

Estudio del efecto de los iones divalentes presentes en el agua de preparación sobre las propiedades reológicas de soluciones poliméricas de HPAM con diferentes configuraciones moleculares empleadas en recobro mejorado de petróleo

Laura Catalina Pico Martínez y María Fernanda Rincón Méndez

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniera Química

Director

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería de Productos y Procesos

Co-director

Alvaro Villar García

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

**Dedicatoria**

*A Dios por guiarme en el camino, darme paciencia, sabiduría y por su intervención en cada paso que doy.*

*A mis padres, Eris y Javier, por su sacrificio, su dedicación, su guía y su amor. Gracias a ustedes llegue hasta donde estoy hoy día y me convertí en la persona que soy.*

*A mis nonitas, Gabriela y Hercilia, por sus oraciones llenas de amor, por su compañía y consejos a lo largo de toda mi vida.*

*A mi familia, mi hermano, mis tías, primas y madrina por brindarme ayuda, gran apoyo y consejo en los momentos cuando más lo necesitaba.*

*A Jorge, por motivarme cada día a cumplir mis metas y ayudarme a creer en mis sueños y en todo lo que puedo lograr.*

*A Julieth, por darme uno de los ejemplos de superación más grandes, siempre estar dispuesta a ayudar y compartir su conocimiento.*

*A mis amigos, quienes me ayudaron de manera desinteresada y me enseñaron a ver el mundo desde diferentes perspectivas.*

*A todas las personas que conocí en el camino y aportaron su granito de arena para llegar a culminar esta gran meta.*

**LAURA CATALINA PICO MARTÍNEZ**

**Dedicatoria**

*Al creador del universo, a Jesucristo, maestro por excelencia, autor y protagonista de mi historia, quien me ha bendecido con sabiduría, fortaleza y con el amor de mis padres y de mi hermano, a quienes también dedico cada triunfo y agradezco por su infinito amor, paciencia, esfuerzo, y por enseñarme que con dedicación y perseverancia los sueños se logran, son y serán siempre el motor de mi vida.*

**MARIA FERNANDA RINCÓN MÉNDEZ**

### **Agradecimientos**

Al profesor Ronald Mercado por su dirección, colaboración, paciencia y enseñanza constante, que contribuyeron al desarrollo de este proyecto.

A los miembros del grupo de investigación FIRST por brindarnos su apoyo, consejos y experiencias, que enriquecieron nuestro aprendizaje.

A todos los miembros del laboratorio QUIPRO especialmente a nuestro codirector Alvaro Villar, y a nuestros compañeros de trabajo Diana Castañeda, Paula Uribe, Yedxenia Maldonado y Julian Gonzales por sus valiosas asesorías, enseñanzas y consejos que nos permitieron alcanzar los objetivos de este proyecto.

A los laboratorios del ICP y de la Universidad Industrial de Santander por la prestación de servicios para el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander que permitió nuestra formación como profesionales íntegros.

A la Escuela de Ingeniería Química y sus profesores quienes nos brindaron su conocimiento y valiosas enseñanzas que nos llevaron a ser mejores profesionales y personas día a día.

**Tabla de contenido**

Introducción .....	15
1.Objetivos .....	21
1.1.General .....	21
1.2.Específicos .....	21
2.Descripción Metodológica .....	22
2.1.Caracterización del polímero .....	23
2.2.Preparación de soluciones poliméricas .....	24
2.3.Medición de viscosidad.....	25
2.4.Pruebas de viscoelasticidad.....	25
3.1. Pruebas de viscosidad .....	27
3.1.1.Polímero A .....	27
3.1.1.1.Salinidad Baja (fuerza iónica constante de 0,005 M). .....	27
3.1.1.2.Salinidad media (fuerza iónica constante de 0,146 M).....	28
3.1.1.3.Salinidad alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).....	29
3.1.2.Polímero B .....	31
3.1.2.1.Salinidad Baja (fuerza iónica contante de 0,005 M).....	31
3.1.2.2.Salinidad media (fuerza iónica constante de 0,146 M).....	32
3.1.2.3.Salinidad Alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).....	33
3.1.3.Polímero C .....	34

