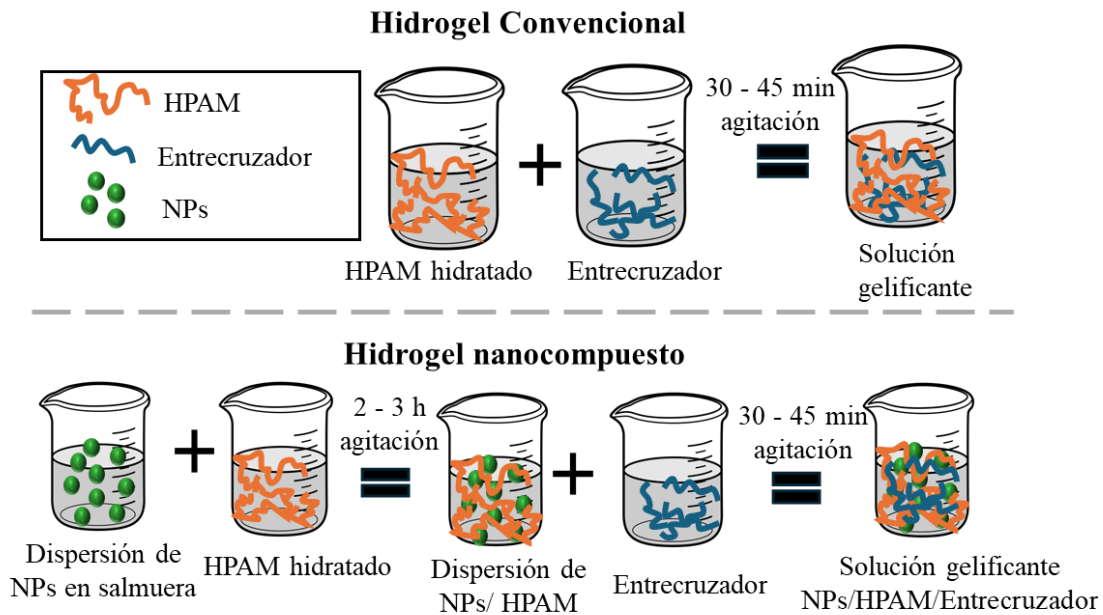
Las soluciones gelificantes nanocompuestas se prepararon a temperatura ambiente (25 °C). Inicialmente, se añadió una cantidad específica de nanopartículas a la salmuera sintética representativa de la formación (Tabla 2), agitando la mezcla durante 20 minutos para favorecer su incorporación inicial. Posteriormente, la solución se sometió a ultrasonificación durante 2 horas para garantizar la ruptura de aglomerados y una distribución homogénea de las nanopartículas en el medio.

A continuación, se preparó la solución polimérica incorporando la concentración requerida de polímero a la dispersión de nanopartículas, bajo agitación constante a 250–300 rpm durante 2–3 horas. La solución gelificante final se obtuvo al añadir la concentración establecida de agente entrecruzante, agitando a 250 rpm durante 30–45 minutos. Posteriormente, la solución se transfirió a tubos de ensayo de vidrio de 30 mL, dejando un tercio del volumen como espacio de cabeza, y los tubos fueron sellados herméticamente y llevados a un horno a 65 °C para su gelificación. El

procedimiento descrito se ilustra esquemáticamente en la Figura 6 y fue desarrollado con base en los protocolos propuestos por Cui et al. (2023), Liu et al. (2017) y Pereira et al. (2022).

**Figura 6.**

*Protocolo experimental de preparación de geles poliméricos nanocompuestos.*



Nota: Adaptado de *Rheological properties of nanocomposite hydrogels containing aluminum and zinc oxides with potential application for conformance control*, Pereira et al, 2022.

La selección de las concentraciones en la formulación de geles con nanopartículas (NPs) no solo es crucial para mejorar las propiedades físicas y químicas del gel, sino también para garantizar su viabilidad económica en aplicaciones a gran escala. Determinar las proporciones adecuadas de polímero, agente entrecruzante (X-linker), retardante y nanopartículas permite minimizar el costo total de los materiales sin comprometer la estabilidad, la resistencia mecánica ni la eficacia del gel.

Bajo estas consideraciones, el gel base como referencia en este estudio está constituido por un polímero sintético de alto peso molecular, poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) a una concentración de 5000 ppm, entrecruzada covalentemente con polietilenimina (PEI) en una relación polímero-entrecruzador de 4:1. Adicionalmente, se empleó cloruro de potasio (KCl) como agente retardante en una relación polímero-retardante de 1:1. Esta composición base se mantuvo constante en todas las formulaciones evaluadas, variando únicamente el tipo y concentración de nanopartículas incorporadas ( $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Para la selección de las concentraciones de nanopartículas a evaluar, algunas investigaciones, tal como lo reportan Pereira et al. (2022) y Pérez Robles (2019), han desarrollado sistemas gelificantes con nanopartículas incorporadas, evaluando concentraciones específicas para determinar mejoras en las propiedades reológicas y la resistencia estructural. Los autores emplearon concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm de nanopartículas (NPs). No obstante, otras investigaciones han reportado concentraciones superiores, comprendidas entre 500 y 10 000 ppm, para sistemas gelificantes constituidos por HPAM y PEI, como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.**

*Investigaciones sobre el efecto de la concentración de NPs en las propiedades reológicas de geles nanocompuestos.*

<b>Autor</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b>Conc. <math>\text{SiO}_2</math> [wt. %]</b>	<b>Modulo elástico (<math>G'</math>)</b>	<b>RRF</b>
Sun, et al. (2017)	50-60	0-7	$G'(0\%) = 50 \text{ Pa}$ $G'(7\%) = 975.5 \text{ Pa}$	No realizada
Suleymanov, et al. (2021)	28.6	0.25-1.25	No realizada	RRF (0%) =150 RRF (1%) =280
Liu, et al. (2017)	13	0.1-0.3	No realizada	No realizada

Liu, et al. (2024)	11.03	0.5-2	$G'(0\%) = 20 \text{ Pa}$ $G'(2\%) = 620.29 \text{ Pa}$	$\text{RRF}(0\%) = 12.3$ $\text{RRF}(1\%) = 1813.8$ (demasiado alto)
Huang, et al. (2017)	3-17	3	No realizada	No realizada
Zareila	NA	3-9	$G'(0\%) = 520 \text{ Pa}$ $G'(9\%) = 25847 \text{ Pa}$	No realizada

*Nota:*  $G'$ : Módulo de almacenamiento, RRF: Factor de resistencia residual, wt. %: porcentaje en peso.

Ahora bien, Suleymanov et al. (2021) reportan que por encima del 1% de nanopartículas, la sinéresis del gel aumenta significativamente. Esto se atribuye a la sobrereticulación y aglomeración de las nanopartículas, lo que provoca la separación del agua y la contracción de la red polimérica. Con base en estos hallazgos, se puede concluir que concentraciones de 500-2000 ppm (0.05-0.2% en peso) pueden no ser suficientes para modificar significativamente la densidad de entrecruzamiento de la red del gel, especialmente si el sistema polimérico base ya forma un gel estable. Por el contrario, el intervalo de 3000-10 000 ppm (0.3-1.0% en peso) representa el rango en el que el comportamiento reológico y la capacidad de taponamiento comienzan a mostrar cambios medibles y significativos.

En consecuencia, se evaluaron dos rangos de concentración de nanopartículas con objetivos complementarios. El primero, correspondiente a concentraciones bajas (25, 50, 100 y 200 ppm), permitió explorar un rango en el que la literatura sugiere cambios limitados en las propiedades reológicas del gel, sirviendo además como referencia comparativa con investigaciones previas. El segundo, correspondiente a concentraciones altas (1000, 2000, 3000 y 5000 ppm), se evaluó para identificar modificaciones sustanciales inducidas por las nanopartículas. Este rango, además de generar cambios reológicos significativos, resulta técnica y económicamente viable para su implementación a escala de campo. Las concentraciones de 1000 y 2000 ppm (0,1–0,2 %

en peso) permitieron confirmar el efecto limitado reportado en la literatura para este intervalo, mientras que 3000 y 5000 ppm (0,3–0,5 % en peso) se ubican en el rango donde se esperan modificaciones significativas en las propiedades reológicas y de taponamiento, manteniéndose por debajo del 1 % en peso para evitar fenómenos de sinéresis y aglomeración.

El diseño experimental para las pruebas de resistencia y consistencia se estableció mediante un diseño factorial 2x8, donde se evaluaron dos tipos de nanopartículas (SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a ocho concentraciones diferentes. La concentración de polímero se mantuvo constante en 5000 ppm, así como la relación polímero-entrecruzador en 4:1 y la relación polímero-retardante en 1:1 para todas las formulaciones. La Tabla 5 ilustra el diseño experimental planteado para las pruebas de resistencia del gel, correspondiente a un diseño factorial 2x8.

**Tabla 5.**

*Diseño experimental para las pruebas de resistencia del gel.*

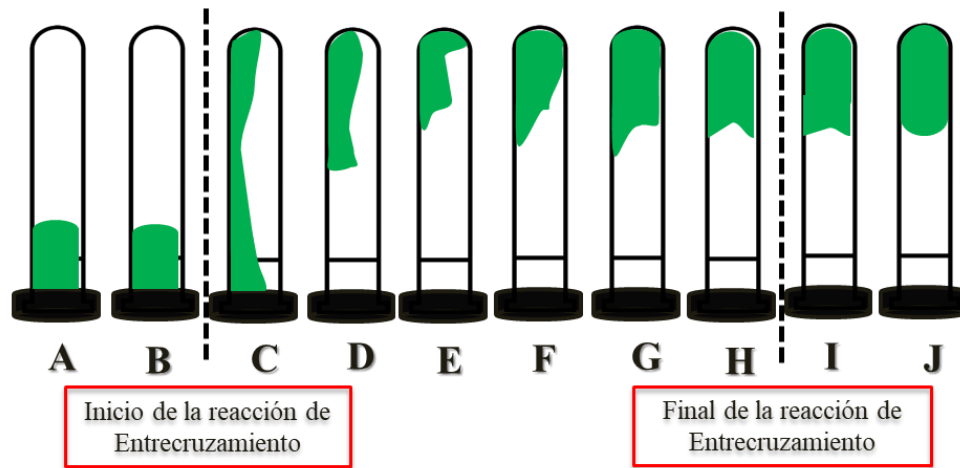
<b>Factor</b>	<b>Niveles</b>
Tipo de nanopartícula	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Concentración de nanopartículas	25, 50, 100, 200, 1000, 2000, 3000, 5000 ppm
Concentración de polímero	5000 ppm
Relación polímero: entrecruzador	4:1
Relación polímero: retardante	1:1
Tipo de diseño	Factorial 2 × 8
Número de combinaciones	16 combinaciones
Número de replicaciones	2 replicaciones por combinación
Número total de experimentos	32 experimentos
Respuesta medida	Consistencia y tiempo de gelificación (inicial y final)

La prueba de resistencia del gel se realizó usando los parámetros establecidos por Robert D. Sydansk et al. (1987); esta herramienta experimental proporciona una medida semicuantitativa de la tasa de gelación y la resistencia del gel. La prueba de botella tiene como objetivo monitorear de forma semicuantitativa la tasa de resistencia del gel “*stregth*” (Figura 7) como una función de

la temperatura y el tiempo, asignando una elasticidad característica a través de la codificación alfabética como se ilustra en las Tablas 6 y 7.

**Figura 7.**

*Criterios visuales para determinar la Gelificación.*



*Nota: Tomado de Mejora de la conformidad en una formación subterránea portadora de hidrocarburos mediante un gel polimérico, Sydansk & Argabright, 1987.*

**Tabla 6.**

*Código de evaluación consistencia del Gel.*

Código	Valor	Descripción
A	1	Gel formado no detectable.
B	2	Gel de alta fluidez
C	3	Gel fluido
D	4	Gel moderadamente fluido
E	5	Gel que apenas fluye
F	6	Gel no fluido altamente deformable

<b>G</b>	<b>7</b>	Gel no fluido moderadamente deformable
<b>H</b>	<b>8</b>	Gel no fluido ligeramente deformable
<b>I</b>	<b>9</b>	Gel rígido
<b>J</b>	<b>10</b>	Gel Vibrante

*Nota: Adaptado de Sydansk & Argabright, 1987; Barrera Arocha, 2021; Pozo Cochea, 2020; Delgadillo Aya, 2010.*

**Tabla 7.**

*Código de evaluación resistencia del Gel.*

<b>Código</b>	<b>Descripción</b>
<b>n</b>	No hay señal de gelificación
<b>s</b>	Poca tendencia de gelificación
<b>g</b>	Buena elasticidad del gel. El gel se mantiene por fuera del tubo de prueba al revés sin derramarse
<b>e</b>	Excelente elasticidad del gel. El gel apenas cuelga del tubo de prueba o no se mueve cuando el tubo es invertido

*Nota: Adaptado de Sydansk & Argabright, 1987; Barrera Arocha, 2021; Pozo Cochea, 2020; Delgadillo Aya, 2010.*

Estas pruebas permitieron estudiar el desempeño del gel en condiciones de yacimiento y evaluar la compatibilidad entre la salmuera sintética y el polímero. Durante el experimento, se monitoreó la formación del gel a lo largo del tiempo, registrando la posible aparición de

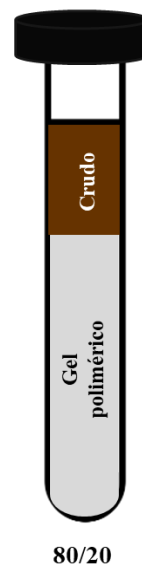
precipitados o cambios de coloración, indicadores de incompatibilidad entre los fluidos de preparación y los productos químicos empleados (Barrera, 2021).

### 2.2.3. *Evaluación de compatibilidad fluido – fluido/ gel – crudo*

Las pruebas de compatibilidad crudo-gel se realizaron con el objetivo de evaluar cualitativamente la interacción del crudo de yacimiento con el gel. Para ello, los fluidos se adicionaron lentamente en proporción 80:20 v/v, comenzando por el fluido acuoso (solución gelificante) y posteriormente el oleoso (crudo del campo de estudio), para un volumen total de 10 mL, tal como se ilustra en la Figura 8.

#### **Figura 8.**

*Sistema Fluido – Fluido/ Gel -Crudo.*

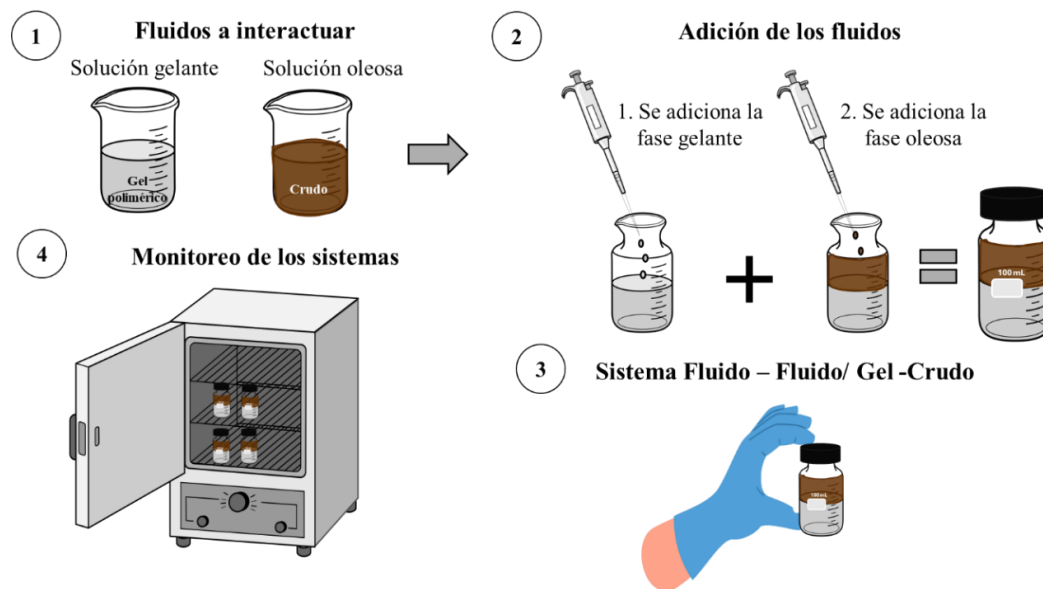


Para garantizar una adecuada separación de fases, se adicionó primero la fase acuosa y posteriormente el crudo de forma lenta y controlada. Adicionalmente, se dejó un espacio de cabeza sobre el volumen adicionado para alojar los vapores generados durante el calentamiento, cerrando

los recipientes herméticamente (Delgadillo Aya, 2010). Posteriormente, los sistemas se ubicaron en un horno HERATHERM (Thermo Scientific) a 65 °C y se monitorearon durante 4 semanas, con el objetivo de observar y registrar cambios visibles tales como sedimentación de sólidos suspendidos, formación de escamas, cambios de coloración, separación de fases, aparición de una tercera fase, sinéresis y pérdida de rigidez del gel, todos indicativos de incompatibilidad. Se considera que una mezcla es compatible cuando la separación de fases es mayor al 80 % y no se evidencia la formación de nuevas fases o precipitados (Castro et al., 2013). La Figura 9 ilustra esquemáticamente la metodología descrita para la prueba de compatibilidad gel – crudo.

**Figura 9.**

*Metodología de la prueba de compatibilidad Gel – Crudo.*



#### **2.2.4. Evaluación de compatibilidad roca – fluido/ mineral-gel**

Las pruebas de compatibilidad roca-gel se adaptaron de las pruebas de adsorción estática propuestas por Maya & Castro García (2013), las cuales constituyen un indicativo cuantitativo de

la cantidad de fluido adsorbida y/o retenida por la roca durante la inyección, a través de mecanismos como la adsorción, el entrapamiento mecánico y la retención hidrodinámica. Sin embargo, el objetivo principal de esta prueba fue evaluar el efecto de la mineralogía sobre la reacción de gelificación y determinar si se presenta alguna alteración que comprometa la integridad de la formulación en términos de su capacidad de gelificación y consistencia final. Para ello, se prepararon las soluciones gelificantes y se incorporaron en tubos de ensayo conteniendo 6 gramos de mineral del campo de estudio, cuya caracterización se presenta en la Tabla 8. Los sistemas se ubicaron en un horno HERATHERM (Thermo Scientific) a 65 °C, registrando la reacción de gelificación y monitoreando su evolución durante 4 semanas. La Figura 10 ilustra la metodología empleada para la prueba de compatibilidad gel-roca.

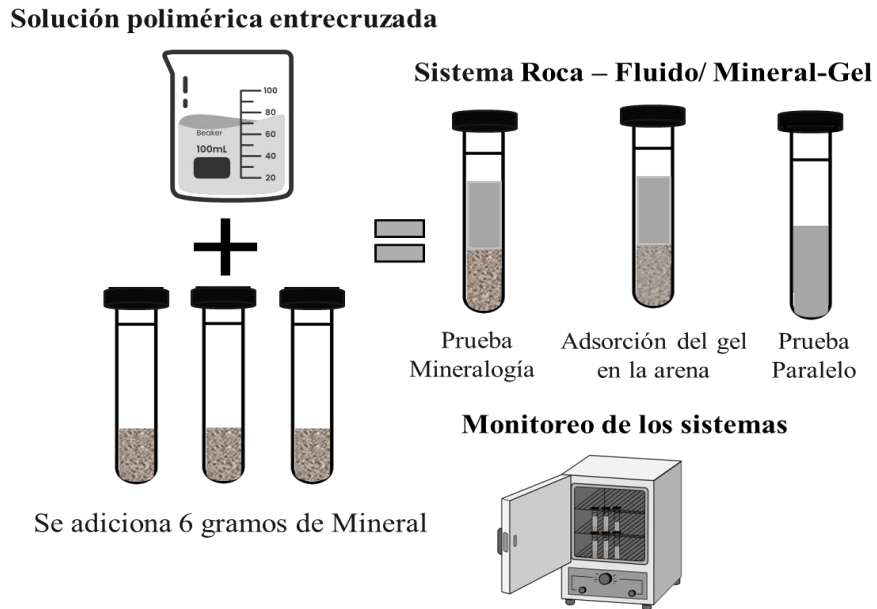
**Tabla 8.**

*Caracterización del sustrato sólido del campo.*

<b>Prueba</b>	<b>Valor</b>	
Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	0.238	
Potencial Z (mV)	-30.46	
Composición Mineral (%)	Cuarzo	76
	Arcillas	21
	Feldespatos	2
	Siderita	1

**Figura 10.**

*Metodología de la prueba de compatibilidad Gel – Roca.*



### 2.2.5. Evaluación del fenómeno de sinéresis en las formulaciones

La sinéresis corresponde a la expulsión del solvente (agua) de un gel como consecuencia de la contracción de su volumen, fenómeno atribuible principalmente al exceso de agente entrecruzante en la formulación o a la modificación química del polímero con el tiempo, como la autohidrólisis de los polímeros de acrilamida a temperaturas superiores a 60 °C. El porcentaje de sinéresis se determinó mediante gravimetría, siguiendo el método propuesto por Bryant et al. (1996). Para ello, se registró el peso de los tubos de ensayo antes y después de incorporar la solución gelificante, los cuales se colocaron en el horno a 65 °C para su gelificación y se monitorearon durante 4 semanas. En cada medición, el agua desprendida fue extraída con un hisopo previo al pesaje, y la diferencia de peso respecto al peso inicial se expresó como el porcentaje de sinéresis del gel (Ecuación 1) (Lashari et al., 2019).

$$\text{Sinéresis (S)} = \frac{m_1 - m_2}{m_i} \quad (1)$$

### 2.3.Resultados y discusión

#### 2.3.1. *Evaluación de la consistencia y resistencia de los geles nanocompuestos a partir del “Test de Sydansk”*

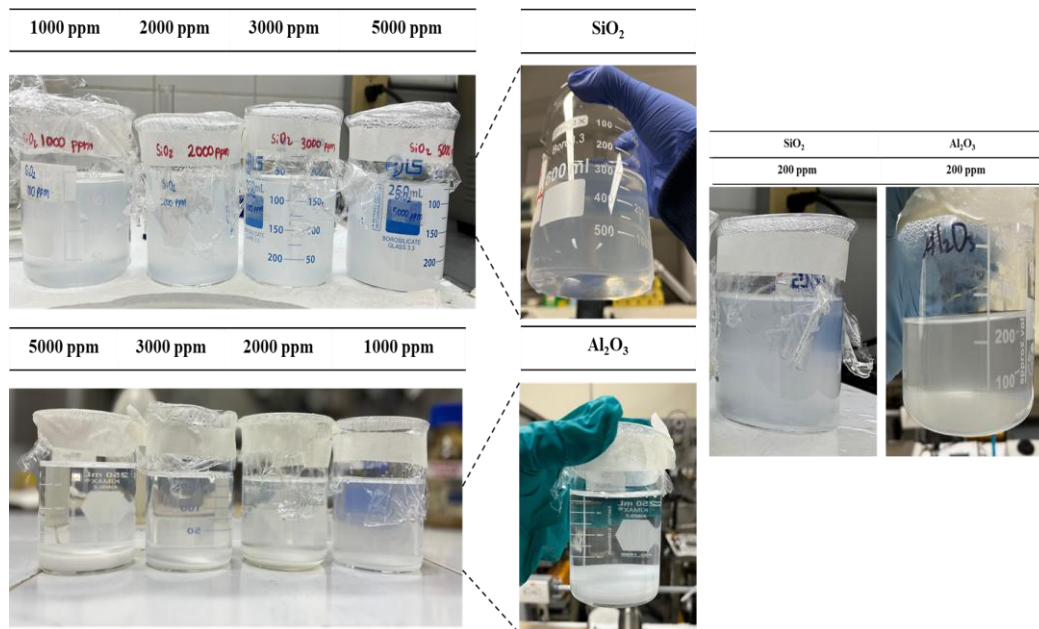
En esta sección se detallan los resultados obtenidos de la prueba de consistencia y resistencia de los sistemas gelificantes nanocompuestos evaluados a 65 °C. A partir del ensayo de botella, se empleó el código de Sydansk como criterio de clasificación, método ampliamente utilizado para el seguimiento cualitativo del proceso de gelificación por su practicidad y reproducibilidad. La resistencia de los geles durante el periodo de evaluación se expresó mediante un código alfabético comprendido entre A e I, donde cada letra representa un estado progresivo de consistencia del sistema gelificante. Cabe señalar que el tiempo de inicio de gelificación se define como el momento en que la solución gelificante alcanza el código C, correspondiente a un gel fluido, estado que en la literatura se denomina resistencia inicial de gelificación o inicio del punto de gel (Adewunmi et al., 2017).

Ahora bien, es importante indicar que las nanopartículas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no fueron evaluadas en el rango de concentraciones de 1000-5000 ppm, debido a que durante su proceso de dispersión se observó la agregación de esta como se muestra en la Figura 11, esto impidió realizar la hidratación del polímero en el sistema disperso. Este comportamiento se puede atribuir a las altas concentraciones utilizadas, debido a que las nanopartículas tienen una mayor probabilidad de colisionar y formar agregados grandes, lo que es esencial cuando hablamos de precipitación efectiva o caída fuera de suspensión. Tal como fue reportado por Millour et al.

(2020), la agregación y el crecimiento de tamaño están directamente influenciados por la concentración inicial de partículas, ya que a 200 ppm no se observó precipitación en el sistema.

**Figura 11.**

*Dispersión de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*



No obstante, la estabilidad y agregación no dependen únicamente de la concentración, sino también del tamaño de partícula, dado que aquellas de menor tamaño tienden a presentar mayor estabilidad coloidal en comparación con partículas de diámetro mayor ante una misma concentración de iones o sales en el medio. Este aspecto adquiere particular relevancia en suspensiones a altas concentraciones, donde las partículas de mayor tamaño presentan menor estabilidad, lo que favorece los procesos de agregación y precipitación (H. Sun et al., 2021). Tal es el caso de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyo tamaño de partícula caracterizado mediante

microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló perfiles de altura en un rango comprendido entre 20 y más de 50 nm (véase **Figura 60 Apéndice A**).

A fin de establecer un punto de referencia frente a los sistemas nanocompuestos, la Tabla 9 presenta los resultados de la prueba de botella para el gel convencional. Ambas formulaciones fueron preparadas con una concentración de polímero de 5000 ppm, una relación polímero-retardante de 1:1 con KCl y una relación polímero-entrecruzador de 4:1 con PEI. Durante las primeras cinco horas, ambas muestras permanecieron en código A, indicando que la solución se mantuvo completamente fluida, lo que evidencia que las reacciones de entrecruzamiento entre el polímero y el agente entrecruzador aún no habían generado una red tridimensional significativa en dicho periodo (ver **Tabla 16 Apéndice B**).

Entre las horas 6 y 10, ambos sistemas mostraron un código B (gel altamente fluido). No obstante, el tiempo de inicio de gelificación se alcanzó entre las 11 y 12 horas cuando los sistemas pasaron del código B al C. Este punto marca el momento en que la solución gelificante desarrolló suficiente estructura para considerarse un gel, aunque aún con alta fluidez. Los sistemas gelificantes alcanzaron un código E (gel moderadamente débil) a las 24 horas. Este código representa un gel con cierta resistencia, pero aún deformable.

La consistencia final se obtuvo a las 48 horas, tiempo en el cual no se observaron cambios significativos adicionales en el desplazamiento o deformación del gel. Los sistemas gelificantes convencionales formulados alcanzaron un código final F, el cual corresponde a un estado intermedio entre un gel que apenas fluye y un gel no fluido altamente deformable, tal como se indica en la Tabla 9.

**Tabla 9.**

*Códigos de Sydansk para el hidrogel convencional.*

<b>CONCENTRACIÓN FORMULACIÓN</b>	<b>5000 (HMW)</b>	
<b>Relación P:R</b>	<b>KCl</b>	<b>1:01</b>
<b>Relación P:E</b>	<b>PEI</b>	<b>4:01</b>
	<b>GEL 1</b>	<b>GEL 2</b>
<b>Inicio de gelificación [hr]</b>	11	12
<b>Consistencia final @48 hr</b>	E-F	F

Este comportamiento puede atribuirse a la presencia del agente retardador en la formulación, ya que, de acuerdo con lo demostrado por Kang et al. (2019), la presencia del agente retardador (KCl) genera una cinética de gelificación lenta al actuar como obstáculo en los sitios accesibles para el entrecruzamiento con el agente entrecruzador (PEI), comportamiento que se corrobora en los sistemas convencionales evaluados en esta investigación, los cuales alcanzaron su resistencia final (código F) después de 48 horas a 65 °C. Estos resultados establecen la línea base para comparar el efecto de la incorporación de nanopartículas en las propiedades del gel, evaluando si su adición acelera o retarda la cinética de gelificación y si mejora la resistencia final del sistema.

**Tabla 10.**

*Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos.*

<b>CONCENTRACIÓN NPs [PPM]</b>	<b>Óxido de silicio</b>			<b>Óxido de aluminio</b>		
	<b>Test ID</b>	<b>Inicio de gelificación [hr]</b>	<b>Consistencia final @48 hr</b>	<b>Test ID</b>	<b>Inicio de gelificación [hr]</b>	<b>Consistencia final @48 hr</b>
25	<b>GEL 3</b>	12	F	<b>GEL 7</b>	12	F

50	<b>GEL 4</b>	12	F	<b>GEL 8</b>	12	F
100	<b>GEL 5</b>	11	F	<b>GEL 9</b>	11	F
200	<b>GEL 6</b>	11	F	<b>GEL 10</b>	11	F
1000	<b>GEL 11</b>	10 - 11	G	N/A	N/A	N/A
2000	<b>GEL 12</b>	10 - 11	G	N/A	N/A	N/A
3000	<b>GEL 13</b>	9 - 10	G	N/A	N/A	N/A
5000	<b>GEL 14</b>	9 - 10	H	N/A	N/A	N/A

La Tabla 10 presenta los códigos de Sydansk obtenidos de la evaluación de los hidrogeles nanocompuestos con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los geles formulados con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm alcanzaron el punto de gel entre las 11 y 12 horas, tiempos similares a los registrados en el gel convencional, lo que indica que las concentraciones bajas de esta nanopartícula no aceleraron el inicio de la gelificación.

Igualmente, todas las formulaciones alcanzaron el código F tras transcurrir las 24 horas, manteniéndose en este código hasta las 48 horas (ver **Tabla 18 y 17 Apéndice B**). Este comportamiento resultó similar al del gel convencional, lo que permite concluir que la incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en el rango de 25 a 200 ppm no modificó significativamente la cinética de gelificación ni la resistencia final del gel en comparación con el sistema convencional. Sin embargo, se observó que la concentración de 200 ppm mostró una tendencia a acelerar el desarrollo de resistencia en las etapas intermedias a las 20 horas, alcanzado el código F alrededor de 4 horas antes que las concentraciones menores. Este efecto se atribuye a que concentraciones más altas de nanopartículas proporcionan mayor superficie de contacto con las cadenas poliméricas, actuando como puntos de entrecruzamiento adicionales, de acuerdo con lo reportado por Asadizadeh et al. (2018). Sin embargo, el efecto es muy moderado, sugiriendo que concentraciones superiores (>200 ppm) son necesarias para observar mejoras significativas en las propiedades del gel.

Por otra parte, los códigos de Sydansk de los geles nanocompuestos con nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm, presentados en la Tabla 10, evidencian que las formulaciones alcanzaron el punto inicial de gel entre las 11 y 12 horas, comportamiento similar al registrado en las formulaciones con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . A las 24 horas, las formulaciones alcanzaron el código E, a excepción de la concentración de 200 ppm, la cual alcanzó el código F.

La consistencia final de las formulaciones a las 48 horas se estabilizó en el código F, evidenciando una resistencia final comparable a la del gel convencional y a la de los geles con  $\text{SiO}_2$ . Estos resultados permiten concluir que las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de 25 a 200 ppm presentaron un comportamiento análogo al de los geles con  $\text{SiO}_2$  en el mismo intervalo de concentraciones. La concentración de 200 ppm mostró una ligera aceleración en el desarrollo de resistencia, aunque sin mejorar la resistencia final del sistema. En conjunto, estos resultados sugieren que el intervalo de concentración evaluado no es suficiente para generar mejoras significativas en las propiedades del gel, independientemente del tipo de nanopartícula incorporada.

Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura. Pereira et al. (2022) y Pérez Robles (2019), quienes evaluaron concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm de nanopartículas en sistemas gelificantes, reportaron que si bien los hidrogeles nanocompuestos presentaron cierta mejora en sus propiedades reológicas respecto a los hidrogeles convencionales, los incrementos en los módulos viscoelásticos no superaron los 10 Pa, lo que indica que en este intervalo el efecto reforzante de las nanopartículas sobre la red polimérica es limitado y no genera cambios estructurales de magnitud significativa. Esto sugiere que concentraciones por debajo de 500 ppm resultan insuficientes para modificar de forma apreciable la densidad de la red gelificada.

La Tabla 10 presenta la evolución de gelificación y resistencia de los geles nanocompuestos con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a concentraciones de 1000, 2000, 3000 y 5000 ppm, correspondientes al rango de concentraciones intermedio-alto. En este intervalo se evidencia un cambio notable respecto a las concentraciones bajas, ya que los geles a 3000 y 5000 ppm alcanzaron el código B a las 4 horas, mientras que los de 1000 y 2000 ppm lo hicieron a las 5 horas (**ver Tabla 19 Apéndice B**). Esto representa una reducción de 2 a 3 horas en comparación con el gel convencional y las formulaciones de concentración baja, lo que indica que concentraciones altas de nanopartículas promueven el entrecruzamiento de la red polimérica.

Como consecuencia, el tiempo de inicio de gelificación (código C) se registró entre las 9 y 10 horas, adelantándose respecto a los sistemas de menor concentración. Asimismo, la consistencia final mejoró de forma notable, ya que a las 24 horas las formulaciones alcanzaron el código G, correspondiente a un gel no fluido moderadamente deformable, a excepción de la concentración de 5000 ppm, la cual alcanzó el código H, caracterizado por un gel no fluido ligeramente deformable.

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que la incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en el intervalo de 1000 a 5000 ppm produjo mejoras significativas en el sistema gelificante, evidenciadas por una reducción moderada del tiempo inicial de gelificación respecto al gel convencional y, principalmente, por un incremento notable en la resistencia final del gel. Este efecto se manifestó de forma progresiva con el aumento de la concentración, siendo más marcado a 5000 ppm.

Estos resultados son consistentes con lo reportado por Liu et al. (2017), Sun et al. (2017), Liu et al. (2024) y Suleimanov et al. (2011), quienes encontraron que la incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en sistemas gelificantes poliméricos reduce el tiempo de gelificación y

mejora la resistencia mecánica del gel. Este comportamiento fue atribuido de forma consistente en todos los estudios a la capacidad de las nanopartículas de integrarse dentro de la red tridimensional del polímero, donde se adsorben sobre las cadenas poliméricas, rellenan los poros de la estructura y establecen interacciones intermoleculares con los grupos hidrofílicos del polímero, incrementando la densidad de la red, reduciendo el tamaño de poro y limitando la movilidad del agua dentro de la matriz gelificada, lo que se refleja en un aumento progresivo de los módulos viscoelásticos  $G'$  y  $G''$  y en una mayor estabilidad del sistema frente al envejecimiento térmico.

Estos antecedentes permiten sustentar que concentraciones por debajo de 2000 ppm, equivalentes aproximadamente a 0.05–0.2 wt%, tienden a ser insuficientes para modificar de forma significativa la densidad de la red gelificada, especialmente cuando el sistema base ya presenta una estructura estable. A concentraciones superiores a 3000 ppm, cercanas a 0.3 wt%, comienzan a manifestarse cambios más notorios en las propiedades reológicas, la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la capacidad de retención de agua, como resultado del mayor reforzamiento estructural generado por las interacciones polímero–nanopartícula.

Con el fin de evaluar el efecto de la concentración y del tipo de nanopartícula sobre el tiempo inicial de gelificación y la consistencia final, se realizó un análisis de varianza multifactorial (ANOVA) empleando el software estadístico Statgraphics, considerando como variables dependientes el tiempo de gelificación y la consistencia final, y como factores experimentales la concentración de nanopartículas y el tipo de nanopartícula ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El análisis se efectuó con un total de 24 observaciones y permitió determinar la influencia estadística de cada factor sobre la respuesta evaluada, así como identificar posibles diferencias significativas entre los niveles estudiados.

