

Estudio del Efecto de Sales Inorgánicas en las Propiedades Reológicas de Surfactantes Aniónicos
usados en Recobro Mejorado de Petróleo

Linda Nathalie Suárez Piñerez

Adler Shakeel Brugés Acosta

Trabajo de Grado para Optar el título de
Ingeniería Química

Director

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería de Productos y Procesos

Co-director

Miguel José Rondón Antón

Doctor en Energética, Transferencias y Sistemas Dispersos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

Desde el inicio de mi carrera encontré a mi paso personas que contribuyeron de alguna manera en mi formación como ingeniera, aportando enseñanzas, conocimientos y vivencias que ayudaron a afirmar mis convicciones y a luchar por alcanzar mis metas propuestas. Infinitas gracias doy a Dios sobre todas las cosas, a mis padres Javier y Blanca porque han sido mi fuente de inspiración, la base fundamental para alcanzar este sueño tan anhelado y quienes siempre depositaron en mí su amor y confianza.

A mis hermanos Bella y Harold por acompañarme y apoyarme incondicionalmente en el transcurso de esta etapa de mi vida y a mi familia en general por aportar un granito de arena en mi crecimiento personal y profesional.

A mis amigos quienes en momentos de alegría y también de dificultades estuvieron ahí presentes sin importar las circunstancias, aquellos con los que siempre puedo contar, a quienes considero más que amigos, hermanos.

Gracias...

LINDA NATHALIE SUÁREZ PIÑEREZ

Dedicatoria

A Dios por ser fuente de fortaleza, sabiduría y entendimiento.

*A mi madre **Aida Acosta**, por creer en mí y darme su amor incondicional, por inspirarme constantemente a ser alguien mejor día a día, gracias por todo el sacrificio, mis logros son para ti.*

*A **Isabel, Henry, Nando** y **Amanda** junto a mis bebés **Sebas, Samuel, Damián, Annie** y **Mei**, fuente de motivación fundamental para lograr que esta meta se hiciera realidad, los llevo presente cada día, gracias por todo el apoyo, ayuda y consejos.*

A mis amigos, mis -Hermanos- por todo su apoyo y amistad durante toda la vida.

A todos aquellos que estuvieron en algún momento presente en este camino, compañeros de clase, educadores, quienes hicieron de mí una mejor persona, con su apoyo, ánimo y buenas energías aportaron un granito de arena para cumplir este sueño, me quedo con lo mejor de cada uno de ustedes, los mejores recuerdos, experiencias y enseñanzas, infinitas gracias.

ADLER SHAKEEL BRUGÉS ACOSTA

Agradecimientos

Agradecemos en primer lugar a Dios y a nuestras familias por el apoyo incondicional brindado a lo largo de nuestra carrera. A nuestros amigos, compañeros y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este proyecto.

De manera especial queremos agradecer a nuestro director, el ingeniero Ronald Mercado Ojeda por su dedicación, coordinación, paciencia y apoyo ofrecido en cada etapa del proyecto.

Al Ingeniero y co-director Miguel Rondón por su colaboración en la puesta en marcha y desarrollo del proyecto.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por fomentar un ambiente propicio para la investigación y desarrollo en diferentes áreas del conocimiento.

A la ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA por brindarnos los conocimientos fundamentales en nuestro proceso como ingenieros.

Al Grupo de Investigación en Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte-FIRST por permitirnos hacer parte de esta gran familia, llena de excelentes personas y profesionales excepcionales.

Contenido

Introducción.....	11
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Descripción Metodológica y Diseño Experimental	17
2.1 Metodología.....	17
2.1.1 Etapa 1: Efecto de la concentración de surfactante sobre el comportamiento reológico de soluciones acuosas.....	17
2.1.2 Etapa 2: Efecto del tipo de sal agregada y su concentración sobre el comportamiento reológico del sistema.....	18
2.1.3 Etapa 3: Determinación de la Viscoelasticidad de las Soluciones con mayor Viscosidad.....	19
3. Resultados y Discusión	21
3.1 Efecto de la Concentración de Surfactante sobre la Viscosidad de soluciones acuosas.....	21
3.2 Efecto de la Concentración de Sal sobre el comportamiento reológico de soluciones de Surfactante.....	22
3.3 Efecto del tipo de Sal sobre el comportamiento reológico de soluciones de Surfactante.....	32
3.4 Determinación de la Viscoelasticidad de los Sistemas reofluidizantes.....	35
4. Conclusiones.....	41
5. Recomendaciones	42
Bibliografía.....	43

Lista de Tablas

Tabla 1. Descripción de Materiales usados en el Proyecto.....17

Lista de Figuras

Figura 2. Diagrama de Flujo de la Metodología del Proyecto.....	19
Figura 3. Diseño experimental llevado a cabo para el sistema de estudio.....	20
Figura3. Influencia de la concentración de surfactante (Enordet) sobre el comportamiento reológico de soluciones acuosas.	21
Figura 4. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de NaCl. A) 50.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Alfoterra.....	25
Figura 5. Estudio de Enordet en función de la concentración de NaCl. A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.....	26
Figura 6. Estudio de Alfoterra en función de la concentración de NaCl. A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.	28
Figura 7. Viscosidad del sistema CaCl_2 con Surfactante. A) 50.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Alfoterra.....	29
Figura 8. Estudio de Enordet en función de la concentración de CaCl_2 . A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.	30
Figura 9. Estudio de Alfoterra en función de la concentración de CaCl_2 . A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.....	31
Figura 10. Viscosidad en función de la concentración de sal a tasa de corte constante ($0,792 \text{ s}^{-1}$). A) 30.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Enordet.....	33
Figura 11. Viscosidad en función de la concentración de sal a tasa de corte constante ($0,792 \text{ s}^{-1}$). A) 30.000 ppm Alfoterra y B) 50.000 ppm Alfoterra.	34
Figura 12. Barrido de Amplitud para solución de 10.000ppm de CaCl_2 a concentración de 50.000ppm de Enordet a frecuencia constante de 1 Hz.	36
Figura 13. Barrido de frecuencia a amplitud constante de soluciones de Enordet a 50.000 ppm con A) 10.000 ppm CaCl_2	37
Figura 14. Barridos de frecuencia a amplitud constante para la solución 50.000 ppm Alfoterra con A) 50.000 ppm de NaCl y B) 30.000 ppm de CaCl_2	38
Figura 15. Perfil de Viscosidad del Polímero HPAM 3430 a diferentes concentraciones de NaCl.	38
Figura 16. Barridos de frecuencia a amplitud constante de los sistemas de surfactantes y Polímero. A) Módulo de almacenamiento y B) Módulo de pérdida.	39

Lista de Apéndices

Apéndice A. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de sal para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y Enordet	47
Apéndice B. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de sal para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y Alfoterra	48
Apéndice C. Perfil de viscosidad a tasa de corte constante en función de la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y Surfactante.	49
Apéndice D. Gráficas de turbidez en función de la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	50
Apéndice E. Imágenes de soluciones que presentaban problemas de solubilidad y sedimentación al realizar las mediciones (Soluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	51

Resumen

Título: Estudio del Efecto de Sales Inorgánicas en las Propiedades Reológicas de Surfactantes Aniónicos usados en Recobro Mejorado de Petróleo*

Autor: Linda Nathalie Suárez Piñerez,
Adler Shakeel Brugés Acosta**

Palabras clave: Reología, Micelización, EOR, surfactantes, sales inorgánicas.

Descripción:

Una alternativa prometedora en la Recuperación mejorada de petróleo (EOR) es el uso de métodos químicos, fundamentados en la inyección de sustancias que mejoren la eficiencia de desplazamiento del crudo, para ello se utilizan soluciones de surfactantes, álcalis y polímeros que logren en yacimiento tensiones interfaciales bajas o ultra bajas y que a su vez generen un aumento significativo en la viscosidad de la fórmula química para recuperación. En este trabajo se estudió la interacción de surfactantes aniónicos usados comúnmente para recuperación mejorada y sales inorgánicas, evaluando el efecto de la concentración de la sal y del surfactante y la influencia de la valencia del catión sobre el comportamiento reológico del sistema.

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que la viscosidad del sistema surfactante/sal puede aumentar significativamente en ausencia de polímero. Este efecto depende directamente del tipo de sal y las concentraciones de surfactante y sal; y se debe a la formación de agregados micelares. El aumento de viscosidad está condicionado a su solubilidad. Los resultados demuestran también que las soluciones estudiadas presentan viscoelasticidades semejantes a las soluciones de polímero empleadas en recuperación mejorada de petróleo. Este proyecto pretende marcar e impulsar el desarrollo de los métodos químicos en la industria de los hidrocarburos, aportando avances relevantes y prometedores a futuro.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Codirector: Ph.D. Miguel José Rondón Antón.

Abstract

Title: Study of the Effect of Inorganic Salts on the Rheological Properties of Anionic Surfactants used in Enhanced Oil Recovery*

Author: Linda Nathalie Suárez Piñerez,
Adler Shakeel Brugés Acosta**

Keywords: Rheology, Micellization, EOR, surfactants, inorganic salts.

Description:

A promising alternative in the Enhanced Oil Recovery (EOR) is the use of chemical methods, based on the injection of substances that improve the efficiency of oil displacement. For this, solutions of surfactants, alkalis and polymers that achieve reservoir tensions are used low or ultra-low interfacial and in turn generate a significant increase in the viscosity of the recovery chemical formula. In this work, the interaction of commonly used anionic surfactants for improved recovery and inorganic salts was studied, evaluating the effect of salt and surfactant concentration and the influence of cation valence on the rheological behavior of the system.

From the obtained results, it can be established that the viscosity of the surfactant / salt system can increase significantly in the absence of polymer. This effect depends directly on the type of salt and the concentrations of surfactant and salt; and is due to the formation of micellar aggregates. The increase in viscosity is conditioned on its solubility. The results also show that the solutions studied show viscoelasticities similar to the polymer solutions used in improved oil recovery. This project aims to mark and promote the development of chemical methods in the hydrocarbon industry, providing relevant and promising advances in the future.

* Degree Work

** Physiochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Ph.D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. Miguel José Rondón Antón.

Introducción

A través de los años en la industria petrolera se ha dado la necesidad de incorporar e implementar alternativas adecuadas que mejoren los esquemas de explotación de los yacimientos. Existen métodos primarios, secundarios y terciarios, desarrollados según las condiciones del yacimiento. Primarios cuando el petróleo asciende a superficie mediante mecanismos naturales, secundarios cuando se inyecta gas o agua buscando reestablecer las condiciones naturales del reservorio o aumentar la presión de este. Pero cuando se hace aún más compleja la extracción del crudo se deben implementar otros métodos, denominados terciarios o de Recobro mejorado como Inyección de agua, métodos químicos (inyección de polímeros y surfactantes), métodos térmicos, entre otros, los cuales contribuyen a una mayor recuperación de crudo en superficie (Curtis et al., 2002).

Según la Empresa Colombiana de Petróleos Ecopetrol, se estima que en Colombia el factor de recobro es aproximadamente de 19%, y alrededor del 90% de los campos del país se encuentran produciendo en su etapa primaria, según la literatura; indicando el desaprovechamiento de un gran porcentaje de crudo existente en yacimiento, ya que aproximadamente un 88% de la producción proviene de recuperación primaria, un 11% de recuperación secundaria y tan solo el 1% proviene de recobro mejorado (López, 2017) . Se ha generado entonces la necesidad de formular e implementar nuevas técnicas mejoradas de recobro de petróleo que permitan una extracción profunda, aumenten dicho factor de recuperación y minimicen los impactos ambientales.

Dentro de los métodos de recobro terciario empleados actualmente se encuentran los tratamientos químicos (inyección de polímeros, surfactantes, álcalis, entre otros), dentro de los cuales se han destacado las soluciones poliméricas, con amplia trayectoria operacional.

Los polímeros son agregados normalmente para aumentar la viscosidad del agua de inyección (compatible con la formación), generando una relación de movilidad adecuada entre el crudo y la solución polimérica. De esta forma se origina un barrido o desplazamiento de crudo (por diferencia de viscosidades) dentro de la formación y se logra así una mayor recuperación (Wei, 2016). Sin embargo, la acción del polímero se ve afectada en presencia de altas salinidades, pues se genera una disminución en la viscosidad del fluido. Por otra parte, el surfactante permite la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y la solución, pero no permite el aumento en la viscosidad de las formulaciones en condiciones normales.

La reología entonces, describe la deformación de un cuerpo bajo la influencia de esfuerzos. En el contexto los cuerpos pueden ser sólidos, líquidos o gases.