3.1.3.1.Salinidad Baja (fuerza iónica constante de 0,005 M). .....	34
3.1.3.2.Salinidad media (fuerza iónica contante de 0,146 M). .....	35
3.1.3.3.Salinidad Alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).....	36
3.2.Discusión de resultados de viscosidad.....	38
3.3.Pruebas de viscoelasticidad.....	43
3.3.1.Barrido de amplitud .....	43
3.3.2.Barrido de frecuencia.....	45
3.3.3.Ensayo de recuperación de la estructura.....	47
4.Conclusiones .....	49
5.Recomendaciones .....	49
Referencias bibliográficas.....	51

### Lista de figuras

Figura 1. Estructura molecular: a) Molécula de Poliacrilamida b) Molécula de Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).....	17
Figura 2. Efecto de los iones divalentes: a) Columna vertebral de HPAM en presencia de baja salinidad b) Columna vertebral de HPAM en presencia de alta salinidad c) Grupos carboxilo en presencia de iones divalentes.....	19
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología del proyecto .....	22
Figura 4. Estructura química de: a) Poliacrilamida HPAM estándar b) Sulfonado poliacrilamida que compone el polímero B c) Grupo funcional ATBS que compone el polímero C .....	23
Figura 5. Modelo de prueba de recuperación de la estructura de los polímeros en función del tiempo .....	26
Figura 6. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad baja media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	28
Figura 7. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	29
Figura 8. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad alta media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	30
Figura 9. Superficie respuesta: a) Viscosidad polímero A-Salinidad baja temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). b) Viscosidad polímero A-Salinidad media temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). c) Viscosidad polímero A-Salinidad alta temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). En la nomenclatura: $\mu$ corresponde a la viscosidad [cP]. .....	31

Figura 10. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad baja media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	32
Figura 11. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	32
Figura 12. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad alta media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	33
Figura 13. Superficie respuesta: a)Viscosidad polímero B-Salinidad baja temperatura nivel bajo( $30^{\circ}\text{C}$ ). b)Viscosidad polímero B-Salinidad media temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). c) Viscosidad polímero B-Salinidad alta temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). En la nomenclatura: $\mu$ corresponde a la viscosidad [cP].....	34
Figura 14. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad baja media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	35
Figura 15. Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	36
Figura 16.Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad alta media a un ECC de $7,33 \text{ s}^{-1}$ .....	36
Figura 17. Superficie respuesta: a)Viscosidad polímero C-Salinidad baja temperatura nivel bajo( $30^{\circ}\text{C}$ ). b)Viscosidad polímero C-Salinidad media temperatura nivel bajo ( $30^{\circ}\text{C}$ ). c)	

Viscosidad polímero C-Salinidad alta temperatura nivel bajo (30°C). En la nomenclatura: $\mu$ corresponde a la viscosidad [cP].....	37
Figura 18.Hidrólisis de copolímero de acrilamida (Nurmi, Sandengen, Hanski, & Molesworth, 2018).....	38
Figura 19.Comportamiento de complejo de HPAM a diferentes condiciones: grado de hidrólisis(-COO-) y la concentración de $\text{Ca}^{2+}$ (Peng & Wu , 1999) .....	40
Figura 20. Hidrólisis del ATBS (Nurmi, Sandengen, Hanski, & Molesworth, 2018).....	42
Figura 21. Diagrama de barrido de amplitud de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) a las diferentes concentraciones de iones de magnesio y calcio: a) polímero A. b) polímero B. c) polímero C.....	44
Figura 22. Diagrama de frecuencia de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) a las diferentes concentraciones de iones de magnesio y calcio: a) polímero A. b) polímero B. c) polímero .....	45
Figura 23. Diferencia entre los módulos complejos ( $G^*$ ) alcanzados en el diagrama de frecuencia para las concentraciones máximas y mínimas que pueden alcanzar los iones de calcio y magnesio: a) polímero A, b) polímero B), c) polímero C. ....	47
Figura 24. Diagrama de recuperación de estructuras de los polímeros A, B, C: a) $\text{Ca}^{+2}=4,97$ $\text{Mg}^{+2}=0,55$ . b) $\text{Ca}^{+2}=4,97$ $\text{Mg}^{+2}=0$ . c) $\text{Ca}^{+2}=0$ $\text{Mg}^{+2}=0,55$ . d) $\text{Ca}^{+2}=0$ $\text{Mg}^{+2}=0$ .....	48