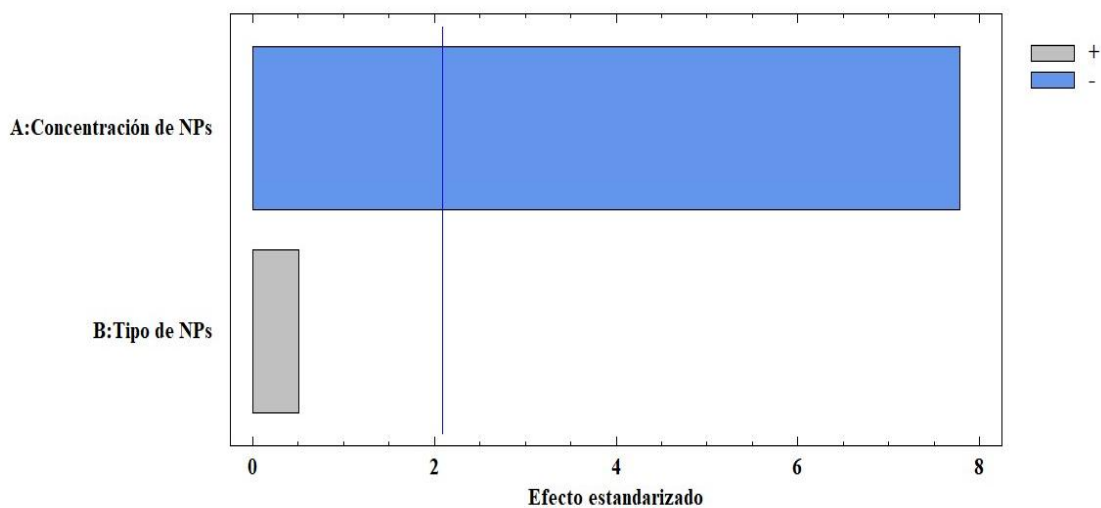
**Tabla 11.**

*Análisis de varianza para el tiempo de inicio gelificación.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración de NPs	14,8113	1	14,8113	60,49	0,0000
B:Tipo de NPs bloques	0,0633763	1	0,0633763	0,26	0,617
Error total	0,0416667	1	0,0416667	0,17	0,684
Total (corr.)	4,89703	20	0,244851		
	23,8333	23			

**Figura 12.**

*Diagrama de Pareto Estandarizada para el tiempo de inicio de gelificación.*

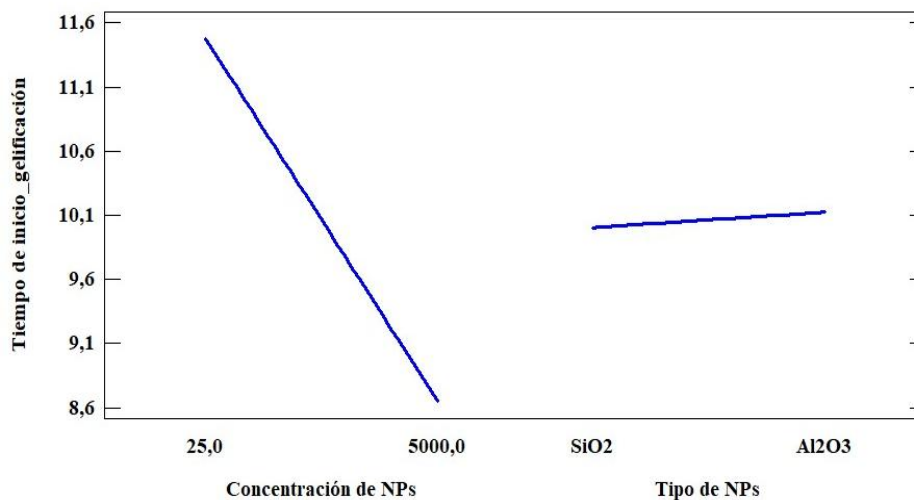


El análisis de varianza ilustrado en la Tabla 11 y el diagrama de Pareto estandarizado de la Figura 12 coinciden en señalar que la concentración de nanopartículas fue el único factor con efecto estadísticamente significativo ( $p = 0,0000$ ;  $F = 60,49$ ), con un efecto estandarizado cercano a 8, ampliamente superior al umbral de significancia ( $\approx 2,0$ ). La dirección negativa del efecto (barra

azul) indica que al incrementar la concentración de NPs, el tiempo de inicio de gelificación disminuye. Este comportamiento es consistente con el fortalecimiento de la red tridimensional por mayor densidad de interacciones polímero–nanopartícula; en sistemas con SiO<sub>2</sub>, los grupos silanol superficiales favorecen adicionalmente la formación de enlaces de hidrógeno con las cadenas de HPAM, reduciendo el tiempo requerido para alcanzar el estado gelificado.

**Figura 13.**

*Efectos principales para el tiempo de inicio de gelificación.*



La gráfica de efectos principales (Figura 13) respalda lo anterior, mostrando que al incrementar la concentración de 25 a 5000 ppm de NPs, el tiempo de inicio de gelificación desciende, evidenciando una relación inversa marcada y prácticamente lineal. En contraste, el tipo de nanopartícula muestra una pendiente casi plana, con valores medios muy cercanos entre sí, lo que confirma su efecto no significativo, con un valor  $p$  de 0,6165, ampliamente superior al nivel

de significancia del 5 %, ratificando que la naturaleza química de la NP es secundaria frente al efecto dominante de la concentración.

Este comportamiento se extiende igualmente a la consistencia final, donde el diagrama de Pareto estandarizado (Figura 14) y el análisis de varianza (Tabla 12) identifican la concentración de nanopartículas como el único factor estadísticamente significativo ( $p = 0,0000$ ;  $F = 163,25$ ), con un efecto estandarizado de  $\sim 13$ , muy superior al umbral ( $\approx 2,0$ ). La dirección positiva del efecto indica que a mayor concentración de NPs, mayor consistencia del gel, comportamiento atribuible al fortalecimiento de la red polimérica tridimensional y, particularmente en sistemas con  $\text{SiO}_2$ , a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol superficiales y las cadenas de HPAM.

**Tabla 12.**

*Análisis de varianza para la consistencia final.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración de NPs	6,90416	1	6,90416	163,25	0,0000
B:Tipo de NPs bloques	0,0528673	1	0,0528673	1,25	0,277
Error total	0	1	0	0	1,000
Total (corr.)	0,845838	20	0,0422919		
	9,83333	23			

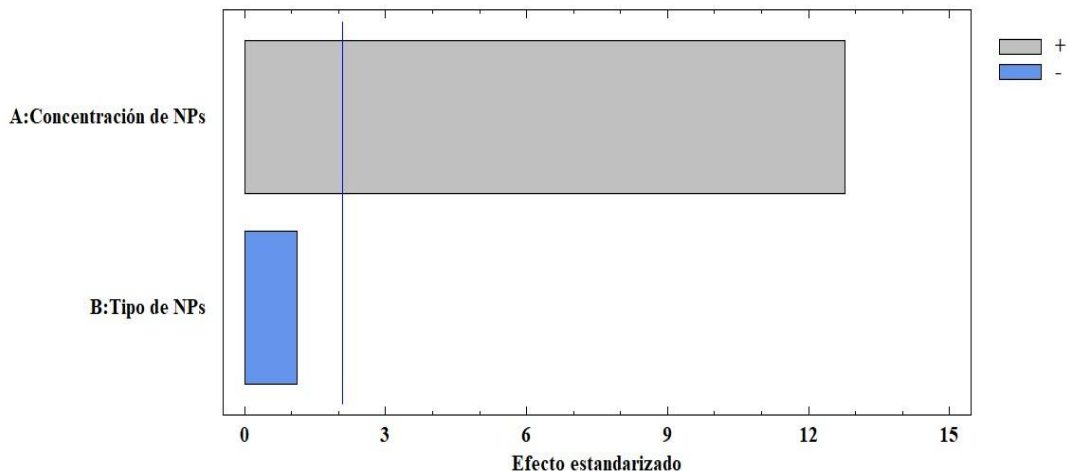
La gráfica de efectos principales (Figura 15) respalda lo anterior: la consistencia final asciende al pasar de 25 a 5000 ppm de NPs, con una relación directa prácticamente lineal. El tipo de nanopartícula presenta valores medios casi idénticos ( $\sim 7,1$  y  $\sim 6,9$  respectivamente) y una pendiente plana, confirmando su efecto no significativo ( $p = 0,2768$ ).

En conjunto, los resultados estadísticos de ambas variables confirman que la concentración de nanopartículas es el factor dominante en el sistema, ya que a medida que esta aumenta, el gel

se forma más rápidamente y con mayor consistencia, evidenciando un efecto dual y coherente sobre la cinética y la resistencia estructural del gel. El tipo de nanopartícula, en ambos casos, no ejerció influencia significativa en el rango comparativo de igual concentración, lo que sugiere que la cantidad de NPs incorporadas prevalece sobre su naturaleza química en las condiciones evaluadas.

**Figura 14.**

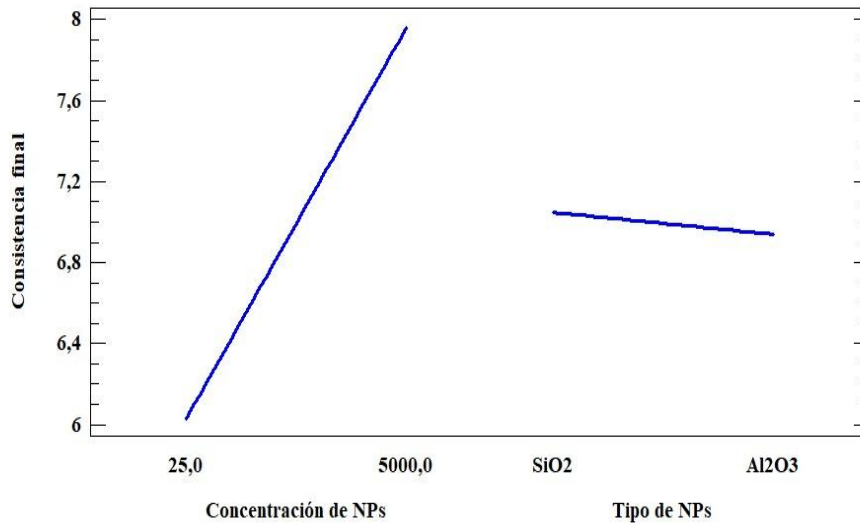
*Diagrama de Pareto Estandarizada para la consistencia final.*



Este comportamiento encuentra sustento en lo reportado por Hu et al. (2017) y Q. Yang et al. (2021) quienes señalan que por debajo de la concentración crítica de nanopartículas (CNC), las partículas de sílice son adsorbidas sobre las cadenas hidrofóbicas del HPAM mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonilo del polímero y los grupos silanol de la sílice, sin que existan partículas libres en solución. Al superar dicho umbral, las nanopartículas libres disponibles forman puentes entre diferentes cadenas poliméricas, restringiendo su movilidad y rotación, lo que se traduce en un incremento significativo de la viscosidad y la rigidez del sistema.

**Figura 15.**

Efectos principales para la consistencia final

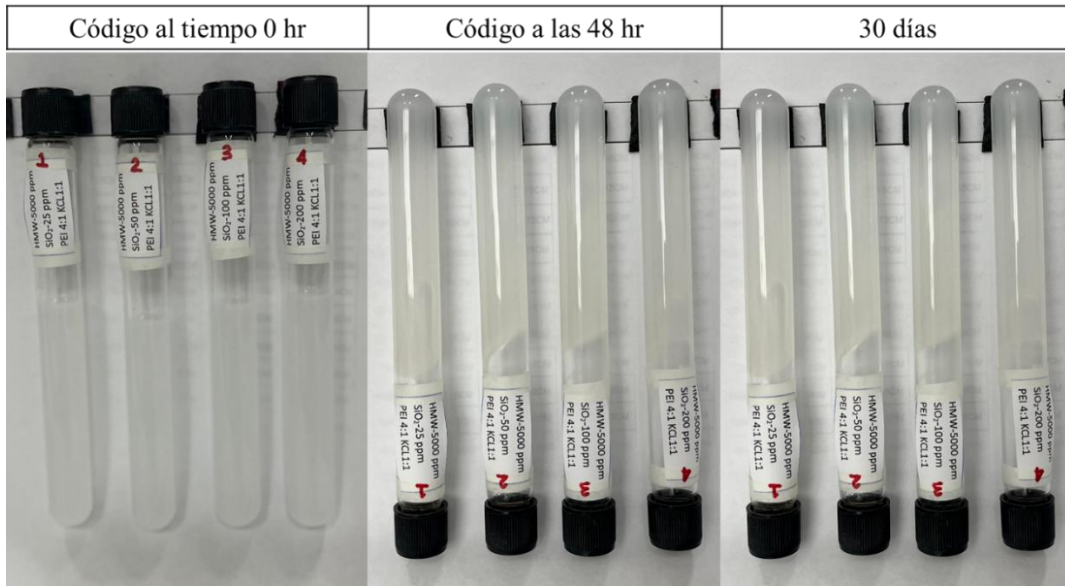


Adicionalmente, las partículas libres pueden aglomerarse mediante enlaces Si–O–Si, reforzando aún más la red estructural del gel. Este mecanismo explica de forma coherente por qué el incremento en la concentración de NPs reduce el tiempo de gelificación y eleva simultáneamente la consistencia final, ratificando que la cantidad de nanopartículas incorporadas constituye la variable de control determinante en el comportamiento reológico del sistema evaluado.

Las Figuras 16, 17 y 18 ilustran la evolución de la reacción de gelificación en función del tiempo y la consistencia final para los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando la transición desde el estado fluido inicial hasta la formación completa del gel a las 48 horas. Como se puede observar, los sistemas presentan una colorimetría blanquecina. Esto se debe a que la reacción química entre el polímero (HPAM) y el agente entrecruzante (PEI) altera la estructura del gel, cambiando la forma en que el material interactúa con la luz y produciendo un aspecto lechoso o blanquecino característico.

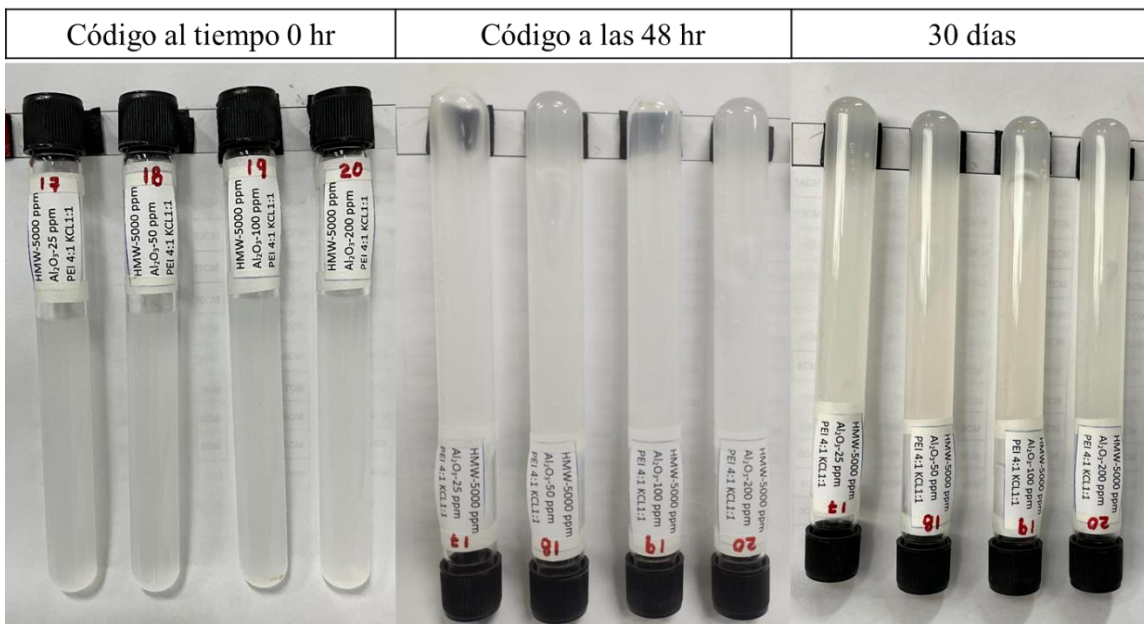
**Figura 16.**

*Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (25-200 ppm).*



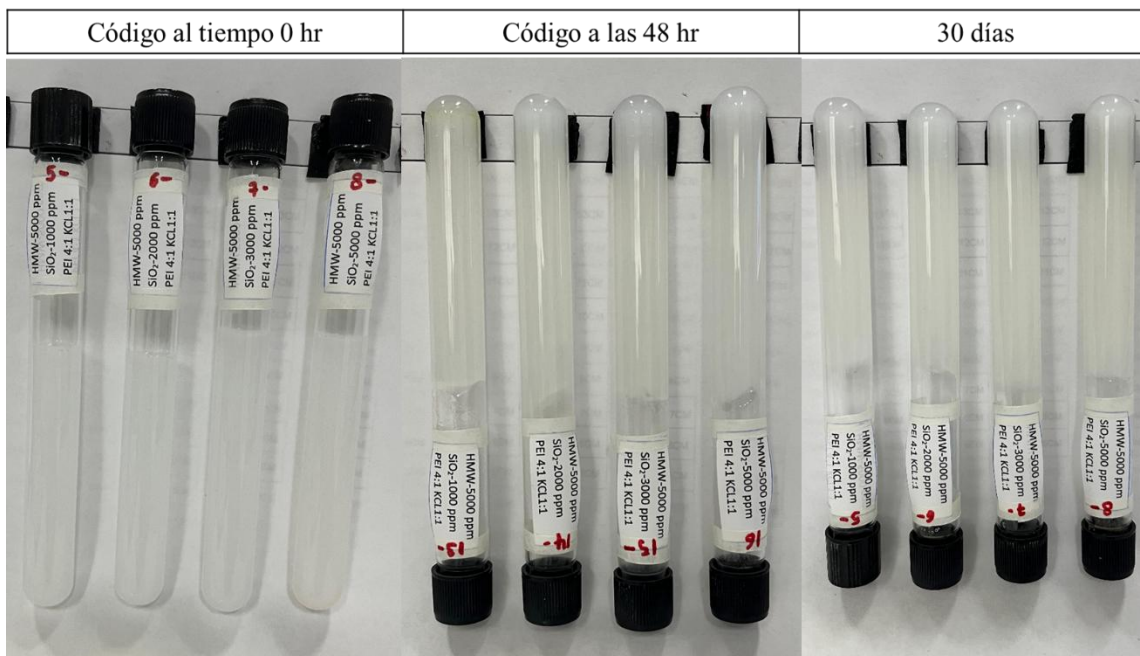
**Figura 17.**

*Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25-200 ppm).*



**Figura 18.**

*Consistencia en función del tiempo de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (1000-5000 ppm).*



La reacción de entrecruzamiento del HPAM con PEI ocurre principalmente a través de una reacción de transamidación entre los grupos amida del HPAM y las aminas del PEI. Asimismo, se ha reportado la interacción entre los grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>) del HPAM y los iones amonio del PEI. Adicionalmente, pueden observarse tonalidades amarillas o marrón claro en la formulación, atribuibles a la oxidación de la polietilenimina durante el almacenamiento o el proceso de reacción (Ghriga et al., 2019; Wang et al., 2024).

En esta sección de resultados se identificaron que las formulaciones que presentaron mayor consistencia y rigidez, de acuerdo con los criterios establecidos en la literatura. Se evidenció que las bajas concentraciones de nanopartículas (25-200 ppm), tanto de SiO<sub>2</sub> como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dieron lugar a geles con código de consistencia F, lo que indica que no se produjo una mejora estructural significativa en el sistema gelificante. En contraste, a concentraciones intermedias-altas se observó

un aumento en la resistencia del gel, alcanzándose códigos de consistencia G. En particular, la formulación que contenía 5000 ppm de SiO<sub>2</sub> presentó el mejor desempeño, logrando un código de consistencia H con un tiempo de gelificación cercano a 9 horas.

Los resultados obtenidos evidenciaron que las formulaciones evaluadas presentaron tiempos de inicio de gelificación superiores a 8 horas que cumplen con los requerimientos operacionales del yacimiento en estudio. Este umbral temporal se estableció a partir de cálculos realizados con información propia del yacimiento, los cuales permitieron estimar el tiempo necesario para el transporte adecuado del fluido gelificante desde superficie hasta el medio poroso y su posterior propagación radial, condición indispensable para garantizar la formación efectiva de un disco de control de permeabilidad y mayor radio de penetración.

### ***2.3.2. Compatibilidad fluido – fluido/ gel – crudo***

La evaluación de la compatibilidad de la formulación química es determinante, ya que permite establecer si los fluidos a inyectar son compatibles con los fluidos y la roca de la formación a intervenir (Delgadillo Aya, 2010).

Las Figuras 19, 20 y 21 presentan los resultados de la prueba de compatibilidad de los geles nanocompuestos formulados con SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente al crudo de la formación de estudio. Ninguna de las formulaciones presentó cambios adversos al estar en contacto con el crudo, dado que no se evidenció formación de precipitados, cambios de coloración ni miscibilidad entre los fluidos; por el contrario, se observó una marcada separación de fases en todos los sistemas evaluados.

#### **Figura 19.**

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (25-200 ppm) – Crudo.*

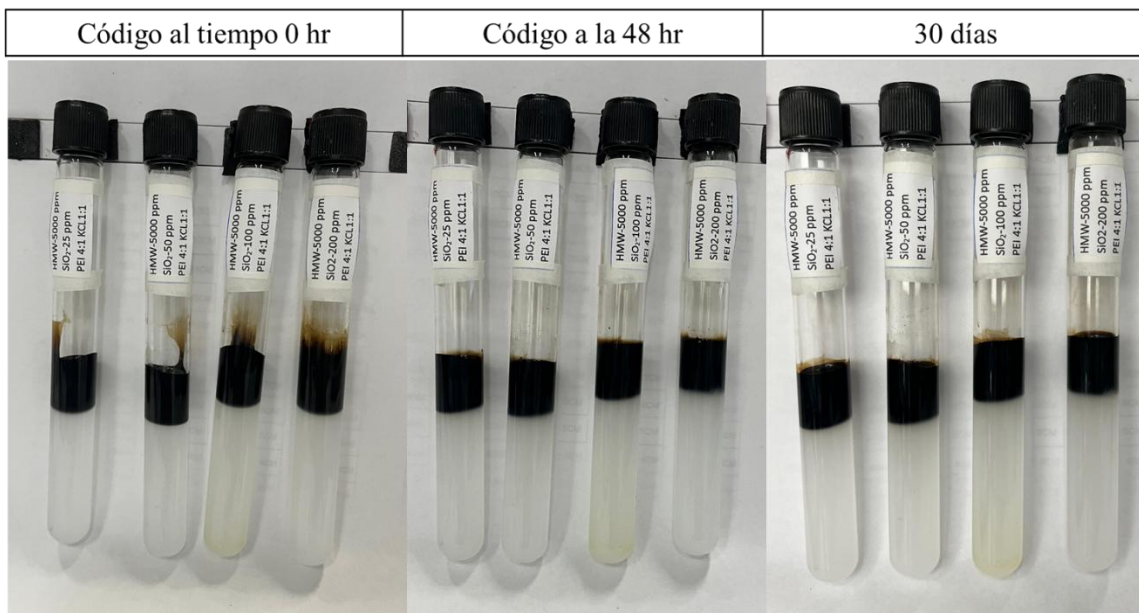
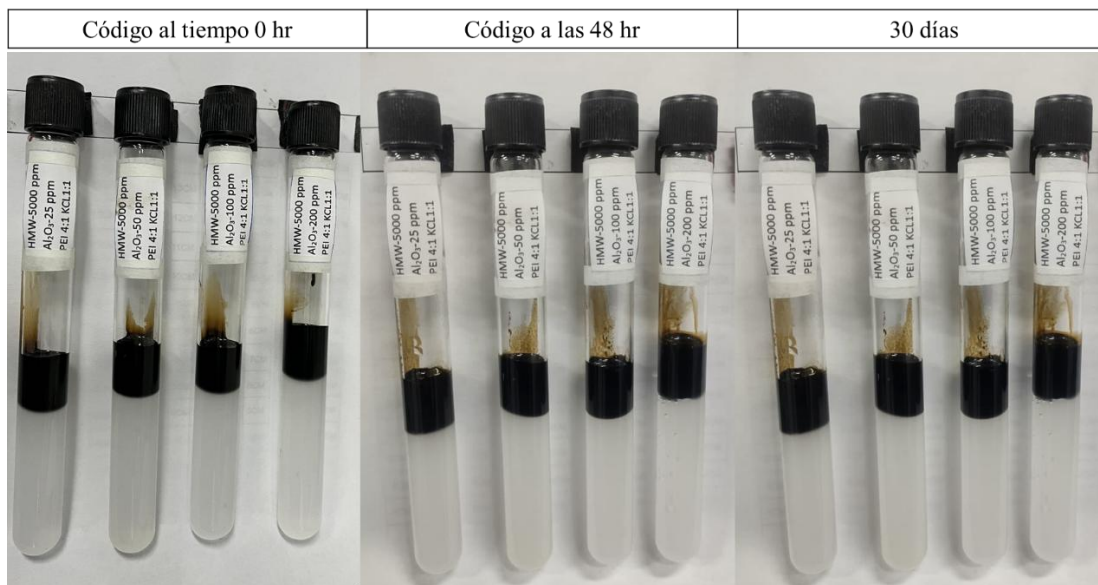


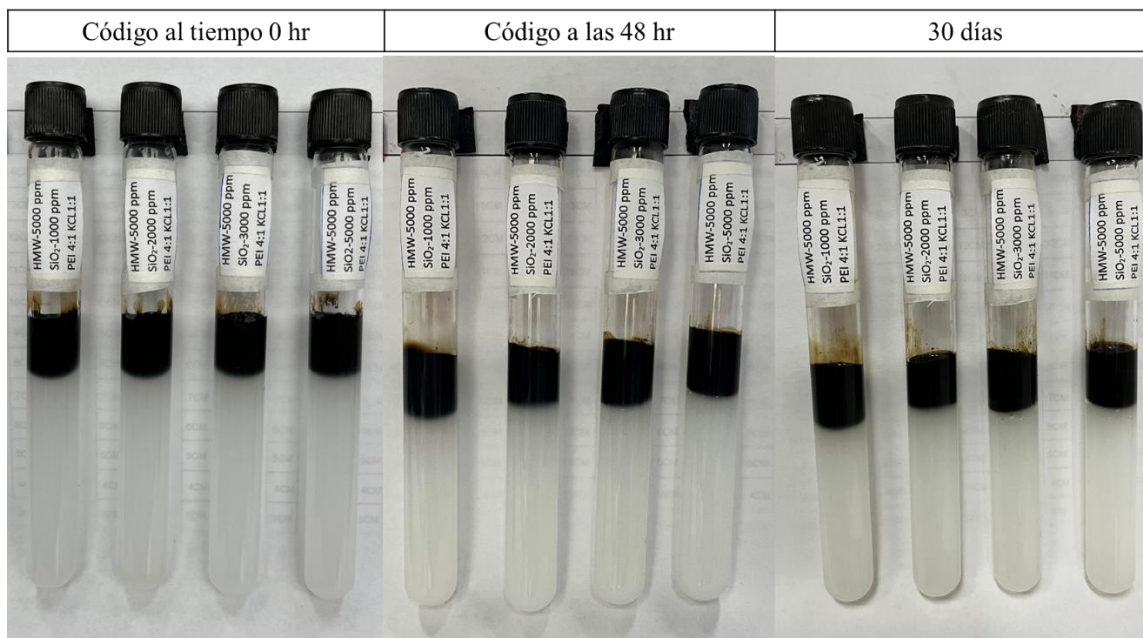
Figura 20.

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25-200 ppm) – Crudo.*



**Figura 21.**

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (1000-5000 ppm) – Crudo.*



La ausencia de mezcla entre el gel polimérico de carácter hidrofílico y el crudo evaluado se explica fundamentalmente por la incompatibilidad química y energética entre ambas fases. El gel está constituido por una red polimérica altamente hidratada, en la cual predominan grupos funcionales polares (–OH, –COOH y –CONH–), los cuales presentan una elevada afinidad por el agua. Esta estructura favorece la retención de la fase acuosa dentro de la red tridimensional del gel y le confiere un comportamiento marcadamente hidrofílico, limitando su interacción con fases de naturaleza apolar (Dai et al., 2017; Sharma & Kudapa, 2022).

En contraste, el crudo analizado corresponde a un crudo pesado, con una gravedad API de 12°, alta densidad y elevada viscosidad, lo que evidencia una movilidad reducida y un comportamiento reológico dominado por interacciones intermoleculares fuertes. La caracterización SARA muestra que, si bien el crudo contiene fracciones polares como resinas (19.7

%) y asfáltenos (15 %), su composición está mayoritariamente dominada por fracciones apolares, principalmente saturados (41.6 %) y aromáticos (19.9 %), lo que define un carácter predominantemente hidrofóbico.

Esta diferencia en polaridad entre el gel hidrofílico y el crudo pesado genera una elevada tensión interfacial entre ambas fases, impidiendo la miscibilidad y la penetración del crudo dentro de la matriz del gel. Al respecto, Gutiérrez y Labrador (2019) señalan que la alta viscosidad del crudo restringe su capacidad de difusión y limita el contacto efectivo con la red polimérica, lo que refuerza la separación de fases observada experimentalmente.

Estos resultados permiten concluir que tanto las formulaciones gelificantes como el crudo de la formación conservan sus propiedades químicas y sus fases se distinguen una de la otra, esto garantiza que la formulación al ser inyectada como tratamiento de control de agua no presentará incompatibilidades entre los fluidos del yacimiento.

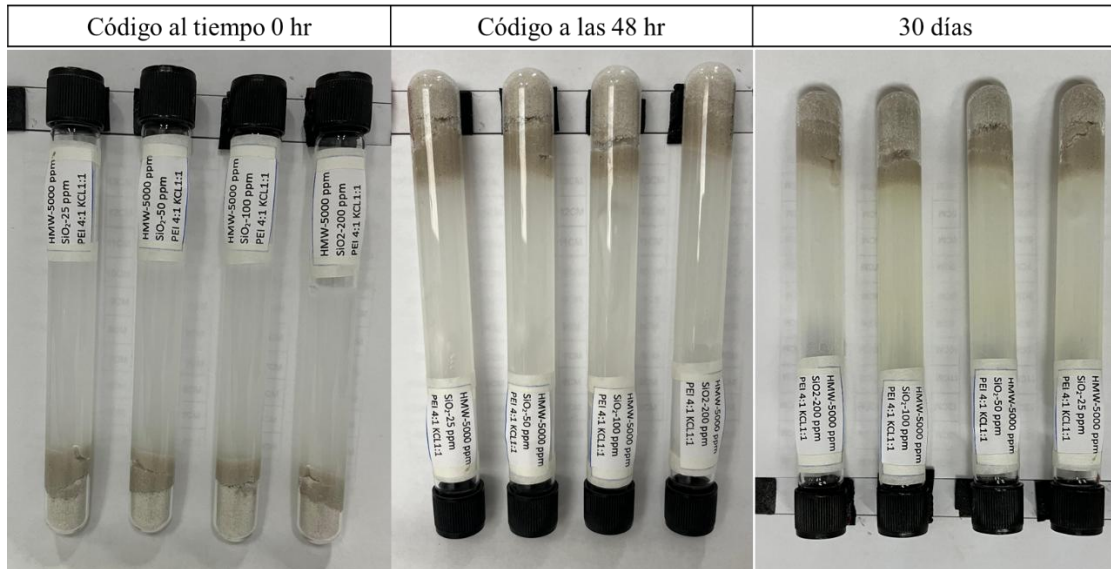
### ***2.3.3. compatibilidad roca – fluido/ mineral-gel***

La evaluación de la compatibilidad de las formulaciones gelificantes con la mineralogía de la roca permite asegurar que el gel interactúe de manera adecuada con el medio poroso, sin generar reacciones indeseadas que puedan afectar su desempeño. Una buena compatibilidad favorece la estabilidad de las formulaciones, su capacidad de anclaje en la roca y la efectividad en la reducción de la permeabilidad del medio poroso (Maya & Castro, 2013).

Los resultados de la prueba de compatibilidad de los geles nanocompuesto con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la mineralogía de la formación de estudio se presentan en las Figuras 22, 23 y 24. Los resultados obtenidos mostraron que existe un proceso de adsorción estática, debido a que se evidencia una fracción de la formulación adsorbida y/o retenida por la roca.

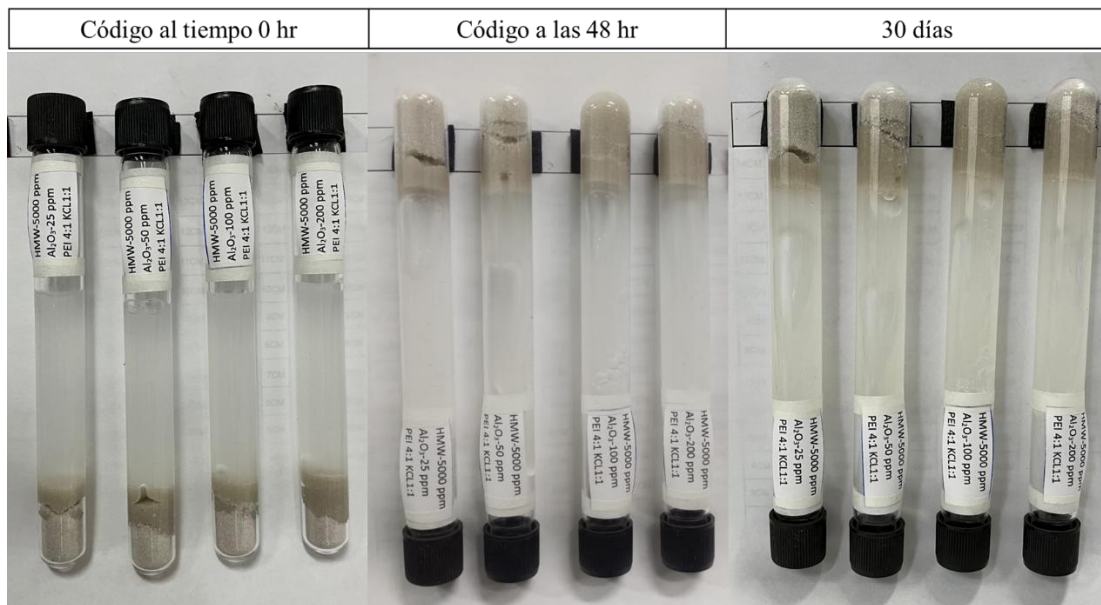
**Figura 22.**

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (25-200 ppm) – Roca.*



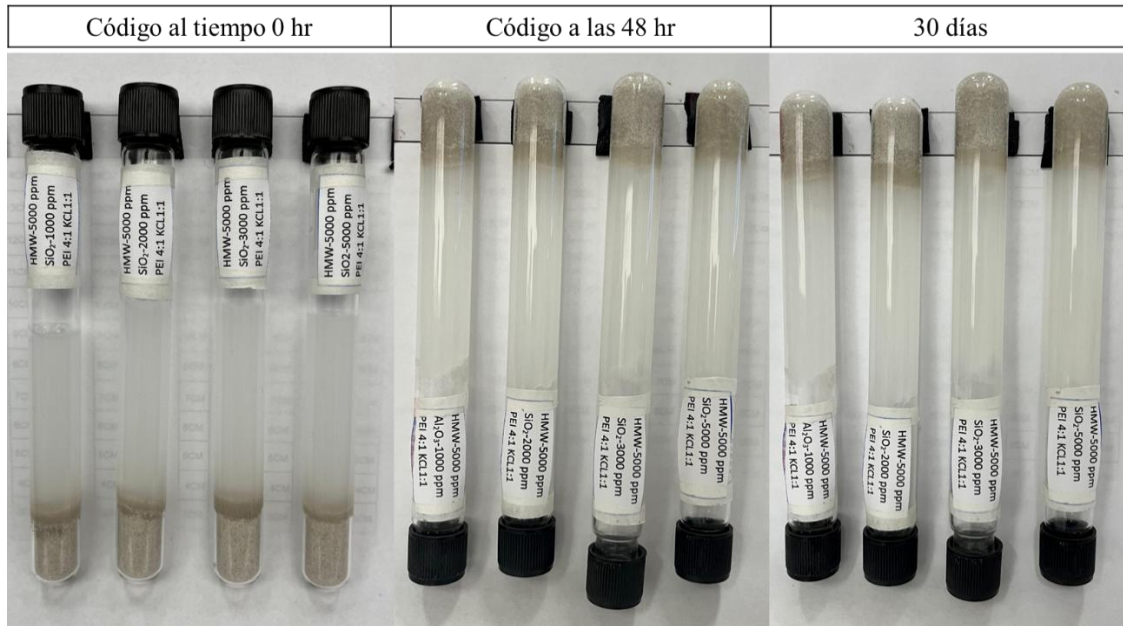
**Figura 23 .**

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25-200 ppm) – Roca.*



**Figura 24.**

*Evaluación de la compatibilidad de los geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (1000-5000 ppm) – Roca.*



Así mismo, se puede observar que el proceso de gelificación en las formulaciones se desarrolló de manera adecuada logrando un buen anclaje del sustrato mineral y de las paredes del recipiente. El tiempo de gelificación de las formulaciones no registro cambios adversos ni significativo, tampoco se observó la formación de agregados, ni cambios en la coloración de las formulaciones o separación de fases.