Algunos fluidos presentan comportamientos ideales que obedecen la Ley de Newton de la viscosidad, pero existen en su mayoría otros que se desvían de dicha idealidad y cuyo comportamiento reológico puede ser dependiente de la tasa de corte o del esfuerzo aplicado; o incluso dependiente del tiempo durante el cual se aplica este esfuerzo.

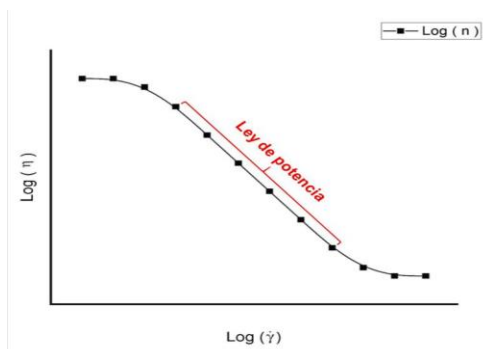
La viscosidad por su parte, es una propiedad característica fundamental de todos los líquidos. Cuando un líquido fluye, tiene una resistencia interna al flujo, siendo la viscosidad una medida de esta resistencia al flujo o al corte (Viswanath, 2007).

Sin embargo, el comportamiento de algunos sistemas de surfactantes se desvía fuertemente del que sigue un fluido homogéneo, debido a la presencia de micelas como lo menciona (Avendaño, 2012). Por ende, el comportamiento del flujo puede ir desde Newtoniano (sistemas diluidos como reofluidizantes o reoespesantes donde no interactúan las micelas), hasta comportamientos no-Newtonianos (sistemas viscoplásticos, tixotrópicos y viscoelásticos) en sistemas concentrados o en diluidos en donde existe alto grado de interacción entre las micelas como afirma (do Nascimento

et al., 2017). Se presume que el comportamiento reológico y específicamente la viscoelasticidad de las formulaciones juega un papel importante en la recuperación mejorada de petróleo, tanto así que trabajos como los de (Avendano et al., 2012) y (Gueye et al., 2017) han logrado establecer esta relación.

Para fluidos independientes del tiempo han propuesto gran número de ecuaciones que logran modelar, por ejemplo, la relación entre la viscosidad aparente y la velocidad de deformación, denominado Ley de Potencia, con el cual es posible caracterizar fluidos que no corresponden a la Ley de Newton.

Los surfactantes son conocidos como agentes tensioactivos de humectación, formados por



Ecuación Modelo Ley de Potencia:

$$\tau = K\gamma^{n-1}$$

Dónde: τ = Esfuerzo cortante

K = Índice de consistencia

γ = Velocidad cortante

n = Índice de comportamiento del flujo

compuestos orgánicos del petróleo y otros aditivos, caracterizados por poseer un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua), lo cual les permite ubicarse en la interfase entre los dos líquidos, para de este modo reducir la tensión interfacial entre ellos y que ocurra una mejor dispersión (Salager et al., 2004).

Los surfactantes aniónicos poseen moléculas cargadas negativamente. Son los de mayor aplicación en procesos de inyección, dado a su resistencia a la retención, sea esta por adsorción, precipitación o filtración (Chang et al., 2006), derivan de su capacidad única a formar estructuras auto-organizadas en solución, además de ser económicamente viables.

Varios estudios realizados han permitido evidenciar el efecto de diferentes sales sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes. (Clausen et al., 1992) estudiaron el efecto del salicinato de sodio sobre el cloruro de cetil-trimetil-amonio. En su estudio encontraron que las micelas cambian su forma esférica a tipo gusano al incrementar la concentración de sal, y adoptan un comportamiento reofluidizante por encima de cierta concentración. Estudios similares hicieron (Berret et al., 1993) en 1993 al incluir NaCl y salicilato a soluciones de cetil-piridinium. Ellos observaron que a concentraciones mayores de 0,3% de surfactante catiónico, la solución mostraba un comportamiento viscoelástico. Por otra parte, (Schulte et al., 1999) trabajaron con alquil-poliglucosidos en 1999 y concluyeron en su trabajo que el comportamiento reológico depende de la longitud de las cadenas laterales más que del grado de polimerización de estos compuestos, independientemente de la sal usada. Así mismo (Mu et al., 2002) investigaron microestructuras de soluciones micelares aniónicas en presencia de diferentes sales inorgánicas. Por otra parte (Shashkina et al., 2005) trabajaron con mezclas de surfactantes catiónicos y polímeros sintéticos como la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). En este trabajo logran establecer interacciones importantes entre formulaciones de dichos surfactantes y polímeros HPAM, reflejados sobre el comportamiento reológico de soluciones en donde se encuentren inmersos.

De ahí en adelante se han desarrollado trabajos que han logrado contribuir de alguna manera, como (Li et al., 2012), donde se logró estudiar el efecto de sales en soluciones de bromuro de N-alquil-N-metil-piridinium sobre el comportamiento reológico y tipo de micelas formadas. En este estudio se determinó que la adición de sales a las soluciones de tensioactivos catiónicos puede cambiar sus microestructuras y mejorar el crecimiento micelar. Así mismo, (Han et al., 2012) fueron los primeros en utilizar en la industria del petróleo en fluidos de fracturamiento, soluciones de surfactantes catiónicos con sales hidrotrópicas.

Como bien se mencionó anteriormente la mayoría de los trabajos se han enfocado en soluciones de surfactantes catiónicos, los cuales han demostrado que es posible la formación de complejos micelares (el ordenamiento micelar pasa de una formación esférica a una micelización tipo gusano o worm-like), que pueden conllevar a un aumento de la viscosidad al incluir diferentes tipos de sales (Dreiss, 2007). Sin embargo, sus aplicaciones no se han relacionado mayormente con la industria del petróleo.

De esta manera, en este trabajo de investigación se estudia el efecto de la inclusión de diferentes sales de origen inorgánico en soluciones de surfactantes aniónicos usados comúnmente en recobro mejorado de petróleo y se contempla así la posibilidad de obtener un aumento significativo en la viscosidad de la fórmula, sin necesidad de introducir un polímero.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la influencia que tiene la presencia de diferentes sales inorgánicas sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes aniónicos empleados en recobro químico mejorado de petróleo.

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar el efecto de la concentración del surfactante sobre el comportamiento reológico de soluciones acuosas.

Determinar la evolución del comportamiento reológico del sistema en función de la concentración de la sal inorgánica agregada.

Determinar la influencia de la valencia del catión de la sal inorgánica sobre el comportamiento reológico de soluciones de surfactantes.

2. Descripción Metodológica y Diseño Experimental

2.1 Metodología

La metodología propuesta tuvo como finalidad cumplir con los objetivos planteados a lo largo del proyecto.

Se seleccionaron dos surfactantes aniónicos, uno de tipo sulfonato de olefina interna (Enordet O242) y otro de cadena extendida (Alfoterra S23-13S 90), usados comúnmente en recuperación mejorada del petróleo y fueron elegidas tres sales inorgánicas, teniendo en cuenta la diferencia en la valencia de su catión: sal monovalente (NaCl), sal divalente (CaCl_2) y sal trivalente ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Tabla 1.

Descripción de Materiales usados en el proyecto.

MATERIALES	NOMBRE COMERCIAL	PUREZA	MARCA
Sales Inorgánicas	Cloruro de Sodio (NaCl)	$\geq 99,8\%$	PanReac
	Cloruro de Calcio (CaCl_2)	$> 99\%$	PanReac
	Sulfato de Aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	$\geq 99,8\%$	PanReac
Surfactantes Aniónicos	De cadena Extendida	1	Sasol
	Olefina Interna	$\geq 98,5\%$	Shell Chemicals
Solvente	Agua Destilada- Tipo A1	$\geq 99\%$	

2.1.1 Etapa 1: Efecto de la concentración de surfactante sobre el comportamiento reológico de soluciones acuosas.

- **Pruebas de (μ s γ):** En esta etapa se realizó la caracterización reológica de las soluciones de los surfactantes seleccionados en función de su concentración y en ausencia de sales a través de curvas de flujo para cumplir con el primer objetivo específico.

Para esto, las mediciones se realizaron en un Reómetro MCR 302 de Anton Paar con geometría plato-plato a una distancia fija (gap) de 1 mm. Se llevaron a cabo pruebas de viscosidad (μ) vs tasa de corte ($\dot{\gamma}$), variando la concentración de surfactante. Para la realización de las pruebas se fijó una temperatura de 25°C y una tasa de corte entre 500 y 0,5 [1/s].

Las curvas de flujo permiten evaluar la dependencia de la viscosidad y el esfuerzo con la razón de deformación y proporcionan información del modelo reológico que describe el comportamiento del fluido (Newtoniano o No Newtoniano dependiente de la velocidad de deformación).

2.1.2 Etapa 2: Efecto del tipo de sal agregada y su concentración sobre el comportamiento reológico del sistema.

Se realizan pruebas reológicas para diferentes sistemas surfactante-sal. Con estas pruebas se quiso abarcar el segundo y tercer objetivo.

- **Pruebas de (μ vs $\dot{\gamma}$) para las nuevas formulaciones:** El sistema de estudio fue constituido por una formulación con diferentes concentraciones de surfactante y variaciones en la salinidad.

Una vez definidas las concentraciones de surfactante, éstas se mantienen fijas durante el desarrollo de la etapa y se establece como variable independiente la concentración de sal para cada uno de los sistemas (1000, 3000, 10000, 30000, 50000 ppm). Se determina nuevamente el comportamiento reológico (μ vs $\dot{\gamma}$) de estas nuevas formulaciones.

- **Pruebas de Turbidez:** En un turbidímetro MI415 de Milwaukee Electronics se introdujo cada una de las muestras, con el propósito de determinar la turbidez relacionada directamente con la cantidad de sólidos suspendidos en las soluciones y de esta forma correlacionar estos resultados con los datos obtenidos en las pruebas anteriores.

2.1.3 Etapa 3: Determinación de la Viscoelasticidad de las Soluciones con mayor Viscosidad.

- **Soluciones de Surfactantes:** Se realizaron pruebas oscilatorias para determinar la viscoelasticidad de aquellos sistemas que reportaron altos perfiles de viscosidad, en los cuales se observaron comportamientos reofluidizantes. Para ellos, primeramente, se realizó un barrido de deformación a frecuencia constante para determinar la zona de viscoelasticidad lineal y posteriormente se realizó un barrido de frecuencia a deformación constante.
- **Pruebas con Polímero:** Se realizaron pruebas de viscosidad y viscoelasticidad al polímero HPAM 3430 (Stepan Company), con el fin de contrastar los comportamientos obtenidos con los de las pruebas oscilatorias realizadas a los sistemas surfactante-sal.

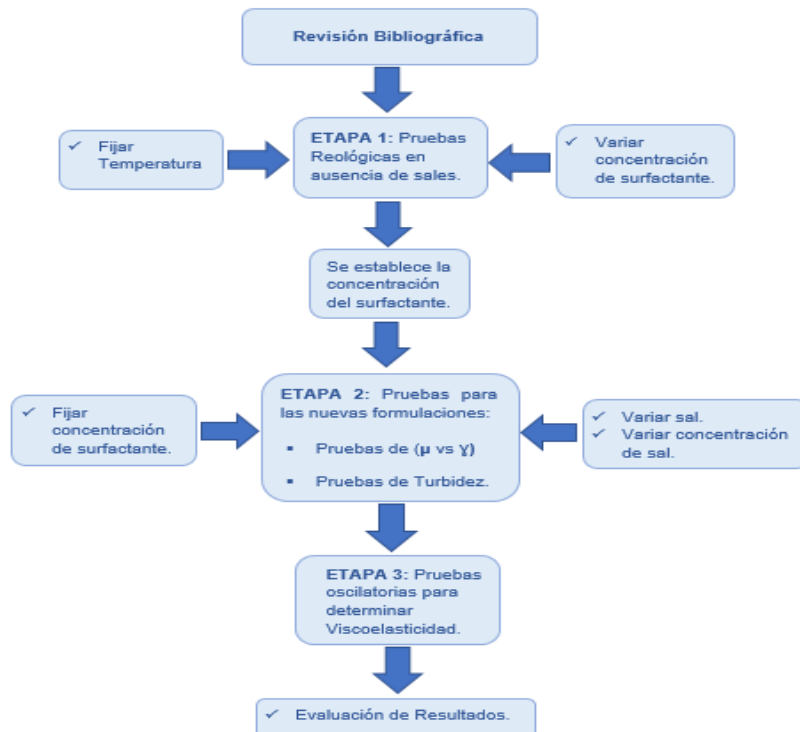


Figura 1. Diagrama de Flujo de la Metodología del Proyecto.