**Lista de tablas**

Tabla 1. Diseño de experimentos.....	25
Tabla 2. Códigos de leyenda de gráficas. ....	44

**Lista de Apéndices**

APÉNDICE A – Datos experimentales soluciones poliméricas.....	57
APÉNDICE B – Tablas ANOVA.....	59
APÉNDICE C – Gráficas de interacción de efectos dobles y triples .....	67
APÉNDICE D - Gráficas de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuales.....	74
APÉNDICE E - Modelo superficies respuestas.....	80
APÉNDICE F- Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad de soluciones poliméricas en términos de las variables codificadas.....	83
APÉNDICE G- Pruebas de viscoelasticidad.....	88

**Abreviaciones**

ATBS: ácido butil sulfónico terciario de acrilamida

Ca<sup>+2</sup>: cálcio

ECC: esfuerzo de corte constante

G'' : módulo de almacenamiento o módulo viscoso

G' : módulo de pérdidas o módulo elástico

HPAM: poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

Mg<sup>+2</sup>: magnésio

RVL: rango lineal viscoelástico

μ: viscosidad

### Resumen

**Título:** Estudio del efecto de los iones divalentes presentes en el agua de preparación sobre las propiedades reológicas de soluciones poliméricas de HPAM con diferentes configuraciones moleculares empleadas en recobro mejorado de petróleo\*

**Autores:** Laura Catalina Pico Martinez y Maria Fernanda Rincón Méndez\*\*

**Palabras clave:** Polímero, salinidad, HPAM, calcio y magnesio

#### Descripción:

El uso de métodos químicos en la recuperación mejorada de petróleo (EOR), está fundamentado en la eficiencia de desplazamiento del crudo. Para esto se utilizan sustancias como soluciones poliméricas de HPAM, las cuales están condicionadas por la fluctuación de sus propiedades reológicas, debido principalmente a las condiciones de inyección y alteraciones en la salinidad del agua de preparación de estos. En este trabajo se estudió el efecto de la salinidad por medio de la concentración de iones divalentes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  encontrados en aguas de preparación sobre las propiedades reológicas de soluciones poliméricas de HPAM. Se seleccionaron tres polímeros HPAM con diferentes configuraciones moleculares de alto peso molecular, uno tipo HPAM estándar y dos polímeros con grupos sulfonado de ATBS.

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que a las condiciones estudiadas un aumento en la temperatura y la concentración de los iones divalentes de  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Ca}^{+2}$  disminuye la viscosidad para las diferentes configuraciones poliméricas. Los efectos de los iones fueron más notorios en el HPAM estándar debido a que en comparación con las otras dos configuraciones moleculares, este polímero no cuenta con un grupo sulfonado (ATBS). Entre las concentraciones de iones divalentes estudiadas, la concentración de calcio tuvo el efecto más fuerte en la disminución de viscosidad.

Los resultados demuestran también que el módulo elástico predominó en todas las soluciones poliméricas, y fue el polímero HPAM estándar el que más se vio afectado por la presencia de estos dos iones. Adicionalmente, todas las soluciones presentaron un comportamiento no tixotrópico, donde el efecto de dichos iones fue despreciable sobre la recuperación de la estructura interna.

Este proyecto pretende obtener un mapa robusto de desempeño que pueda ser aplicado en diversos casos, según se requiera en la industria de los hidrocarburos, aportando avances relevantes y prometedores a futuro.

---

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Prof. Ronald Mercado Ojeda. Codirector: Qco. Alvaro Villar.