La caracterización de la roca evidencia un sistema marcadamente hidrofílico, dominado por una baja área superficial específica (0.238 m<sup>2</sup>/g), un potencial zeta negativo (-30.46 mV) y una mineralogía mayoritariamente compuesta por cuarzo (76 %) y arcillas (21 %). La superficie cargada negativamente, en combinación con la presencia de minerales silicatados, confiere una afinidad preferencial por fases acuosas, favoreciendo la estabilización del gel polimérico hidrofílico. En este sentido, Cui et al. (2023) señalan que formulaciones gelificantes

nanocompuestos con estas características presentan buenas propiedades de adsorción y gelificación al contacto con mineralogías similares, lo que constituye un indicador favorable para anticipar un buen desempeño en pruebas de desplazamiento (adsorción dinámica).

#### ***2.3.4. Porcentaje de sinéresis en las formulaciones***

Las formulaciones inyectadas en los yacimientos deben mantener sus condiciones de integridad para garantizar la efectividad del tratamiento a largo plazo. No obstante, en el yacimiento las formulaciones gelificantes nanocompuestos están expuestas a condiciones térmicas que pueden afectar su integridad estructural, por ello analizar su comportamiento estructural bajo estas condiciones en el tiempo permite identificar y seleccionar formulaciones que sean estables en el medio poroso a la temperatura promedio del yacimiento de estudio.

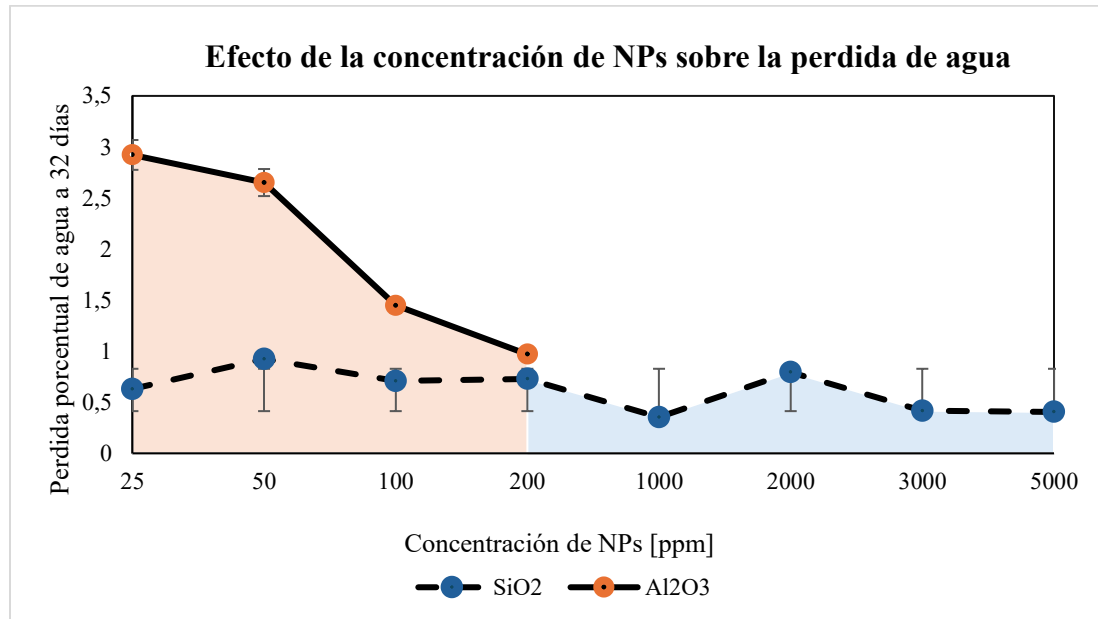
Para evaluar la estabilidad de los geles a lo largo del tiempo, se calculó la pérdida porcentual de peso de cada gel semanalmente hasta los 32 días. Los resultados presentados en la Figura 25 muestran el comportamiento de sinéresis, expresado como el porcentaje de pérdida de peso, de las formulaciones gelificantes nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al transcurrir los 32 días a las diferentes concentraciones de nanopartículas (25–5000 ppm para  $\text{SiO}_2$  y 25–200 ppm para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La sinéresis, entendida como la expulsión de líquido desde la red tridimensional gelificada, es una respuesta común en sistemas poliméricos entrecruzados y no necesariamente indica un fracaso de la formulación; más bien informa sobre la estabilidad del gel a lo largo del tiempo (Guo et al., 2022).

Al analizar los geles con  $\text{SiO}_2$  (Figura 25), se observa que a concentraciones bajas de nanopartículas (25–200 ppm), la sinéresis aumenta ligeramente con el tiempo, alcanzando valores cercanos a 0,9–0,95 % de sinéresis a los 32 días. Este comportamiento puede atribuirse a una

reorganización progresiva de la red polimérica, donde el agua atrapada en dominios poco densamente entrecruzados es expulsada gradualmente.

**Figura 25.**

*Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*



Sin embargo, al incrementar la concentración de  $\text{SiO}_2$  (1000-5000 ppm), se observa una reducción del porcentaje de sinéresis, con valores por debajo de 0,4 %. Este efecto sugiere que una mayor cantidad de nanopartículas favorece la formación de puntos físicos de anclaje adicionales, reforzando la red tridimensional del gel y mejorando su capacidad de retención de agua. En este caso, las nanopartículas actúan como agentes de refuerzo estructural, limitando la contracción del gel con el tiempo.

Por su parte, el porcentaje de sinéresis de los geles nanocompuestos con nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica que, a concentraciones bajas (25 y 50 ppm), los geles presentan un incremento de la sinéresis, alcanzando valores cercanos a 3,0 % a los 32 días. Este comportamiento sugiere que, a bajas concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la red polimérica experimenta una contracción progresiva,

posiblemente asociada a una densificación del entrecruzamiento y a la expulsión de agua atrapada en regiones menos estables del gel. No obstante, estos valores se mantienen dentro del rango reportado en la literatura como aceptable para geles aplicados en yacimientos, donde un porcentaje de sinéresis inferior al 5 % no se consideran indicativos de falla estructural, sino de maduración del gel.

A medida que la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incrementa hasta 100 y 200 ppm, se observa una reducida pérdida de agua, con valores cercanos a 1,4 % y 1,0 %, respectivamente, incluso tras 32 días de envejecimiento. Este comportamiento indica que una mayor carga de nanopartículas favorece la estabilización de la red tridimensional, actuando como puntos de interacción adicionales entre las cadenas poliméricas y reduciendo la contracción volumétrica del gel.

Los resultados de pérdida de agua a 32 días evidencian que las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan comportamientos distintos sobre la estabilidad del gel. El sistema con  $\text{SiO}_2$  mostró valores relativamente bajos y estables de pérdida de agua entre 25 y 200 ppm, aunque sin una reducción significativa al aumentar la concentración, lo que sugiere un efecto estabilizante moderado frente a la sinéresis. Sin embargo, a concentraciones más altas (1000–5000 ppm), el sistema presentó valores de pérdida de agua considerablemente menores, indicando una mejora importante en la estabilidad y en la capacidad de retención de agua de la red gelificada.

La reducción de la pérdida de agua observada con el incremento de la concentración de  $\text{SiO}_2$  puede atribuirse al fortalecimiento de la red polimérica mediante interacciones polímero–nanopartícula y la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol de la sílice y las cadenas de HPAM. Este comportamiento favorece una mayor estabilidad estructural del gel y una disminución de la sinéresis, especialmente a altas concentraciones, donde se alcanzó pérdida de agua nula entre 1000 y 5000 ppm. Resultados similares fueron reportados por Metin et al. (2014),

quienes demostraron que las nanopartículas de sílice mejoran la estabilidad y propiedades reológicas de geles utilizados para control de conformance y agua.

Asimismo, Takafuji et al. (2011) reportaron que las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  pueden actuar como puntos multifuncionales de entrecruzamiento, promoviendo la formación de hidrogeles híbridos más compactos y estables, lo cual sustenta el mejor comportamiento observado a altas concentraciones de sílice en tu sistema.

Por otro lado, el sistema con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó mayores pérdidas de agua a bajas concentraciones, aunque con una disminución progresiva al incrementar la concentración, evidenciando una respuesta dependiente de la concentración y un efecto positivo sobre el fortalecimiento de la matriz polimérica. Esto sugiere un efecto estabilizante moderado frente a la sinéresis. Este comportamiento puede relacionarse con diferencias en la dispersión de las nanopartículas y en la intensidad de interacción con la matriz polimérica, ya que la literatura reporta que la eficiencia de las nanopartículas en sistemas gelificados depende fuertemente de la estabilidad coloidal y de la compatibilidad polímero–NP. Graf et al. (2012) demostraron que la estabilidad y dispersión de las nanopartículas influye directamente sobre el comportamiento estructural del sistema, evitando agregación y mejorando la estabilidad de la red.

La tendencia de reducción relacionada a la pérdida de peso en el tiempo de los sistemas gelificantes nanocompuestos, es habitual en hidrogeles porque la red tridimensional tiende a reorganizarse y expulsar líquido libre con el tiempo, especialmente en presencia de tensiones internas. En este sentido, Guo et al. (2022), Hu et al. (2023) y Zhang et al. (2022) señalan que un porcentaje de sinéresis menor a aproximadamente 5 % a 10 % en pruebas prolongadas puede considerarse normal y compatible con una estructura de gel estable, especialmente cuando los geles mantienen integridad mecánica y no colapsan completamente. En términos generales, los

valores de sinéresis observados se mantienen por debajo de 1,2% en todos los sistemas, muy por debajo de los valores típicamente asociados a inestabilidad. Esto permite concluir, que las redes poliméricas formadas con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son capaces de retener gran parte del líquido intersticial aún después de varios días, lo cual se interpreta como una buena estabilidad estructural.

#### **2.4.Conclusiones**

La evaluación mediante la prueba o test de Sydansk demostró que la concentración de nanopartículas constituye un factor determinante en la resistencia mecánica final del gel. Las bajas concentraciones de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no indujeron mejoras estructurales significativas, obteniendo códigos de consistencia F, mientras que concentraciones intermedias y altas permitieron alcanzar códigos superiores. Las formulaciones con mejores resultados correspondieron a 3000 y 5000 ppm de SiO<sub>2</sub>, logrando códigos de consistencia G y H respectivamente, con tiempos de gelificación entre 9 y 11 horas, cumpliendo con los requisitos operacionales del yacimiento. Este comportamiento es coherente con los resultados del análisis estadístico ANOVA, donde la concentración de nanopartículas fue el único factor significativo tanto sobre el tiempo de inicio de gelificación ( $p = 0,0000$ ;  $F = 60,49$ ) como sobre la consistencia final ( $p = 0,0000$ ;  $F = 163,25$ ), confirmando que a mayor concentración de NPs, el gel se forma más rápidamente y con mayor resistencia estructural. El tipo de nanopartícula, en ambos casos, no ejerció influencia significativa.

Las pruebas de compatibilidad Crudo-Gel y Roca-Gel confirmaron que las formulaciones nanocompuestos no presentaron interacciones adversas con los fluidos ni con la mineralogía del yacimiento, observándose una separación clara de fases con el crudo sin formación de precipitados o cambios de coloración, mientras que la presencia del sustrato mineral no afectó la cinética de gelificación, evidenciando buen anclaje del gel a las superficies.

Por su parte, la evaluación de sinéresis durante 32 días obtenidos para los sistemas gelificantes nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mantuvieron por debajo del 1,2 % en todos los casos evaluados, muy inferiores al umbral del 5 % reportado en la literatura como indicativo de inestabilidad estructural (Guo et al., 2022; Hu et al., 2023; Zhang et al., 2022). En ambos sistemas, el incremento en la concentración de nanopartículas favoreció la reducción de la sinéresis, evidenciando su rol como agentes de refuerzo estructural que estabilizan la red tridimensional del gel mediante interacciones polímero–nanopartícula y reducen la contracción volumétrica con el tiempo. El sistema con  $\text{SiO}_2$  mostró el mejor desempeño a altas concentraciones (1000–5000 ppm), alcanzando bajos valores de pérdida de agua, comportamiento atribuible a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol y las cadenas de HPAM. Por su parte, el sistema con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó una respuesta progresiva y dependiente de la concentración. En conjunto, estos resultados confirman que las formulaciones nanocompuestos evaluadas poseen una adecuada estabilidad estructural bajo las condiciones térmicas del yacimiento, lo que respalda su viabilidad aplicaciones de control de agua en yacimientos petroleros.

En conclusión, el test de Sydansk mostró que las formulaciones con concentraciones medias–altas de nanopartículas presentan el mejor desempeño del gel, es decir, fueron las que evidenciaron un comportamiento más favorable en términos de consistencia, resistencia y tiempo de gelificación frente a las demás concentraciones evaluadas, ya que las bajas concentraciones no generaron mejoras estructurales (código > F), mientras que las intermedias y altas alcanzaron códigos G e incluso H.

No obstante, es importante validar de forma cuantitativa los resultados de consistencia y resistencia de todas las formulaciones, con el fin de corroborar y respaldar los resultados obtenidos mediante el test de evaluación de Sydansk. Con base en lo anterior, en el Capítulo 2 se presentan

los resultados reológicos, los cuales permitirán confirmar y sustentar los resultados expuestos en este capítulo. Ya que, el análisis de sus características reológicas permitirá conocer con mayor detalle su comportamiento viscoelástico y su estabilidad mecánica.

### **3. Evaluación de la resistencia y microestructura de las formulaciones a partir de pruebas reológicas.**

La resistencia mecánica de un gel polimérico está directamente relacionada con la integridad y densidad de su red tridimensional. Factores como la concentración de polímero, la relación polímero-entrecruzador, la concentración de nanopartículas y la homogeneidad de la red determinan la capacidad del gel para soportar esfuerzos mecánicos sin afectar su estructura. Por ello, la formación de una estructura continua o homogénea es el factor determinante de sus propiedades mecánicas y funcionales (Ferry, 1980; Ravve, 2012).

En este contexto la reología es una herramienta apropiada para caracterizar las propiedades mecánicas de los hidrogeles, debido a que a partir de esta técnica es posible analizar y establecer el comportamiento reológico y su relación con la estructura química y las propiedades finales del hidrogel, lo cual resulta crucial (Stojkov et al., 2021a). Esta técnica permite estudiar las propiedades viscoelásticas de los hidrogeles por medio de la respuesta ante esfuerzos y deformaciones. Para evaluar cuantitativamente las propiedades mecánicas, se realizaron experimentos reológicos de pequeña deformación (SAOS). Por pequeña deformación se entiende que la medición se lleva a cabo dentro de la región viscoelástica lineal (LVE) del material, garantizando que las propiedades medidas del hidrogel sean independientes de la magnitud de la deformación o del esfuerzo aplicado (Yan & Pochan, 2010).

En reómetros de deformación controlada, la deformación por cizalla se aplica a la muestra en una oscilación sinusoidal,  $\gamma(t) = \gamma_0(\sin\omega t)$ , y el esfuerzo cortante medido es una onda sinusoidal desfasada,  $\tau(t) = \tau_0(\sin \omega t + \delta)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular aplicada y  $\delta$  es la diferencia de fase entre ambas ondas. No obstante, en reómetros de esfuerzo controlado, el

esfuerzo cortante se aplica como  $\tau(t) = \tau_0(\sin \omega t)$  y la deformación resultante se mide como  $\gamma(t) = \gamma_0(\sin \omega t + \delta)$ . Ahora bien, para un material netamente elástico, las ondas de esfuerzo y deformación están en fase ( $\delta = 0^\circ$ ), por el contrario, un material cuya respuesta sea puramente viscosa presenta ambas ondas desfasadas en  $90^\circ$  ( $\delta = 90^\circ$ ). Caso contrario sucede con los materiales viscoelásticos que presenta un ángulo de fase intermedio (Baby, 2019; Yan & Pochan, 2010)

En los ensayos de cizalla oscilatoria de barrido de amplitud, los parámetros reológicos más importantes para caracterizar hidrogeles son el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ) y el factor de pérdida ( $\tan(\delta)$ ). Estos parámetros se monitorean en función de la deformación y la frecuencia aplicada, permitiendo describir una respuesta viscoelástica. El módulo de almacenamiento representa la energía elástica que el hidrogel almacena durante la deformación, variable que está directamente relacionada con su rigidez y comportamiento sólido.

Por otro lado, el módulo de pérdida cuantifica la energía, disipada durante la deformación, reflejando el comportamiento viscoso o líquido del sistema. La relación entre ambos módulos se expresa a partir del factor de pérdida, el cual permite identificar que comportamiento domina en el hidrogel. Es decir, cuando  $\tan(\delta) > 1$  ( $G'' > G'$ ), el hidrogel presenta un comportamiento predominantemente como un líquido viscoso, por el contrario, cuando  $\tan(\delta) < 1$  ( $G' > G''$ ), el comportamiento elástico corresponde a una red estructural bien formada (Macosko, 1994; Yan & Pochan, 2010).

El análisis de  $G'$  y  $G''$  en función de la deformación permite identificar la región viscoelástica lineal mencionada anteriormente, donde los módulos se mantienen constantes independientemente de la amplitud de la deformación aplicada. Esta región es importante, ya que refleja el rango en el cual la microestructura del hidrogel permanece intacta y responde de manera

reversible a la deformación aplicada. Por su parte, evaluar los módulos mediante un barrido de frecuencia a una deformación constante, seleccionado dentro de la región viscoelástica lineal, mientras se varía la frecuencia angular permiten caracterizar la naturaleza del entrecruzamiento y la estabilidad estructural del gel.

Por otra parte, las curvas de flujo permiten describir el comportamiento reológico de un material, más específicamente la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizallamiento aplicada. Esta caracterización permite determinar la tendencia de un material al fluir. Los hidrogeles son fluidos no newtonianos con comportamiento de adelgazamiento por cizalla (*shear-thinning*), es decir, que experimentan una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla aplicada. Esta característica resulta beneficiosa y determinante en procesos de inyección de químicos en yacimientos petroleros, donde es crucial no exceder valores elevados de viscosidad que puedan involucrar problemas de fracturamiento de la formación (Stojkov et al., 2021b).

En este capítulo se presenta el análisis reológico de las formulaciones gelificantes nanocompuestas con óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) realizado a partir de ensayos rotacionales y oscilatorios. El objetivo de este análisis es evaluar las propiedades mecánicas de las formulaciones a partir de su comportamiento reológico. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionaron las formulaciones más adecuadas para ser evaluadas en pruebas de desplazamiento orientadas en la determinación del factor de resistencia residual (RRF).

### 3.1. Materiales y métodos

- **Formulaciones gelificantes nanocompuestas**

La Tabla 13 presenta las formulaciones gelificantes evaluadas mediante el código de Sydansk en el Capítulo 1, las cuales fueron analizadas bajo las condiciones del yacimiento de estudio. En dichas formulaciones se empleó la concentración de nanopartículas como parámetro de formulación y se consideraron como variables de respuesta el tiempo de gelificación, la consistencia final, la interacción fisicoquímica con los componentes de la formación y el porcentaje de sinéresis. Cabe resaltar que estas formulaciones presentaron un comportamiento favorable, evidenciado por tiempos adecuados de gelificación inicial y final. Asimismo, mostraron una buena interacción con los componentes del yacimiento y un porcentaje de sinéresis global inferior al 2 %. Para los ensayos rotacionales, se evaluaron las formulaciones recién entrecruzadas, es decir, en estado líquido, con el propósito de determinar las curvas de flujo. Por el contrario, los ensayos oscilatorios orientados a la obtención de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ), se realizaron sobre las formulaciones ya gelificadas.

**Tabla 13**

*Formulaciones derivadas del proceso de formulación*

Formulación	Conc. NPs [ppm]	Código final de Sydansk
Gel 1	0	F
<b>SiO<sub>2</sub></b>		
Gel 3	25	F
Gel 4	50	F
Gel 5	100	F
Gel 6	200	F
Gel 11	1000	G
Gel 12	2000	G
Gel 13	3000	G
Gel 14	5000	H

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
Gel 7	25	F
Gel 8	50	F
Gel 9	100	F
Gel 10	200	F

### 3.1.1. Pruebas rotacionales: curvas de flujo ( $\tau$ vs $\dot{\gamma}$ )

Esta prueba permitió evaluar la relación entre los esfuerzos cortantes o la viscosidad y la velocidad de deformación, determinando la fuerza que debe aplicarse al material para una velocidad de deformación específica o en el caso de fluidos no-newtonianos como cambia la viscosidad aparente con la velocidad de deformación. Los ensayos se realizaron en un reómetro modular compacto (MCR302) Anton Paar, equipado con un dispositivo de control de temperatura tipo Peltier, el cual permite operar en un rango de temperaturas entre  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta prueba fue posible caracterizar el comportamiento del flujo de las formulaciones.

La construcción de las curvas de viscosidad de las formulaciones gelificante nanocompuestas se llevó a cabo utilizando una geometría cono y plato, con un gap  $0.01\text{ mm}$ , a una temperatura de  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas de viscosidad se obtuvieron a partir de 40 puntos experimentales, variando la tasa de corte en un rango de  $1$  a  $100\text{ s}^{-1}$ , correspondiente al rango de confiabilidad de los datos del equipo.

### 3.1.2. Ensayos oscilatorios: barrido de amplitud

A diferencia de los ensayos rotacionales (estado estacionario), los ensayos oscilatorios (transitorios) permiten evaluar el comportamiento viscoelástico del material a partir de los valores de los módulos dinámicos  $G'$  y  $G''$  el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) se asocia al comportamiento viscoelástico, y el módulo de pérdida ( $G''$ ) se asocia al comportamiento viscoso de sistema. Por lo tanto, un fluido newtoniano ideal se caracteriza por un  $G'' = 0$ ; mientras que un material

completamente elástico exhibe  $G'' = 0$ . Por su parte, los materiales viscoelásticos ambos módulos son diferentes de cero. Los ensayos se realizaron en el límite de pequeñas amplitudes de deformación, garantizando mediciones en la región viscoelástica lineal.

Para el desarrollo de los ensayos de barrido de amplitud, se utilizó una pequeña cantidad de muestra gelificada ( $< 1$  g) y la geometría plato-plato de 50 mm de diámetro, con un gap de 1 mm, a temperatura ambiente (Baby, 2019). Los ensayos de barrido de amplitud se realizaron mediante una rampa logarítmica, con un porcentaje de deformación inicial de 0,01 % y un valor final de 1000 %, a una frecuencia angular constante de  $\omega = 10$  rad/s, registrándose un total de 25 puntos de medición.

### **3.2.Resultados y discusión**

A continuación, se presentan los resultados reológicos obtenidos a partir de la evaluación de las formulaciones gelificantes nanocompuestas mediante curvas de flujo y ensayos oscilatorios de barrido de amplitud. Los valores obtenidos, junto con sus respectivas réplicas y desviaciones estándar, se encuentran consignados en el **Apéndice C**.

#### ***3.2.1. Evaluación de las curvas de flujo ( $\tau$ vs $\dot{\gamma}$ ) de los geles nanocompuestos***

Las Figuras 26, 27 y 28 presentan las curvas de flujo de los hidrogeles nanocompuestos estudiados, evaluando el comportamiento de la viscosidad aparente en función de la tasa de cizallamiento. En cada caso, se compararon el polímero base, el gel convencional y los geles modificados con diferentes concentraciones de nanopartículas, con el fin de examinar la influencia de la composición del sistema sobre su respuesta al esfuerzo cortante en el intervalo de cizallamiento considerado. Específicamente, la Figura 26 corresponde a los geles con  $\text{SiO}_2$  en el

rango de 25–200 ppm, la Figura 27 a  $\text{SiO}_2$  en el rango de 1000–5000 ppm y la Figura 28 a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de 25–200 ppm.

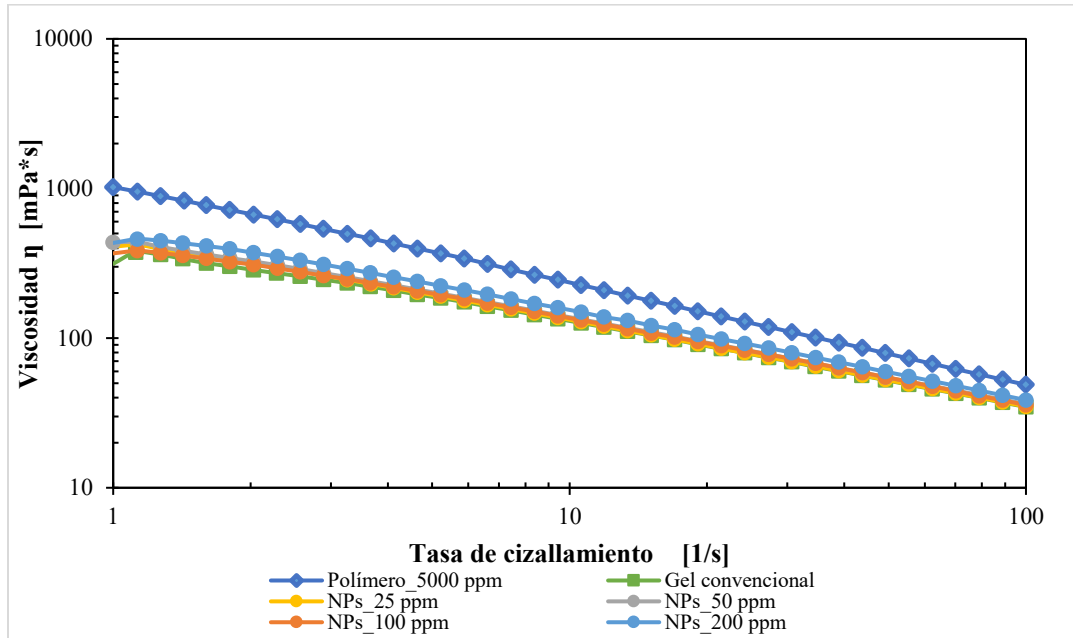
En los tres sistemas evaluados (Figuras 26, 27 y 28), el polímero base presenta de forma consistente la mayor viscosidad a bajas tasas de cizalla ( $1\text{--}5\text{ s}^{-1}$ ), con un valor de 1021 cP, mientras que los geles con nanopartículas y el gel convencional registran valores inferiores. Las diferencias entre sistemas se manifiestan principalmente en este intervalo: los geles con  $\text{SiO}_2$  a 1000–5000 ppm (Figura 27) exhiben los valores más altos entre las formulaciones gelificantes (577–348 cP), seguidos de los geles con  $\text{SiO}_2$  a 25–200 ppm (458–432 cP) y los geles con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 25–200 ppm (372–313 cP), siendo en este último donde el efecto de las nanopartículas es menos pronunciado respecto al gel convencional.

A medida que aumenta la tasa de cizallamiento, las diferencias entre formulaciones se reducen progresivamente. A tasas medias ( $5\text{--}20\text{ s}^{-1}$ ), todos los sistemas convergen en rangos de viscosidad de 74–102 cP, con diferencias poco significativas entre ellos. A altas tasas ( $100\text{ s}^{-1}$ ), la convergencia es aún más marcada, con valores de 34–48 cP en todos los casos, evidenciando que bajo esfuerzos elevados la desestructuración interna ocurre de manera similar independientemente de la concentración y el tipo de nanopartícula.

Este comportamiento confirma que el efecto diferenciador de las nanopartículas se manifiesta principalmente a bajas tasas de cizalla, atenuándose con el incremento del esfuerzo de corte. Tal como reportaron Hu et al. (2017), las soluciones de HPAM presentan un comportamiento pseudoplástico debido al alineamiento y desenredamiento progresivo de las cadenas poliméricas bajo cizalla, lo que reduce las interacciones intermoleculares y disminuye la viscosidad aparente del sistema.

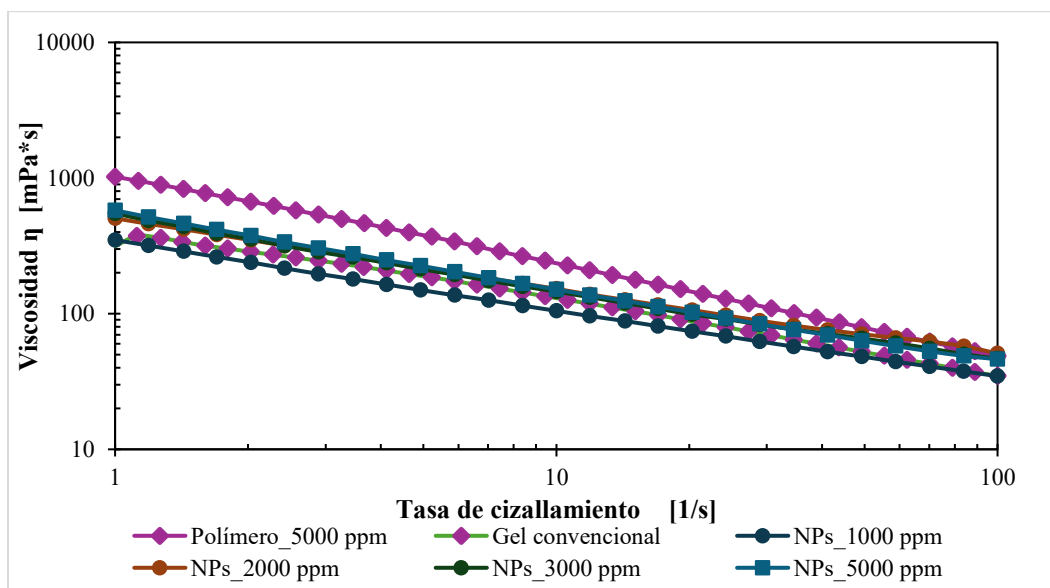
**Figura 26.**

*Curvas de flujo de geles con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (25–200 ppm).*



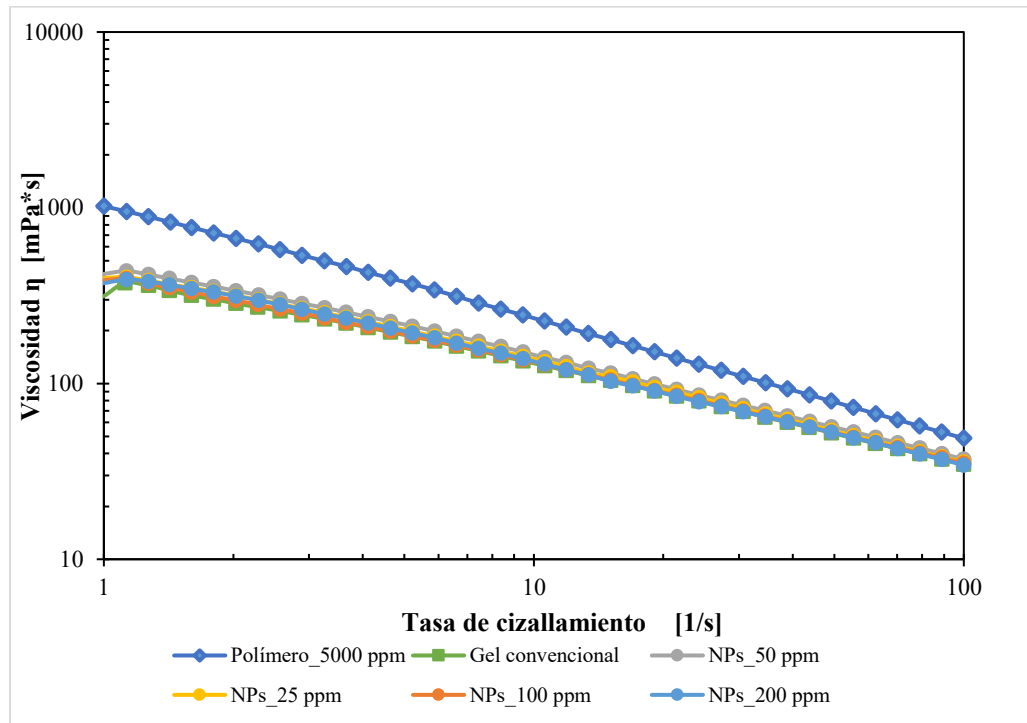
**Figura 27.**

*Curvas de flujo de geles con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (1000–5000 ppm).*



**Figura 28.**

*Curvas de flujo de geles con nanopartículas de  $Al_2O_3$  (25–200 ppm).*



En este mismo sentido, Yang et al. (2021) señalaron que, aunque las nanopartículas de  $SiO_2$  incrementan la viscosidad y fortalecen la red polimérica a bajas tasas de deformación, el aumento del esfuerzo cortante favorece la reorganización estructural y la orientación de las cadenas en la dirección del flujo, reduciendo progresivamente las diferencias reológicas entre formulaciones.

En todos los sistemas evaluados, la viscosidad aparente disminuyó progresivamente con el incremento de la tasa de cizallamiento, confirmando un comportamiento reofluídizante (shear-thinning) típico de sistemas poliméricos e hidrogeles, atribuible al alto peso molecular del polímero y a las interacciones entre este y el disolvente. Este comportamiento como lo reportan Hu et al. (2024) refleja que a bajas tasas de cizalla las cadenas poliméricas presentan mayor grado de interacción y resistencia al flujo, mientras que al aumentar el esfuerzo de corte se orientan en

la dirección del flujo, reduciendo la viscosidad del sistema. Al comparar el polímero base con las formulaciones de gel, se evidencia que este presenta los mayores valores de viscosidad en todo el rango evaluado, sugiriendo una red polimérica más extendida y con mayor grado de interacción intermolecular; en contraste, tanto el gel convencional como los geles nanocompuestos exhiben valores inferiores, especialmente a bajas tasas.

No obstante, la viscosidad de estos sistemas no depende exclusivamente del cizallamiento, sino también de factores como la temperatura y la salinidad del medio, tal como señalaron Afolabi et al. (2022). Respecto a la temperatura, Tapias Hernández et al. (2018) reportaron que el calentamiento del sistema incrementa la movilidad molecular y reduce las fuerzas intermoleculares, disminuyendo el tiempo de interacción entre las cadenas poliméricas y facilitando el flujo del fluido, lo que se traduce en una reducción de la viscosidad aparente del sistema.

En cuanto a la salinidad, la presencia de iones monovalentes como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  neutraliza parcialmente las cargas negativas del polímero, elevando la fuerza iónica del medio, comprimiendo la doble capa eléctrica y reduciendo la repulsión electrostática entre grupos cargados. Este fenómeno, conocido como efecto de apantallamiento electrostático, contrae las cadenas de HPAM, disminuye su radio hidrodinámico y aumenta su flexibilidad, contribuyendo a la reducción de la viscosidad aparente observada (Tapias Hernandez et al., 2018). En conjunto, la reducción de viscosidad de las formulaciones de gel respecto a la solución polimérica base responde a la acción combinada de la temperatura de evaluación y la presencia de KCl en la salmuera sintética.