La secuencia metodológica se ejecutó al pie de la letra con la mayor rigurosidad posible, siguiendo los protocolos de manejo de equipos y manipulación de sustancias químicas. Cada prueba fue replicada con la intención de contrastar los datos obtenidos en cada reograma, disminuyendo así el margen de error. El procedimiento experimental llevado a cabo para las formulaciones se puede visualizar en la figura 2.

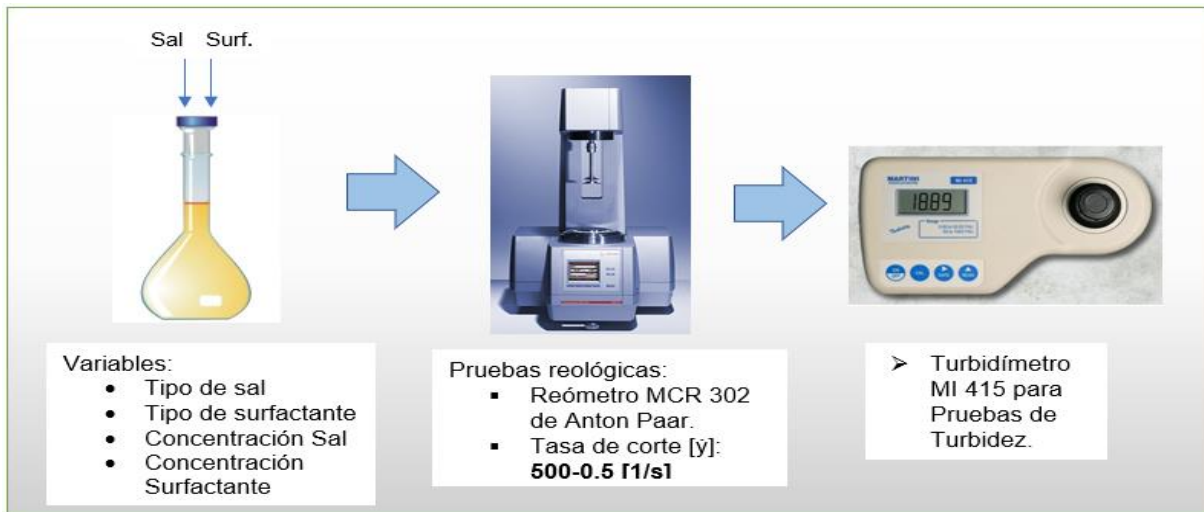


Figura 2. Diseño experimental llevado a cabo para el sistema de estudio.

3. Resultados y Discusión

Los datos y comportamientos reológicos obtenidos fueron analizados una vez finalizaba cada fase experimental, enfocando los resultados hacia cada uno de los objetivos planteados inicialmente.

3.1 Efecto de la Concentración de Surfactante sobre la Viscosidad de soluciones acuosas.

En la primera etapa del proyecto se varió la concentración de surfactante en ausencia de sales y se realizaron pruebas de viscosidad en función de la tasa de corte, para determinar si los sistemas de estudio mostraban cambios o variaciones en su comportamiento reológico.

En la Figura 3 se puede observar el comportamiento reológico de soluciones acuosas de Enordet O242 al incrementar su concentración.

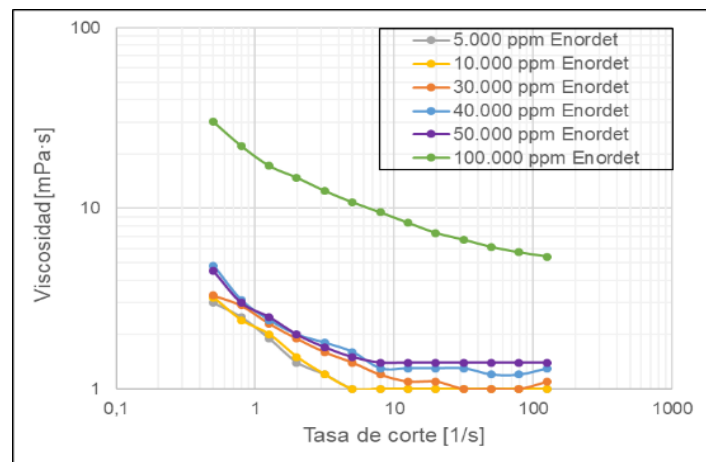


Figura 3. Influencia de la concentración de surfactante (Enordet) sobre el comportamiento reológico de soluciones acuosas.

En el caso de las concentraciones más bajas (5.000 a 30.000 ppm), el comportamiento se observa Newtoniano a tasa de corte entre 10 y 100 1/s, manteniendo la viscosidad constante. Sin embargo, en el caso de la solución de 50.000 ppm, se puede observar un ligero incremento de la

viscosidad a medida que disminuye la tasa de corte a partir de 3,15 1/s, lo cual evidencia una pequeña desviación del comportamiento Newtoniano. Este comportamiento es mucho más evidente en el caso de la solución de 100.000 ppm. Esta última solución presenta un comportamiento reofluidizante (pseudoplástico) en todo el rango de velocidades de corte estudiado, lo cual se debe a las interacciones hidrofóbicas intermoleculares.

Ahora bien, para seleccionar las concentraciones a estudiar en las siguientes etapas de este proyecto, se toma en cuenta que las soluciones no presenten desviaciones importantes de la ley de Newton, ya que lo que busca es inducir estas desviaciones mediante la incorporación de sales inorgánicas. En consecuencia, se seleccionaron las concentraciones de 5.000, 30.000 y 50.000 ppm.

3.2 Efecto de la Concentración de Sal sobre el comportamiento reológico de soluciones de Surfactante.

Para el estudio de esta variable, se prepararon sistemas manteniendo fijas las concentraciones establecidas de surfactante y variando la salinidad. De esta manera se llevaron a cabo pruebas de viscosidad para cada una de las formulaciones. De los resultados obtenidos se seleccionaron sistemas que arrojaron perfiles de viscosidad con ciertos comportamientos reofluidizantes a bajas tasas de corte, con viscosidad superior a 10 [mPa·s]. Las mediciones realizadas a los sistemas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no resultaron ser concluyentes para la investigación, debido a que los perfiles de viscosidad no mostraron alteraciones significativas con la adición de la sal trivalente; los sistemas presentaban precipitaciones y problemas de solubilidad, por tal razón no se reportan en esta parte de los resultados, pero sí en los anexos A, B y C.

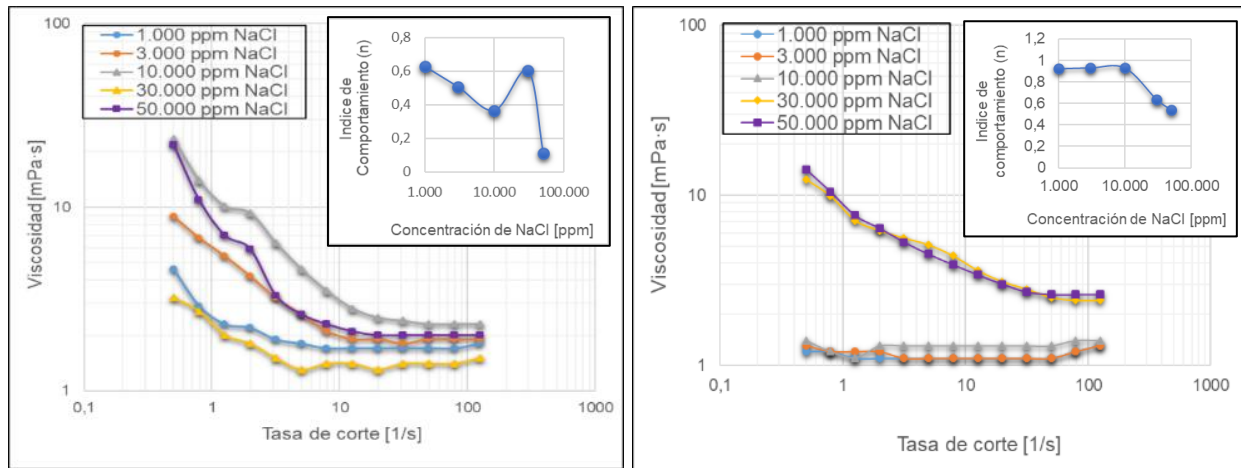
Para caracterizar aquellos fluidos que se desvían de la ley de Newton se aplica un modelo reológico (Ley de Potencia), en donde el índice de comportamiento (n) describe el grado de

refluidización de una solución ($n=1$ Newtoniano, $n<1$ Reofluidizante). Se aplicó entonces dicho modelo y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4 y 7.

Para ver el efecto de la sal sobre la viscosidad, se muestra un primer caso donde la concentración tanto del Enordet (Figura 4A) como del Alfoterra (Figura 4B) se fijan en 50.000 ppm y se varia la concentración de NaCl. En la figura 4A, se puede observar que cuando la concentración de sal es de 1.000 ppm, el comportamiento reológico es reofluidizante por debajo de 10 [1/s], obteniéndose un índice de comportamiento según la ley de potencia de 0,63 ($n=0,63$). Sin embargo, cuando la concentración de sal es de 3.000 ppm, se puede observar un comportamiento más reofluidizante ($n=0,5$), en el cual la viscosidad alcanza un valor de 8 [mPa.s] a una tasa de corte de 0,6 [1/s]. Este comportamiento alcanza un máximo de desviación de la ley de Newton a una concentración de 10.000 ppm de NaCl donde se puede observar el perfil de viscosidad más alto, con un índice de comportamiento que evidencia una desviación importante al comportamiento Newtoniano ($n=0,36$). Por otra parte, se nota una disminución de la viscosidad cuando la concentración de sal es mayor. En el caso de 30.000 ppm de sal, el comportamiento reológico es similar al sistema de 1.000 ppm de sal y básicamente el sistema muestra un comportamiento reofluidizante, donde se calcula un índice de comportamiento de 0,6 ($n=0,6$) por debajo de 10 [1/s]. Finalmente, a 50.000 ppm el perfil de viscosidades vuelve a aumentar, logrando sobrepasar el perfil mostrado a 3.000 ppm, pero se muestra por debajo del perfil de viscosidad a 10.000 ppm. Sin embargo, esta solución es la que presenta el índice de comportamiento más bajo ($n=0,11$), lo cual resulta muy interesante debido a que la salinidad se ha reportado como una fuente de efectos desfavorables sobre propiedades como la viscosidad y viscoelasticidad (Wu et al., 2012) en fluidos de inyección como los polímeros (Tapias et al., 2018). Se observa entonces una tendencia proporcional, pues a medida que aumenta la concentración de sal, aumenta la reofluidización, a excepción de 30.000ppm en

donde se observa una aproximación a la ley de Newton. De manera general, este comportamiento se puede explicar debido al cambio de las diferentes estructuras micelares que se pueden estar produciendo mientras aumenta la concentración de NaCl como lo mencionan (Dreiss, 2007) y (Hassan et al., 2002). Primeramente, cuando se pasa de 1.000 ppm a 3.000 ppm, el sistema evoluciona formando más micelas, aumentando las interacciones entre ellas y en consecuencia aumentando la viscosidad. Sin embargo, al sobrepasar una concentración crítica, se puede estar cambiando la forma de agregación del surfactante, pasando a formar micelas cilíndricas. Este puede ser el caso del sistema a 30.000 ppm de NaCl, donde pueden estar coexistiendo micelas cilíndricas y esféricas, lo cual representa menos interacciones y menor viscosidad. Finalmente, a 50.000 ppm de sal, pueden estar aumentando las micelas cilíndricas (a expensas de la disminución de las esféricas) y consecuentemente aumentando las interacciones entre este tipo de micelas y con ello la viscosidad.

Para el caso del Alfoterra, como se evidencia en la figura 4B a bajas concentraciones de sal el comportamiento mostrado por las soluciones continúa siendo Newtoniano hasta los 10.000 ppm de NaCl (índice de comportamiento $n=1$). Al incrementar la concentración a 30.000 ppm y 50.000 ppm aumenta la viscosidad del sistema y se observa un comportamiento reofluidizante ($n = 0,65$) y ($n = 0,61$) respectivamente. En comparación con el sistema de Enordet, se presume que a altas concentraciones se forman micelas esféricas y no ocurre una transición hacia la formación de micelas cilíndricas, para lo cual sería necesario aumentar aún más la concentración de sal.



A)

B)

Figura 4. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de NaCl. A) 50.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Alfoterra.