### Abstract

**Title:** Study of the effect of divalent ions present in the preparation water on the rheological properties of polymeric HPAM solutions with different molecular configurations used in improved oil recovery\*

**Authors:** Laura Catalina Pico Martinez and Maria Fernanda Rincón Méndez\*\*

**Key words:** Polymer, salinity, HPAM, calcium and magnesium

#### Description:

The use of chemical methods in Enhanced Oil Recovery (EOR) is based on the efficiency of oil displacement. For this, substances such as polymeric solutions of HPAM are used, which are conditioned by the fluctuation of their rheological properties, mainly due to injection conditions and alterations in the salinity of the water for their preparation. In this work, the effect of salinity was studied by means of the concentration of divalent ions  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{Mg}^{+2}$  found in preparation waters on the rheological properties of HPAM polymer solutions. Three HPAM polymers with different molecular configurations and high molecular weight were selected, one standard HPAM type and two polymers with sulfonated groups of ATBS.

From the results obtained, it can be established that under the conditions studied, an increase in temperature and the concentration of the divalent ions of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Ca}^{+2}$  decreases the viscosity for the different polymer configurations. The effects of the ions were more noticeable in the standard HPAM because compared to the other two molecular configurations, this polymer does not have a sulfonated group (ATBS). Among the divalent ion concentrations studied, the calcium concentration had the strongest effect on the decrease in viscosity.

The results also show that the elastic modulus was predominant for all the polymer solutions, and the standard HPAM polymer was the one that was most affected by the presence of these two ions. Additionally, all the solutions presented a non – thixotropic behavior, where the effect of divalent ions can be neglected when the internal structure is recovered.

This project aims to obtain a robust performance map that can be applied in various cases, as required in the hydrocarbon industry, providing relevant and promising advances in the future.

---

\*Bachelor Thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Prof. Ronald Mercado Ojeda. Codirector: Qco. Alvaro Villar.

## Introducción

El consumo de energía a nivel mundial va en aumento de forma continua (BP plc, 2020). Actualmente, los combustibles fósiles proporcionan la mayor parte de la energía usada a nivel global, siendo aproximadamente el 84% proveniente del petróleo y el carbón (Ritchie, 2020). La combustión de estos combustibles genera gases de efecto invernadero como CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (Ritchie y Roser, 2017). Por lo cual, se está optando por fuentes de energía bajas en carbono, como las energías renovables (Guerrero et al., 2019). Sin embargo, aún se requiere de los combustibles fósiles mientras se da esta transición, lo cual seguirá generando un aumento en su demanda.

Como respuesta a la creciente demanda del consumo de combustibles, y al interés de la industria petrolera por suplir esta demanda, surge la necesidad de implementar procesos que permitan aprovechar eficientemente los recursos hidrocarbúricos que se encuentran en etapa de producción (Oil Channel, 2019). La implementación de estos procesos es denominada recobro mejorado de petróleo, o recuperación terciaria.

Uno de los objetivos del recobro mejorado de petróleo es incrementar el factor de recuperación del crudo, o factor de recobro, el cual está definido como el porcentaje máximo que se ha recuperado del volumen total de crudo en un pozo petrolífero (Sinchitullo, 2015). En Colombia, se han empezado a crear y mejorar técnicas y estrategias que permitan incrementar las reservas existentes de crudo, debido a que su factor de recobro es de aproximadamente 19%, contrario al 25% que han alcanzado los demás países (Colombia Energía, 2016). Actualmente, solo el 1% de los campos petrolíferos se encuentran en la etapa de recuperación terciaria, y se estima que existen más de 53'000.000.000 (cincuenta y tres mil millones) de barriles de petróleo de

reserva, de los cuales, se podría recuperar hasta el 65% aplicando el recobro mejorado (Acosta, 2017).

Existen principalmente tres tipos de recuperación usadas en el recobro mejorado: la inundación química, el desplazamiento miscible (inyección de dióxido de carbono o inyección de hidrocarburos) y la recuperación térmica (inyección de vapor por combustión en sitio). La aplicación óptima de cada uno de estos métodos depende de las características del reservorio y del tipo de petróleo (Oilfield Glossary, 2021).