Desde el punto de vista operacional, las formulaciones a inyectar deben presentar viscosidades iguales o inferiores a 17 cP para mantener una operación hidráulicamente estable y

minimizar el riesgo de fracturamiento no deseado de la formación. Dado que en la cara de la formación se desarrollan tasas de cizalla superiores a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , y considerando el comportamiento reofluídizante confirmado en todas las formulaciones, es razonable proyectar que a tasas superiores a las evaluadas ( $100 \text{ s}^{-1}$ ), donde se registraron valores de 48–38 cP, la viscosidad continuará descendiendo hacia rangos operacionalmente adecuados para su inyección.

### ***3.2.2. Evaluación del barrido de amplitud de los geles nanocompuestos***

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos de barrido de amplitud, empleados para caracterizar el comportamiento viscoelástico de las formulaciones en el rango de deformación lineal y determinar el límite superior de dicha región, conocida como región viscoelástica lineal (LVE). Asimismo, este ensayo permite evaluar el comportamiento del sistema cuando dicho límite es superado, momento en el cual la estructura interna del gel experimenta un ablandamiento progresivo, una transición hacia el flujo o una ruptura parcial de su red tridimensional (Mezger, 2014).

A partir de estas curvas se identifican tres zonas características. En la Zona 1 (LVR), los módulos  $G'$  y  $G''$  permanecen constantes con el incremento de la deformación, indicando que el gel mantiene intacta su estructura interna. En la Zona 2, se registra una caída marcada de  $G'$ , reflejando la pérdida progresiva de rigidez y la reducción de la integridad de la red polimérica. Finalmente, en la Zona 3, aunque no se presenta un cruce entre  $G'$  y  $G''$ , la aproximación entre ambos módulos refleja una mayor capacidad de adaptación del gel bajo deformaciones elevadas, sin comprometer su carácter sólido predominante.

Las Figuras 29, 30 y 31 presentan los barridos de amplitud de los geles nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  en el rango de 25–200 ppm,  $\text{SiO}_2$  en el rango de 1000–5000 ppm y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de 25–200 ppm, respectivamente, evaluados en el intervalo de deformación de 0,01 a 1000 %. En

todos los casos, el módulo elástico ( $G'$ ) es superior al módulo viscoso ( $G''$ ) a lo largo de todo el rango evaluado, confirmando un comportamiento predominantemente elástico característico de sistemas gelificados.

Como se observa en la Figura 29, el gel base presenta los valores más bajos de ambos módulos ( $\sim 5$  Pa para  $G'$  y  $\sim 1,2$  Pa para  $G''$ ), mientras que la incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  conduce a un incremento progresivo de  $G'$  y  $G''$  con la concentración, evidenciando un efecto de refuerzo de la red polimérica. En particular, a bajas deformaciones (Zona 1, LVR), el módulo elástico  $G'$  aumenta de forma progresiva desde  $\sim 5$  Pa en las formulaciones de 25 y 50 ppm hasta  $\sim 8$  Pa en la formulación de 100 y 200 ppm, siendo estas las que exhiben la mayor rigidez elástica, mientras que  $G''$  se mantiene en un rango de 1,2–1,5 Pa para todas las concentraciones, confirmando el carácter predominantemente sólido del sistema ( $G' \gg G''$ ).

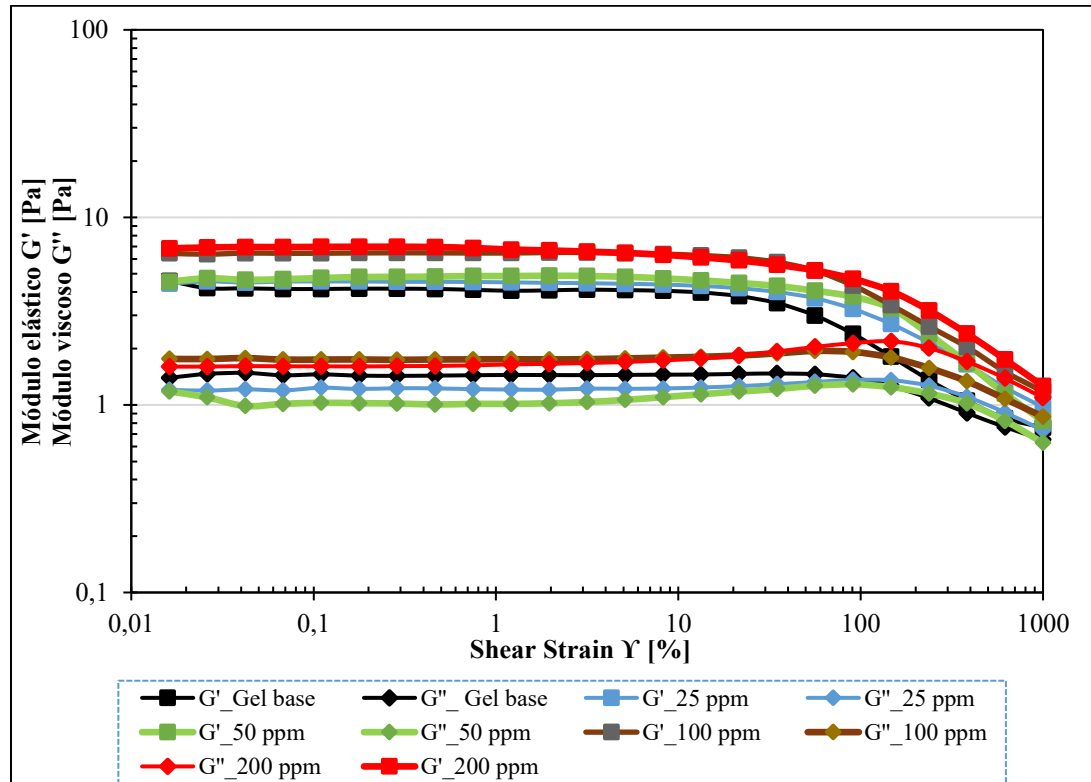
Este comportamiento sugiere que las nanopartículas refuerzan la red del gel mediante interacciones físicas adicionales, actuando como puentes o puntos de anclaje dentro de la matriz polimérica. Es importante destacar que el incremento es más marcado en  $G'$  que en  $G''$ , lo que indica que las nanopartículas contribuyen principalmente a la elasticidad del sistema más que a su disipación viscosa.

La Zona 1 (LVR) se extiende aproximadamente hasta una deformación de  $\gamma \approx 10\text{--}20\%$  para todas las concentraciones evaluadas, rango en el que  $G'$  y  $G''$  permanecen prácticamente constantes, indicando que la estructura interna del gel se mantiene intacta. En la Zona 2, a partir de este umbral, se registra una caída progresiva de  $G'$ , marcando el inicio de la pérdida de integridad de la red polimérica. Cabe destacar que la formulación de 200 ppm presenta un LVR ligeramente más amplio, lo que refleja una mayor resistencia estructural a la deformación. Finalmente, en la Zona 3, a deformaciones superiores a  $\sim 200\%$ ,  $G'$  y  $G''$  se aproximan sin llegar a

cruzarse, indicando que el gel conserva su carácter elástico predominante incluso bajo altas deformaciones.

**Figura 29.**

*Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (25–200 ppm).*



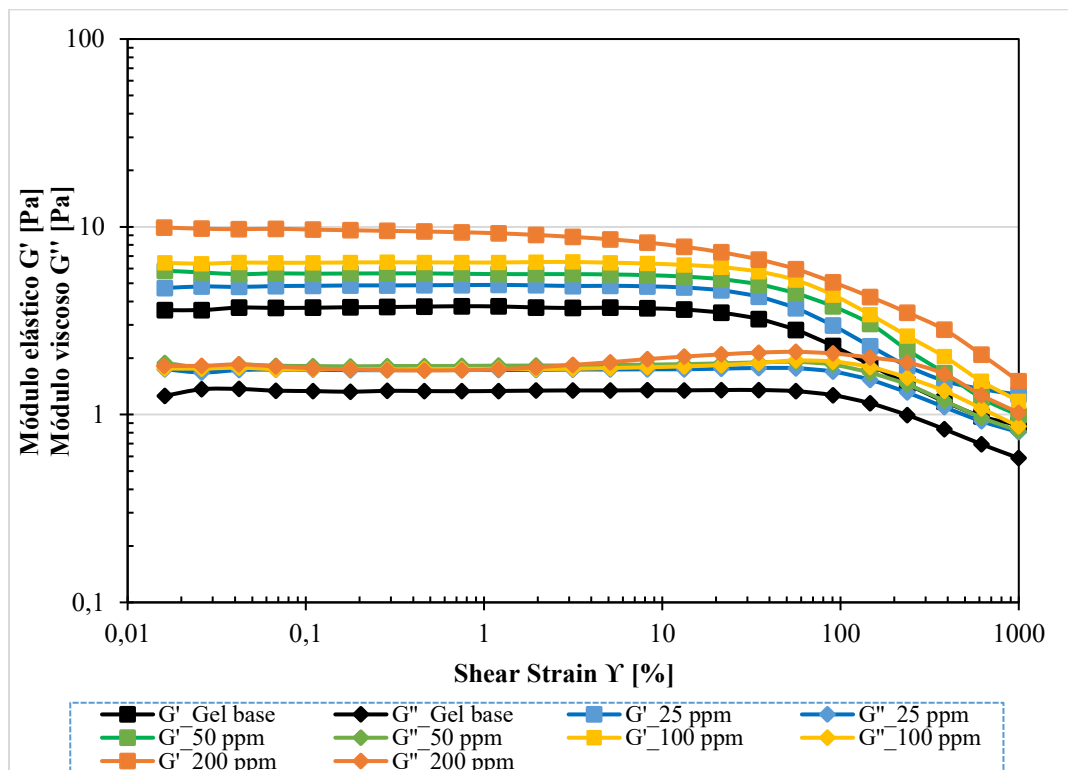
Por otro lado, la Figura 30 presenta los barridos de amplitud de los geles nanocompuestos con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de 25–200 ppm. En todas las formulaciones, el módulo elástico  $G'$  domina sobre el módulo viscoso  $G''$  en todo el rango de deformación evaluado, confirmando la naturaleza gelificada del sistema.

En cuanto al efecto de refuerzo, el incremento de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produce un aumento progresivo y marcado de  $G'$ : el gel base registra ~5 Pa, mientras que las formulaciones de 25, 50, 100 y 200 ppm alcanzan aproximadamente 6, 6, 8 y 10 Pa respectivamente en la Zona

1 (LVR), evidenciando un efecto positivo y creciente de las nanopartículas sobre la rigidez elástica del sistema. Por su parte,  $G''$  aumenta en menor proporción, manteniéndose en un rango de 1,2–2 Pa, lo que preserva una clara separación entre ambos módulos y ratifica el carácter predominantemente elástico de las formulaciones.

**Figura 30.**

*Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de  $Al_2O_3$  (25–200 ppm).*



La Zona 1 (LVR) se extiende hasta deformaciones del orden de  $\gamma \approx 20\text{--}30\%$ , ligeramente superior al observado en los sistemas con  $SiO_2$ . En la Zona 2, a partir de este umbral, se registra una caída progresiva de  $G'$  más pronunciada en las formulaciones de mayor concentración, dado su mayor valor inicial, indicando la pérdida de integridad de la red tridimensional. Finalmente, en la Zona 3, a deformaciones superiores a  $\sim 200\%$ ,  $G'$  y  $G''$  convergen sin cruzarse, lo que evidencia que la integridad viscoelástica del gel se preserva incluso ante deformaciones elevadas.

Los valores obtenidos en la LVR para las formulaciones evaluadas concuerdan con los reportados por Pereira et al. (2022) y Pérez Robles (2019), quienes trabajaron con concentraciones bajas de nanopartículas (25–200 ppm), encontrando que los módulos elásticos  $G'$  de los sistemas reforzados con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mantuvieron en el orden de 5–12 Pa, evidenciando incrementos moderados respecto al gel convencional. Específicamente, Pereira et al. (2022) reportaron valores de  $G'$  cercanos a 6–11 Pa para sistemas con nano- $\text{SiO}_2$  entre 25 y 100 mg/L, mientras que Pérez Robles (2019) observó módulos elásticos de 4–12 Pa para sistemas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 50 y 200 ppm, manteniéndose en todos los casos  $G' > G''$ , confirmando el predominio del comportamiento sólido-elástico. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el presente estudio, donde las formulaciones a bajas concentraciones presentaron incrementos moderados de  $G'$  sin superar el orden de decenas de Pa.

Este comportamiento puede atribuirse a que a bajas concentraciones las nanopartículas actúan principalmente como puntos adicionales de interacción superficial entre las cadenas poliméricas, promoviendo un reforzamiento limitado de la red tridimensional. La cantidad de nanopartículas disponible es insuficiente para generar una red altamente compacta o una estructura percolada dentro del gel, razón por la cual, aunque se observa un incremento de  $G'$  respecto al gel base, las diferencias entre formulaciones permanecen moderadas dentro de la LVR.

En el barrido de amplitud de los gels con  $\text{SiO}_2$  en el rango de 1000–5000 ppm, presentado en la Figura 31, se observa que la concentración de nanopartículas incrementa progresivamente ambos módulos respecto al gel base, con un efecto particularmente marcado sobre  $G'$ . Los valores de  $G'$  en la Zona 1 (LVR) evidencian una jerarquía clara según la concentración: el gel base registra ~5 Pa, mientras que las formulaciones de 1000, 2000, 3000 y 5000 ppm alcanzan aproximadamente 11, 14, 18 y 65 Pa respectivamente, confirmando el efecto de refuerzo

estructural inducido por las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (5000 > 3000 > 2000 > 1000 ppm). Por su parte,  $G''$  oscila entre ~1,5 Pa para el gel base y ~5 Pa para las concentraciones más altas, manteniendo en todos los casos una clara separación respecto a  $G'$ .

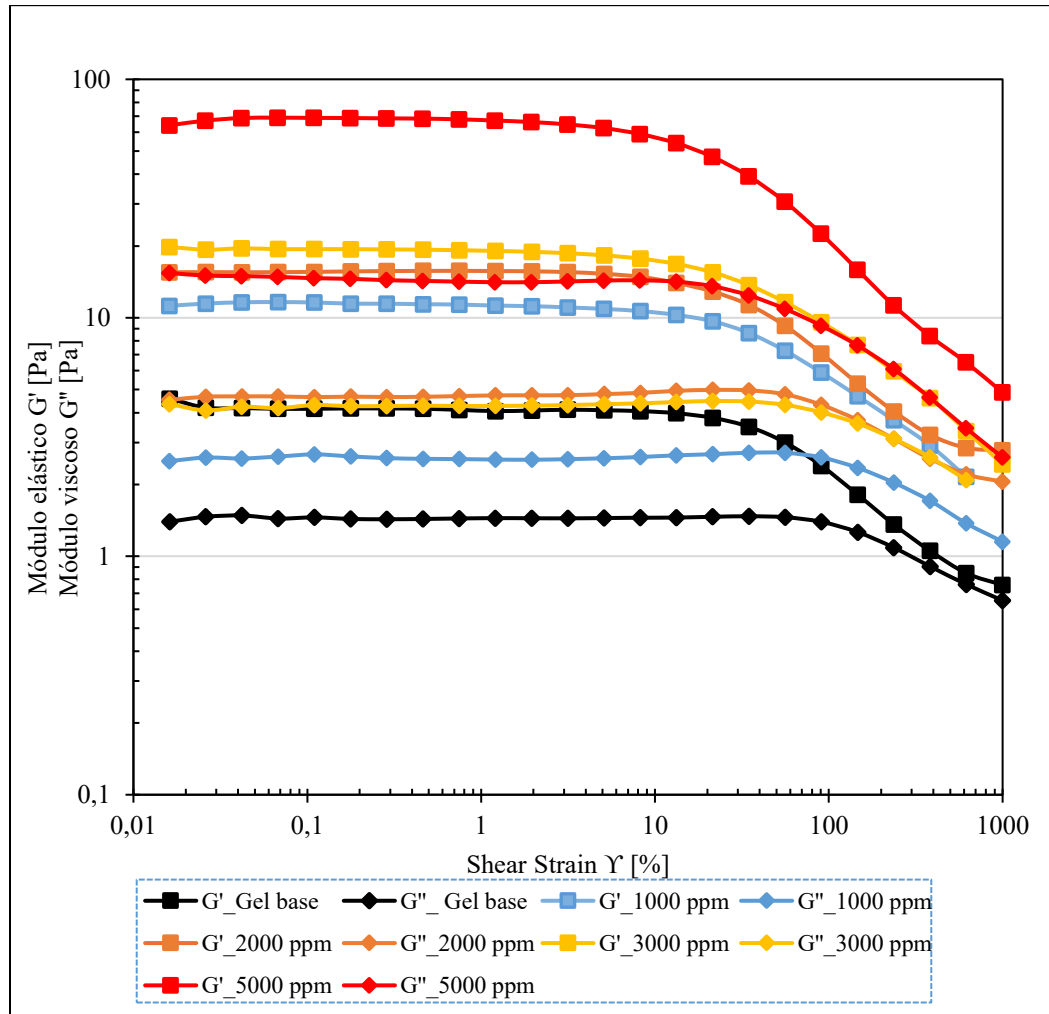
La Zona 1 (LVR) se extiende hasta deformaciones de aproximadamente 20–40 %, con una tendencia a ampliarse con el incremento de la concentración: mientras el gel base presenta un LVR más reducido, la formulación de 5000 ppm mantiene su estructura intacta hasta deformaciones mayores, indicando una red más robusta y resistente a la deformación. En la Zona 2, al superar este umbral, se registra una caída marcada de  $G'$  acompañada de la reducción de  $G''$ , asociada a la ruptura progresiva de la red tridimensional del gel, fenómeno que se desplaza hacia deformaciones mayores a medida que aumenta la concentración, confirmando la mejor estabilidad mecánica de los sistemas con mayor carga de SiO<sub>2</sub>. Finalmente, en la Zona 3, a deformaciones superiores a ~200–500 %,  $G'$  y  $G''$  se aproximan sin cruzarse, siendo este efecto más pronunciado en las formulaciones de mayor concentración, demostrando que la red polimérica mantiene su predominio elástico frente a deformaciones de gran magnitud.

Por su parte, los valores obtenidos en la LVR para las concentraciones altas de nanopartículas (1000–5000 ppm) son consistentes con los reportados por Sun et al. (2017) y Liu et al. (2024), quienes evaluaron el efecto de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sobre las propiedades viscoelásticas de hidrogeles nanocompuestos, observando que el incremento de la concentración de sílice produce aumentos progresivos de  $G'$  y  $G''$ , evidenciando un fortalecimiento significativo de la red tridimensional del sistema gelificado. En dichos estudios, para un rango de concentraciones de 0,5–1 % de SiO<sub>2</sub>, los módulos elásticos alcanzaron valores cercanos a 50 Pa y superiores, resultado comparable con los ~65 Pa registrados en la formulación de 5000 ppm del

presente estudio, donde se evidenció el incremento más considerable de  $G'$  dentro de la LVR, indicando una mayor rigidez y estabilidad estructural del gel.

**Figura 31.**

*Barrido de amplitud de geles con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  (1000–5000 ppm).*



### 3.3. Conclusiones

Los resultados de los ensayos rotacionales confirman que el comportamiento reofluídizante es una característica común en todas las formulaciones nanocompuestas evaluadas. A bajas tasas de cizalla ( $1-5 \text{ s}^{-1}$ ), las formulaciones con  $\text{SiO}_2$  a altas concentraciones (1000–5000 ppm) registran los mayores valores de viscosidad entre los sistemas gelificantes (577–348 cP), mientras que en el rango comparable de bajas concentraciones (25–200 ppm), tanto  $\text{SiO}_2$  (458–432 cP) como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (372–313 cP) presentan valores similares, sin diferencias concluyentes entre ambos tipos de nanopartícula. A medida que aumenta el esfuerzo de corte, las diferencias entre formulaciones se atenúan progresivamente, convergiendo a  $100 \text{ s}^{-1}$  en un rango de 34–48 cP en todos los sistemas, evidenciando que bajo condiciones de cizalla elevadas la composición de la formulación no compromete su inyectabilidad. Ahora bien, la reducción de viscosidad respecto al polímero base observada se atribuye a la temperatura de evaluación y al efecto de apantallamiento electrostático generado por los iones Cloruro de Sodio (retardante) presentes en la salmuera sintética. Operacionalmente, dado que en la cara de la formación se desarrollan tasas de cizalla superiores a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , el comportamiento reofluídizante confirmado permite proyectar que la viscosidad descenderá a rangos adecuados para la inyección, garantizando una operación hidráulicamente estable.

Por otro lado, los ensayos de barrido de amplitud mostraron que todas las formulaciones de geles nanocompuestos evaluadas exhiben un comportamiento predominantemente elástico, donde el módulo elástico ( $G'$ ) supera al módulo viscoso ( $G''$ ), los valores de  $G'$  en la región LVE representan la rigidez y la resistencia del gel. Esto indica que los geles actúan como un material sólido viscoelástico, una característica deseable en aplicaciones de *wáter shut-off* en zonas productoras.

Las formulaciones con concentraciones bajas de nanopartículas (25-200 ppm) tanto de SiO<sub>2</sub> como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron un aumento en la rigidez respecto al gel base. Sin embargo, las diferencias entre las distintas concentraciones dentro de este rango resultaron moderadas y no representaron mejoras significativas en el comportamiento mecánico del sistema. Estos geles mantuvieron su estructura intacta hasta deformaciones del 10-30%.

En contraste, las concentraciones intermedias–altas de SiO<sub>2</sub> (1000-5000 ppm) generaron un efecto de refuerzo notablemente. La rigidez del gel aumentó progresivamente (5000 > 3000 > 2000 > 1000 ppm), evidenciando que las nanopartículas actúan como refuerzos estructurales dentro de la red polimérica. Estos geles mantuvieron su estructura intacta hasta deformaciones del 20-40%. La formulación con 5000 ppm de NPs de SiO<sub>2</sub> mostró la resistencia mecánicamente más alta, con la capacidad de soportar mayores niveles de deformación.

En conclusión, los resultados obtenidos del test de Sydansk evaluado en el Capítulo I y la caracterización reológica coinciden en que las formulaciones con concentraciones intermedias–altas de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (1000–5000 ppm) muestran el mejor desempeño en el gel en comparación con las concentraciones bajas (25–200 ppm) de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacándose particularmente las formulaciones con concentraciones de 3000 y 5000 ppm de nanopartícula de SiO<sub>2</sub>.

Desde el punto de vista reológico, la selección de tres formulaciones Desde el punto de vista reológico, la selección de tres formulaciones representativas: gel convencional (Gel 1), gel con 2000 ppm de SiO<sub>2</sub> (Gel 12) y gel con 5000 ppm de SiO<sub>2</sub> (Gel 14), responde a la necesidad de comparar distintos niveles de respuesta viscoelástica del sistema evaluado. El gel base actúa como referencia para identificar el comportamiento intrínseco de la red polimérica sin refuerzo. La formulación con 2000 ppm representa un estado intermedio en el que comienzan a observarse

incrementos medibles en los módulos viscoelásticos y una ligera ampliación de la región viscoelástica lineal. Por su parte, el gel con 5000 ppm corresponde al escenario de mayor rigidez y estabilidad estructural, donde el dominio del módulo elástico es más marcado y la red tridimensional muestra mayor resistencia a la deformación. Esta selección permite analizar de forma progresiva cómo la incorporación de nanopartículas modifica la elasticidad y la integridad mecánica del gel.

#### 4. Evaluación de la capacidad de bloqueo de los sistemas gelificantes nanocompuestos.

La evaluación de la capacidad de bloqueo de los geles poliméricos en medios porosos es fundamental para determinar su efectividad en aplicaciones de control de agua. Un parámetro clave para cuantificar esta capacidad es el factor de resistencia residual (FRR), el cual permite medir la reducción de la permeabilidad al agua inducida por el tratamiento inyectado en el medio poroso (Delgadillo Aya, 2010).

Este factor representa la razón de movilidades entre el agua inyectada inicialmente en el yacimiento y la movilidad del agua después del paso del gel, cuantificando así la capacidad del sistema para modificar de manera permanente la permeabilidad relativa al agua de la formación. Matemáticamente, el FRR se expresa como la relación entre las permeabilidades relativas al agua antes y después de la inyección del gel polimérico, constituyéndose como un indicador esencial en la evaluación de sistemas aplicados a procesos de tratamiento de corte de agua (Delgadillo Aya, 2010; Delgadillo et al., 2009; Velázquez Bueno, 2008).

El concepto fue desarrollado por *Burcik* (1965), quien observó una disminución significativa en la movilidad de la salmuera en un núcleo en forma de disco de arena Berea que había sido desplazado inicialmente con una solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). De manera notable, *Burcik* evidenció que la reducción de la movilidad persistía incluso después de haber desplazado cerca de cien veces el volumen poroso de salmuera a través del disco, lo que sugería un fenómeno de retención polimérica de carácter permanente (Delgadillo Aya, 2010).

El mecanismo físico responsable de este comportamiento se atribuye a la retención de moléculas de polímero en la estructura de los poros debido a dos fenómenos principales: la

adsorción sobre las superficies minerales y el entrapamiento mecánico en restricciones porosas. Burcik concluyó que las moléculas de polímero retenidas son hidrofílicas y restringen selectivamente el flujo de agua, reduciendo así la permeabilidad efectiva al agua sin afectar significativamente la permeabilidad al petróleo. Por esta razón, el valor del FRR es siempre mayor a uno para las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, ya que el polímero tiende a adherirse a los poros de la roca, generando una disminución permanente en la movilidad de la fase acuosa (Delgadillo Aya, 2010).

Desde el punto de vista aplicado, el factor de resistencia residual constituye una medida de la tendencia del polímero u gel polimérico a formar un bloqueo parcial en el medio poroso cuando se da su retención, lo cual es deseable en ciertos procesos como el control de movilidad y el control de agua. Este parámetro permite estimar el efecto a largo plazo del gel cuando se realice nuevamente inyección de agua en el yacimiento, proporcionando información valiosa sobre la modificación permanente de las propiedades petrofísicas de la formación. No obstante, se debe tener precaución con esta tendencia, ya que, si el FRR alcanza valores excesivamente altos, podría causar un taponamiento severo en los poros, especialmente en yacimientos con muy baja permeabilidad, comprometiendo la inyektividad del sistema y la viabilidad económica del proceso (Liu et al., 2024; Maya & Castro, 2013).

De acuerdo con lo anterior, el presente Capítulo abordará la evaluación experimental de las pruebas de adsorción dinámica, con el objetivo de evaluar el mecanismo de desplazamiento, determinar el factor de resistencia residual (FRR) y la eficiencia de desplazamiento Coreflooding de las formulaciones seleccionadas del Capítulo II, cuyos resultados reológicos demostraron una mejoría en sus propiedades mecánicas, respecto al gel base.

#### 4.1. Materiales y métodos

Las formulaciones presentadas en la Tabla 14 fueron seleccionadas para ser evaluadas mediante pruebas de desplazamiento en el medio poroso, con el objetivo de cuantificar su capacidad de taponamiento a partir de la determinación del factor de resistencia residual (FRR). La selección se fundamentó en los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) obtenidos en la caracterización reológica. Con el fin de garantizar una evaluación representativa de los rangos de concentración estudiados en esta investigación, se definieron evaluar las mejores formulaciones correspondientes tanto al intervalo de concentraciones intermedias (500-2000 ppm) como al intervalo de concentraciones altas (3000-10000 ppm), permitiendo así analizar el desempeño de los geles nanocompuestos en función de la concentración de nanopartículas incorporadas.

**Tabla 14.**

*Formulaciones evaluadas en las pruebas de RRF.*

Formulación	Conc. NPs [ppm]	Código final de Sydansk	Frecuencia [rad/s]	Promedio Modulo elástico ( $G'$ )	Frecuencia [rad/s]	Promedio Modulo elástico ( $G'$ )
Gel 1	0	F	1 rad/s	4.92	1–10 rad/s	5.8 Pa
Gel 12	2000	G	1 rad/s	9.44	1–10 rad/s	10.7 Pa
Gel 14	5000	H	1 rad/s	34.25	1–10 rad/s	<b>42.3Pa</b>

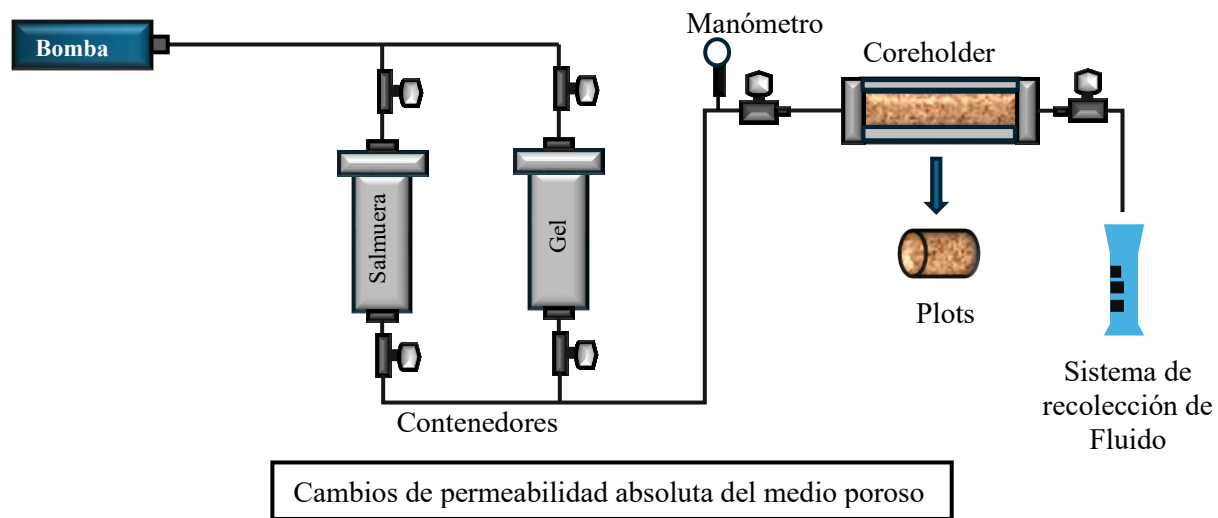
##### 4.1.1. Determinación del factor de resistencia residual (RRF)

Para evaluar la capacidad de bloque de los sistemas gelificantes es necesario la estimación del factor de resistencia residual (RRF), a través de pruebas de desplazamiento en el medio poroso a condiciones representativas de yacimiento. Esta medición está basada en los cambios de permeabilidad absoluta del medio poroso que se miden inyectando salmuera antes y después de la inyección del gel. La Figura 32 ilustra el montaje esquemático del equipo de desplazamiento

STEAM LDE del laboratorio, el cual permitió simular la inyección de gel polimérico en el medio poroso.

**Figura 32.**

*Esquema del montaje de una prueba de desplazamiento lineal.*



*Nota:* Adaptado de *Evaluación de la viabilidad técnica de implementación de procesos de inyección de geles*, Delgadillo Aya, 2010.

En la evaluación del factor de resistencia residual se realizaron tres pruebas de desplazamiento empleando empaques de arena Ottawa (malla 60/80). Para ello, los medios porosos se construyeron utilizando mangas de Viton con un diámetro interno y una longitud efectiva previamente definidos. Mediante la inyección de salmuera y la aplicación de balances de masa, se determinaron el volumen poroso y la porosidad efectiva de cada medio. Posteriormente, se calculó la permeabilidad al agua aplicando la ecuación de Darcy para flujo lineal (Ecuación 2), a partir de

diferentes mediciones de caudal y diferencial de presión. Las propiedades petrofísicas obtenidas para los medios porosos evaluados se presentan en la Tabla 15.

$$Q = \frac{K\Delta P A_T}{245\mu L} \quad (2)$$

Donde  $Q$  hace referencia al caudal ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $K$  la permeabilidad (mD),  $\Delta P$  el diferencial de presión (psi),  $A_T$  el área transversal de flujo ( $\text{cm}^2$ ),  $\mu$  la viscosidad del fluido (cp),  $L$  la longitud del medio (cm) y el 245 representa un factor de conversión para manejar las unidades descritas en el presente párrafo.

**Tabla 15.**

*Propiedades de los medios porosos.*

<b>Formulación</b>	<b>Gel 1</b>	<b>Gel 6</b>	<b>Gel 8</b>
Diámetro del medio poroso (cm)	3.75	3.75	3.75
Área transversal ( $\text{cm}^2$ )	11.04	11.04	11.04
Longitud efectiva (cm)	29.74	29.65	29.74
Volumen poroso ( $\text{cm}^3$ )	97.23	96.93	97.23
Porosidad efectiva (%)	29.60	29.60	29.60
Permeabilidad inicial al agua (mD)	5440	5440	5035

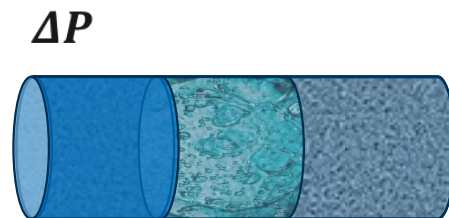
Antes de la inyección de la formulación gelificante, cada medio poroso fue acondicionado a condiciones de yacimiento, manteniéndose a una temperatura de 65 °C. Para este tipo de ensayos no es necesaria la saturación con crudo, dado que el objetivo principal es la reducción de la movilidad de la fase acuosa y el tratamiento de zonas previamente barridas por el acuífero. En este sentido, estudios previos reportados en la literatura han empleado medios porosos completamente

saturados con fases acuosas, sin la presencia de una fase oleica, para evaluar la efectividad de geles poliméricos en procesos de control de agua (Yu et al., 2022; He et al., 2015).

Respecto a la inyección del gel, dada la capacidad de bloqueo que puede presentar el sistema cuando se gelifique, es importante asegurar que no quede ninguna traza de esta formulación en las respectivas líneas de inyección, producción y medidores de presión, ya que se debe eliminar cualquier posibilidad de taponamiento de estos elementos. Por lo tanto, se decidió establecer un tren de inyección donde el gel quedara ubicado en la parte central de cada medio poroso, por consiguiente, se inyectó en primer lugar la formulación gelificante seguido de la salmuera sintética, a una tasa de inyección de 2 cm<sup>3</sup>/min; de esta manera, se tendría a lo largo del medio poroso la siguiente distribución de fluidos: salmuera –gel –salmuera como se ilustra en la Figura 33.

**Figura 33.**

*Distribución de fluidos en el medio poroso para la prueba de RRF.*



$$\frac{k_w(\text{Inicial})}{k_w(\text{Gel})}$$

**Factor de Resistencia  
Residual  
(F<sub>RrW</sub>)**

Luego de la colocación de la formulación gelificante, se cerró cada sistema por un tiempo definido para que ocurriera la gelificación. Cabe destacar que, a diferencia de las pruebas de botella, diversos estudios han señalado que en medios porosos los tiempos de gelificación pueden verse prolongados. En particular, Yu et al. (2022) reportaron que, bajo condiciones similares, el tiempo de inicio de gelificación fue aproximadamente 1.5 veces mayor, mientras que el tiempo final de gelificación llegó a duplicarse. En consideración a estos antecedentes, se estableció un tiempo de espera de 45 horas para las formulaciones evaluadas.

El factor de resistencia residual al agua indica la disminución que sufre la movilidad de la fase acuosa en un proceso de inyección de geles. Teniendo en cuenta que el foco principal de un gel es impactar la permeabilidad al agua, el factor de resistencia residual corresponde a la relación o división entre la permeabilidad al agua antes y después de la inyección del gel, tal como lo muestra la ecuación (3) (Jennings et al., 1971).

$$RRF \text{ al agua} = \frac{K_w \text{ antes del tratamiento}}{K_w \text{ después del tratamiento}} \quad (3)$$

Donde RRF corresponde al Factor de Resistencia Residual por sus siglas en inglés y  $K_w$  indica la permeabilidad al agua.