El cambio de micelización de las moléculas de surfactante, puede ser correlacionado con varios parámetros. En este trabajo usaremos la turbidez de los sistemas, la cual depende tanto de la concentración de los agregados micelares como de su concentración en la solución. Además, para observar el comportamiento en simultáneo con la viscosidad de cada sistema, se decidió seleccionar una tasa de corte constante de $(0,792 \text{ s}^{-1})$ y graficar la viscosidad en función de la concentración de sal (Figura 5A).

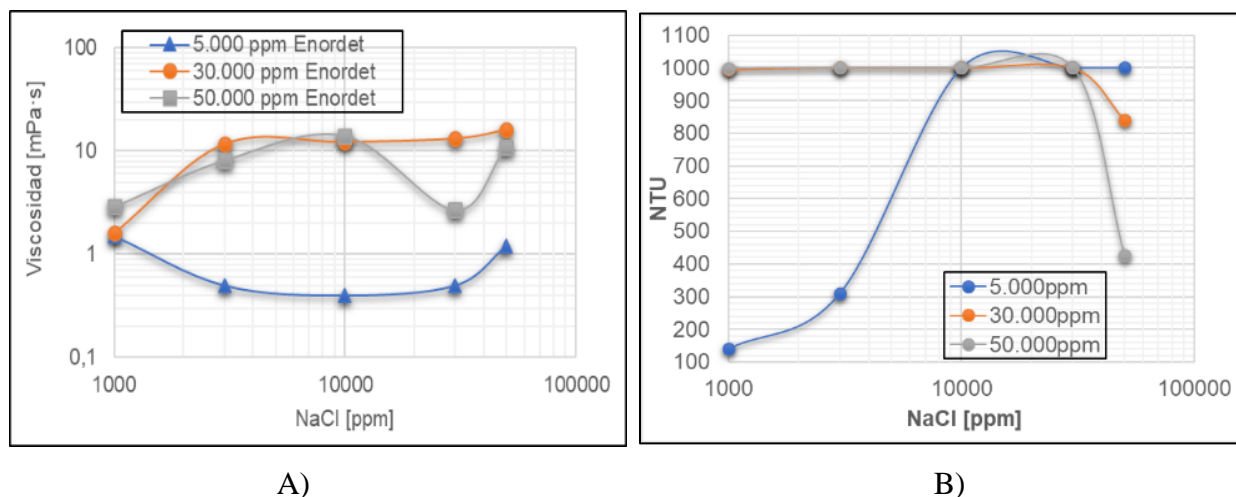


Figura 5. Estudio de Enordet en función de la concentración de NaCl. A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.

En esta figura podemos observar que a 5.000 ppm de Enordet, el sistema no aumenta la viscosidad con el incremento de la concentración de NaCl. Sin embargo, la turbidez aumenta gradualmente lo que significa que aumenta el número de micelas en solución con la concentración de sal, pero no lo suficiente para que tenga un efecto en la viscosidad. El aumento de la turbidez está limitado a 1.000 NTU, que es el valor máximo que miden los turbidímetros. Cuando la concentración de Enordet es de 30.000 ppm, podemos observar en la Figura 5A que la viscosidad aumenta ligeramente entre 1.000 y 3.000 ppm de NaCl y por encima de esta concentración de sal, se mantiene constante. En la Figura 5B no puede observarse la evolución de la turbidez, ya que, desde 1.000 ppm de NaCl, el valor de este parámetro está por encima de 1.000 NTU. Solo es posible observar una disminución a 50.000 ppm de sal lo cual puede estar relacionado con el comienzo del cambio de micelización, pero que aún no tiene repercusión en la viscosidad. Finalmente, cuando la concentración de Enordet es de 50.000 ppm, se observa un aumento de la viscosidad entre 1.000 y 10.000 ppm de NaCl, tal como fue descrito anteriormente. A 30.000 ppm

de sal, la viscosidad disminuye y vuelve a aumentar a 50.000 ppm. Para esta concentración de Enordet, tampoco es apreciable cambios en la turbidez (Figura 5B), ya que se está por encima del límite de 1.000 NTU. Sin embargo, a 50.000 ppm de sal también se observa una disminución de la turbidez la cual puede estar asociada con el cambio en la forma de las micelas formadas.

La evolución de la viscosidad (a tasa de corte constante) y la turbidez se puede apreciar en las Figuras 6A Y 6B respectivamente. A 5.000 ppm de Alfoterra, se observa un efecto en la viscosidad al aumentar la concentración de NaCl sobrepasando los 10 [mPa·s] a una concentración de sal de 50.000 ppm, pero la turbidez no aumenta progresivamente. El aumento en la turbidez está relacionado con el aumento del número de micelas, pero al igual que lo observado con el Enordet, el aumento de la concentración de las micelas no tiene un impacto significativo en la viscosidad. Cuando la concentración de Alfoterra es de 30.000 ppm, se observa algo similar. A esta concentración se puede apreciar un ligero aumento de la viscosidad a 50.000 ppm de sal, que a su vez coincide con un aumento de la turbidez. En este caso, la cantidad de micelas esféricas está aumentando progresivamente con la concentración de sal y a 50.000 ppm de NaCl la turbidez sobrepasa la barrera de 1.000 NTU. Este mismo comportamiento es observado cuando la concentración de Alfoterra es de 50.000 ppm con valores en viscosidad inferiores a los obtenidos a 5.000 ppm de surfactante.

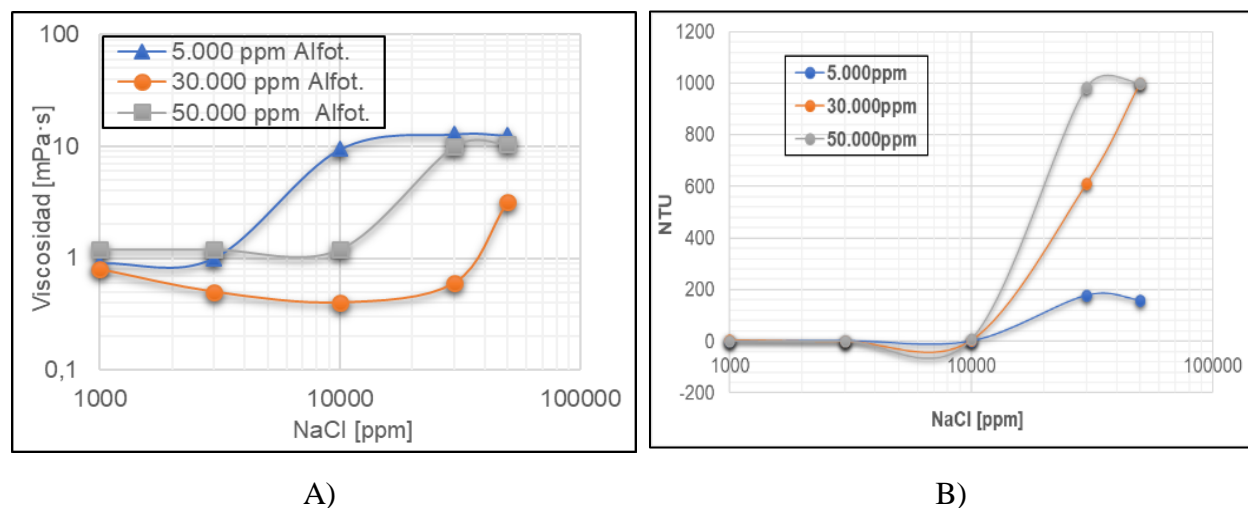
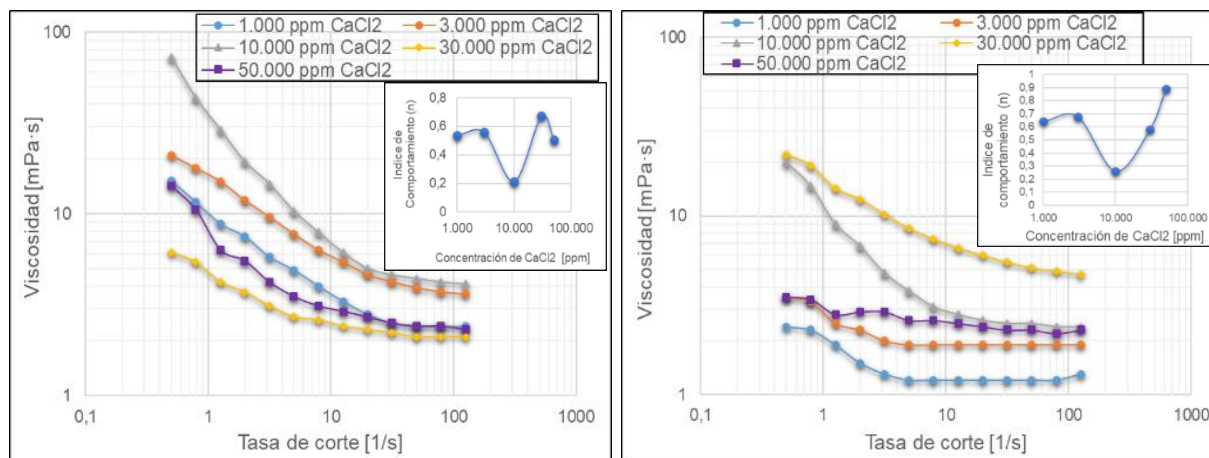


Figura 6. Estudio de Alfoterra en función de la concentración de NaCl. A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.

Para los sistemas donde se adicionó la sal con el catión divalente (CaCl_2), se obtuvieron los valores más altos de viscosidad como se evidencia en la Figura 7. En el caso del Enordet, se puede observar en la Figura 7A que el comportamiento es refluidizante para todas las concentraciones de sal, incluso cuando la concentración es de 1.000 ppm, donde se obtiene un índice de comportamiento (según el ajuste a la ley de potencia) de 0,53 ($n = 0,53$). El perfil de viscosidad alcanza un máximo a la concentración de 10.000 ppm de CaCl_2 donde se reportó un valor de 72 $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ a 0,4 $[\text{1/s}]$ y al mismo tiempo se evidencia las mayores desviaciones a la ley de Newton ($n = 0,21$). En este caso, se presenta el sistema con mayor viscosidad y que además exhibe mayor refluidización. Este sistema presenta un comportamiento similar al obtenido cuando se adiciona la sal monovalente (NaCl), ya que por encima de 10.000 ppm de CaCl_2 , el perfil de viscosidades baja dramáticamente a 30.000 ppm, al igual que las desviaciones a la ley de Newton ($n=0,67$). Al seguir incrementando la concentración de sal (50.000 ppm), la viscosidad vuelve a aumentar ligeramente y la solución exhibe nuevamente un comportamiento refluidizante ($n=0,50$). Se

presume que el comportamiento evidenciado a 30.000ppm y 50.000ppm de sal, al igual que en el caso del Enordet (Figura 4A), se debe a la transición del cambio de micelización y consecuentemente a la poca interacción entre las micelas cilíndricas y esféricas inmersas en el sistema.

En el caso del Alfoterra (Figura 7B), el aumento de la viscosidad es menos evidente que el exhibido por el Enordet, pero con grado de refluidización similar. La viscosidad crece paulatinamente entre 1.000 y 3.000 ppm de CaCl_2 , pero no se observan desviaciones notables del comportamiento Newtoniano a estas concentraciones ($n=1$). El comportamiento refluidizante comienza a 10.000 ppm, evidenciando las mayores desviaciones a la ley de Newton ($n=0,26$) y se muestra igualmente de manera muy importante a 30.000 ppm de sal ($n=0,58$), en donde alcanza el mayor perfil de viscosidad. Sin embargo, a 50.000 ppm no solo la viscosidad baja significativamente, sino que se vuelve a observar un comportamiento cuasi Newtoniano ($n=1$).

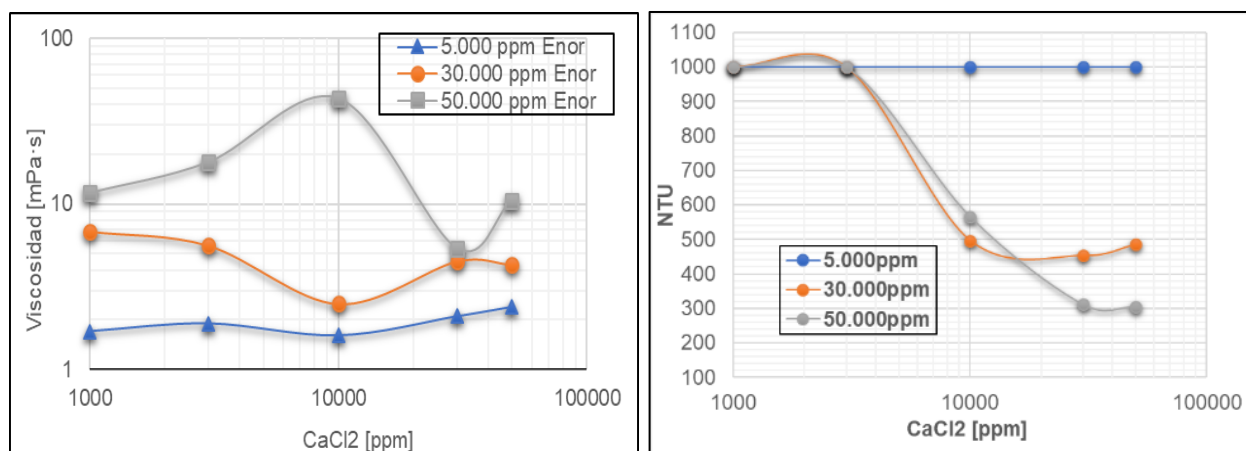


A)

B)

Figura 7. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de CaCl_2 . A) 50.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Alfoterra.