El método de inundación química consiste en inyectar diferentes soluciones al agua subterránea para disminuir su razón de movilidad. Las sustancias inyectadas pueden ser soluciones alcalinas, poliméricas y de surfactantes, debido a que permiten disminuir la razón de movilidad entre el crudo y el agua de inyección (Espinosa y Torres, 2015). La razón de movilidad es expresada por la **Ecuación 1**. La inyección de agua pura en el pozo presenta una razón de movilidad mayor a 1, dado que el agua se mueve más rápido que el petróleo. Como consecuencia a esto, el agua fluiría sobrepasando el petróleo y producirá un desplazamiento ineficiente. Para mejorar este desplazamiento se debe presentar una razón de movilidad menor a 1, lo cual garantiza una mejora en la movilidad entre el crudo y el agua de inyección, generando un desplazamiento más eficiente y logrando una mayor recuperación de petróleo (Oil production, 2016). Por esta razón, la inyección de soluciones poliméricas es una buena alternativa para el proceso de recuperación de petróleo, ya que aumentan la viscosidad del agua de inyección hasta valores cercanos a la del crudo y, por ende, disminuyen la razón de movilidad (Rojas, 2013), lo que a su vez ha permitido incrementar el factor de recobro entre un 5% y 20% (Severiche y Hincapie, 2015).

$$M = \frac{k_w \mu_o}{k_o \mu_w} \quad (\text{Ec. 1})$$

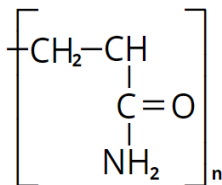
Donde  $M$  es la razón de movilidad,  $k_w$  es la permeabilidad relativa del agua,  $k_o$  es la permeabilidad relativa del crudo,  $\mu_o$  es la viscosidad del crudo y  $\mu_w$  es la viscosidad de la solución acuosa.

Las soluciones poliméricas son mezclas líquidas de polímero de largas cadenas y pequeñas moléculas de disolvente (Espinosa y Torres, 2015). Dependiendo de la estructura química, los polímeros pueden ser solubles en agua o en disolventes orgánicos (Fernández, 2011). Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPMA) son copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, y actualmente son los polímeros más utilizados para el recobro mejorado mediante inyección química, debido a su elevada disponibilidad, bajo costo, buena estabilidad y alto poder viscosificante (Oil production, 2016). En la **Figura 1a** se ilustra la estructura molecular de la poliacrilamida. Dada su afinidad química, las poliacrilamidas se adsorben en la superficie de las rocas del yacimiento durante la inyección, causando pérdida de las propiedades de la solución polimérica, tales como la reducción en la viscosidad. Por lo tanto, este polímero es sometido a una hidrólisis parcial con bases como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio o el carbonato de sodio, con el fin de reducir la adsorción (Nieto y Ortega, 2016), la **Figura 1b** ilustra la hidrólisis de HPAM.

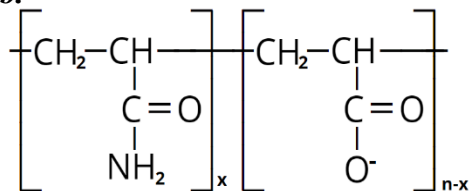
**Figura 1**

*Estructura molecular polímeros*

**a.**



**b.**



Nota: **a)** Molécula de Poliacrilamida **b)** Molécula de Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). Tomado de: (Nieto y Ortega, 2016).