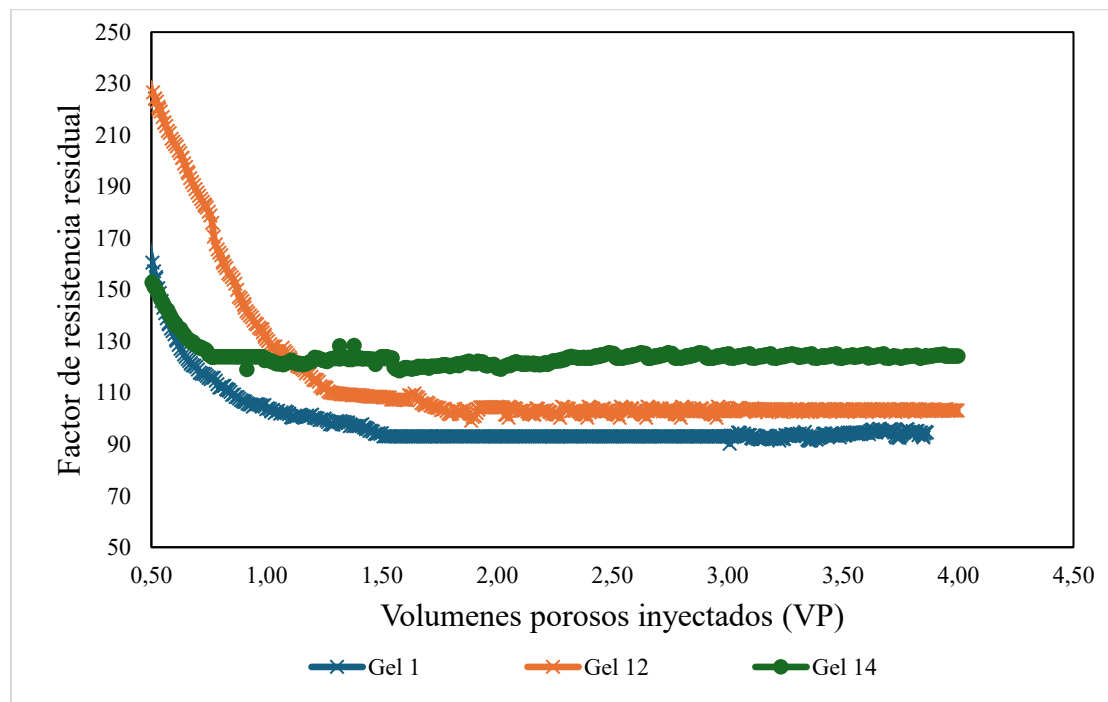
Posteriormente al tratamiento y una vez finalizado el tiempo de espera requerido para la gelificación de cada formulación, se realizó la inyección de salmuera hasta alcanzar un diferencial de presión constante. Bajo estas condiciones de flujo estacionario, se determinaron los valores de permeabilidad al agua mediante la aplicación de la Ley de Darcy, descrita en la ecuación (3). Durante esta etapa, la tasa de inyección se mantuvo fija en 2 cm<sup>3</sup>/min, mientras que el diferencial de presión se consideró como la variable de respuesta del sistema.

#### 4.2. Resultados y discusión

Las Figuras 34 y 35 muestran la evolución del factor de resistencia residual (RRF) y del porcentaje de reducción de la permeabilidad al agua en función de los volúmenes porosos inyectados. A partir de los resultados se observa que la incorporación de nanopartículas tiene un efecto diferenciado sobre el desempeño de las formulaciones en el medio poroso. En el caso del Gel 12 (2000 ppm), el RRF final es ligeramente superior al del gel blando (PEI), lo que indica un aumento moderado en la capacidad de bloqueo. Por el contrario, la formulación correspondiente al Gel 14 (5000 ppm) presenta un incremento más marcado del RRF, evidenciando una mejora en la reducción de la permeabilidad al agua. En este sentido, el Gel 1 alcanzó un RRF final de 94.50, mientras que el Gel 12 y el Gel 14 desarrollaron valores de 111.6 y 124.24, respectivamente.

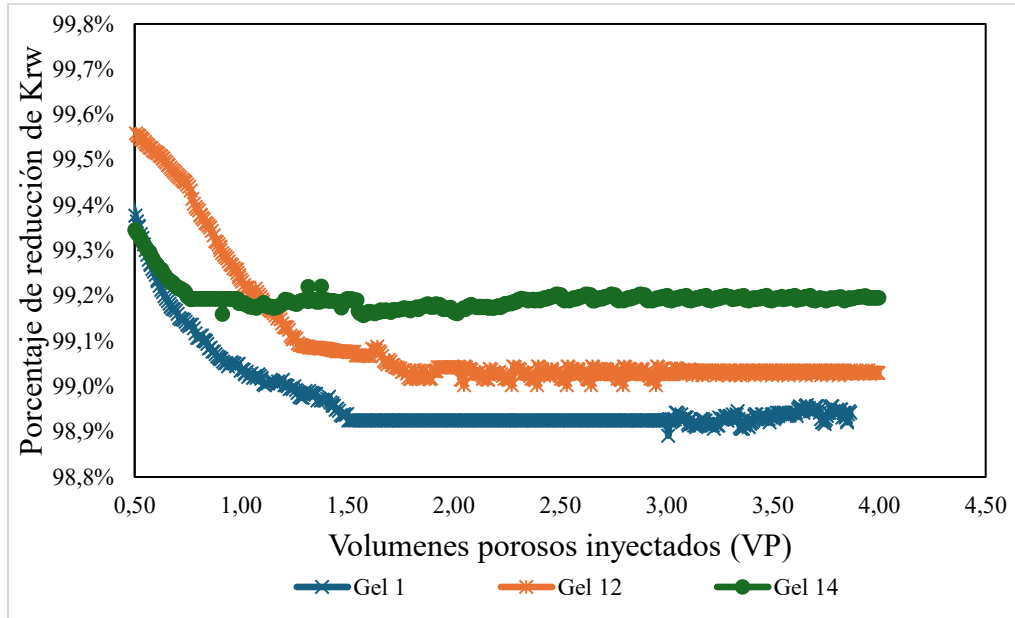
#### Figura 34.

*Factor de resistencia residual al agua.*



**Figura 35.**

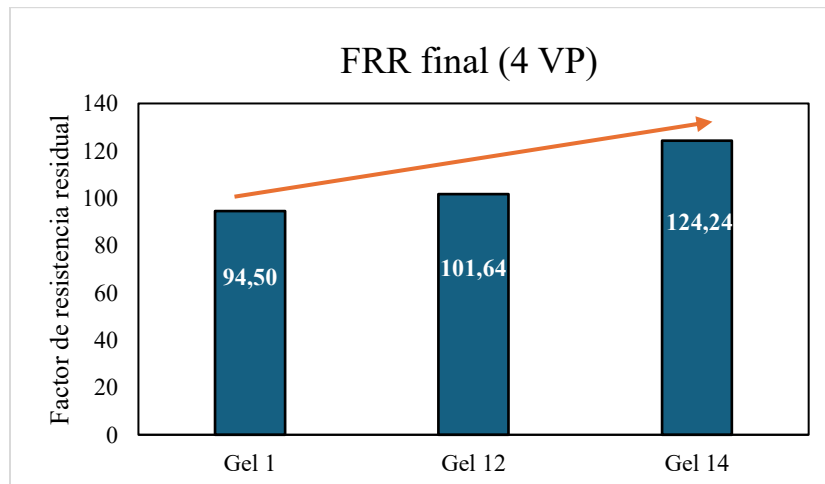
*Porcentaje de reducción de la permeabilidad al agua.*



En esta misma línea, en términos de permeabilidad al agua, el Gel 12 genera una reducción de un 99,1% y el Gel 14 una disminución de un 99,3% en cambio, en el caso del Gel 1, se desarrolla un porcentaje de reducción de hasta 98,9%.

**Figura 36.**

*Efecto de la concentración de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en el FRR de geles HPAM/PEI.*



Las Figuras 34 y 36 presentan diagramas de tendencia y los valores del factor de resistencia residual (FRR) obtenidos después de la inyección de 4 volúmenes porosos para las tres formulaciones evaluadas. Los resultados muestran una tendencia que indica que a mayor concentración de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , la capacidad de bloqueo del gel en el medio poroso mejora notablemente. El gel convencional (Gel 1) exhibió un FRR de aproximadamente 95, mientras que el gel nanocompuesto con 2000 ppm de  $\text{SiO}_2$  (Gel 12) incrementó ligeramente este valor a 100, lo que representa una mejora moderada del 5%. Sin embargo, cuando la concentración se elevó a 5000 ppm (Gel 14), el FRR alcanzó un valor de 125, evidenciando un aumento considerable del 32% respecto al gel base. Este comportamiento demuestra que las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en concentraciones elevadas refuerzan significativamente la estructura tridimensional del gel, mejorando su resistencia mecánica y su capacidad de retención y anclaje en el medio poroso. Como resultado, se genera una barrera más efectiva que reduce la permeabilidad al agua del medio poroso.

Estos resultados son coherentes con los reportados por Suleymanov et al. (2021), quienes evaluaron el efecto de nanopartículas de sílice sobre el factor de resistencia residual (RRF) en pruebas de cierre de agua (water shut-off). Sus resultados mostraron que los sistemas con 1 % de nano-sílice mantuvieron valores de RRF de ~265 a las 34 horas y ~210 tras 30 días, demostrando una mayor estabilidad y capacidad de retención en el medio poroso a largo plazo. Si bien las concentraciones empleadas por Suleymanov et al. (2021) son superiores a las del presente estudio, la tendencia observada es consistente: la incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  mejora significativamente el FRR y la estabilidad del gel en el medio poroso, siendo este efecto más pronunciado a mayores concentraciones. En el presente estudio, el incremento del FRR de 95 en el gel convencional a 125 en la formulación con 5000 ppm de  $\text{SiO}_2$  (+32 %) respalda esta

tendencia, confirmando que las nanopartículas de sílice refuerzan la estructura tridimensional del gel y mejoran su capacidad de anclaje y retención en el medio poroso.

No obstante, se puede evidenciar que los geles formulados alcanzan factores de resistencia residual relativamente altos. En comparación, Yu et al. (2022) obtuvieron valores de FRR alrededor de 48, mientras que He et al. (2015) reportaron valores cercanos a 90.

Respecto al rango de valores adecuado del factor de resistencia residual en tratamientos de Water Shut-Off, este depende de diversos factores del yacimiento y de la formulación gelificante. En este sentido, Seright y Brattekas (2021) establecen un límite inferior, señalando que en una zona de agua el FRR debería ser mayor a 20 para asegurar una reducción sustancial de la productividad del agua.

### **4.3. Conclusiones**

Al comparar los resultados de FRR con los de la prueba de Sydansk (consistencia) y los ensayos reológicos (barrido de amplitud), se observa una tendencia clara entre la rigidez viscoelástica del gel y su capacidad de taponamiento en medio poroso.

El Gel 1 (gel base) presenta los valores más bajos de módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en todo el rango de deformación, lo que indica una red polimérica formada pero menos densa y más susceptible a deformarse. Esta menor rigidez estructural se refleja en el FRR más bajo (94.50), evidenciando que, aunque bloquea el flujo, su efecto residual es limitado debido a que el gel puede comprimirse o desplazarse con mayor facilidad dentro de los poros.

Por su parte, el Gel 12 (2000 ppm de  $\text{SiO}_2$ ) presenta un incremento intermedio de  $G'$  y  $G''$  respecto al gel base. Reológicamente, esto implica una red más reforzada con mayor resistencia a la deformación dentro de la región viscoelástica lineal. Esta mejora estructural se traduce en un

FRR ligeramente superior (101.64), evidenciando una mayor capacidad de restricción del flujo. Aunque no representa un salto drástico, confirma que la incorporación de nanopartículas genera un efecto mecánico medible.

Por consiguiente, el Gel 14 (5000 ppm de SiO<sub>2</sub>) muestra los valores más altos de  $G'$  y la mayor separación entre  $G'$  y  $G''$ , lo que indica un comportamiento predominantemente elástico y una red tridimensional más rígida y robusta. Esta mayor resistencia a la deformación coincide directamente con el FRR más alto (124.24). En términos físicos, el gel ocupa los poros con mayor firmeza, se deforma menos ante el flujo y mantiene su estructura por más tiempo, generando un bloqueo más eficiente y duradero.

En conjunto, estos resultados evidencian que a mayor módulo elástico y estabilidad estructural observada reológicamente, mayor es la resistencia residual al flujo. Esto confirma que el refuerzo con nanopartículas es más pronunciado a concentraciones de 5000 ppm, donde se alcanzó un FRR de 125, representando un aumento del 32% respecto al gel base. Los resultados confirman que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en altas concentraciones mejoran significativamente la capacidad de bloqueo permanente del gel en el medio poroso, lo que indica que la formulación PEI-5000 ppm es la más adecuada para aplicaciones de control de agua en yacimientos petroleros con presencia de acuíferos de fondo.

## **5. Caracterización morfológica y microestructural del gel polimérico nanocompuesto.**

Los geles poliméricos nanocompuestos son sistemas en los que una matriz polimérica tridimensional interactúa con nanopartículas. La incorporación de estos nanomateriales no solo modifica las interacciones químicas dentro de la matriz, sino que también induce una reestructuración de la red polimérica, lo cual influye directamente en sus propiedades mecánicas y, en consecuencia, en el desempeño del material. Con el fin de comprender estos cambios químicos y estructurales, resulta necesario implementar técnicas analíticas que permitan caracterizar tanto la morfología de la red como las interacciones químicas entre el polímero y las nanopartículas. De esta manera, es posible explicar los mecanismos responsables de las mejoras observadas en sus propiedades (Liu et al., 2024).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica ampliamente empleada en la caracterización de materiales debido a su capacidad para generar imágenes de alta resolución mediante el uso de un haz de electrones. Esta técnica permite observar la morfología superficial y la microestructura de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas micro y nanométricas, alcanzando elevados niveles de aumento (Mohammed & Abdullah, 2018). Por su parte, la microscopía electrónica de barrido a baja temperatura o crio-SEM (Cryo-SEM) es una herramienta que permite el análisis morfológico de hidrogeles, ya que es posible observar la microestructura del gel en su estado intacto. Mediante la congelación rápida del agua contenida en la matriz, el Cryo-SEM evita los colapsos estructurales asociados a la deshidratación, posibilitando la visualización de la red polimérica, la porosidad y la distribución de las nanopartículas dentro del gel. Esta información es esencial para entender la modificación estructural interna del gel y, en

consecuencia, sus propiedades mecánicas y de estabilidad (Maleki-Khalan & Hosseini-Nasab, 2025).

Por su parte, la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite identificar los grupos funcionales presentes en el gel polimérico y detectar cambios asociados a la interacción con las nanopartículas. La presencia de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede inducir desplazamientos o variaciones en la intensidad de bandas características, lo cual es indicativo de interacciones químicas como enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales del polímero y la superficie de las nanopartículas (Berthomieu & Hienerwadel, 2009).

En el presente Capítulo se abordará la caracterización composicional y estructural de los hidrogeles nanocompuestos realizada a partir de Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Barrido de baja temperatura (CRYO-SEM) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). El objetivo de este ensayo es obtener imágenes a escala nanométrica e identificar los compuestos o grupos funcionales representativos presentes en el gel nanocompuesto, lo cual nos permite comprender la apariencia física y la organización interna de estos materiales. A través de estos ensayos, se busca obtener información relevante sobre la forma, el tamaño, la distribución de poros, la estructura interna y la composición química de los hidrogeles. Esta información es crucial para entender cómo se forman y se organizan los componentes del hidrogel. Además, la caracterización morfológica y estructural proporciona información sobre la porosidad, la homogeneidad y la capacidad de retención de agua del hidrogel.

### **5.1. Materiales y métodos**

Para la caracterización por FTIR se utilizó una pequeña cantidad de muestra gelificada y deshidratada. Las formulaciones evaluadas se encuentran consignadas en la Tabla 13 del Capítulo

I. Por su parte, la caracterización microscópica se realizó empleando microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) para las muestras de roca post-tratamiento, debido a su naturaleza sólida y estable, y microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (CRYO-SEM) para las formulaciones de gel, con el fin de preservar su estructura interna en estado hidratado y evitar colapsos estructurales asociados a la deshidratación.

Estas caracterizaciones se aplicaron únicamente a las formulaciones seleccionadas en las pruebas de desplazamiento y a sus respectivas muestras de roca, presentadas en la Tabla 14 del Capítulo III, con el objetivo de analizar de manera representativa el efecto de la concentración de nanopartículas sobre la microestructura del gel y su interacción con el medio poroso, así como establecer una relación directa entre la microestructura observada, el comportamiento reológico y el desempeño del hidrogel bajo condiciones de flujo.

#### ***5.1.1. Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR)***

Los geles nanocompuestos se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR). La caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro Nicolet Summit X de Thermo Scientific, empleando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR), técnica que permite analizar líquidos, sólidos, polvos y pastas sin requerir preparación extensa de la muestra. Durante el análisis se realizaron 32 escaneos por muestra. Cada escaneo correspondió a una adquisición de la señal de interferencia de la radiación infrarroja que, tras aplicar la transformada de Fourier, se convirtió en un espectro representando la absorción de energía por la muestra en función del número de onda, revelando así su composición molecular y huella digital química.

### **5.1.2. Caracterización por microscopía crio-SEM y SEM**

Los geles nanocompuestos gel 1 (0 ppm de SiO<sub>2</sub>), gel 6 ((2000 ppm de SiO<sub>2</sub>) y gel 8 (5000 ppm de SiO<sub>2</sub>) fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (crio-SEM). Adicionalmente, las muestras de roca después del tratamiento también fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las pruebas se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) termoiónico JEOL JSM-6490LV, equipado con una placa de enfriamiento hasta  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que permite la observación de muestras parcialmente hidratadas en modo de bajo vacío. El equipo cuenta con un sistema de microanálisis EDS (INCA PentaFETx3, Oxford Instruments) y detectores SEI, BSE y LVD, lo que posibilita la caracterización morfológica y composicional de las muestras. Presenta una resolución de 3 nm a 30 kV y una magnificación máxima de 30 000 $\times$ .

## **5.2.Resultados y discusión**

### **5.2.1. Análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR)**

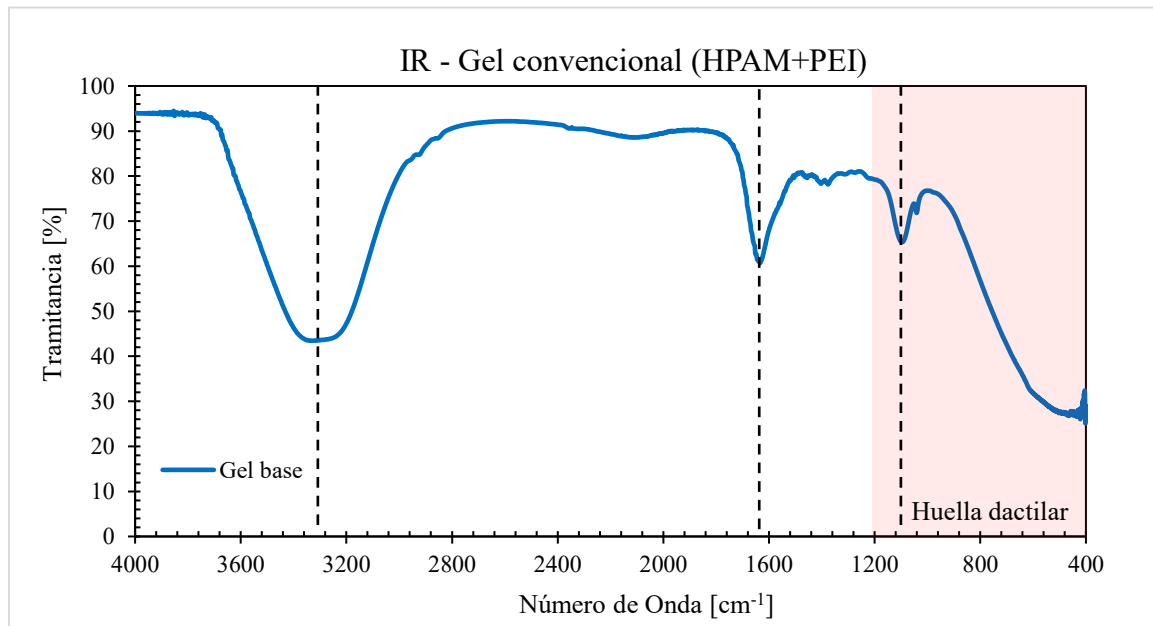
Para el sistema de gel HPAM/PEI, el mecanismo de gelificación se explica mediante el ataque nucleofílico de los grupos amina del PEI al carbono carbonílico del grupo amida del HPAM, generando reacciones de transamidación que conducen a la formación de enlaces covalentes y al entrecruzamiento de la red polimérica. Con el fin de identificar los grupos funcionales responsables de este proceso, se realizó un análisis por FTIR, cuyas bandas características del sistema HPAM/PEI gelificado se ilustran en la Figura 37. La banda ancha e intensa en 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento N–H de grupos amina del PEI y a vibraciones O–H del HPAM, confirmando la presencia de grupos funcionales activos para el entrecruzamiento. En la región de 2850–2950  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas de estiramiento C–H de grupos alifáticos (–CH<sub>2</sub>– y –CH<sub>3</sub>–) se

mantiene inalteradas, indicando que la estructura carbonada del polímero no se ve afectada durante la gelificación, tal como lo reportaron Jia et al. (2012).

Por otro lado, las bandas de amida I ( $1650\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ ) y amida II ( $1540\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ ) son las más relevantes para confirmar la formación de la red gelificada. La banda de amida I, asociada al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$ , presenta desplazamientos respecto al HPAM que evidencian la interacción química con la polietilenimina (PEI) mediante transamidación. Por su parte, la banda de amida II, atribuida a vibraciones  $\text{N-H}$  y  $\text{C-N}$ , refuerza la formación de nuevas amidas secundarias o terciarias producto del entrecruzamiento. Finalmente, las bandas en  $1020\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al estiramiento  $\text{C-N}$ , confirman la formación de enlaces químicos entre HPAM y PEI.

### Figura 37.

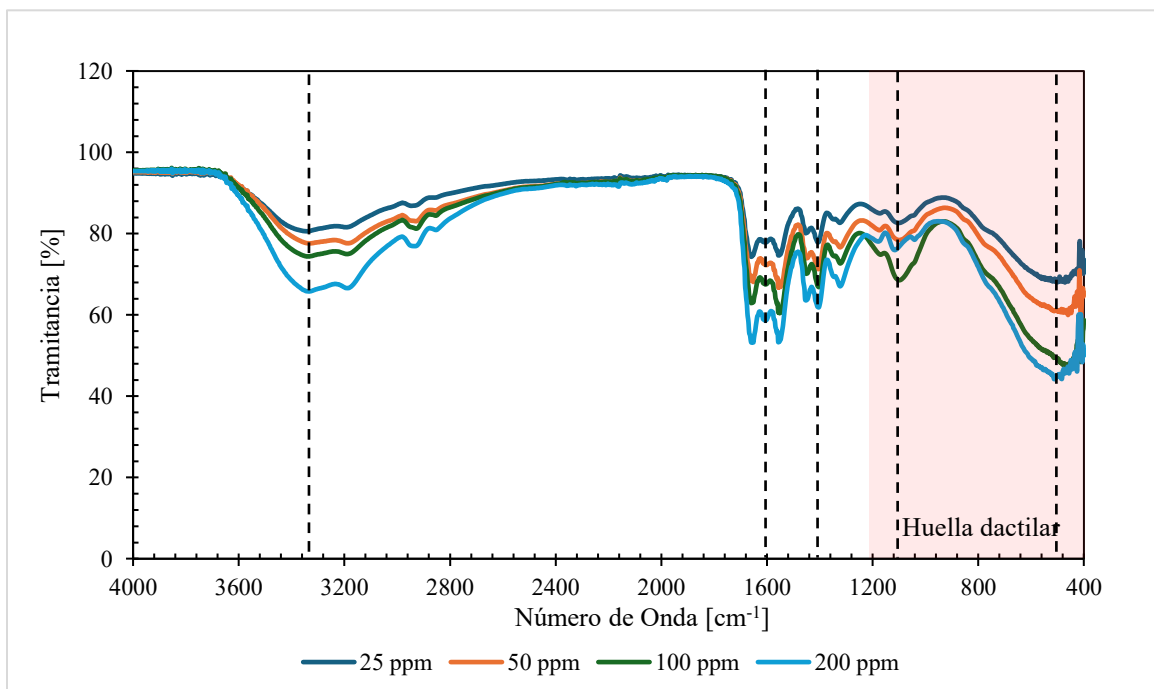
*Espectro infrarrojo del gel convencional fluido (HPAM+PEI).*



Ahora bien, Las Figuras 38 y 39 presentan los espectros FTIR de los geles nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25–200 ppm). En ambos casos, la banda en  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  (O–H y N–H) se observa más ensanchada respecto al gel (HPAM–PEI), indicando un incremento de interacciones por enlace de hidrógeno asociado a la presencia de las nanopartículas. Los desplazamientos en la banda C=O ( $\approx 1650\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ ) confirman la participación de los grupos amida en la reticulación con PEI y en la interacción con la superficie de los óxidos metálicos, mientras que la intensificación de las señales en  $1550\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  evidencia la formación de amidas secundarias o terciarias producto de la reacción de entrecruzamiento.

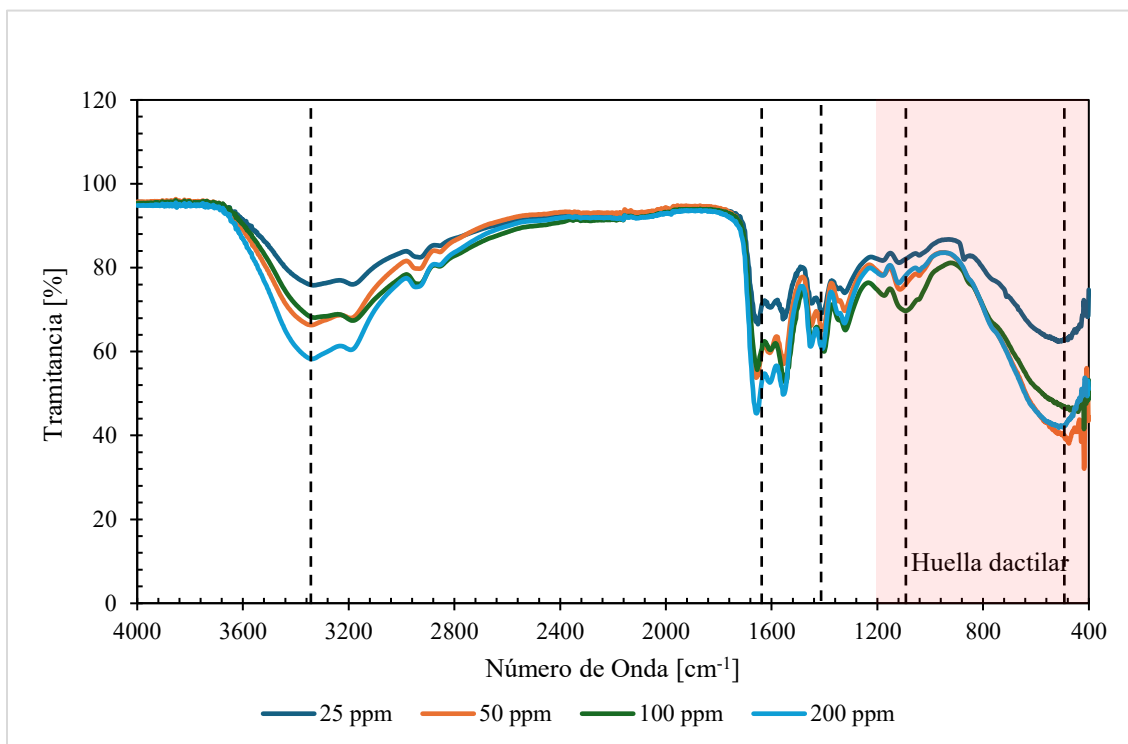
**Figura 38.**

*Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con  $\text{SiO}_2$  (25-200 ppm).*



**Figura 39.**

*Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con  $Al_2O_3$  (25-200 ppm).*



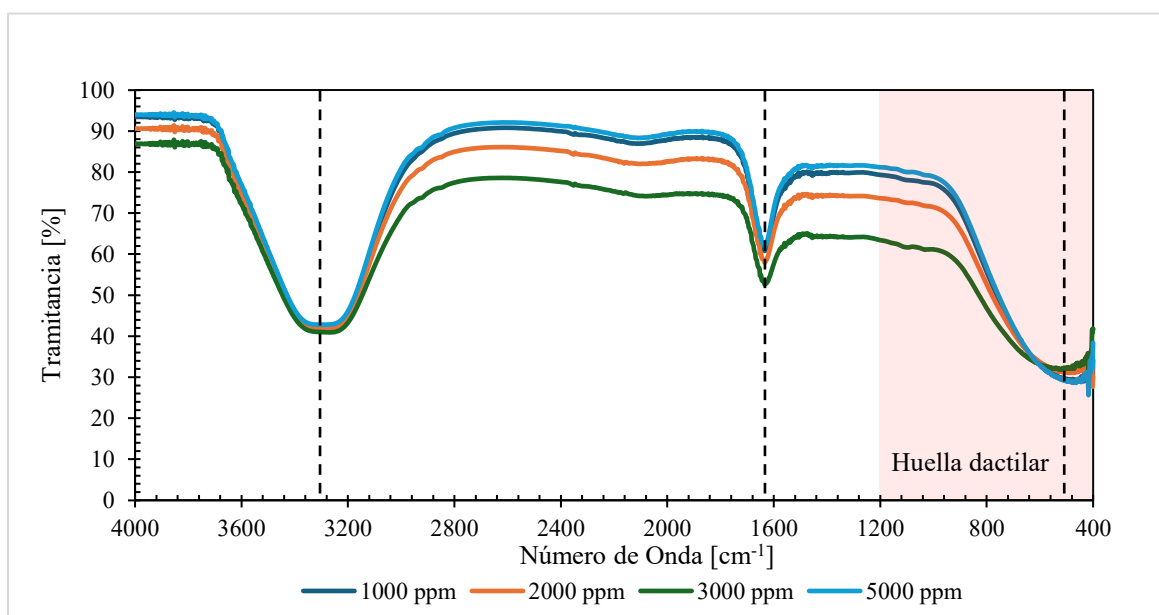
No obstante, se observan diferencias específicas entre ambos sistemas en la región de bajo número de onda. Para el gel con  $SiO_2$ , las señales en  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  se asocian a vibraciones Si–O–Si y Si–O–C, mientras que el incremento de absorción por debajo de  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde a flexión Si–O. En el gel con  $Al_2O_3$ , esta misma región muestra vibraciones C–N y contribuciones Al–O, con el incremento de absorción por debajo de  $800\text{ cm}^{-1}$  confirmando igualmente la incorporación de la nanopartícula en la matriz polimérica.

La Figura 40 presenta el espectro FTIR de los geles nanocompuestos con  $SiO_2$  en concentraciones de  $1000\text{--}5000\text{ ppm}$ . La banda ancha en la región  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ , asociada a vibraciones de estiramiento O–H y N–H, muestra un incremento en intensidad y ensanchamiento respecto al gel convencional, sugiriendo un aumento de interacciones por enlace de hidrógeno tras

la incorporación de PEI y SiO<sub>2</sub>. La señal cercana a 1650 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento C=O (Amida I), presenta ligeros desplazamientos y cambios de intensidad, evidenciando la formación de enlaces cruzados entre HPAM y PEI mediante reacciones de transamidación. Adicionalmente, el incremento de absorción en la región 1000–1100 cm<sup>-1</sup> se asocia a vibraciones Si–O–Si y Si–O–C.

**Figura 40.**

*Espectro infrarrojo geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> (1000-5000 ppm).*



Estos resultados son corroborados por Yang et al. (2021), quienes identificaron mediante FTIR que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> fortalecen la estructura del sistema HPAM/nano-SiO<sub>2</sub> a través de desplazamientos en las bandas Si–O–Si y del ensanchamiento en la región 3100–3800 cm<sup>-1</sup>, evidenciando la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo superficiales de la sílice (Si–OH) y los grupos amida del HPAM (–CONH<sub>2</sub>). Dichas interacciones se establecen mediante tres mecanismos: enlace entre el hidroxilo de la sílice y el nitrógeno de la amina (SiO–H···N–H), enlace entre el hidroxilo de la sílice y el oxígeno carbonílico (SiO–H···O=C), y enlace

entre el oxígeno de la sílice y el hidrógeno de la amina ( $\text{SiO}\cdots\text{H}-\text{NH}$ ). En conjunto, estas interacciones favorecen una mayor conectividad estructural entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas, explicando el fortalecimiento de la red polimérica observado a altas concentraciones de  $\text{SiO}_2$ .

### ***5.2.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (CRYO-SEM).***

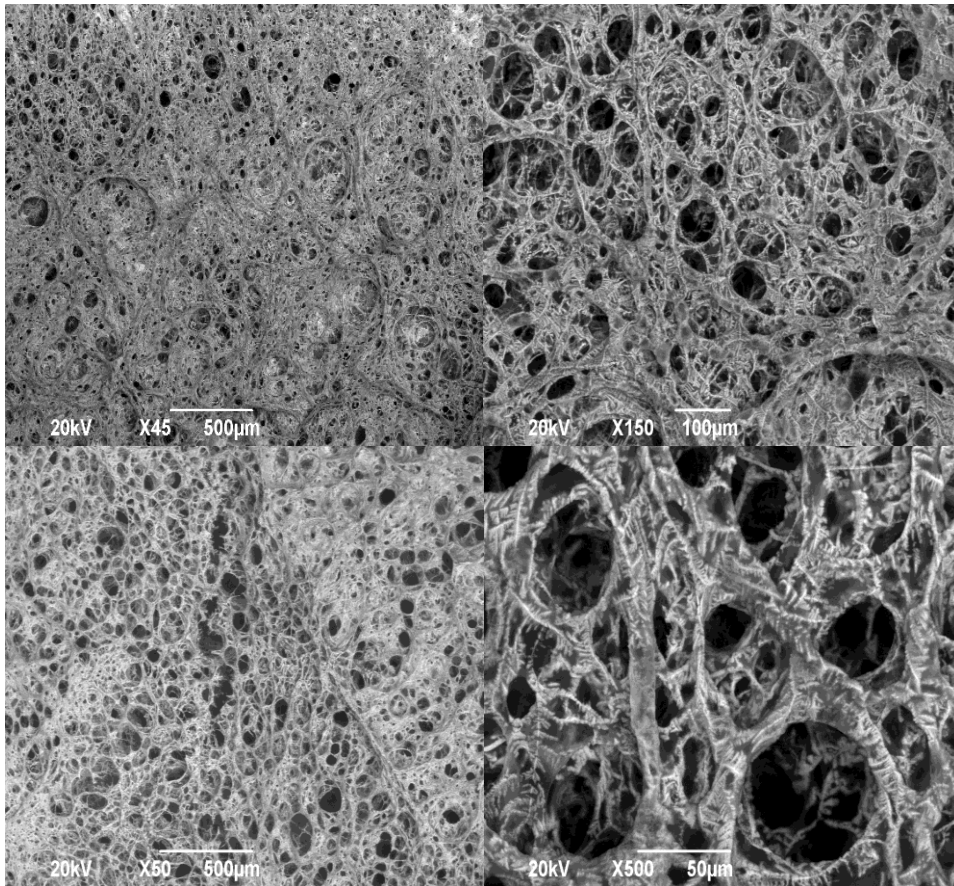
Las micrografías obtenidas mediante CRYO SEM permiten analizar las diferencias estructurales en las tres formulaciones evaluadas. Las imágenes de microscopía electrónica del Gel 1 (Figura 41) revelan una red polimérica con poros de tamaño heterogéneo y distribución irregular, evidenciando una estructura tridimensional poco uniforme. A bajas magnificaciones ( $\times 45$  y  $\times 60$ ), se observan cavidades de gran diámetro rodeadas de paredes poliméricas de espesor variable, mientras que a alta magnificación ( $\times 500$ ) la red muestra filamentos interconectados con zonas de baja densidad estructural. Esta morfología, característica de un gel convencional sin refuerzo, presenta una baja densidad de puntos de anclaje y escasa uniformidad en el recubrimiento de las paredes del poro, condiciones que favorecerían la formación de caminos preferenciales de flujo y una distribución no homogénea del gel en el medio poroso.