En las Figuras 8A se puede observar la evolución de la viscosidad (a tasa de corte constante) con la concentración de CaCl_2 y en la 8B la evolución de la turbidez también con la concentración de CaCl_2 . A 5.000 ppm de Enordet la concentración de sal no favorece el incremento de la viscosidad. Sin embargo, las micelas formadas con esta sal le dan una turbidez muy alta a la solución, ya que este parámetro siempre está por encima del valor máximo medible con el equipo (1.000 NTU). A altas concentraciones de surfactante (30.000 y 50.000 ppm), se puede observar que a partir de 10.000 de CaCl_2 , hay una disminución importante de la turbidez del sistema (Figura 8B). Esta disminución está asociada al cambio en la forma de las micelas, que como se discutió anteriormente, puede deberse a la formación de micelas cilíndricas a expensas de las micelas esféricas. Esto no tiene un efecto importante en la viscosidad del sistema a 30.000 ppm de Enordet, pero si afecta considerablemente la viscosidad del sistema cuando la concentración del surfactante es de 50.000 ppm (ver Figura 8A).



A)

B)

Figura 8. Estudio de Enordet en función de la concentración de CaCl_2 . A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.

Para el sistema en particular, se observa una relación entre la viscosidad y la turbidez cuando estos parámetros se estudian en función de la concentración de CaCl_2 (Figuras 9A Y 9B). En la Figura 9A, se observa que a 5.000 y 30.000 ppm de Alfoterra, el aumento en la concentración de CaCl_2 no tiene un efecto sobre la viscosidad. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de sal, se observa un aumento progresivo en la turbidez de la solución (Figura 9B). Ahora bien, cuando la concentración de surfactante es de 50.000 ppm, la viscosidad aumenta progresivamente en el rango comprendido entre 3.000 y 30.000 ppm de CaCl_2 , lo cual coincide con el aumento en la turbidez del sistema. En este caso, podemos deducir que aumenta el número de micelas cilíndricas a medida que se incrementa la concentración de sal y en consecuencia aumenta la viscosidad debido a las interacciones inter-micelas por su alta concentración. Finalmente, se observa que, a 50.000 ppm de sal, la viscosidad y la turbidez disminuyen, probablemente como consecuencia del cambio de micelización. Es decir, por la formación de micelas cilíndricas a expensas de las micelas esféricas.

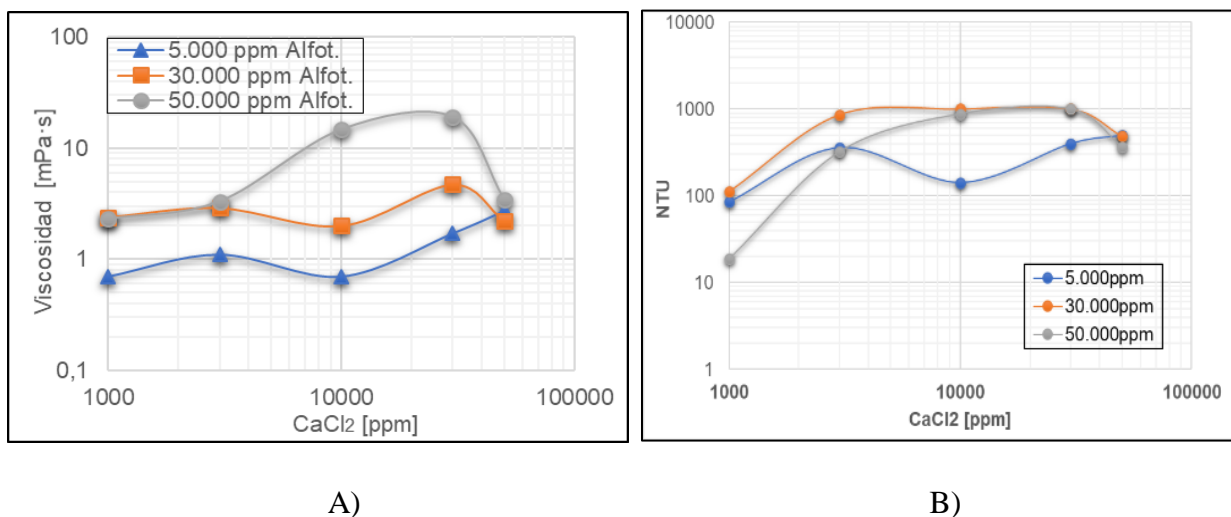


Figura 9. Estudio de Alfoterra en función de la concentración de CaCl_2 . A) Viscosidad a tasa de corte constante $0,792 \text{ s}^{-1}$ y B) Turbidez.

Es importante destacar que el efecto de la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ también fue estudiado, pero no se muestra en esta parte del trabajo ya que los comportamientos observados no son tan evidentes como con el NaCl y el CaCl_2 . Esto se debe a la baja solubilidad del sistema, de manera que no hay desviaciones significativas del comportamiento Newtoniano ni se alcanzan altas viscosidades. Sin embargo, estos resultados pueden observarse en los anexos de este trabajo.

3.3 Efecto del tipo de Sal sobre el comportamiento reológico de soluciones de Surfactante.

En las figuras 10A y 10B se ilustra el efecto de cada sal (NaCl , CaCl_2 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) sobre el comportamiento reológico del sistema, a concentraciones de Enordet de 30.000 ppm y 50.000 ppm, variando la salinidad. Para el caso de NaCl (Figura 10A) se observa que a medida que se aumenta la concentración de sal, aumenta la viscosidad en valores por arriba de 10 [mPa·s]. Por otra parte, con CaCl_2 el aumento en la viscosidad no se hace tan evidente, pues contrario al NaCl , cuando se incrementa la concentración de sal, disminuye la viscosidad hasta los 10.000 ppm de sal, seguido a eso aumenta hasta los 30.000 ppm y nuevamente decrece su viscosidad. Con el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se observa una tendencia similar a la de CaCl_2 , pero con valores de viscosidad muy por debajo. Inicialmente disminuye su viscosidad hasta 3.000 ppm de salinidad y nuevamente se eleva su viscosidad proporcional al aumento de la concentración de sal (hasta los 50.000 ppm). Para esta concentración de Enordet (30.000 ppm), con NaCl se alcanza viscosidad desde la primera adición y el comportamiento se mantiene constante. Con CaCl_2 , se va perdiendo viscosidad al aumentar la cantidad de sal.

El comportamiento de las sales a 50.000 ppm de Enordet observado en la Figura 10B presenta variaciones. Para el NaCl se evidencia un aumento en la viscosidad de 15[mPa·s] a 10.000 ppm de sal, disminuye hasta una concentración de 30.000 ppm e incrementa nuevamente. Con el CaCl_2 se observa el mismo comportamiento que con el NaCl , solo que con valores de viscosidad muy

por arriba respecto a la sal anterior y a la concentración de surfactante a 30.000 ppm, alcanzando incluso datos cercanos a los 50 [mPa·s]. El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ presenta datos de viscosidad superiores a los obtenidos a 30.000 ppm de surfactante, sin embargo, no repercuten significativamente sobre la viscosidad. A esta concentración de Enordet se refleja un incremento en la viscosidad al inicio de los perfiles de NaCl y CaCl_2 , pero se pierde una vez sobrepasan los 10.000 ppm de sal.

Se logra observar que a una concentración de 30.000 ppm de Enordet la sal que presenta un efecto sobre la viscosidad del sistema es NaCl con valencia (+1) mostrando un aumento constante en la viscosidad, mientras que para una concentración de Enordet de 50.000 ppm, el CaCl_2 con valencia (+2) es quien muestra cambios considerables en el sistema, en donde la viscosidad varía conforme aumenta la concentración de sal alcanzando valores cercanos a los 50 [mPa·s]. Esta variación se debe probablemente a que, al tener una valencia mayor para este caso, sea necesaria una mayor concentración de surfactante (diferente a con NaCl) para lograr cambios en las estructuras micelares de la fórmula. Con el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no se observan efectos de interés sobre la viscosidad del sistema a pesar de tener una valencia (+3).

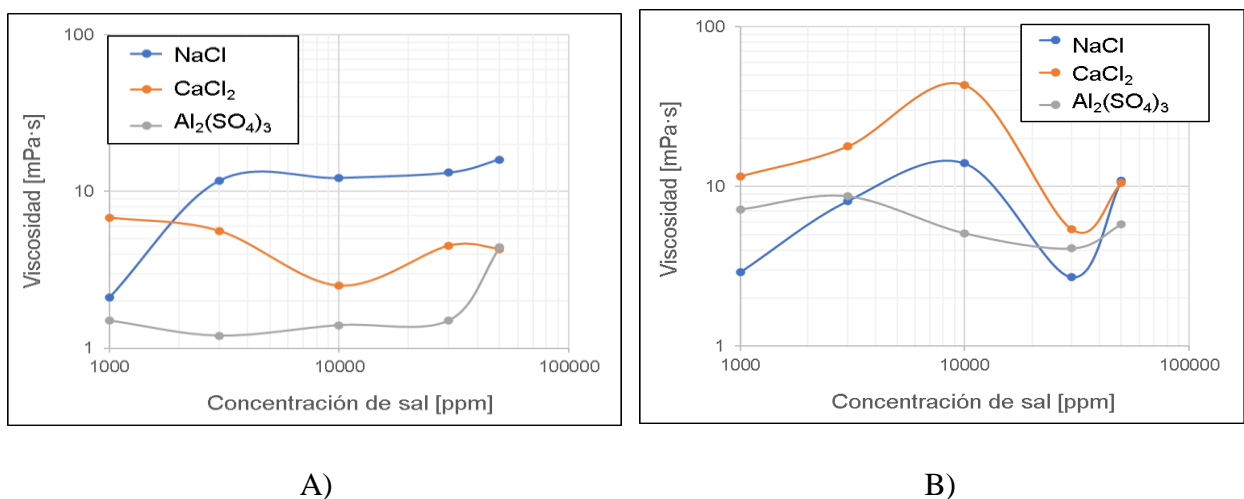


Figura 10. Viscosidad en función de la concentración de sal a tasa de corte constante de ($0,792 \text{ s}^{-1}$). A) 30.000 ppm Enordet y B) 50.000 ppm Enordet.

Se presenta el comportamiento en paralelo de las tres sales a diferentes concentraciones de surfactante, en este caso Alfoterra (Figura 11A Y 11B). Son evidentes los altibajos en los perfiles de viscosidad de CaCl_2 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Figura 11A), aumentan su viscosidad hasta 3.000 ppm de sal, disminuyen hasta 10.000 ppm e incrementan nuevamente su viscosidad. Sin embargo, con el con el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se observa una disminución casi constante de la viscosidad al aumentarse la concentración de sal. En general, los perfiles obtenidos a esta concentración de surfactante no generan mayormente impacto sobre la viscosidad del sistema.

Por otra parte, la en la Figura 11B (50.000 ppm Alfoterra) se puede apreciar una tendencia mucho más marcada usando como sal CaCl_2 , generando aumento en la viscosidad y por ende registros mayores a 20 [mPa·s]. El NaCl no muestra efectos de importancia sobre su viscosidad por debajo de 10.000 ppm de concentración, pero sí, una vez excede este valor lo cual resulta despertar interés sobre su comportamiento viscoso.