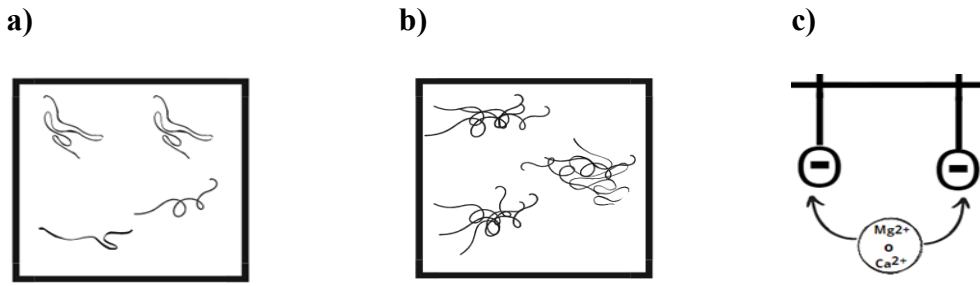
El grado de hidrólisis representa la fracción molar de grupos amida que han sido sustituidas por grupos carboxilo, es decir, la concentración de ácido acrílico que se encuentra en el polímero (Rojas, 2013). Si el grado de hidrólisis es muy pequeño provoca que el polímero tenga una baja solubilidad, y, si es muy grande, el polímero se vuelve más sensible a la salinidad y dureza del agua (Pancharoen, 2009). Por lo tanto, es una variable química que interviene de forma relevante en el comportamiento y las propiedades reológicas de dichas soluciones (Reichenbach-Klinke et al., 2011).

Las soluciones HPAM pueden perder fácilmente su viscosidad a altas salinidades y alta dureza del agua de inyección, lo cual restringe su aplicación (Tang y Morrow, 1997). Según Dupuis y colaboradores (Dupuis et al., 2011), cuando el polímero se disuelve en agua sin sal, las interacciones que ocurren entre los grupos laterales aniónicos causan repulsión electrostática, lo que genera una hinchazón en la macromolécula. Esto se ilustra en la *Figura 2a* y *Figura 2b*. Reichenbach-Klinke et al (Reichenbach-Klinke et al., 2011), afirmaron que, cuando la salinidad aumenta por la adición de iones monovalentes como  $Na^+$ , las moléculas del polímero comienzan a enrollarse a causa de las repulsiones entre los grupos carboxilo cargados negativamente y en presencia de iones divalentes, como  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  (*Figura 2c*), se puede producir la precipitación del polímero. Esto, a su vez, está directamente relacionado con el nivel de hidrólisis, por encima de cierto nivel de ácido acrílico, es posible que se formen complejos entre los grupos aniónicos y los iones divalentes, que sean incapaces de solubilizarse y esto los lleva a precipitar. Cuando se presentan algunos de estos fenómenos, la viscosidad de la solución caerá. Por otro lado, Lager y

colaboradores (Lager et al., 2008), reportaron que, la remoción de los iones  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  condujo a un factor de recuperación de petróleo más alto.

## Figura 2

*Efecto de los iones divalentes*



Nota: **a)** Columna vertebral de HPAM en presencia de baja salinidad **b)** Columna vertebral de HPAM en presencia de alta salinidad **c)** Grupos carboxilo en presencia de iones divalentes. Tomado de: (Lager et al., 2008).

Debido a que las soluciones HPAM dentro de un depósito de petróleo están sujetas a tensiones de cizallamiento, se deben someter a una caracterización reológica para entender su comportamiento antes de ser aplicadas directamente en el pozo petrolífero (Chauveteau, 2005). Al someter estas soluciones a fuerzas externas, el flujo, dependerá de sus propiedades reológicas (Kamal y Mutel, 1985). La reología es la rama de la física encargada de estudiar el comportamiento y las propiedades del flujo y la deformación de los materiales cuando son expuestos a tensiones externas (Berg, 2009). Otra propiedad reológica importante de las HPAM, además de la viscosidad, es la viscoelasticidad, propiedad que describe la manera en que un fluido reorganiza su estructura molecular cuando se expone la solución a una deformación (Perttamo, 2013).

Se puede inferir que el proceso de inyección de polímeros ha mostrado ser un método eficiente en el recobro mejorado de petróleo, por lo cual, el desarrollo de este proyecto está

enfocado en estudiar la viscosidad y el comportamiento viscoelástico de diferentes soluciones poliméricas, con diferentes concentraciones de los iones divalentes de calcio y magnesio, los cuales son los más comunes en las salmueras de los campos de petróleo y, son los principales causantes de la reducción de la eficiencia de las soluciones poliméricas. Con lo anterior se espera obtener un mapa robusto de desempeño que pueda ser aplicado en diversos casos, según se requiera.