En contraste, la microscopía del Gel 12 (Figura 42) muestra una red polimérica notablemente más densa y homogénea respecto al gel convencional. A bajas magnificaciones ( $\times 45$  y  $\times 150$ ), los poros presentan menor tamaño y distribución más uniforme, evidenciando un mayor grado de entrecruzamiento inducido por la incorporación de 2000 ppm de  $\text{SiO}_2$ . A alta magnificación ( $\times 500$ ), el gel exhibe una estructura fibrosa bien desarrollada, con cadenas poliméricas más compactas e interconectadas y una distribución más regular de los nodos de

entrecruzamiento, generando puntos adicionales de anclaje dentro de la matriz polimérica que aumentan la densidad estructural de la red tridimensional.

**Figura 41.**

*Microscopia estructural del Gel 1 (0 ppm de SiO<sub>2</sub>)*

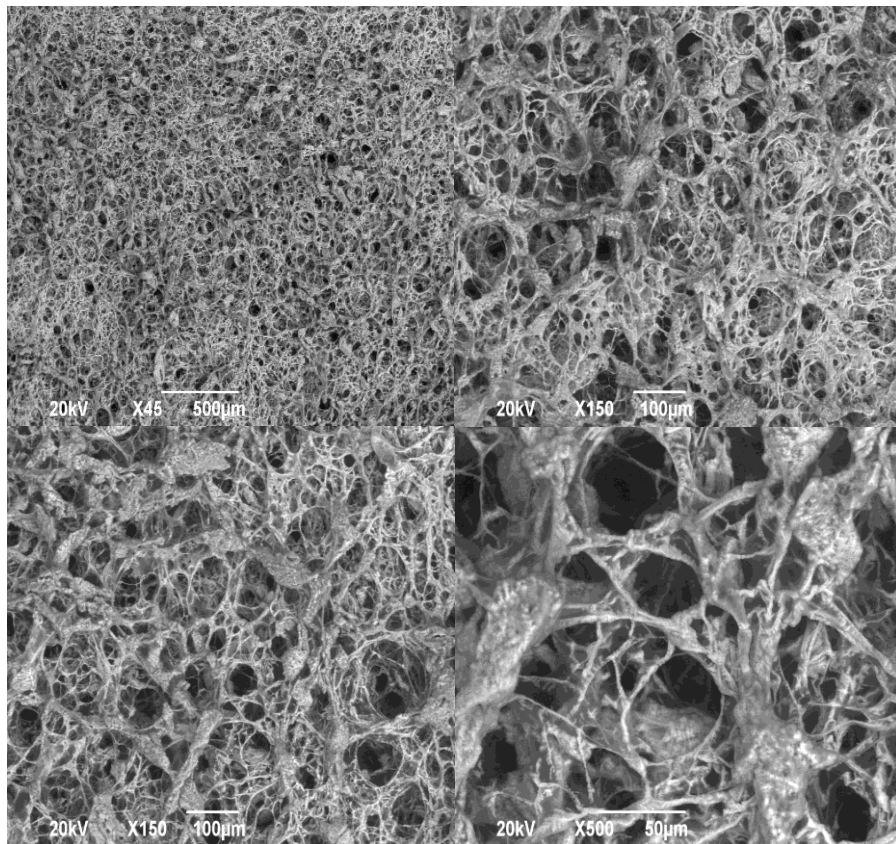


Por su parte, las imágenes del Gel 14 (Figura 43) evidencian una transformación estructural significativa respecto a los sistemas anteriores. A bajas magnificaciones ( $\times 45$  y  $\times 50$ ), la superficie presenta una morfología más compacta y continua, con menor presencia de cavidades abiertas de gran tamaño, lo que refleja una red polimérica más densa. A alta magnificación ( $\times 150$  y  $\times 500$ ), se observan poros de tamaño más uniforme y paredes poliméricas más gruesas y robustas, indicando

una mayor densidad de entrecruzamiento físico inducida por la alta concentración de nanopartículas. Este comportamiento es consistente con el mecanismo de puentes intermoleculares reportado por Hu et al. (2017), donde las nanopartículas libres disponibles a altas concentraciones forman conexiones entre cadenas poliméricas, generando una red más compacta y resistente. A diferencia de los sistemas anteriores, la distribución regular del gel sugiere que el proceso está dominado por adsorción superficial más que por simple atrapamiento mecánico, lo que favorece una mayor capacidad de retención y un control más efectivo del flujo, con implicaciones directas sobre una reducción más pronunciada de la permeabilidad del medio poroso.

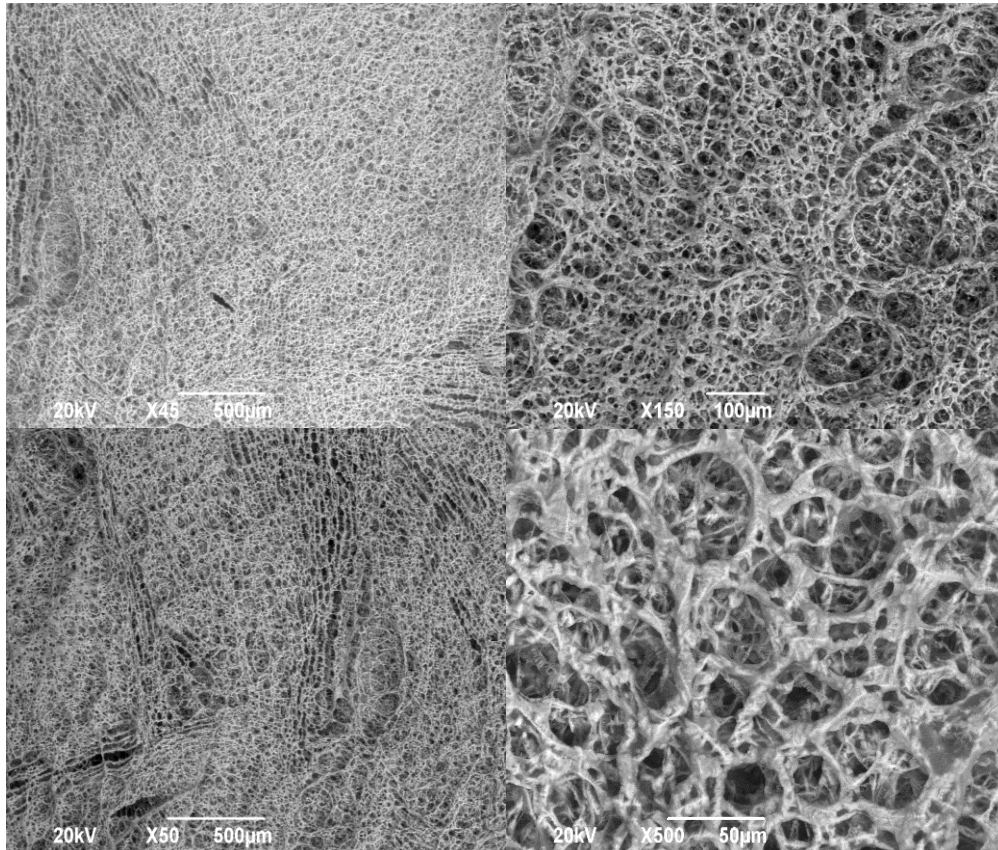
**Figura 42.**

*Microscopia estructural del Gel 12 (2000 ppm de SiO<sub>2</sub>).*



**Figura 43.**

*Microscopia estructural del Gel 14 (5000 ppm de SiO<sub>2</sub>).*

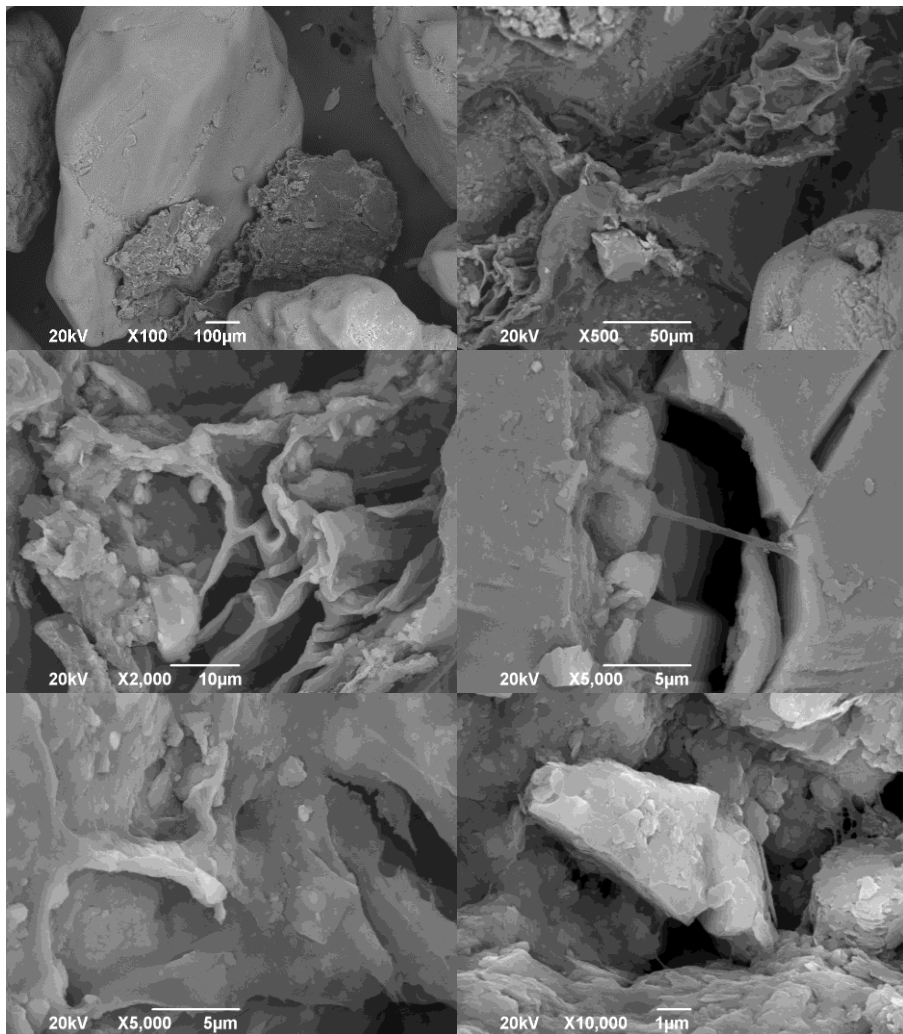


Estos hallazgos son consistentes con lo reportado por Liu et al. (2024), quienes evaluaron mediante SEM la microestructura de geles reforzados con nano-SiO<sub>2</sub> envejecidos a 150 °C, observando que el gel sin nanopartículas presentaba una estructura esquelética delgada, desordenada y con numerosas rupturas en las cadenas, mientras que los sistemas con nanopartículas exhibieron puntos de entrecruzamiento más resistentes, con cadenas más gruesas y conectadas de manera más uniforme. Este comportamiento es coherente con lo observado en el presente estudio, donde el Gel 1 (0 ppm) mostró una red heterogénea con baja densidad de anclaje, el Gel 12 (2000 ppm) evidenció una estructura intermedia con mayor homogeneidad, y el Gel 14 (5000 ppm) presentó la red más compacta y continua, con una cobertura superficial uniforme sobre

los granos minerales, confirmando que la incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  fortalece progresivamente la estructura tridimensional del gel.

**Figura 44.**

*Microscopia estructural de la roca post-Gel 1 (0 ppm de  $\text{SiO}_2$ ).*



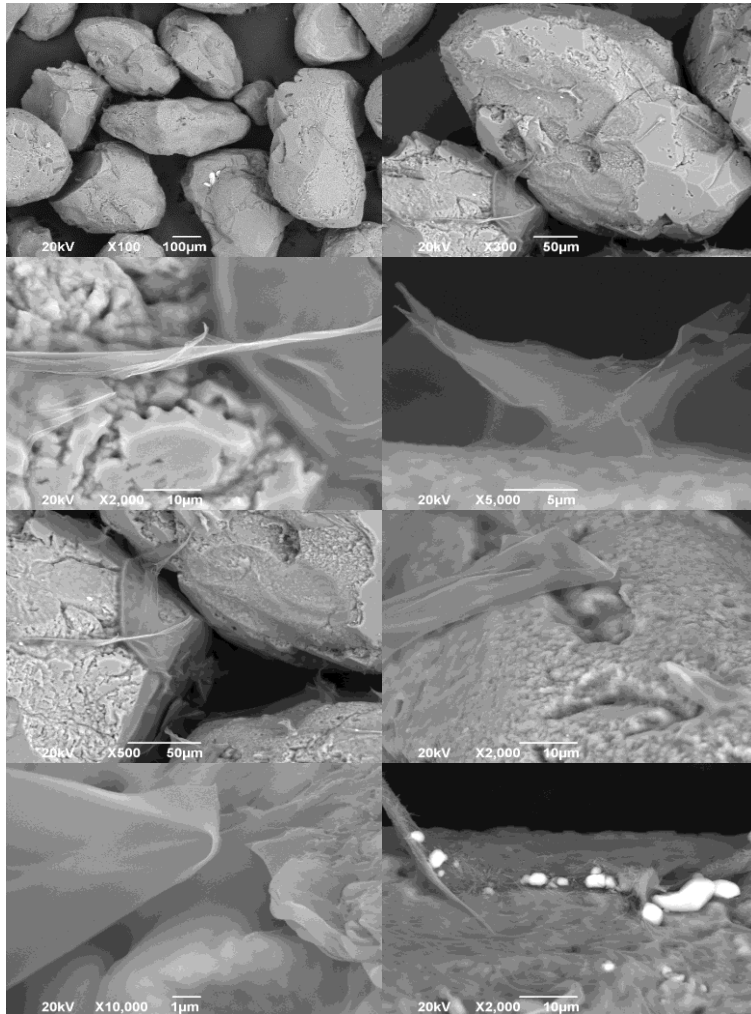
El análisis de las micrografías SEM ilustrado en las Figuras 44, 43 y 44 evidencia cambios significativos en la estructura porosa de la matriz rocosa asociados a la presencia y distribución

del hidrogel. La Figura 44 muestra la roca tras la inyección del gel convencional. A bajas magnificaciones ( $\times 100$ ), se observan granos minerales con superficies parcialmente recubiertas, evidenciando una distribución heterogénea del gel en el medio poroso. A magnificaciones intermedias ( $\times 500$  y  $\times 2000$ ), se identifican estructuras poliméricas con morfología irregular, acumuladas preferencialmente en cavidades y zonas de mayor accesibilidad, sin formar una película continua sobre la superficie mineral. A altas magnificaciones ( $\times 5000$  y  $\times 10000$ ), las estructuras del gel presentan bordes irregulares y escasa adherencia a la superficie mineral, sugiriendo que el mecanismo de retención dominante es el atrapamiento mecánico en los poros, con limitada adsorción superficial. Esta distribución no homogénea podría favorecer la presencia de caminos preferenciales de flujo no bloqueados.

No obstante, la Figura 45 evidencia una interacción gel-roca notablemente diferente respecto al gel convencional. A bajas magnificaciones ( $\times 100$  y  $\times 300$ ), los granos minerales presentan una cobertura superficial más extensa y continua, indicando una mejor distribución del gel en el medio poroso. A magnificaciones intermedias ( $\times 500$  y  $\times 2000$ ), se observan láminas poliméricas delgadas que recubren parcialmente las superficies minerales y forman puentes entre granos adyacentes, sugiriendo una combinación de retención mecánica y adsorción superficial. A altas magnificaciones ( $\times 5000$ ), las estructuras del gel muestran una morfología laminar y continua, con mayor adherencia a la superficie mineral respecto al Gel 1, evidenciando que la presencia de 2000 ppm de  $\text{SiO}_2$  mejora la interacción entre el gel y la roca. Se identifican además pequeñas partículas depositadas sobre la superficie, posiblemente asociadas a las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 45.**

*Microscopia estructural de la roca post-Gel 12 (2000 ppm de SiO<sub>2</sub>).*

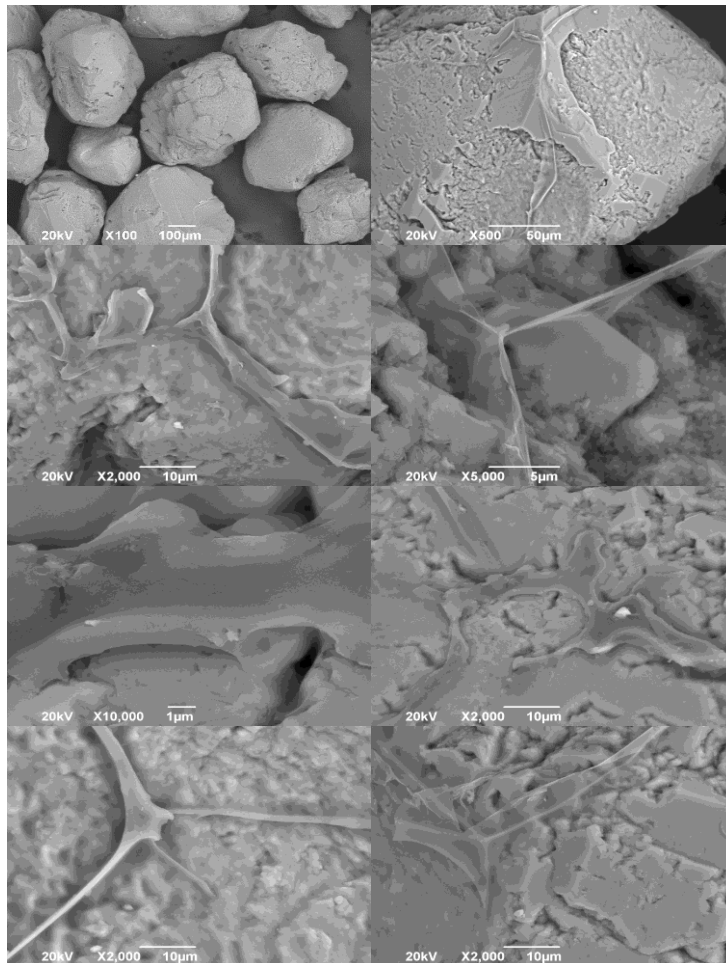


Ahora bien, la Figura 46 presenta la transformación más significativa en la interacción gel-roca de los tres sistemas evaluados. A bajas magnificaciones ( $\times 100$ ), los granos minerales aparecen recubiertos por una capa polimérica continua y uniforme, evidenciando una ocupación extensa del espacio poroso. A magnificaciones intermedias ( $\times 500$  y  $\times 2000$ ), el gel forma películas delgadas y continuas que recubren homogéneamente las superficies minerales y sellan los espacios entre granos, indicando un mecanismo predominante de adsorción superficial sobre el atrapamiento

mecánico. A altas magnificaciones ( $\times 5000$  y  $\times 10000$ ), la superficie mineral aparece completamente recubierta por una película polimérica lisa y adherente, con estructuras que se extienden entre los granos formando puentes continuos. Esta configuración, inducida por la alta concentración de  $\text{SiO}_2$ , refleja una mayor capacidad de anclaje del gel en el medio poroso, consistente con el mecanismo de puentes intermoleculares reportado por Hu et al. (2017), y sugiere una reducción más pronunciada y uniforme de la permeabilidad del medio poroso respecto a los sistemas de menor concentración.

**Figura 46.**

*Microscopia estructural de la roca post-Gel 14 (5000 ppm de  $\text{SiO}_2$ ).*



A mayores magnificaciones, se identifica con mayor claridad la presencia del hidrogel recubriendo parcial o totalmente la superficie interna de los poros, formando una estructura tipo malla. Esta configuración indica que el gel no solo se aloja por atrapamiento mecánico en los poros de mayor tamaño, sino que también se adhiere a la matriz sólida, reduciendo el diámetro efectivo de los poros y su conectividad, comportamiento consistente con mecanismos combinados de retención física y adsorción superficial favorecidos por la afinidad del hidrogel con la superficie mineral.

La heterogeneidad observada en algunas regiones sugiere que la retención del hidrogel depende del tamaño de poro y de la conectividad local, contribuyendo a una mayor capacidad de almacenamiento de fluidos, dado que la estructura tridimensional del hidrogel permite la absorción y retención de agua dentro de su red polimérica incluso bajo condiciones de drenaje.

En conjunto, las imágenes SEM confirman que el hidrogel actúa como agente modificador de la estructura porosa efectiva de la roca, promoviendo la adsorción sobre la matriz mineral y aumentando la retención de agua, con implicaciones directas en la reducción de la permeabilidad y el control del flujo de fluidos en el medio poroso, aspectos clave para aplicaciones de control de agua en yacimientos petroleros.

### **5.3. Conclusiones**

El análisis por FTIR confirmó la formación de la red gelificada HPAM/PEI mediante el mecanismo de transamidación, evidenciado por el desplazamiento de las bandas de amida I y amida II, que reflejan la participación de los grupos amida del HPAM y los grupos amina del PEI en el entrecruzamiento, así como por la identificación de bandas C–N que respaldan la formación de nuevos enlaces entre ambos componentes. La incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

introduce interacciones adicionales por enlace de hidrógeno entre los grupos superficiales de las nanopartículas y los grupos amida del HPAM, corroboradas por Yang et al. (2021), las cuales se intensifican progresivamente con la concentración de SiO<sub>2</sub>, explicando el fortalecimiento estructural de la red polimérica observado en los ensayos reológicos y morfológicos. En todos los casos, la conservación de las bandas alifáticas confirma que la estructura principal del polímero se mantiene intacta durante el proceso de gelificación, sin degradación significativa de la matriz polimérica.

Por otro lado, la microestructura del gel evidencia una correspondencia directa con el comportamiento reológico y los valores de RRF. El Gel 1 presenta una red heterogénea con poros de mayor tamaño y menor compactación estructural, asociada a valores de  $G'$  más bajos y estabilidad viscoelástica limitada, lo que se refleja en un RRF inferior producto de una capacidad de bloqueo menos eficiente. El Gel 12 (2000 ppm) muestra una red más cerrada e interconectada, con un incremento progresivo de  $G'$  y mayor resistencia a la deformación, traducándose en un RRF intermedio-alto. Finalmente, el Gel 14 (5000 ppm) presenta la estructura más densa y homogénea, con paredes más gruesas y una LVR más amplia, lo que explica sus mayores módulos viscoelásticos y su RRF más elevado, producto de una ocupación y sellado más efectivo del medio poroso. Estos resultados, consistentes con lo reportado por Hu et al. (2017) y Liu et al. (2024), confirman que la incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a altas concentraciones fortalece progresivamente la estructura tridimensional del gel, mejora su anclaje en la matriz mineral y potencia su eficiencia como agente de control de permeabilidad en yacimientos petroleros.

## 6. Conclusiones generales

La prueba de Sydansk evidenció que la concentración de nanopartículas influye directamente en la resistencia del gel. A bajas concentraciones (25–200 ppm) de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se observaron mejoras significativas, alcanzándose únicamente el código F, similar al gel convencional. En contraste, a concentraciones intermedias y altas (1000–5000 ppm) se obtuvieron geles más robustos (código G). Se destacó la formulación con 5000 ppm de  $\text{SiO}_2$ , que alcanzó el código H y un tiempo de gelificación cercano a 9 horas, compatible con condiciones operativas en yacimiento. Además, las pruebas de compatibilidad Crudo–Gel y Roca–Gel no evidenciaron interacciones adversas, mientras la evaluación de sinéresis a 32 días mostró alta estabilidad estructural con pérdidas de peso  $<1.2\%$ , siendo destacables las formulaciones con  $\text{SiO}_2$  entre 1000–5000 ppm, que presentaron valores inferiores de sinéresis ( $<0.4\%$ ), lo que indica su estabilidad a largo plazo.

Los ensayos reológicos confirmaron un comportamiento predominantemente elástico ( $G' > G''$ ) en todas las formulaciones, actuando como sólidos viscoelásticos, característica deseable para aplicaciones de control de agua. Las concentraciones bajas (25–200 ppm) de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron incrementos leves en la rigidez. En contraste, las concentraciones intermedias-altas (1000–5000 ppm) de  $\text{SiO}_2$  generaron un refuerzo progresivamente de la red polimérica (5000  $>$  3000  $>$  2000  $>$  1000 ppm), aumentando la resistencia a la deformación. La formulación con 5000 ppm de  $\text{SiO}_2$  presentó los mayores módulos elásticos y estabilidad estructural.

En pruebas de desplazamiento, el gel convencional (PEI) alcanzó un FRR de 94.50, con una reducción de permeabilidad del 98.9%. La formulación con 2000 ppm de  $\text{SiO}_2$  (Gel 6) mostró una mejora moderada, alcanzando un FRR de 111.6 (incremento del 18%) y una reducción de permeabilidad del 99.1%. Por su parte, el gel con 5000 ppm de  $\text{SiO}_2$  (Gel 8) alcanzó el mayor

desempeño con un FRR de 124.24 (incremento del 32% respecto al gel base) y una reducción de permeabilidad del 99.3% evidenciando una mayor capacidad de bloqueo en el medio poroso.

El análisis FTIR confirmó la formación de la red gelificada HPAM/PEI mediante el mecanismo de transamidación. El desplazamiento de las bandas de amida I y amida II evidencia la participación de los grupos amida del HPAM y amina de la PEI en el entrecruzamiento, mientras que las bandas C–N confirman la formación de nuevos enlaces químicos. La conservación de las bandas alifáticas indica que la estructura principal del polímero permanece intacta, confirmando una gelificación química efectiva sin degradación significativa.

Por otro lado, la microestructura observada por SEM y Cryo-SEM es coherente con el comportamiento reológico y los valores de FRR obtenidos en este estudio. El Gel 1 (convencional) muestra una red heterogénea con poros de gran tamaño, asociada a valores bajos de  $G'$  y un FRR limitado producto de una menor capacidad de bloqueo. El Gel 12 (2000 ppm) presenta una red más cerrada e interconectada, con mayor  $G'$  y resistencia a la deformación, resultando en un FRR intermedio-alto. Finalmente, el Gel 14 (5000 ppm) exhibe la estructura más densa y homogénea, con paredes poliméricas más gruesas y nodos de entrecruzamiento bien definidos, lo que se relaciona con los mayores módulos viscoelásticos y el FRR más alto, atribuible a una interacción gel-roca más robusta y una reducción más pronunciada de la permeabilidad.

En conjunto, los resultados indican que la incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en concentraciones intermedias-altas mejora de manera consistente las propiedades mecánicas, la estabilidad estructural y la eficiencia de bloqueo del gel, cumpliendo el objetivo propuesto para su aplicación en control de agua en yacimientos con presencia de zonas de alta permeabilidad de agua.

## **7. Recomendaciones**

Se recomienda realizar pruebas de desplazamiento de todas las formulaciones que presentaron propiedades reológicas favorables. Esto permitiría ampliar la base de datos experimental y establecer tendencias más claras respecto al efecto de la concentración de nanopartículas sobre el comportamiento del gel en medio poroso. Un mayor número de evaluaciones facilitaría predecir con mayor precisión la influencia de las nanopartículas en el gel mediante la medición del factor de resistencia residual (FRR) y la eficiencia de bloqueo, fortaleciendo la correlación entre las propiedades mecánicas y el desempeño del sistema bajo condiciones representativas del yacimiento.

**Referencias Bibliográficas**

- Adewunmi, A. A., Ismail, S., Sultan, A. S., & Ahmad, Z. (2017). Performance of fly ash based polymer gels for water reduction in enhanced oil recovery: Gelation kinetics and dynamic rheological studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(6), 1638–1650. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0071-8>
- Afolabi, F., Mahmood, S. M., Yekeen, N., Akbari, S., & Sharifigaliuk, H. (2022). Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review of recent progress. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 208). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109358>
- Ahoua, D. C. (2020). *Water shut-off operations in oil and gas wells | The chemistry of water shut off \_ Seminar work Water shut-off operations in oil and gas wells Master Seminar Water shut-off operations in oil and gas wells*. <https://www.researchgate.net/publication/350176493>
- Al Brahim, A., Bai, B., & Schuman, T. (2022). Comprehensive Review of Polymer and Polymer Gel Treatments for Natural Gas-Related Conformance Control. In *Gels* (Vol. 8, Number 6). MDPI. <https://doi.org/10.3390/gels8060353>
- Arguello, L. M. (2022). *Diseño de una prueba piloto para la implementación de una técnica de Water Shut-off aplicada a pozos productores con empuje hidráulico activo en la Cuenca de los Llanos Orientales*. Universidad Industrial de Santander.
- Asadizadeh, S., Ayatollahi, S., & ZareNezhad, B. (2018). Performance evaluation of a new nanocomposite polymer gel for water shutoff in petroleum reservoirs. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(10), 1479–1487. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1518145>

- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (D. K. Bhattacharrya & R. P. Chhabra, Eds.; Séptima Edición).
- Baby, D. K. (2019). Rheology of hydrogels. In *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites: Theory, Modelling and Applications* (pp. 193–204). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816957-5.00009-4>
- Barrera, A. R. (2021). *Polímeros Sintéticos y Biopolímeros en Procesos de Recobro Químico de Crudo Pesado - CEOR*. Universidad Nacional Abierta y a Distancia.
- Barron, A., Patterson, A., & Sparks, T. (2023). *Ingeniería de los materiales (Síntesis de hidrogeles)*. JoVE Science Education Database, Cambridge.
- Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Photosynthesis Research* (Vol. 101, Numbers 2–3, pp. 157–170). <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>
- Camacho, J. L. (2020). *Evaluación del manejo del agua en la extracción y producción de hidrocarburos con miras a la definición de alternativas de tratamiento y reúso*.
- Castiblanco, L. F. (2017). *Control de agua en yacimientos de crudo pesado con acuífero activo y contacto agua-petroleo: Alternativas tecnológicas para los campos de los llanos orientales*. Universidad Nacional de Colombia.
- Castro, R. H., Maya, G. A., Sandoval, J. E., & Cohen, L. M. (2013). COLLOIDAL DISPERSION GELS (CDG) TO IMPROVE VOLUMETRIC SWEEP EFFICIENCY IN WATERFLOODING PROCESSES. *Tecnología y Futuro*, 5.
- Cruz, M. C., & Ortega, A. T. (2022). Estrategias de gestión hídrica en el sector de hidrocarburos: revisión. *Informador Técnico*, 87(1). <https://doi.org/10.23850/22565035.4998>

- Dai, L., Wang, B., An, X., Zhang, L., Khan, A., & Ni, Y. (2017). Oil/water interfaces of guar gum-based biopolymer hydrogels and application to their separation. *Carbohydrate Polymers*, *169*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.096>
- Delgadillo Aya, C. L. (2010). *Evaluación de la viabilidad técnica de implementación de procesos de inyección de geles*. Universidad Industrial de Santander.
- Delgadillo, C., Sandoval, Y., & Muñoz, S. (2009). Estudio del efecto de la inyección de geles en yacimientos. *El Reventón Energético*.
- Díaz, J. M., Morales, A. C., Fernández, M., Briceño Nelson, Villalba, D., & Sánchez, M. del R. (2019). Determinación y análisis estadístico de la composición de los gases producidos en un piloto de recobro mejorado. *Revista ION*, *32*(1), 63–73. <https://doi.org/10.18273/revion.v32n1-2019006>
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*. <https://doi.org/DOI10.1007/978-1-4614-2212-9>
- Fink, J. (2015). Water shutoff. In *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids* (pp. 653–693). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803734-8.00018-7>
- Ge, J., Wu, Q., Ding, L., Guo, H., & Zhao, A. (2022). Preparation and rheological Evaluation of a thixotropic polymer gel for water shutoff in fractured tight reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *208*, 109542. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109542>
- Ghriga, M. A., Grassl, B., Gareche, M., Khodja, M., Lebouachera, S. E. I., Andreu, N., & Drouiche, N. (2019). Review of recent advances in polyethylenimine crosslinked polymer gels used for conformance control applications. In *Polymer Bulletin* (Vol. 76, Number 11, pp. 6001–6029). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02687-1>

- Gu, C., Lv, Y., Fan, X., Zhao, C., Dai, C., & Zhao, G. (2018). Study on rheology and microstructure of phenolic resin cross-linked nonionic polyacrylamide (NPAM) gel for profile control and water shutoff treatments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *169*, 546–552. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.016>
- Guo, H., Ge, J., Wu, Q., He, Z., Wang, W., & Cao, G. (2022). Syneresis Behavior of Polymer Gels Aged in Different Brines from Gelants. *Gels*, *8*(3). <https://doi.org/10.3390/gels8030166>
- Hassan, P. A., Verma, G., & Ganguly, R. (2012). Soft Materials - Properties and Applications. In *Functional Materials* (pp. 1–59). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00001-5>
- Hermida, É. (2011). Polímeros. In *Colección Materiales y materias primas* (9).
- Hu, S., Ding, M., Hu, Y., Wang, Y., & Dong, J. (2023). Optimization of the Methods to Develop Stable Polymer Gels for Water Management in Medium- and Ultra-High-Salinity Reservoirs. *Gels*, *9*(7). <https://doi.org/10.3390/gels9070540>
- Jia, H., Zhao, J., Jin, F., & Pu, W. (2012). New Insights into the Gelation Behavior of Polyethyleneimine Cross-Linking Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(38), 12155–12166. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie301818f>
- Joseph, A., & Ajienka, J. A. (2010, July 31). A Review of Water Shutoff Treatment Strategies in Oil Fields. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/136969-MS>
- Kang, W., Zhu, Z., Yang, H., Tian, S., Wang, P., Zhang, X., & Lashari, Z. A. (2019). Study on the association behavior of a hydrophobically modified polyacrylamide in aqueous solution

- based on host-guest inclusion. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 544–553.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.063>
- Liu, M., Ge, J., Zhang, G., Wang, M., Chen, D., Jiang, P., Pei, H., Chen, W., & Li, J. (2024). Preparation and temperature resistance mechanism of nanoparticle-enhanced polymer gel. *Colloid and Polymer Science*, 302(7), 1097–1108. <https://doi.org/10.1007/s00396-024-05253-y>
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology : principles, measurements, and applications*. VCH.
- Maleki-Khalan, S., & Hosseini-Nasab, S. M. (2025). Study on mechanisms of novel nano-composite polymer gels with silica and alpha-alumina nanoparticles for water shut-off in hydrocarbon reservoirs. *Results in Engineering*, 26, 105274.  
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105274>
- Masuda, T., Akimoto, A. M., & Yoshida, R. (2016). Self-Oscillating Polymer Materials. In *Biomaterials Nanoarchitectonics* (pp. 219–236). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37127-8.00013-3>
- Maya, G., & Castro, R. H. (2013). *Diseño, ejecución, monitoreo y expansión de un proceso EOR mediante la inyección de geles de dispersión coloidal*.
- Millour, M., Gagné, J.-P., Doiron, K., Lemarchand, K., & Pelletier, É. (2020). Silver nanoparticles aggregative behavior at low concentrations in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125191.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125191>
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*.
- Nayak, A. K., & Das, B. (2018). Introduction to polymeric gels. In *Polymeric Gels* (pp. 3–27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.00001-6>

- Nicholson, J. W. (2017). *The Chemistry of Polymers* (Quinta Edición). Royal Society of Chemistry .
- Pereira, K. A. B., Oliveira, P. F., Chaves, I., Pedroni, L. G., Oliveira, L. A., & Mansur, C. R. E. (2022). Rheological properties of nanocomposite hydrogels containing aluminum and zinc oxides with potential application for conformance control. *Colloid and Polymer Science*, 300(6), 609–624. <https://doi.org/10.1007/s00396-022-04978-y>
- Pichina, H., & Erazo, R. (2021). *Evaluación económica de la implementación de un método de control de agua en un pozo del yacimiento-G9 del Campo Guafita Venezuela usando el Software Wellflo*.
- PNUD. (2016). *La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia*.
- Ramos, L., & Marín, A. (2018). Evaluación y experiencias en el control de conificación en pozos con alto corte de agua en yacimientos con empuje hidráulico. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 16(2), 23–40. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n2-2018002>
- Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>
- Reena. (2020). *CROSSLINKED POLYMER GEL SYSTEMS DEVELOPMENT FOR WATER SHUT-OFF JOBS IN HYDROCARBON RESERVOIRS THESIS*. Department of Basic Sciences & Humanities Rajiv Gandhi Institute of Petroleum Technology.
- Sadeghnejad, S., Ashrafizadeh, M., & Nouran, M. (2022). *Improved oil recovery by gel technology: Water shutoff and conformance control*. En *Chemical Methods*. 249–312. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-03799-5>

- Sandoval, J., Ortega, A., Luque, E., & Moreno, C. (2018). *Review about the use of chemical seals as a treatment for water control in production wells*. 141–151.
- Seright, R., & Brattekas, B. (2021). Water shutoff and conformance improvement: an introduction. In *Petroleum Science* (Vol. 18, Number 2, pp. 450–478). China University of Petroleum Beijing. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00546-1>
- Seright, R. S., Lane, R. H., & Sydansk, R. D. (2003). A Strategy for Attacking Excess Water Production. *SPE Production & Facilities*, 18(03), 158–169. <https://doi.org/10.2118/84966-PA>
- Sharma, P., & Kudapa, V. K. (2022). Study on the effect of cross-linked gel polymer on water shutoff in oil wellbores. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1103–1106. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.506>
- Simjoo, M., Vafaie Sefti, M., Dadvand Koochi, A., Hasheminasab, R., & Sajadian, V. (2007). Polyacrylamide Gel Polymer as Water Shut-off System: Preparation and Investigation of Physical and Chemical Properties in One of the Iranian Oil Reservoirs Conditions. In *Chem. Eng* (Vol. 26, Number 4).
- Stojkov, G., Niyazov, Z., Picchioni, F., & Bose, R. K. (2021a). Relationship between structure and rheology of hydrogels for various applications. In *Gels* (Vol. 7, Number 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/gels7040255>
- Stojkov, G., Niyazov, Z., Picchioni, F., & Bose, R. K. (2021b). Relationship between Structure and Rheology of Hydrogels for Various Applications. *Gels*, 7(4), 255. <https://doi.org/10.3390/gels7040255>

- Sun, H., Jiao, R., An, G., Xu, H., & Wang, D. (2021). Influence of particle size on the aggregation behavior of nanoparticles: Role of structural hydration layer. *Journal of Environmental Sciences*, *103*, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.10.007>
- Sun, X., & Bai, B. (2017). Comprehensive review of water shutoff methods for horizontal wells. *Petroleum Exploration and Development*, *44*(6), 1022–1029. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(17\)30115-5](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(17)30115-5)
- Sydansk, R. D., & Seright, R. S. (2007). When and Where Relative Permeability Modification Water-Shutoff Treatments Can Be Successfully Applied. *SPE Production & Operations*, *22*(02), 236–247. <https://doi.org/10.2118/99371-PA>
- Taha, A., & Amani, M. (2019). Overview of Water Shutoff Operations in Oil and Gas Wells; Chemical and Mechanical Solutions. *ChemEngineering*, *3*(2), 51. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3020051>
- UPME. (2018). *INFORME GESTIÓN 2018*. <https://www1.upme.gov.co/>
- Velázquez Bueno, L. N. (2008). *Inyección de polímeros en yacimientos petroleros como método de recuperación mejorada* [Universidad Nacional Autónoma de México]. [http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7997/Tesis\\_Completa.pdf?sequence=1](http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7997/Tesis_Completa.pdf?sequence=1)
- Villacís, N., & Tumbaco, G. (2004). *Tratamientos para el control de agua de formación usando sellantes permanentes*. Escuela Superior Politecnica del Litoral.
- Wang, K., Luo, M., Li, M., Gu, X., Li, X., Fan, Q., Pu, C., & Wang, L. (2024). Gelation and Plugging Performance of Low-Concentration Partially Hydrolyzed Polyacrylamide/Polyethyleneimine System at Moderate Temperature and in Fractured Low-Permeability Reservoir. *Polymers*, *16*(11). <https://doi.org/10.3390/polym16111585>

- Wu, Q., Ge, J., Ding, L., Guo, H., Wang, W., & Fan, J. (2021). Insights into the key aspects influencing the rheological properties of polymer gel for water shutoff in fractured reservoirs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127963>
- Yan, C., & Pochan, D. J. (2010). Rheological properties of peptide-based hydrogels for biomedical and other applications. *Chemical Society Reviews*, 39(9), 3528–3540. <https://doi.org/10.1039/b919449p>
- Yang, S., & Tian, X. (2024). A new approach to calculate CO<sub>2</sub> displacement recovery considering near miscibility in tight oil reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production*. <https://doi.org/10.1007/s13202-024-01792-w>
- Zahirovic, I., Skrobonja, P., & Danilovic, D. (2022). Application of Gel for Water Shutoff: A Case Study of Kelebija Oil Field. *SPE Production & Operations*, 37(02), 295–300. <https://doi.org/10.2118/209590-PA>
- Zhang, T. C., Ge, J. J., Wu, H., Guo, H. Bin, Jiao, B. L., & Qian, Z. (2022). Effect of AMPS(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) content on the properties of polymer gels. *Petroleum Science*, 19(2), 697–706. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.01.006>
- Sadeghnejad, S., Ashrafizadeh, M. y Nourani, M. (2022). Improved oil recovery by gel technology: Water shutoff and conformance control. En Hemmati-Sarapardeh, A., Schaffie, M., Ranjbar, M., Dong, M. y Li, Z. (Eds). *Chemical Methods* (pp. 249-312). Gulf Professional Publishing.
- Seright, R. y Brattekas, B. (2021). Water shutoff and conformance improvement: an introduction. *Petroleum Science*, 18, 450-478. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00546-1>

Southwell, G. P., & Sydansk, R. D. (2000). Permeability or fluid mobility reduction treatment for a hydrocarbon-bearing formation using a dual molecular weight polymer gel.