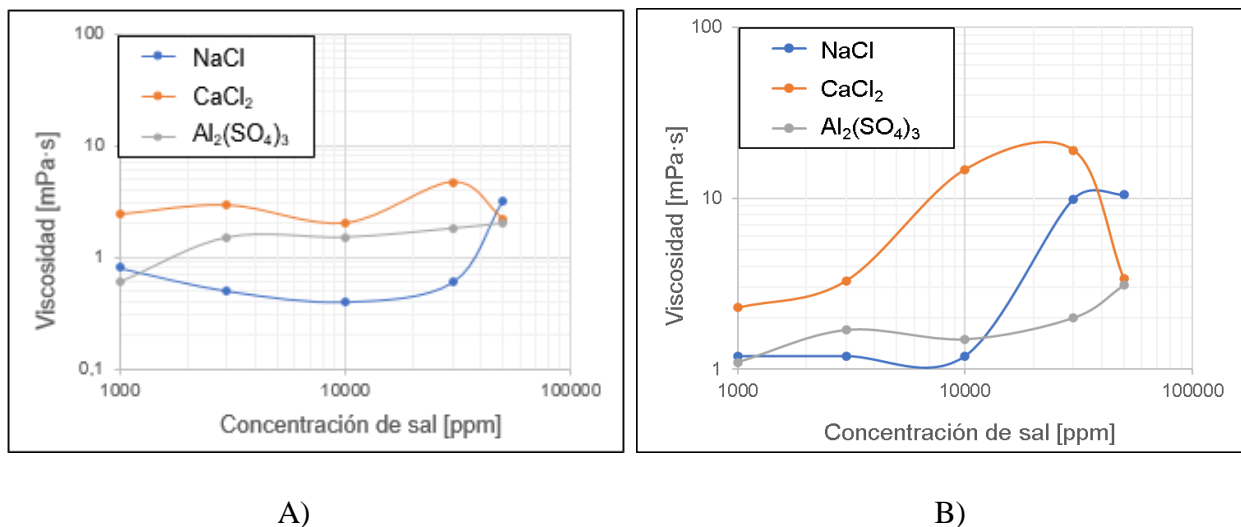


Figura 11. Viscosidad en función de la concentración de sal a tasa de corte constante de ($0,792 \text{ s}^{-1}$). A) 30.000 ppm Alfoterra y B) 50.000 ppm Alfoterra.

Se visualiza que tanto en la figura 11A como en la figura 11B la sal que causa efectos significativos sobre la viscosidad del sistema es el CaCl_2 , alcanzando a 50.000 ppm de Alfoterra buenos valores de viscosidad. El NaCl alcanza datos considerables de viscosidad a 50.000 ppm de Alfoterra y una vez su concentración sobrepasa los 10.000 ppm. Por su parte el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no se ve influenciado por el aumento en su concentración ni tampoco por la concentración de surfactante y no genera efecto sobre la viscosidad del sistema pese a que su valencia sea la mayor. El CaCl_2 muestra mayor afinidad con el Alfoterra (mejor solubilidad), logrando así la formación de otro tipo de agregados micelares.

3.4 Determinación de la Viscoelasticidad de los Sistemas reofluidizantes.

Las formulaciones que incluyen polímeros en su composición presentan un cierto grado de viscoelasticidad. Se realizó la interpretación de datos y gráficas obtenidas en la etapa anterior, lo cual permitió la selección de los sistemas con comportamientos reofluidizantes para posteriormente ser sometidos a pruebas oscilatorias con el objeto de establecer el grado de viscoelasticidad presente en cada fórmula. En la primera etapa experimental, se determina la zona de viscoelasticidad lineal a través de barridos de deformación a frecuencia constante de 1 Hz, variando la deformación entre 0,1% y 100%, a temperatura constante (25°C).

Para caracterizar las propiedades viscoelásticas, el fluido fue sometido a una deformación oscilatoria sobre un rango de frecuencia de 1 a 1.000 rad/s. La deformación reporta dos componentes: uno elástico y otro viscoso, cuantificados por los módulos G' (almacenamiento) y G'' (pérdida) como mencionan (Ferry, 1980) y (Gallegos, 2010).

El barrido de amplitud se realiza para determinar la zona de viscoelasticidad lineal, de la cual se establece un valor de 0,2% basados en el comportamiento de la solución mostrado en la Figura 12. Este porcentaje de deformación se utilizó para las demás soluciones estudiadas.

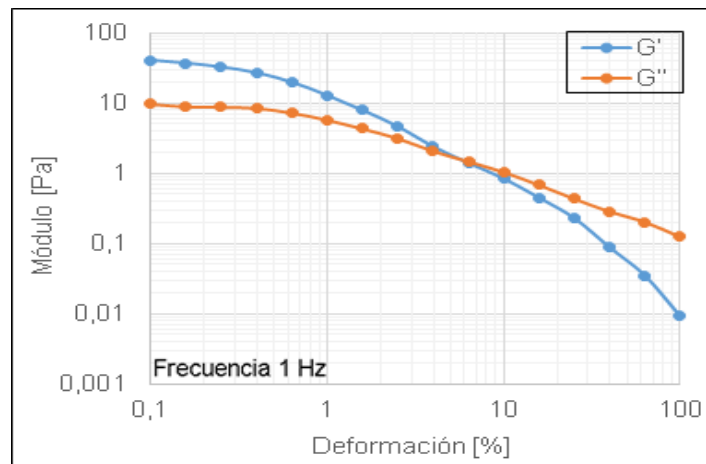


Figura 12. Barrido de Amplitud para solución de 10.000ppm de CaCl_2 a concentración de 50.000ppm de Enordet a frecuencia constante de 1 Hz.

Para el Enordet, el sistema seleccionado fue 10.000 ppm de CaCl_2 con una concentración de surfactante de 50.000 ppm (Figura 12). La Figura 13, muestra que los dos módulos G' y G'' presentan un crecimiento proporcional al incrementarse la frecuencia angular. Podemos observar que, en todo el rango de frecuencia estudiado, el módulo de almacenamiento siempre está por encima del módulo de pérdida, lo cual indica un comportamiento más elástico que viscoso. Los valores de los módulos están en el orden de 10 a 1.000 [Pa], lo que indica que esta solución no solo es refluidizante, sino que también presenta viscoelasticidad. Los módulos obtenidos en la medición del sistema CaCl_2 + Enordet evidencian un comportamiento similar al de las soluciones poliméricas usadas en recobro de petróleo, las cuales se analizan más adelante.

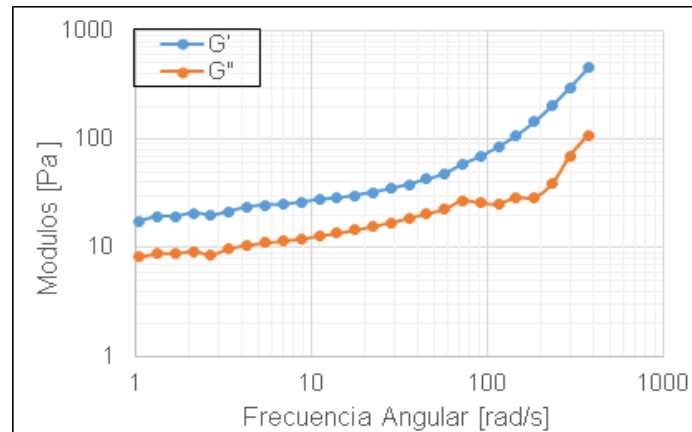


Figura 13. Barrido de frecuencia a amplitud constante de soluciones de Enordet a 50.000 ppm con 10.000 ppm CaCl_2 .

En el caso del Allfoterra, las soluciones seleccionadas para este estudio fueron 50.000 ppm de NaCl (Figura 14A) y 30.000 ppm de CaCl_2 (Figura 14B), ambas soluciones a una concentración de surfactante de 50.000 ppm. En ambos casos, los sistemas presentan valores próximos a 0,1 [Pa] a baja frecuencia y a medida que ésta incrementa, los módulos aumentan progresivamente. En la Figura 14A, se puede observar que el módulo de almacenamiento está siempre por encima del módulo de pérdida, lo cual se traduce en un fluido más elástico que viscoso. Por su parte, en la Figura 14 B se observa que el valor de los módulos es igual a bajas frecuencias, pero a partir de 7 rad/s, G' es mayor G'' . En ambos casos, se obtienen barridos de frecuencia que permiten verificar que estas soluciones presentan viscoelasticidad.

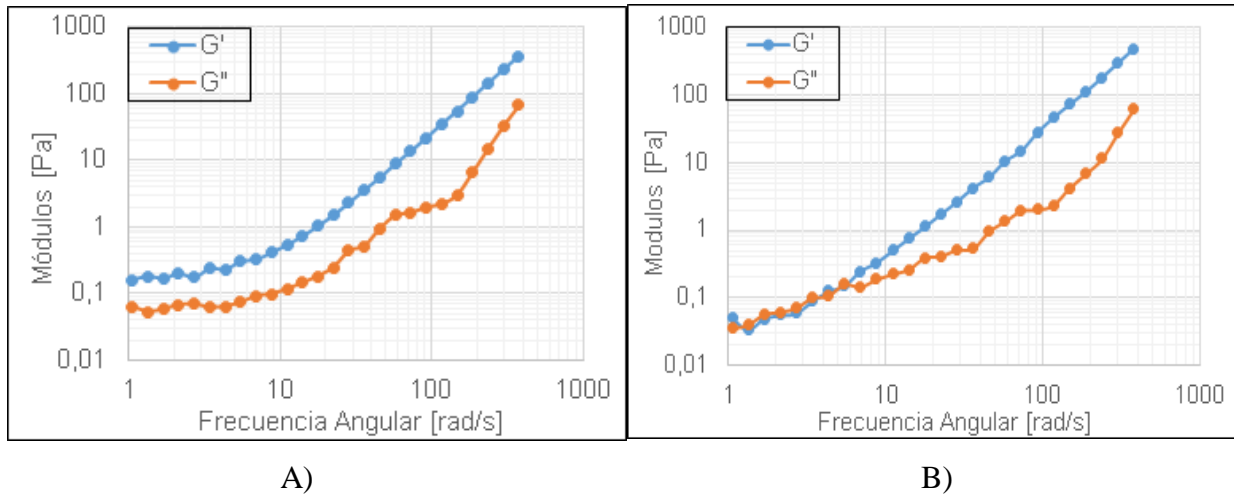


Figura 14. Barridos de frecuencia a amplitud constante para la solución 50.000 ppm Alfoterra con A) 50.000 ppm de NaCl y B) 30.000 ppm de CaCl_2 .

Con estos resultados, es conveniente comparar las soluciones estudiadas con polímeros usados para recobro mejorado en la industria del petróleo. El polímero HPAM 3430 fue tomado como referencia para la comparación. Se fija la concentración de polímero en 1000 ppm y se estudia su perfil de viscosidades en función de varias salinidades, usando NaCl (Figura 15).

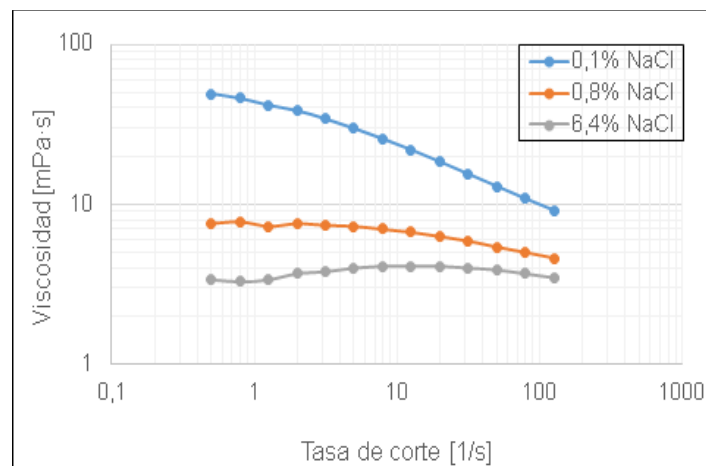
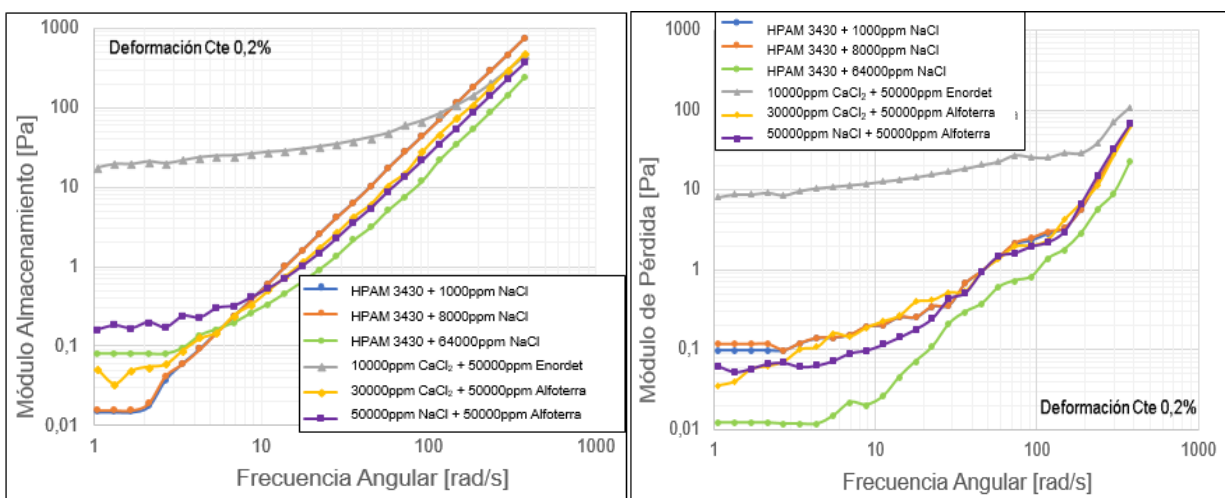


Figura 15. Perfil de Viscosidad del Polímero HPAM 3430 a diferentes concentraciones de NaCl.

En la Figura 15 se puede observar que, a mayor concentración de sal, las soluciones de polímero presentan menores viscosidades. El comportamiento a alta salinidad (64.000 ppm de NaCl) es Newtoniano, ligeramente reofluidizante a 8.000 ppm de NaCl y reofluidizante a 1.000 ppm de NaCl. Es importante tener este amplio espectro de comportamientos para poder establecer las comparaciones correspondientes con las soluciones en ausencia de polímero.

Con los resultados obtenidos a partir de los barridos de frecuencia (Figura 13 y Figura 14) se realiza la comparación con los sistemas de polímero (Figura 16) a una tasa de deformación preestablecida (0,2%) con el fin de analizar el comportamiento de todas las soluciones.



A)

B)

Figura 16. Barridos de frecuencia a amplitud constante de los sistemas de surfactantes y Polímero. A) Módulo de almacenamiento y B) Módulo de pérdida.

En la Figura 16A se puede observar que el módulo de almacenamiento para los sistemas de surfactantes tiene un comportamiento muy similar a las soluciones poliméricas, excepto el caso de 10.000 ppm de CaCl₂ y 50.000 ppm de Enordet que presenta valores mayores que el polímero hasta alcanzar los 116 [rad/s] donde las concentraciones de 1.000 y 8.000 ppm de NaCl y polímero

superan los valores de la curva de surfactante. La figura 16B muestra las curvas para el módulo de pérdida en la cual se evidencia el mismo comportamiento entre las curvas de surfactante y polímero con excepción de 10.000 ppm de CaCl_2 que presenta valores mayores que el polímero y todos los sistemas analizados.

Para todos los sistemas el módulo de almacenamiento se encuentra por encima del módulo de pérdida, indicando que las soluciones de surfactante y polímero muestran un comportamiento elástico, ratificándose así que los sistemas de surfactante analizados presentan viscoelasticidad.

4. Conclusiones

Se determinó que a bajas concentraciones de surfactante los sistemas acuosos no presentan cambios en su comportamiento reológico; las soluciones muestran un comportamiento Newtoniano debido a que los valores de viscosidad se mantienen constantes. Por tanto, se deduce que la concentración de surfactante a concentraciones inferiores a 100.000 ppm no influye de manera significativa sobre los sistemas estudiados.

La concentración de sal repercute sobre la viscosidad de las formulaciones, bien sea aumentando o en otros casos disminuyendo sus valores y va de la mano del tipo de surfactante usado y de su concentración en la solución. Se presume entonces que esto se debe a las interacciones inter-micelares producidas y por ende a cambios en la micelización (formación de agregados micelares) de las soluciones.

Se puede inferir que el NaCl y el CaCl₂ con valencias (+1) y (+2) respectivamente, a concentraciones de surfactante (Enordet y Alfoterra) superiores a 30.000 ppm logran una adecuada solubilización de la fórmula y por ende buenos perfiles de viscosidad. No necesariamente el catión de la sal agregada debe presentar una valencia alta para alcanzar buenas propiedades reológicas en el sistema.

A partir de los sistemas con mayores perfiles de viscosidad estudiados y en donde se observó reofluidización, se logró comprobar mediante pruebas oscilatorias que presentan un

comportamiento viscoelástico similar al polímero (HPAM) utilizado en recuperación mejorada de petróleo, lo cual puede ser una técnica prometedora para usar en yacimientos de alta salinidad.

5. Recomendaciones

Se recomienda usar otros métodos como difracción de rayos láser para verificar los tipos de agregados que se están formando en los sistemas analizados en esta investigación.

Evaluar el uso de otra sal trivalente en futuras investigaciones y analizar si su comportamiento reológico es similar o presenta variaciones al evidenciado con el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Bibliografía

- Avendaño, J., Pannacci, N., Herzhaft, B., Gateau, P., & Coussot, P. (2012). Normal Stresses and Interface Displacement: Influence of Viscoelasticity on Enhanced Oil Recovery Efficiency. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 67(6), 921-930. <https://doi.org/10.2516/ogst/2012063>
- Avendaño, J. (2012). *Viscoelasticity and enhanced oil recovery*.
- Berret, J. F., Appell, J., & Porte, G. (1993). Linear rheology of entangled wormlike micelles. *Langmuir*, 9(11), 2851-2854. <https://doi.org/10.1021/la00035a021>
- Chang, H. L., Zhang, Z. Q., Wang, Q. M., Xu, Z. S., Guo, Z. D., Sun, H. Q., Cao, X. L., & Qiao, Q. (2006). Advances in Polymer Flooding and Alkaline/Surfactant/Polymer Processes as Developed and Applied in the People's Republic of China. *SPE-89175-JPT*, 58(02), 84-89. <https://doi.org/10.2118/89175-JPT>
- Clausen, T. M., Vinson, P. K., Minter, J. R., Davis, H. T., Talmon, Y., & Miller, W. G. (1992). Viscoelastic micellar solutions: Microscopy and rheology. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(1), 474-484. <https://doi.org/10.1021/j100180a086>
- Curtis, C., Kopper, R., Decoster, E., Guzmán-García, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., Kupsch, N., & Linares, L. M. (2002). Oil producers involved in heavy-oil recovery face special production challenges. However, innovative drilling, completion, stimulation and monitoring techniques help make heavy-oil reservoirs profitable assets. *Oilfield Review*, 22.
- do Nascimento, D. F., Avendaño, J. A., Mehl, A., Moura, M. J. B., Carvalho, M. S., & Duncanson, W. J. (2017). Flow of Tunable Elastic Microcapsules through Constrictions. *Scientific Reports*, 7(1), 11898. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11950-2>

- Dreiss, C. A. (2007). Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, 3(8), 956.
<https://doi.org/10.1039/b705775j>
- Ferry, J. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York, Wiley.
- Gallegos, C. (2010). *Rheology - Volume I*. Reino Unido, EOLSS.
- Gueye, A., Ouarzazi, M., C. Hirata, S., & Ben Hamed, H. (2017). Onset of Primary and Secondary Instabilities of Viscoelastic Fluids Saturating a Porous Layer Heated from below by a Constant Flux. *Fluids*, 2, 42. <https://doi.org/10.3390/fluids2030042>
- Han, Y., Chu, Z., Sun, H., Li, Z., & Feng, Y. (2012). “Green” anionic wormlike micelles induced by choline. *RSC Advances*, 2(8), 3396. <https://doi.org/10.1039/c2ra20136d>
- Hassan, P. A., Raghavan, S. R., & Kaler, E. W. (2002). Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt. *Langmuir*, 18(7), 2543-2548.
<https://doi.org/10.1021/la011435i>
- Li, J., Zhao, M., & Zheng, L. (2012). Salt-induced wormlike micelles formed by N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bromide in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 16-21.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.019>
- López, A. (2017, marzo). Ecopetrol desarrolla con éxito 19 proyectos de recobro de petróleo, *Portafolio*. Recuperado de <https://www.portafolio.co/negocios/empresas/ecopetrol-desarrolla-19-proyectos-de-recobro-petrolero-503794>
- Mu, J.-H., Li, G.-Z., Jia, X.-L., Wang, H.-X., & Zhang, G.-Y. (2002). Rheological Properties and Microstructures of Anionic Micellar Solutions in the Presence of Different Inorganic

Salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(44), 11685-11693.

<https://doi.org/10.1021/jp014096a>

Salaguer, J. L., Fernández, A. (2004). Surfactantes. Generalidades y materias primas:

Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S301-PP, Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP.

Schulte, J., Enders, S., & Quitzs, K. (1999). Rheological studies of aqueous

alkylpolyglucoside surfactant solutions. *Colloid & Polymer Science*, 277(9), 827-836.

<https://doi.org/10.1007/s003960050459>

Shashkina, J. A., Philippova, O. E., Zaroslov, Y. D., Khokhlov, A. R., Pryakhina, T. A., &

Blagodatskikh, I. V. (2005). Rheology of Viscoelastic Solutions of Cationic Surfactant. Effect of Added Associating Polymer. *Langmuir*, 21(4), 1524-1530.

<https://doi.org/10.1021/la0482756>

Tapias, F., Niño, J., & Moreno, R. (2018). Effects of salts and temperature on rheological and

viscoelastic behavior of low molecular weight HPAM solutions. *Revista Fuentes el Reventón Energético*, 16, 19-35. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n1-2018002>

Viswanath, D. S. (Ed.). (2007). *Viscosity of liquids: Theory, estimation, experiment, and data*.

Springer.

Wei, B. (2016). Advances in Polymer Flooding. En M. F. El-Amin (Ed.), *Viscoelastic and*

Viscoplastic Materials. InTech. <https://doi.org/10.5772/64069>

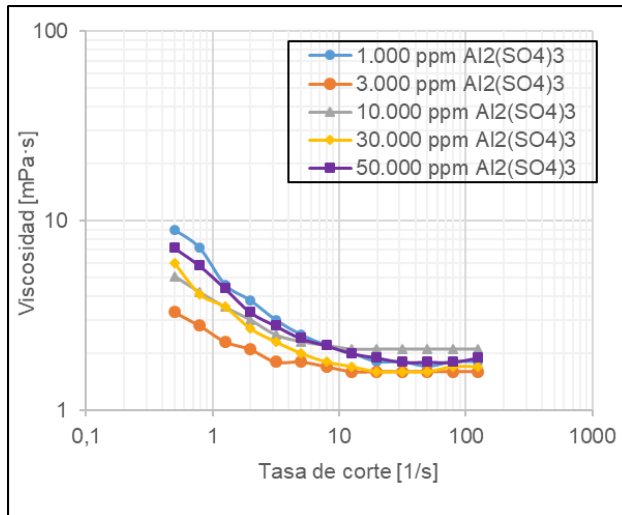
Wu, Y., Mahmoudkhani, A., Watson, P., Fenderson, T. R., & Nair, M. (2012). Development of

New Polymers with Better Performance under Conditions of High Temperature and High

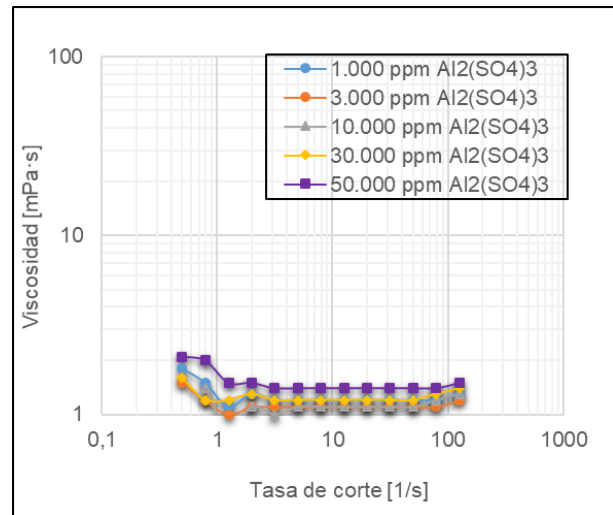
Salinity. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman. <https://doi.org/10.2118/155653-MS>