Thomas, F. B., Bennion, D. B., Anderson, G. E., Meldrum, B. T. y Heaven, W. J. (2000). Water Shut-off Treatments-Reduce Water and Accelerate Oil Production. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 39(4), 25-29. <https://doi.org/10.2118/00-04-TN>

Yu, H., Ma, Z., Tang L., Li, Y., Shao, X., Tian, Y...y Ren, F. (2022). The Effect of Shear Rate on Dynamic Gelation of Phenol Formaldehyde Resin Gel in Porous Media. *Gels*, 8(3), 185. <https://doi.org/10.3390/gels8030185>

Apéndices

Apéndice A Funcionalización y caracterización de nanopartículas

Figura 47.

Reacción de modificación superficial.

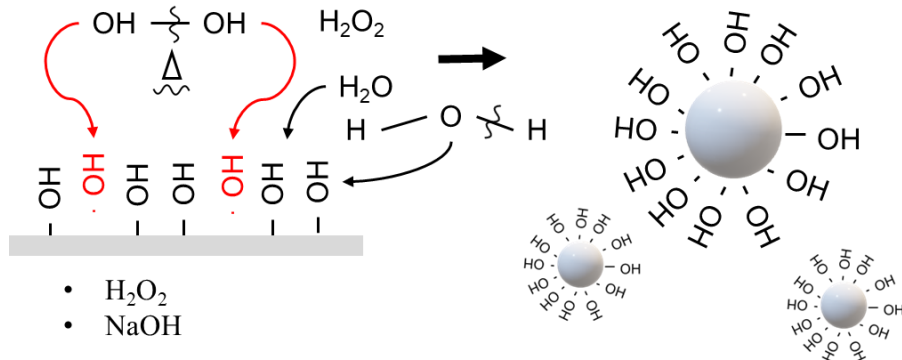
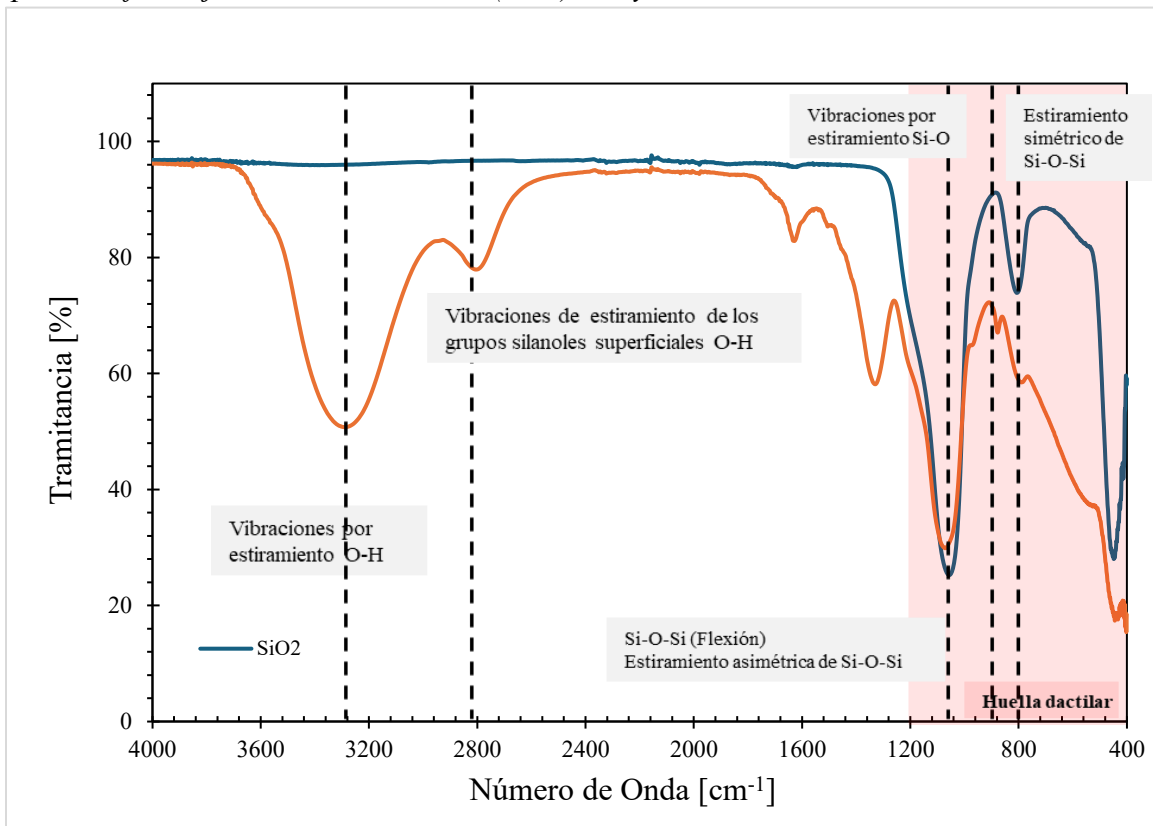


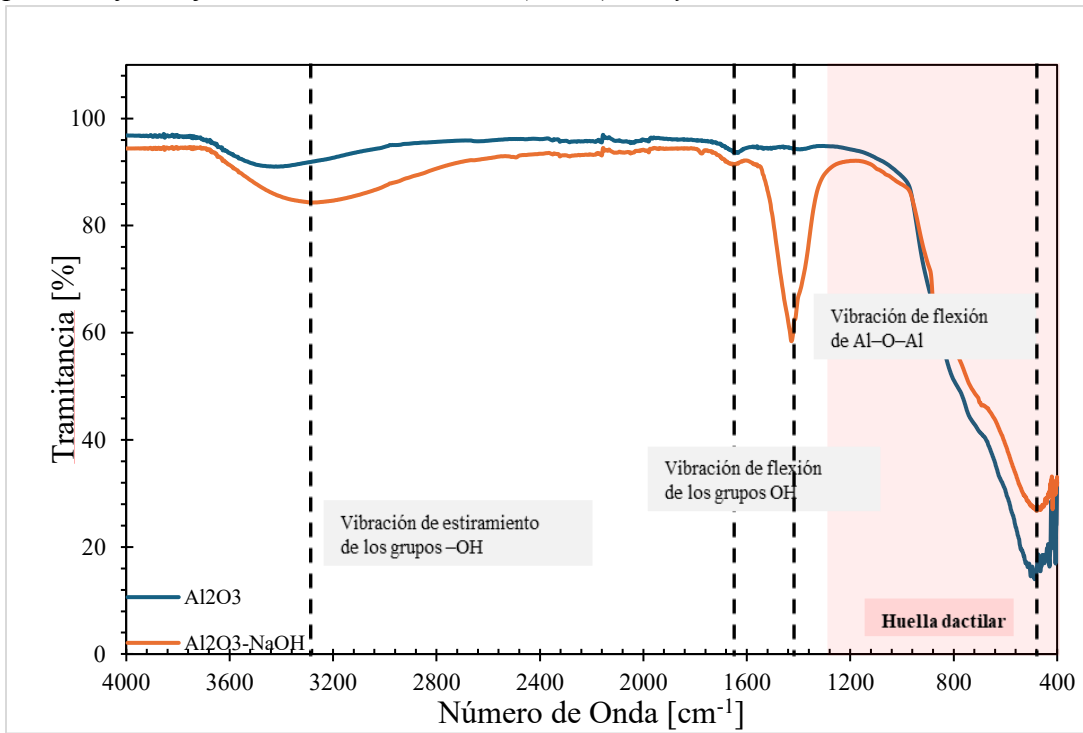
Figura 48.

Espectro infrarrojo del óxido de Silicio ( $SiO_2$ ) con y sin tratamiento de  $H_2O_2$ .



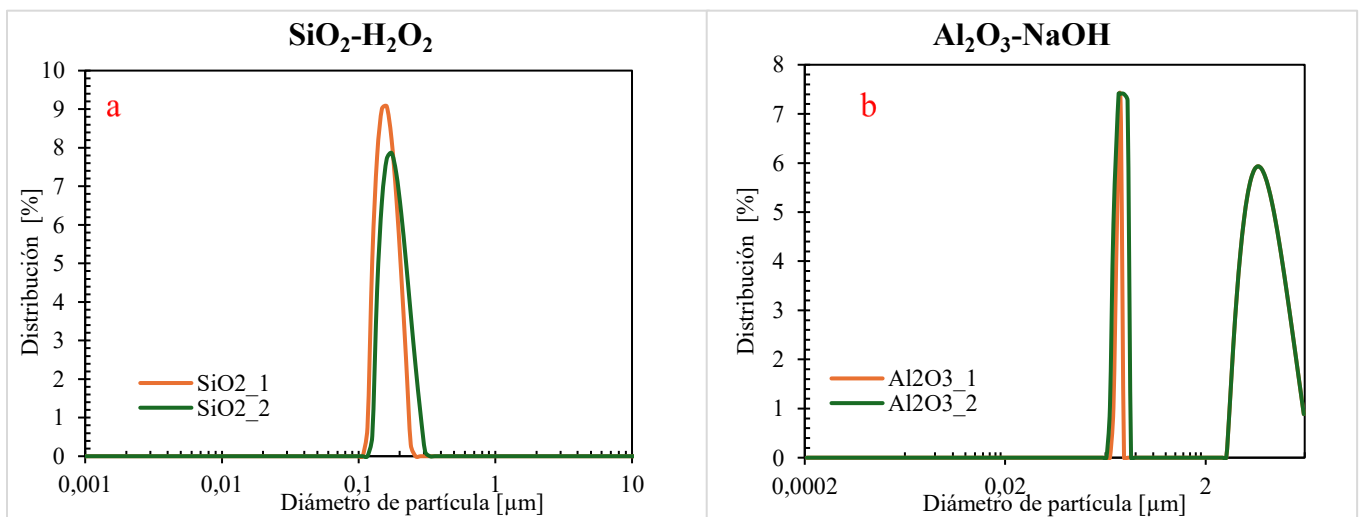
**Figura 49.**

*Espectro infrarrojo del óxido de Aluminio ( $Al_2O_3$ ) con y sin tratamiento de NaOH.*



**Figura 50.**

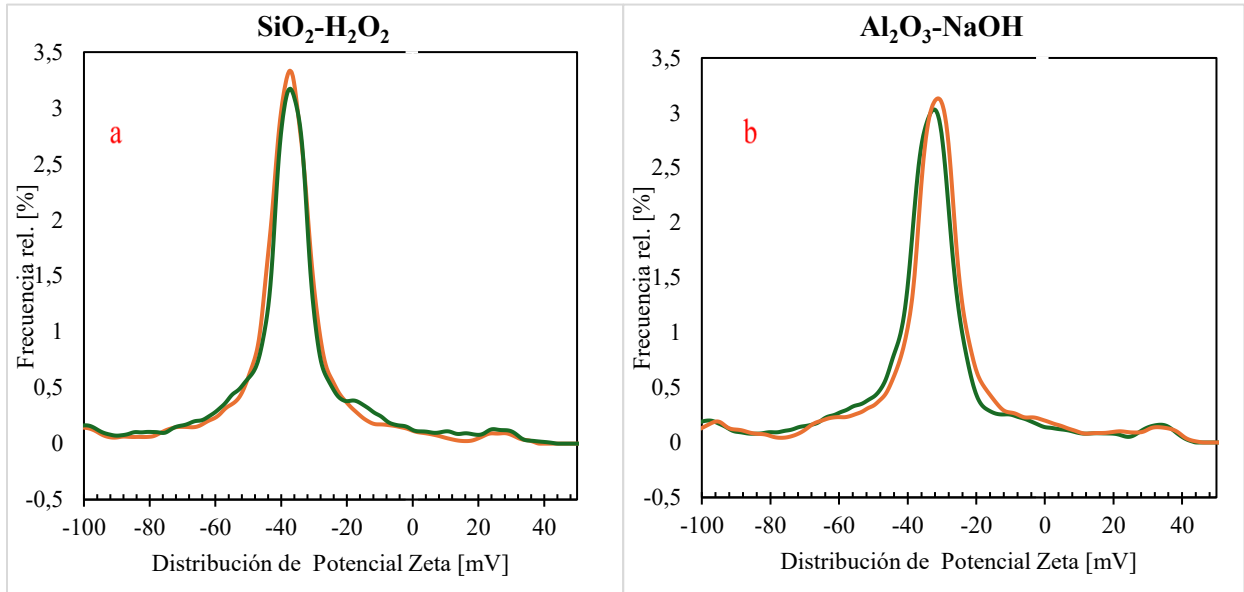
*Distribución de tamaño de partículas de NPs.*



*Nota:* <sup>a</sup>Distribución de tamaño de  $SiO_2$ , <sup>b</sup>Distribución de tamaño de  $Al_2O_3$ .

**Figura 51.**

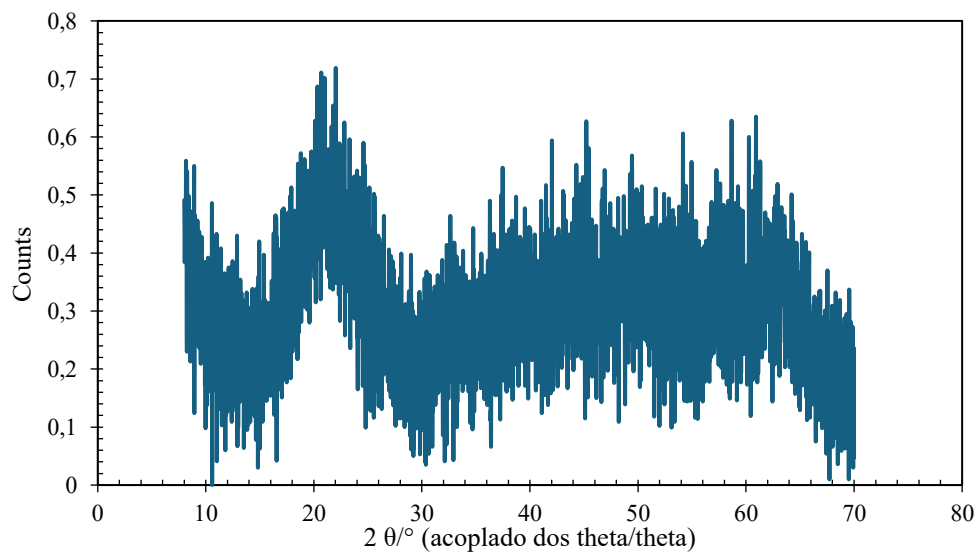
*Potencial zeta de las NPs en salmuera sintética del campo.*



*Nota:* <sup>a</sup>Distribución de potencial zeta de SiO<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Distribución de potencial zeta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

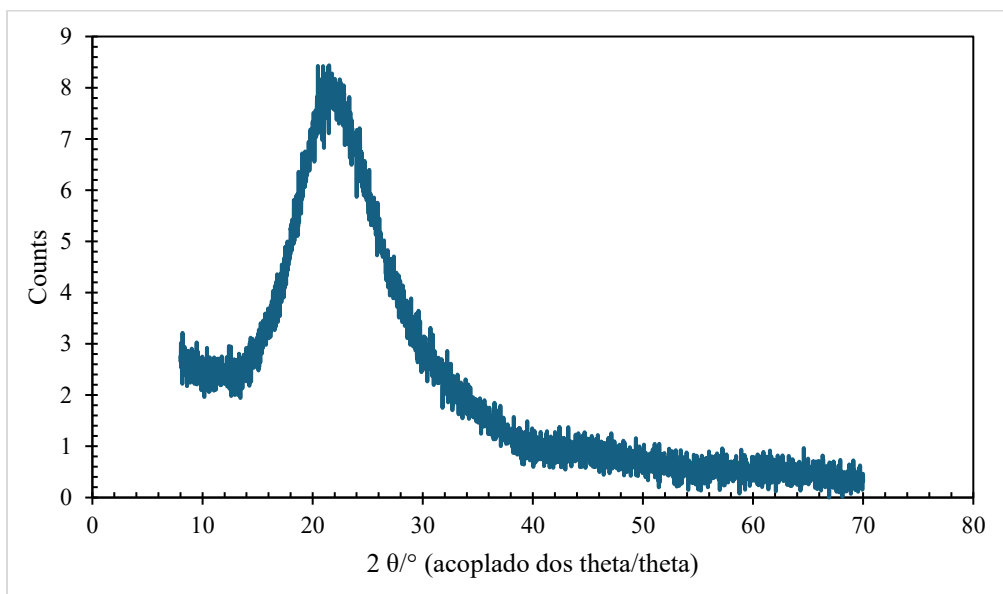
**Figura 52.**

*Difractograma XRD de SiO<sub>2</sub>- Sin tratamiento*



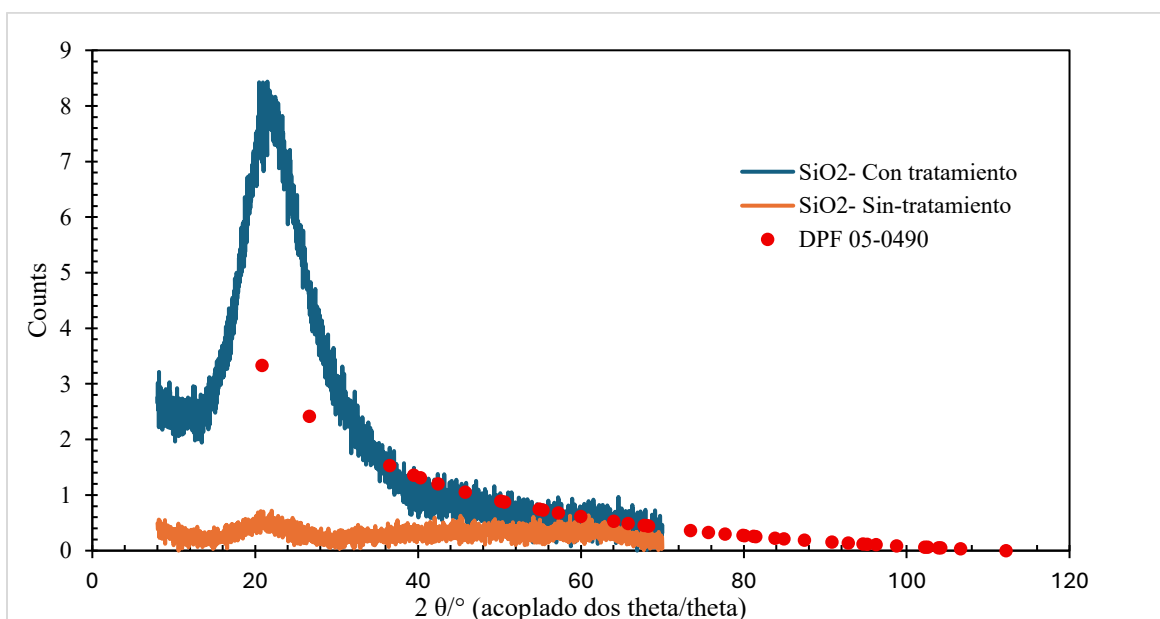
**Figura 53.**

*Difractograma XRD de SiO<sub>2</sub>- Con tratamiento*



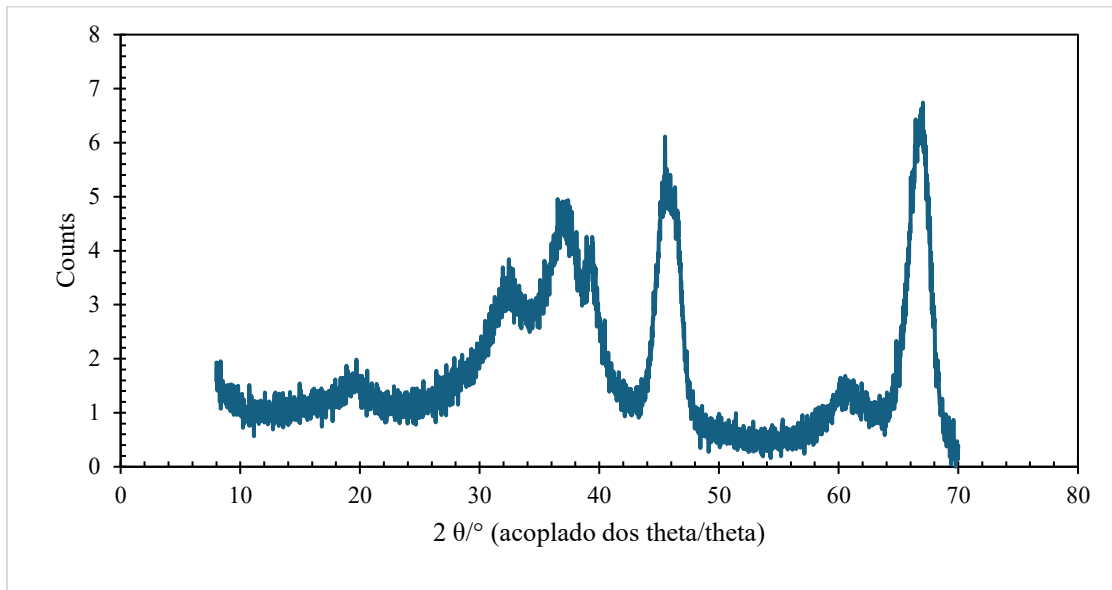
**Figura 54.**

*Difractograma XRD de SiO<sub>2</sub>*



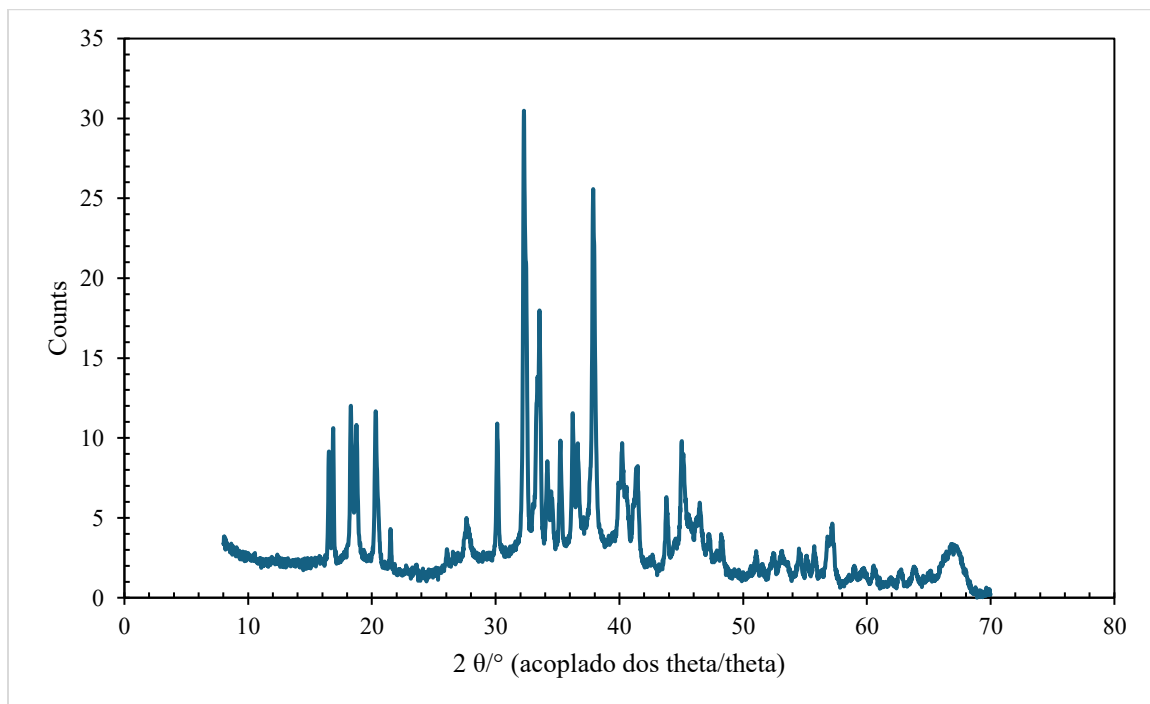
**Figura 55.** *Difractograma XRD de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Sin tratamiento*

*Difractograma XRD de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Sin tratamiento*



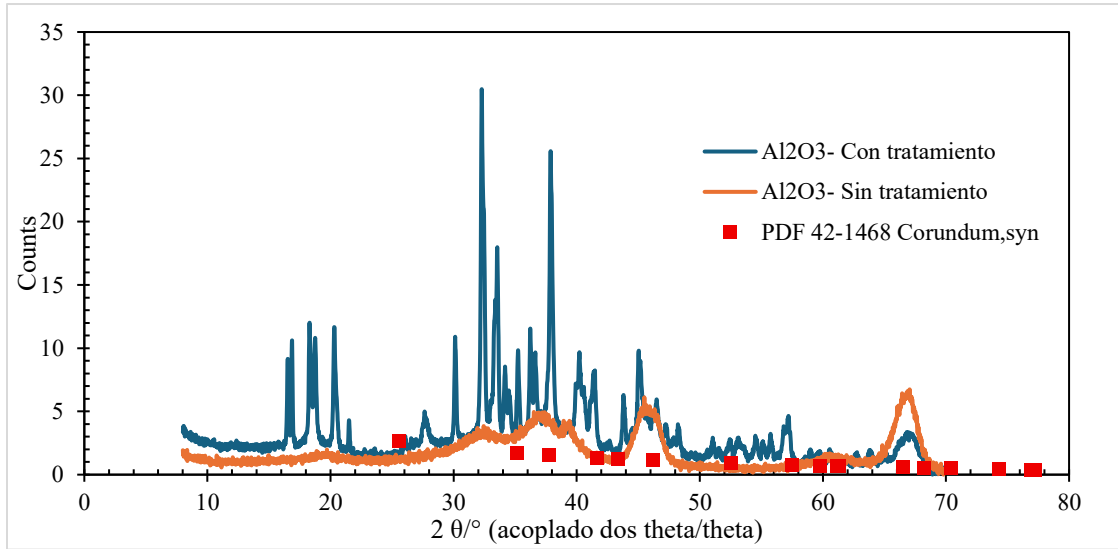
**Figura 56.**

*Difractograma XRD de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Con tratamiento*



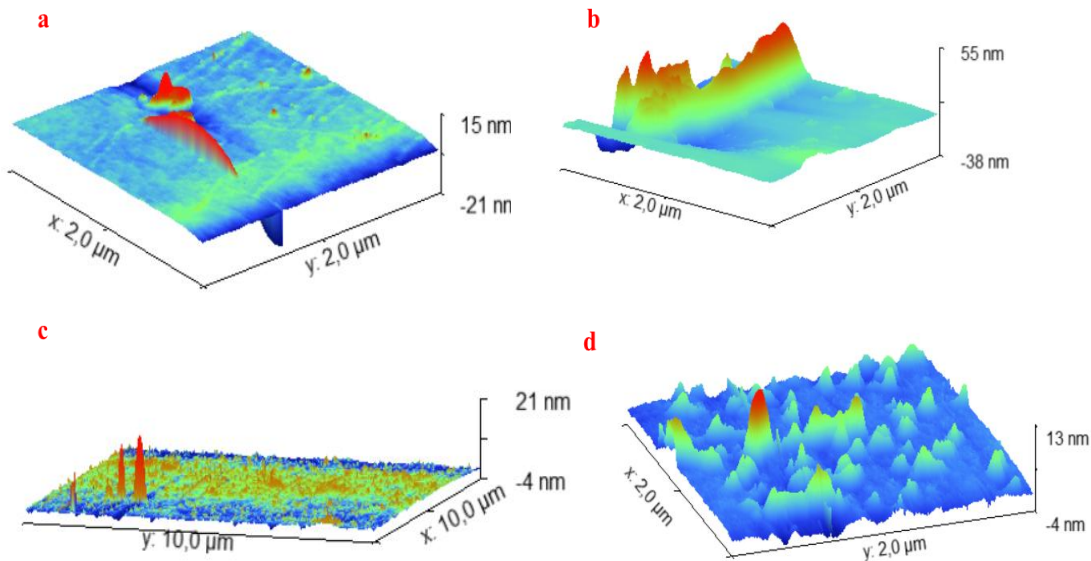
**Figura 57.**

*Difractograma XRD de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



**Figura 58.**

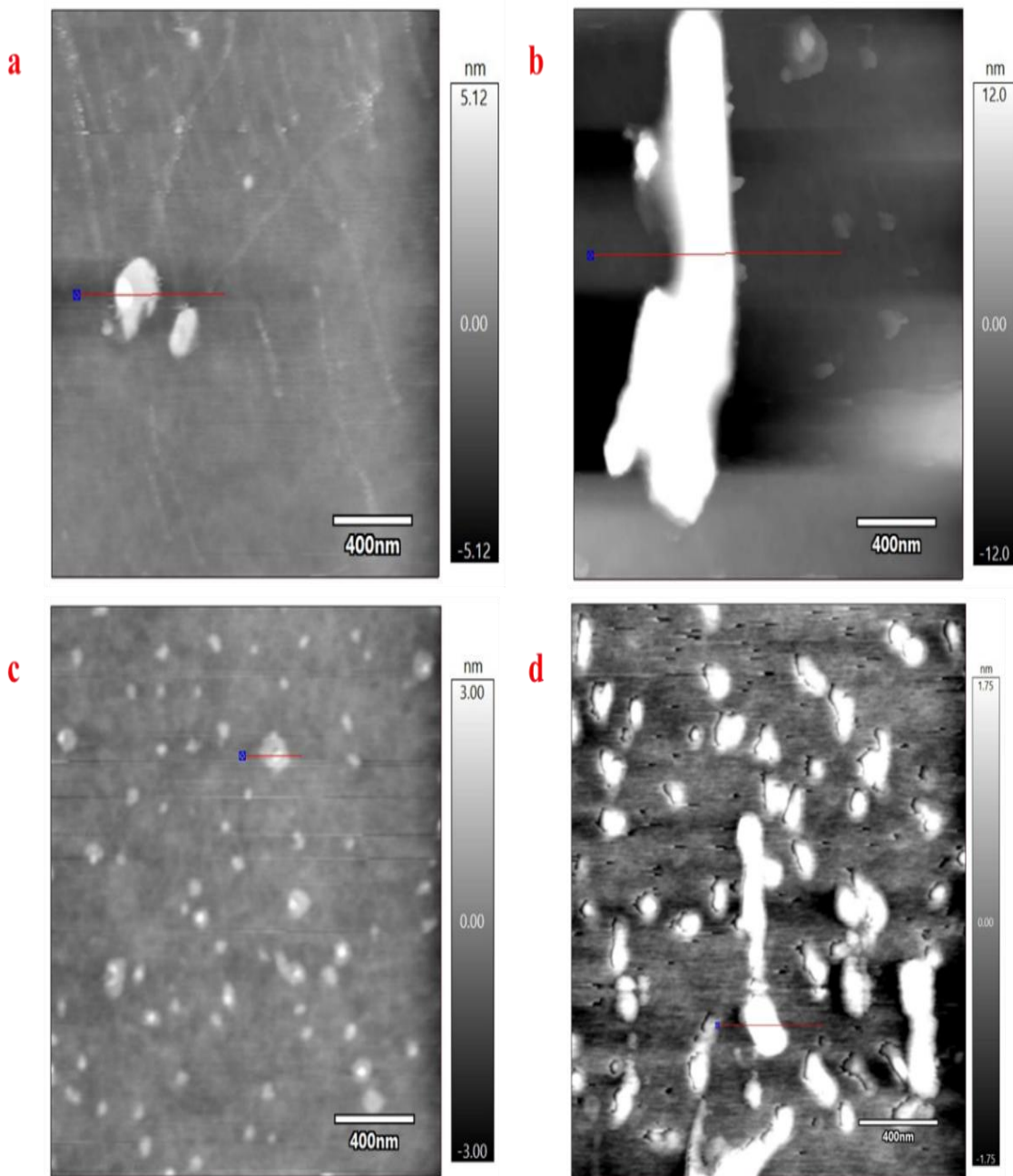
*Micrografía 3D topográfica de la superficie de las NPs*