Apéndices

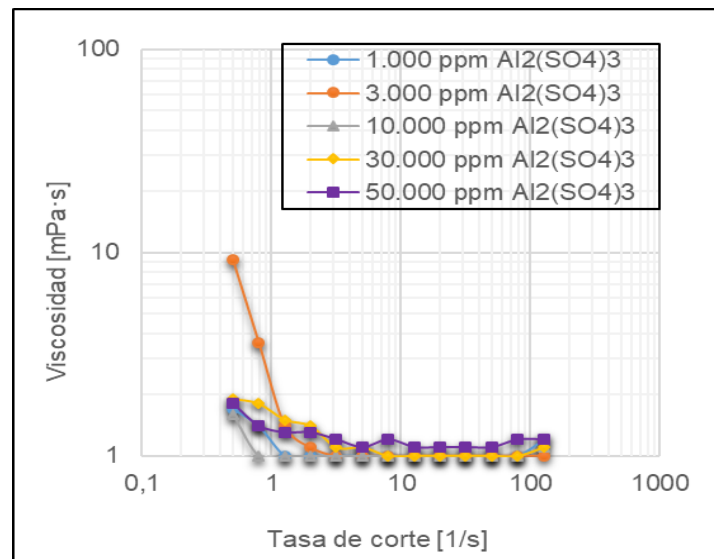
Apéndice A. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de sal para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con A) 50.000 ppm Enordet, B) 30.000 ppm Enordet, C) 5.000 ppm Enordet



A)

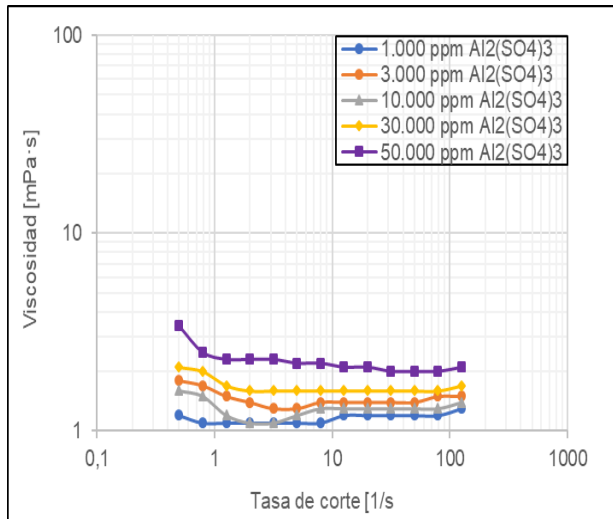


B)

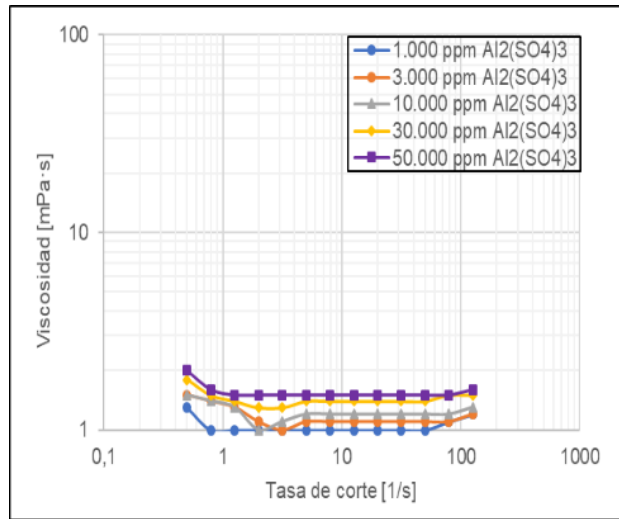


C)

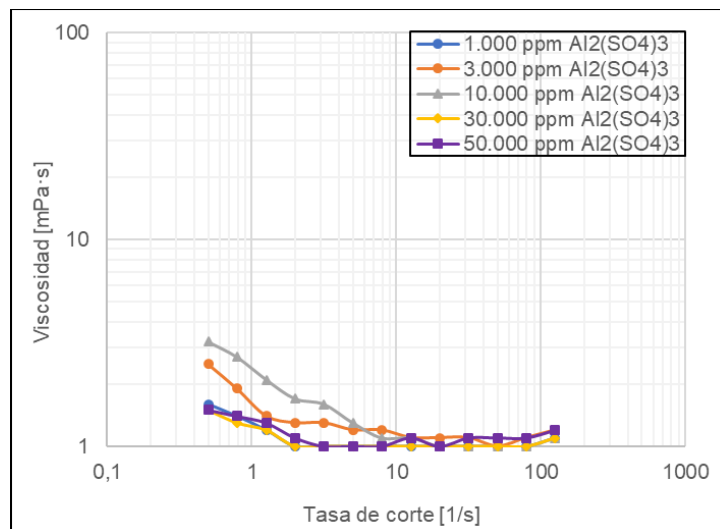
Apéndice B. Viscosidad en función de la tasa de corte variando la concentración de sal para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con A) 50.000 ppm Alfoterra, B) 30.000 ppm Alfoterra, C) 5.000 ppm Alfoterra



A)

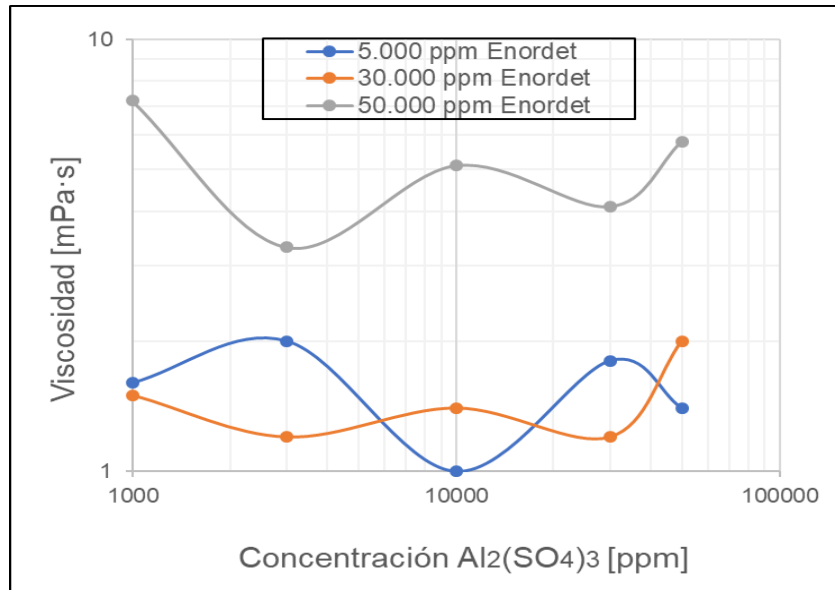


B)

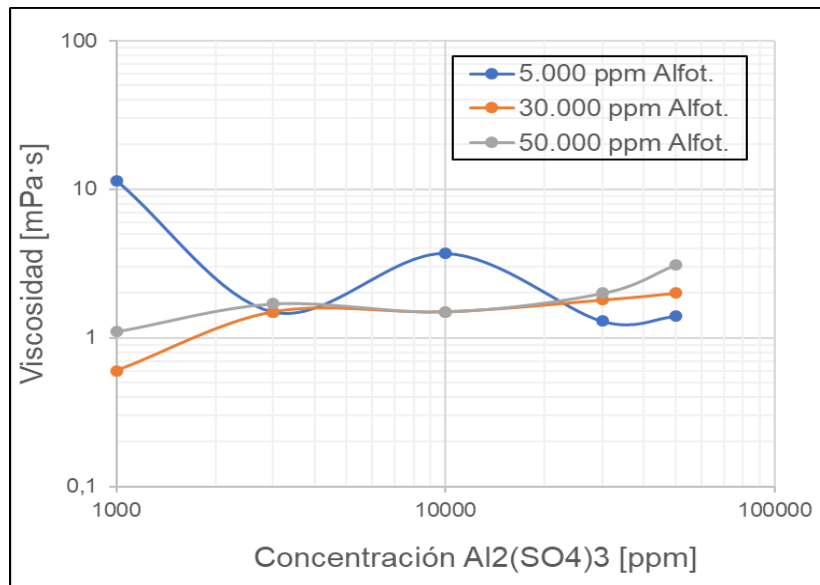


C)

Apéndice C. Perfil de viscosidad a tasa de corte constante en función de la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y Surfactante. A) Enordet B) Alfoterra

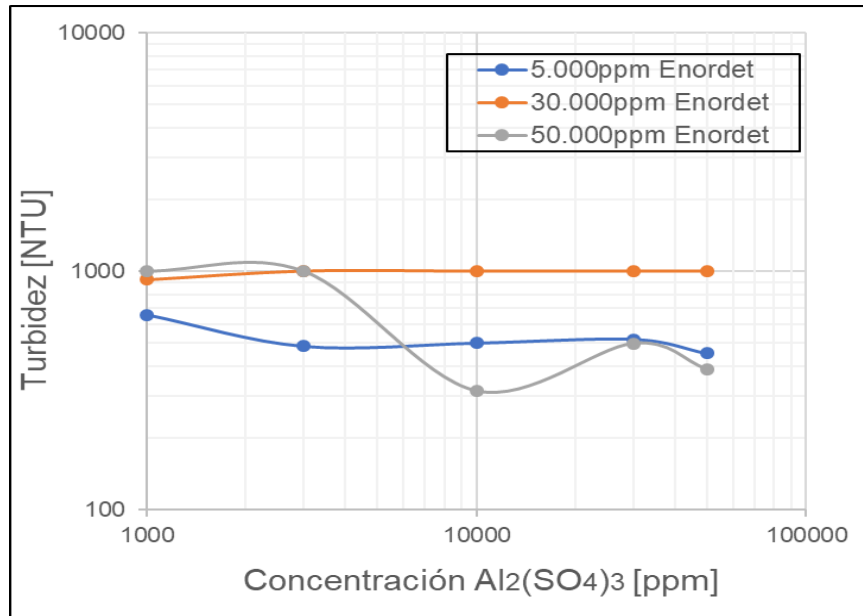


A)

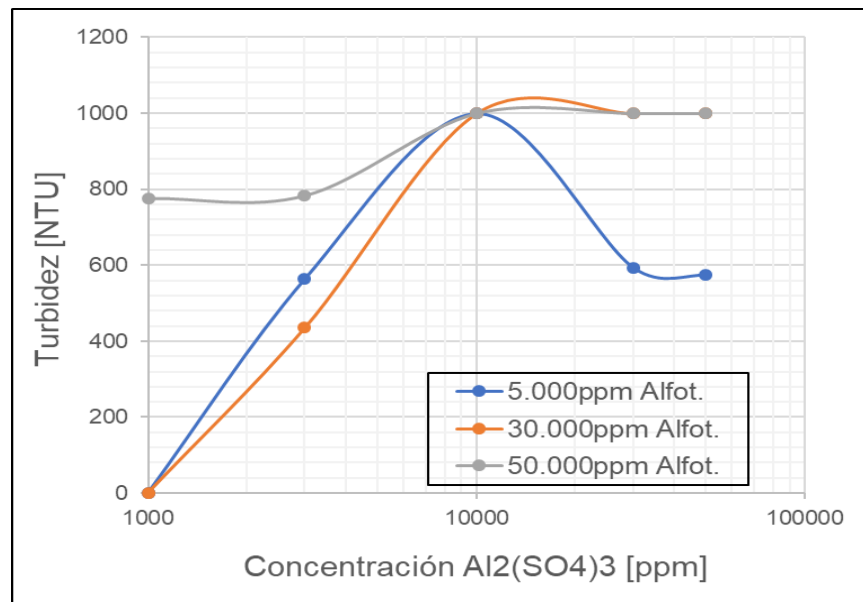


B)

Apéndice D. Gráficas de turbidez en función de la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para A) Enordet
B) Alfoterra.



A)

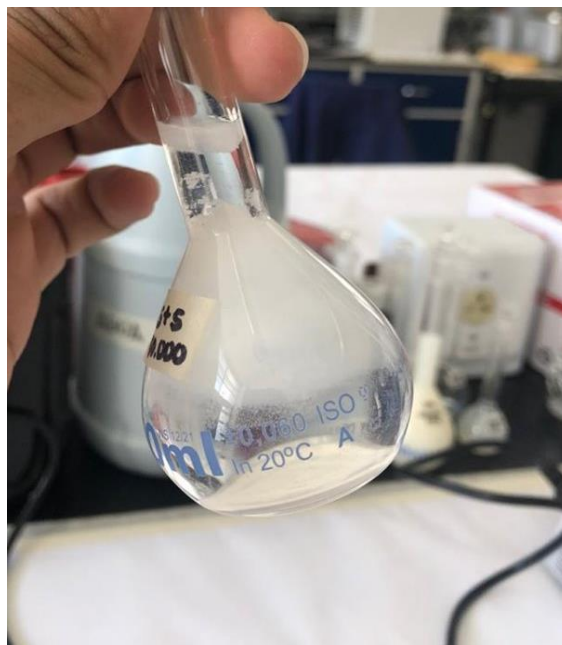


B)

Apéndice E. Imágenes de soluciones con problemas de solubilidad y sedimentación (Soluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).



1)



2)



3)



4)