*Nota:* <sup>a</sup>SiO<sub>2</sub> sin tratamiento, <sup>b</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin tratamiento, <sup>c</sup>SiO<sub>2</sub> con tratamiento, <sup>d</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tratamiento

**Figura 59.**

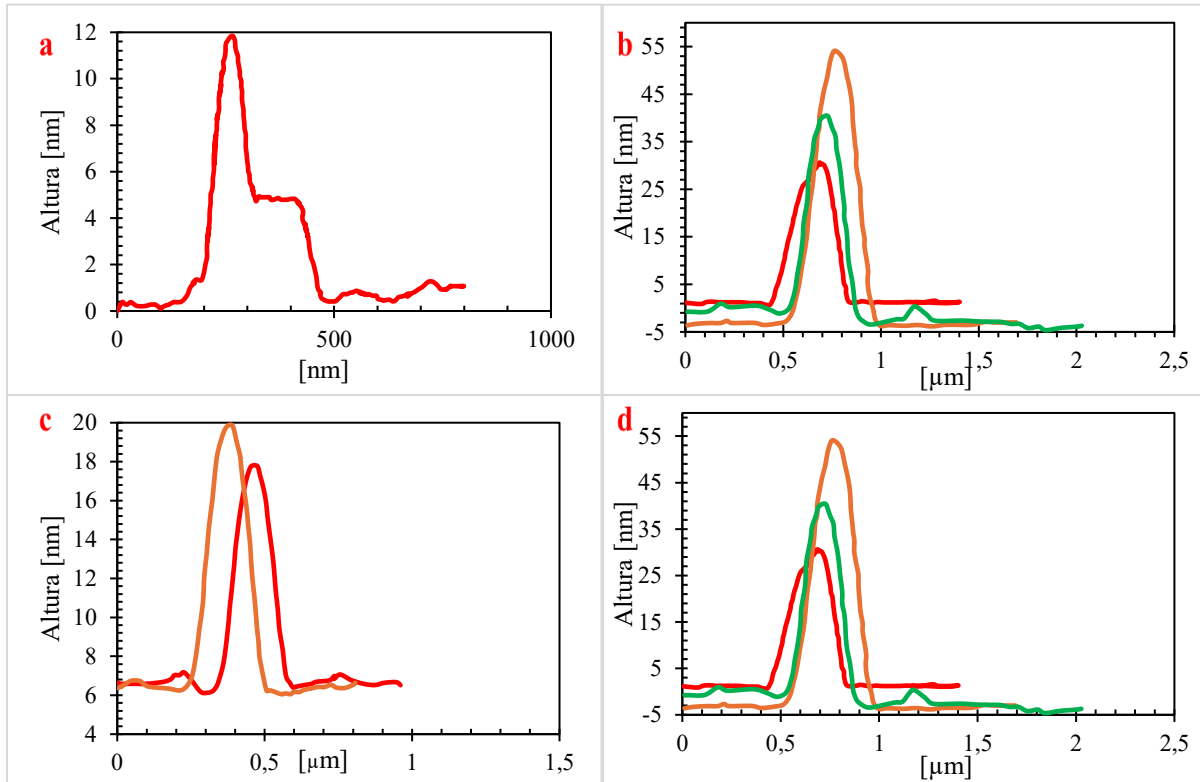
*Micrografía topográfica por AFM de la superficie de las NPs*



*AFM de  $\text{SiO}_2$  sin tratamiento,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin tratamiento,  $\text{SiO}_2$  con tratamiento,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con tratamiento*

**Figura 60.**

*Análisis topográfico del tamaño de partícula de la NPs*



*Nota:* <sup>a</sup>SiO<sub>2</sub> sin tratamiento, <sup>b</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin tratamiento, <sup>c</sup>SiO<sub>2</sub> con tratamiento, <sup>d</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tratamiento

**Apéndice B Test de Sydansk**

**Código de evaluación consistencia del Gel.**

**Tabla 16.**

*Códigos de Sydansk para el hidrogel convencional.*

<b>CONCENTRACIÓN FORMULACIÓN</b>	<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>	
<b>Relación P:R</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>
<b>Relación P:E</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>
	<b>GEL 1</b>		<b>GEL 2</b>	
Tiempo (h)	GEL STRENGTH CODE		GEL STRENGTH CODE	
0:00	A		A	
1:00	A		A	
2:00	A		A	
3:00	A		A	
4:00	A		A	
5:00	A		A	
6:00	B		B	
7:00	B		B	
8:00	B		B	
9:00	B		B	
10:00	B		B	
11:00	C		B	
12:00	C		C	
20:00	C		C	
24:00	E		E	
48	F		E-F	

**Tabla 17.**

*Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> [25-200 ppm].*

<b>NPs (SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>25 PPM</b>		<b>50 PPM</b>		<b>100 PPM</b>		<b>200 PPM</b>	
<b>CONCENTRACIÓN FORMULACIÓN</b>	<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>	
<b>Relación P:R</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>
<b>Relación P:E</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>
	<b>GEL 1</b>		<b>GEL 2</b>		<b>GEL 3</b>		<b>GEL 4</b>	

Tiempo (h)	GEL STRENGTH CODE	GEL STRENGTH CODE	GEL STRENGTH CODE	GEL STRENGTH CODE
0:00	A	A	A	A
1:00	A	A	A	A
2:00	A	A	A	A
3:00	A	A	A	A
4:00	A	A	A	A
5:00	A	A	A	A
6:00	A	A	A	A
7:00	B	A	B	B
8:00	B	B	B	B
9:00	B	B	B	B
10:00	B	B	B	B
11:00	B	B	C	C
12:00	C	C	C	C
20:00	E	E	E	F
24:00	F	F	F	F
48	F	F	F	F

**Tabla 18.**

*Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25-200 ppm].*

NPs (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25 PPM		50 PPM		100 PPM		200 PPM	
CONCENTRACIÓN FORMULACIÓN	5000 (HMW)		5000 (HMW)		5000 (HMW)		5000 (HMW)	
Relación P:R	KCl	1:1	KCl	1:1	KCl	1:1	KCl	1:1
Relación P:E	PEI	4:1	PEI	4:1	PEI	4:1	PEI	4:1
	GEL 1		GEL 2		GEL 3		GEL 4	
Tiempo (h)	GEL STRENGTH CODE		GEL STRENGTH CODE		GEL STRENGTH CODE		GEL STRENGTH CODE	
0:00	A		A		A		A	
1:00	A		A		A		A	
2:00	A		A		A		A	
3:00	A		A		A		A	
4:00	A		A		A		A	
5:00	A		A		A		A	
6:00	A		A		A		A	
7:00	B		A		B		B	
8:00	B		B		B		B	

9:00	B	B	B	B
10:00	B	B	B	B
11:00	B	B	C	C
12:00	C	C	C	C
20:00	D	D	D	E
24:00	E	E	E	F
48	F	F	F	F

**Tabla 19.**

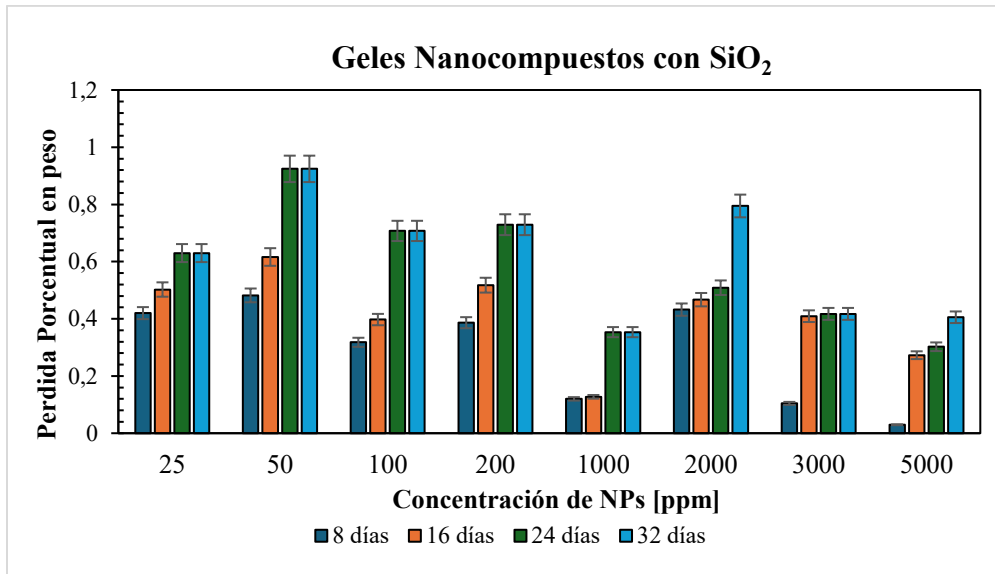
*Códigos de Sydansk para los hidrogeles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> [1000-5000 ppm].*

<b>NPs (SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>1000 PPM</b>		<b>2000 PPM</b>		<b>3000 PPM</b>		<b>5000 PPM</b>	
<b>CONCENTRACIÓN FORMULACIÓN</b>	<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>		<b>5000 (HMW)</b>	
<b>Relación P:R</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>	<b>KCl</b>	<b>1:1</b>
<b>Relación P:E</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>	<b>PEI</b>	<b>4:1</b>
	<b>GEL 5</b>		<b>GEL 6</b>		<b>GEL 7</b>		<b>GEL 8</b>	
<b>Tiempo (h)</b>	<b>GEL STRENGTH CODE</b>		<b>GEL STRENGTH CODE</b>		<b>GEL STRENGTH CODE</b>		<b>GEL STRENGTH CODE</b>	
0:00	A		A		A		A	
1:00	A		A		A		A	
2:00	A		A		A		A	
3:00	A		A		A		A	
4:00	A		A		B		B	
5:00	B		B		B		B	
6:00	B		B		B		B	
7:00	B		B		B		B	
8:00	B		B		B		B	
9:00	B		B		C		C	
10:00	C		C		C		C	
11:00	C		C		C		C	
12:00	D		D		E		E	
20:00	F		F		F		G-H	
24:00	F		G		G		G-H	
48	G		G		G		H	

**Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos**

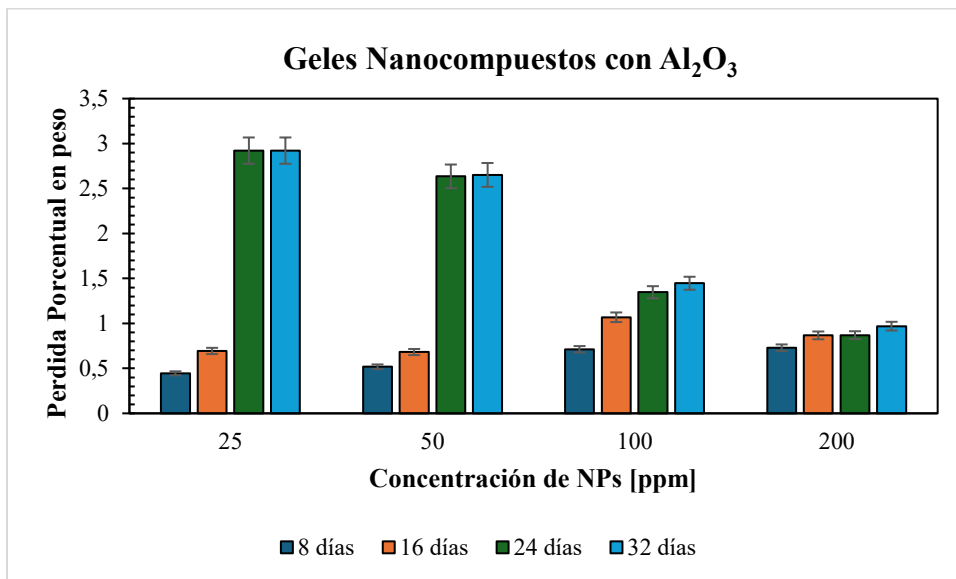
**Figura 61.**

*Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de SiO<sub>2</sub>.*



**Figura 62.**

*Porcentaje de sinéresis en geles nanocompuestos reforzados con NPs de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

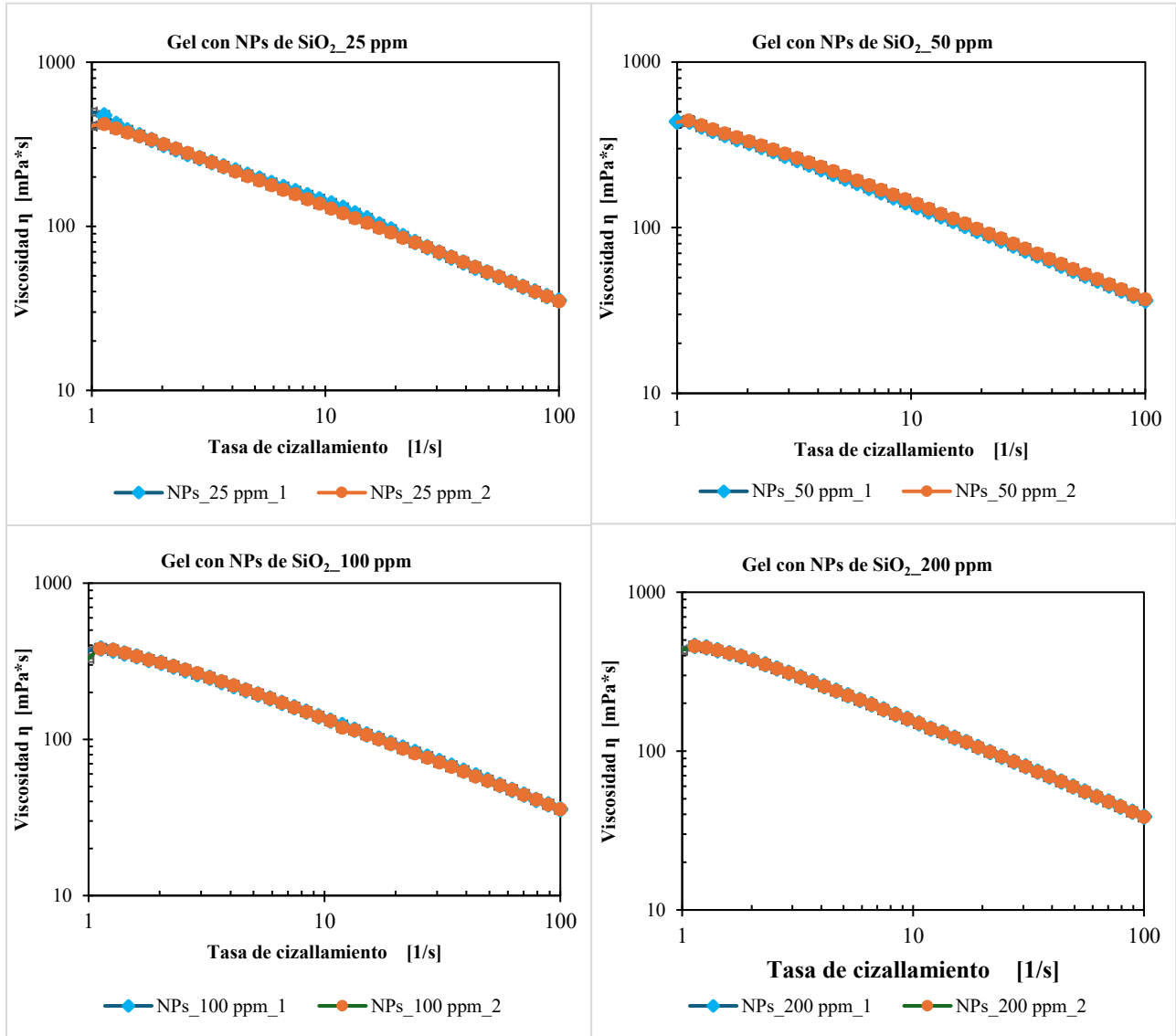


Apéndice C Ensayos Rotacionales

Curvas de flujo de los geles nanocompuestos

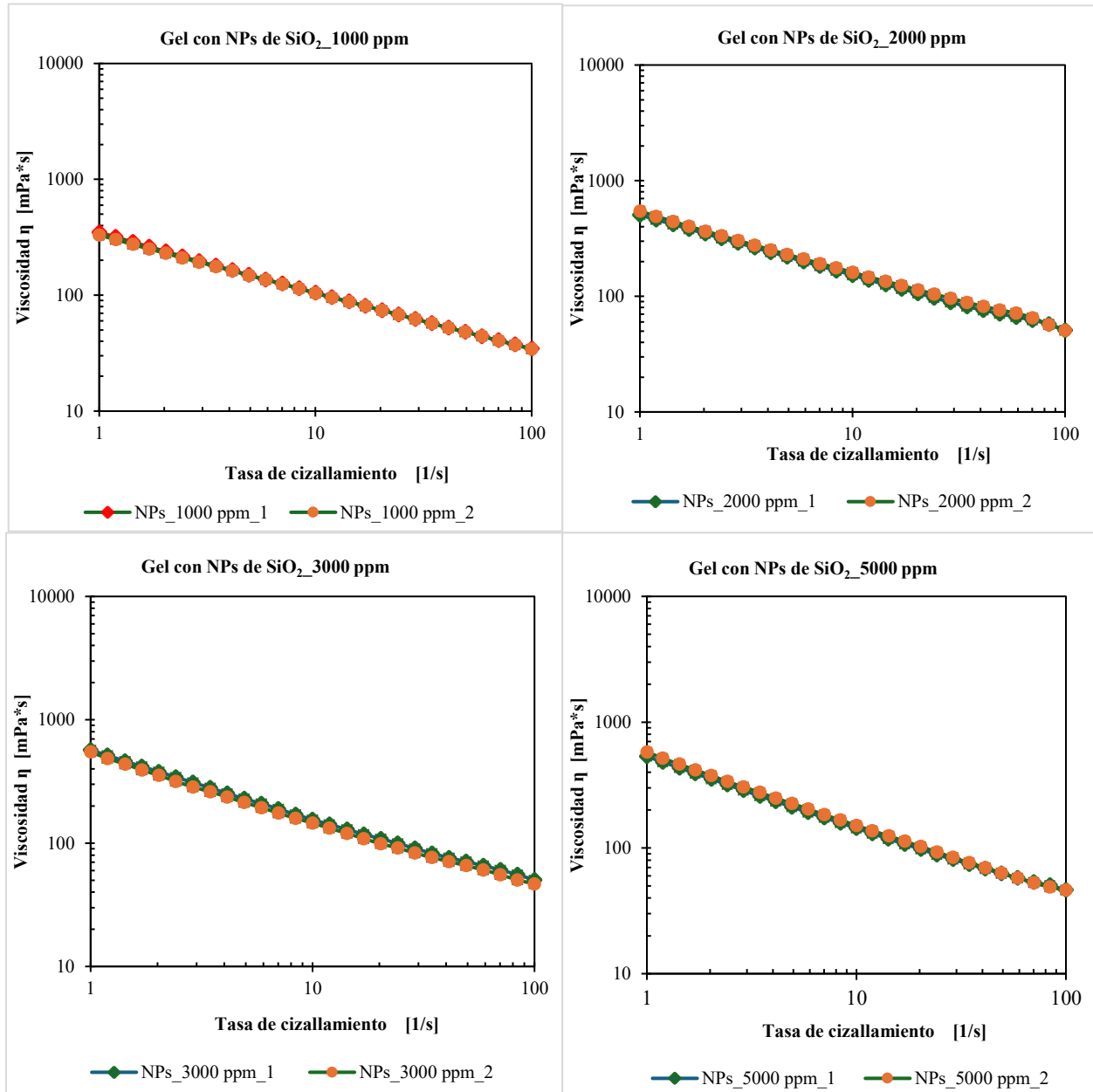
Figura 63.

Geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> a una concentración de 25-200 ppm



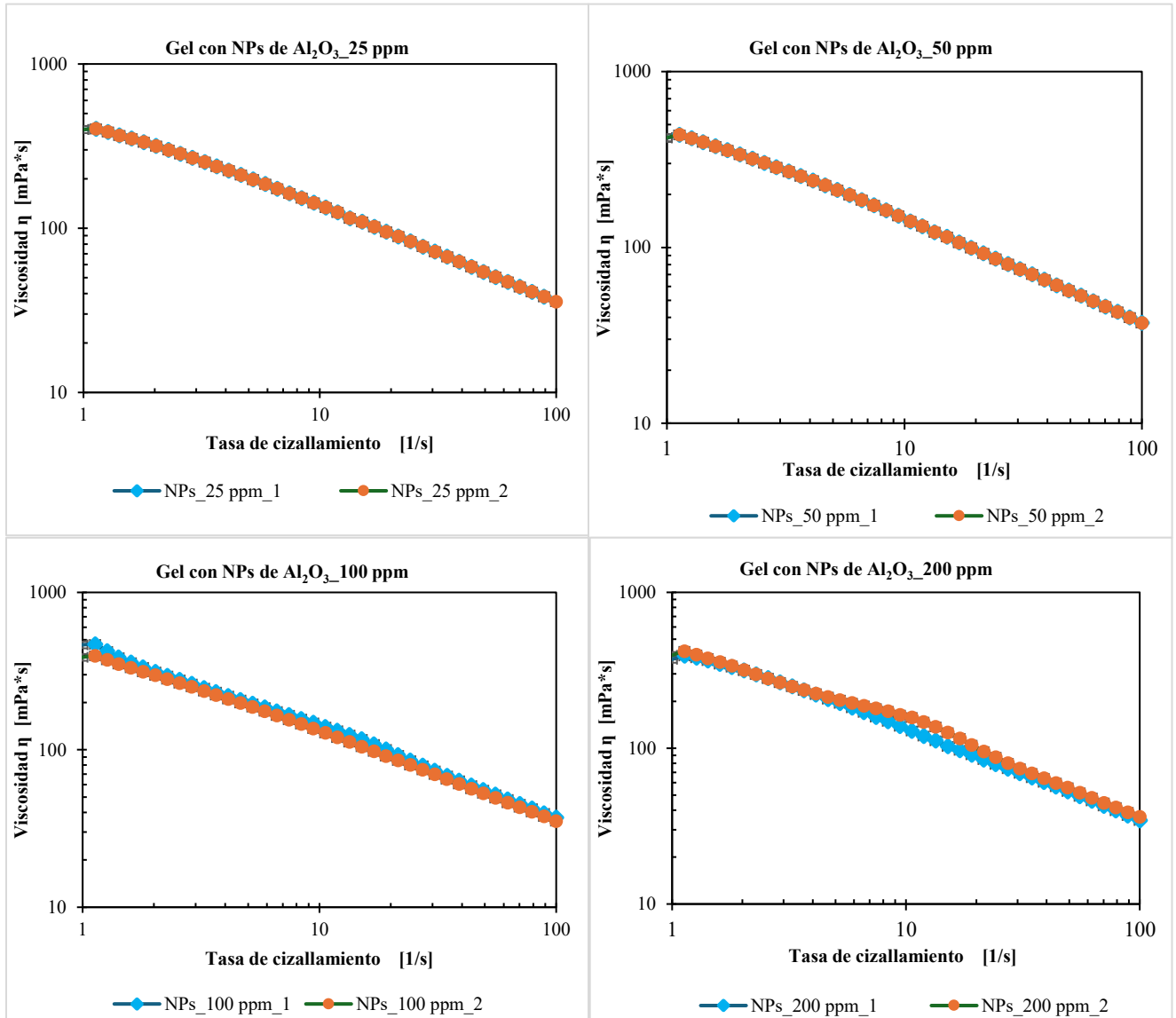
**Figura 64.**

*Geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> a una concentración de 1000-5000 ppm*



**Figura 65.**

*Geles nanocompuestos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una concentración de 25-200 ppm*



Apéndice D Ensayos Oscilatorias

Barridos de Amplitud de los geles nanocompuestos

Figura 66.

Geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> a una concentración de 25-200 ppm

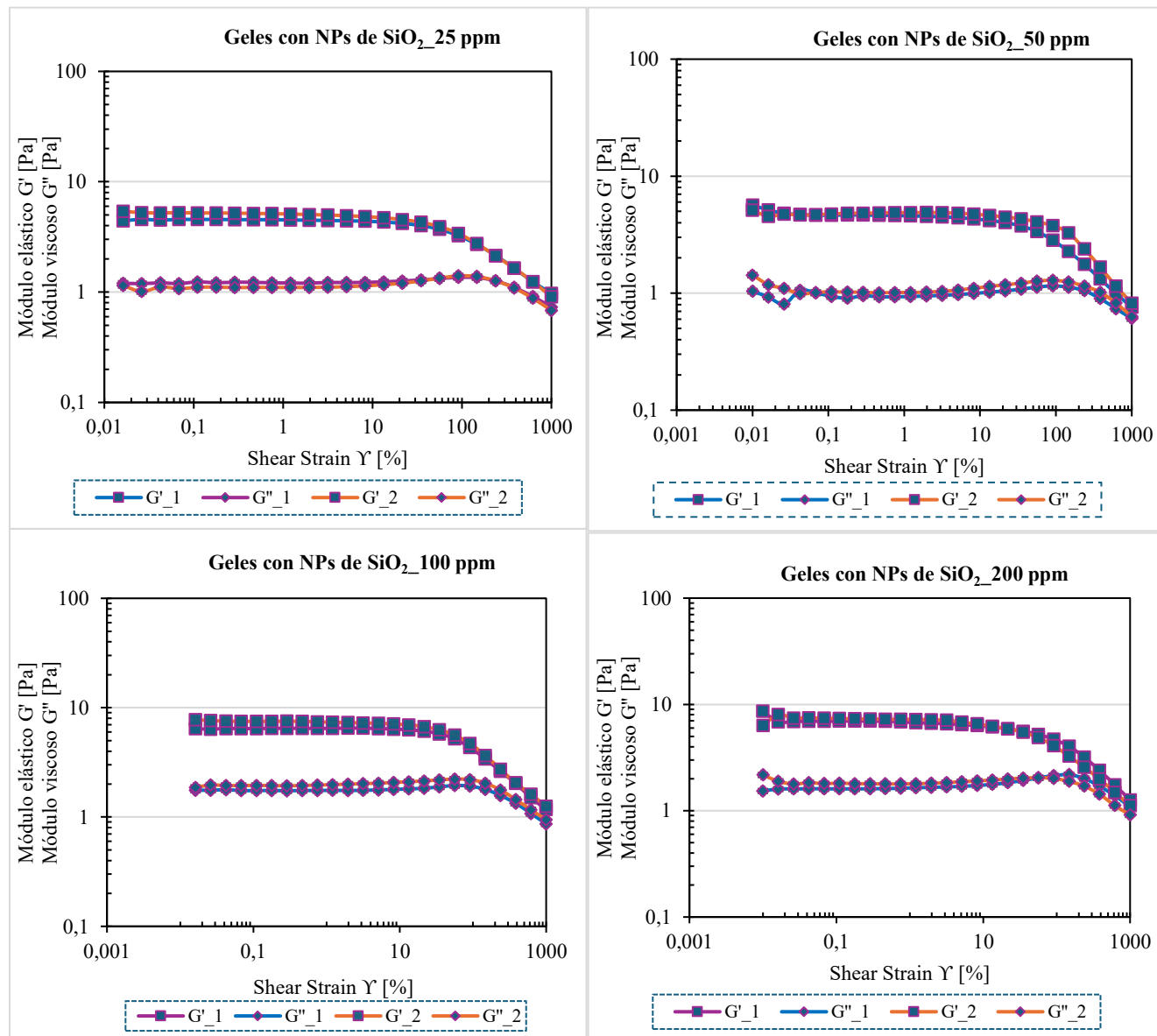
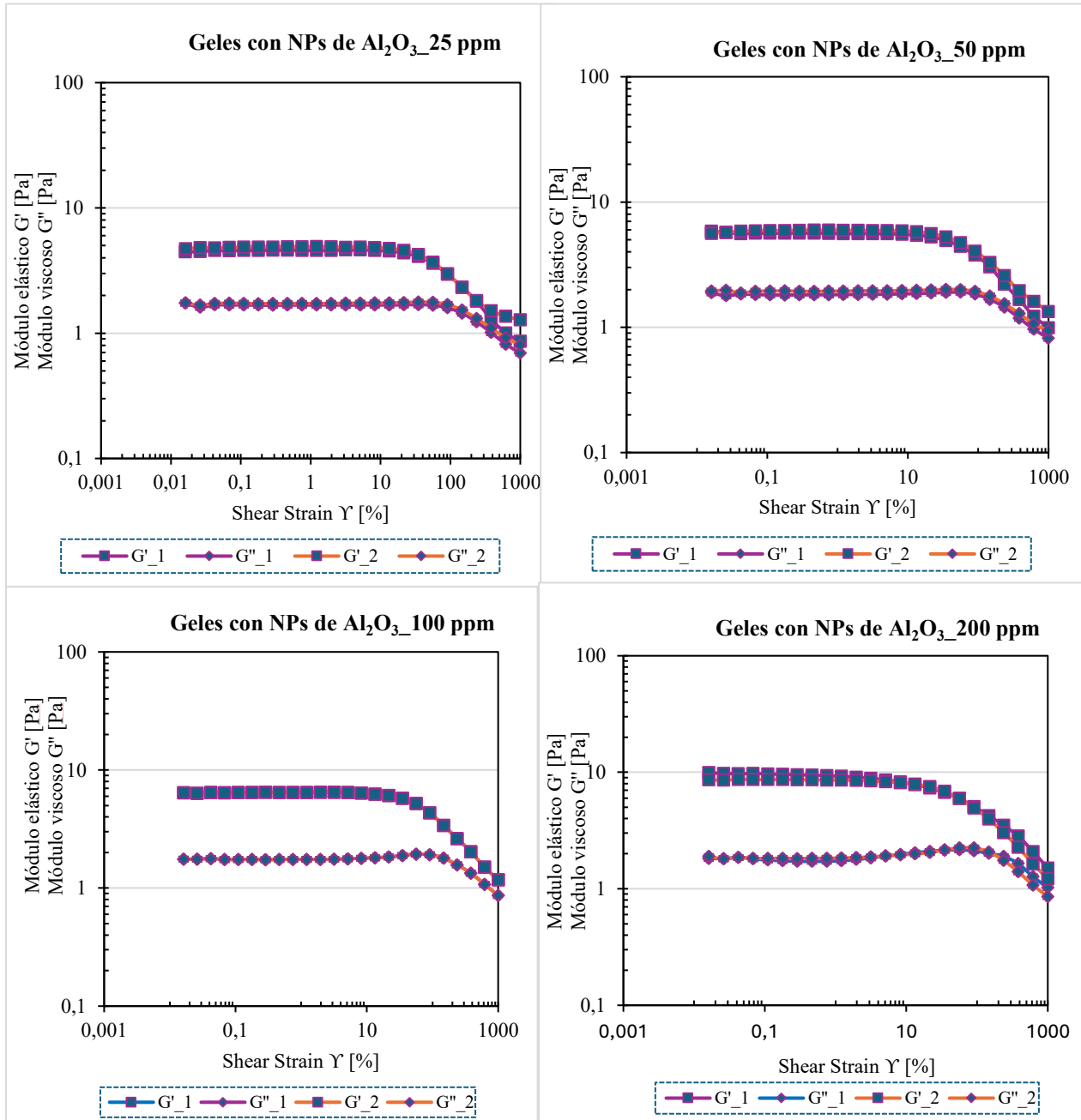


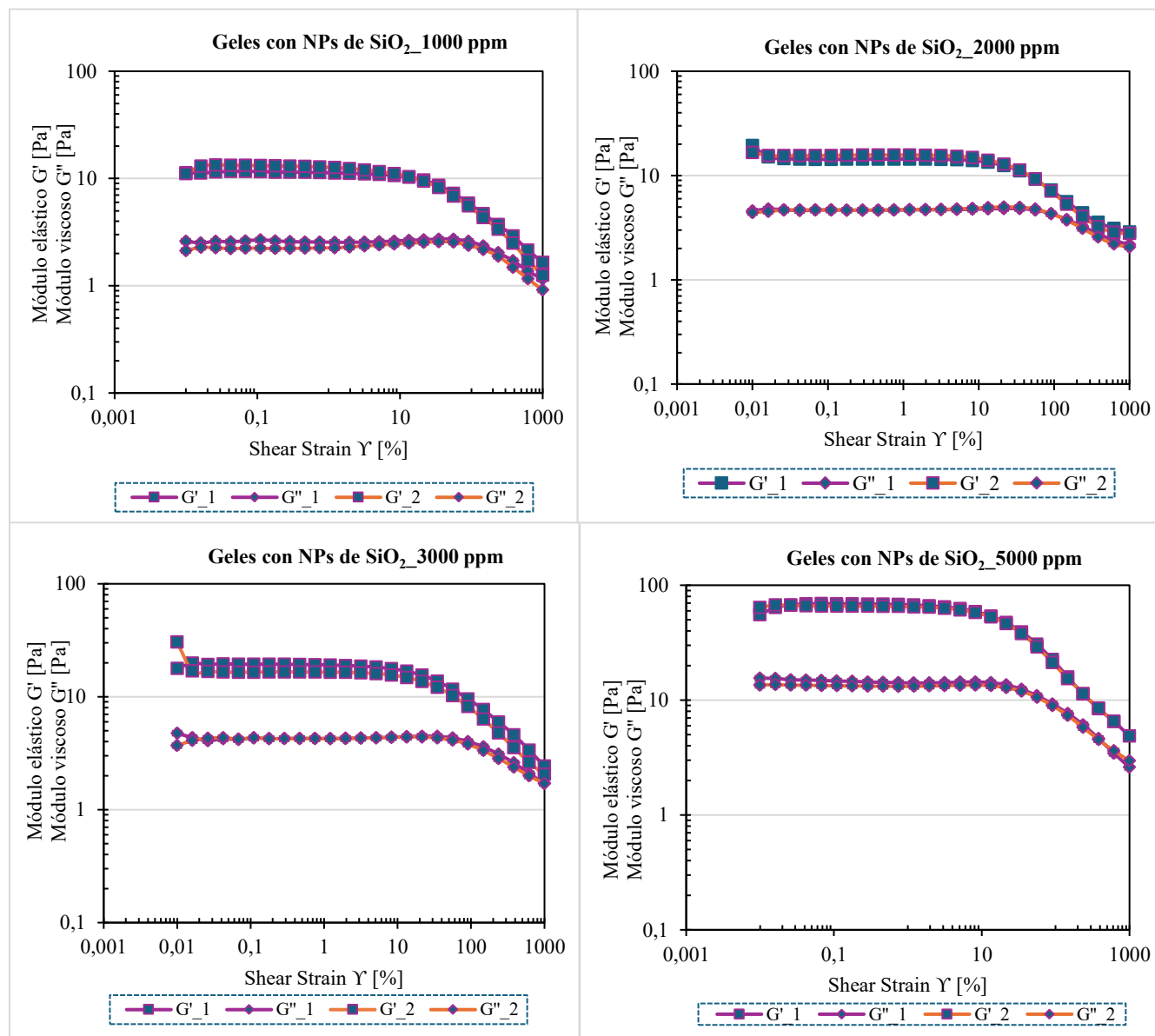
Figura 67.

Geles nanocompuestos con  $Al_2O_3$  a una concentración de 25-200 ppm



**Figura 68.**

*Geles nanocompuestos con SiO<sub>2</sub> a una concentración de 1000-5000 ppm*



**Figura 69.**

*Barrido de amplitud gel fluido convencional*