## **1. Objetivos**

### **1.1. General**

Estudiar el efecto de los iones divalentes más representativos encontrados en aguas de preparación sobre las propiedades reológicas de soluciones poliméricas de HPAM usadas en recobro mejorado de petróleo

### **1.2. Específicos**

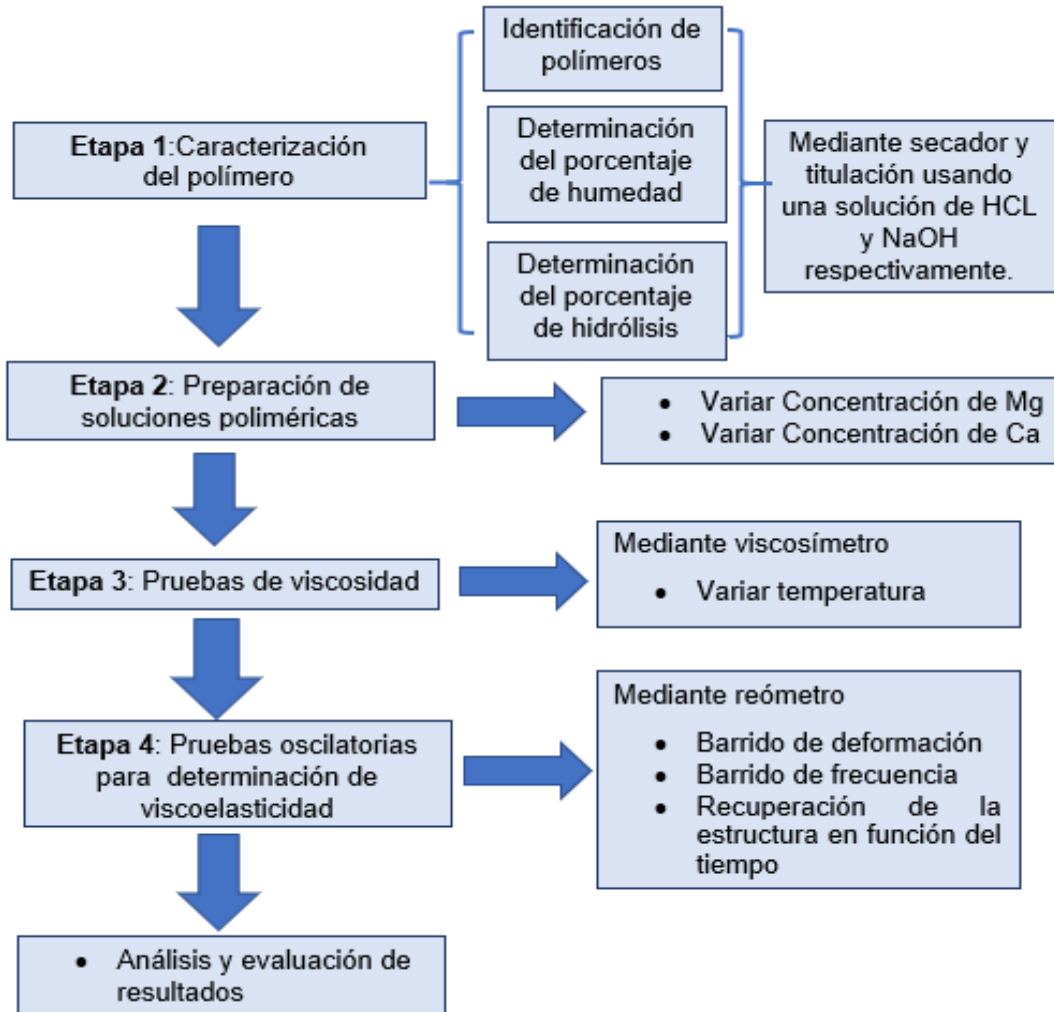
- Evaluar el efecto de la concentración de los iones divalentes de calcio y magnesio presentes en aguas de preparación sobre la viscosidad de soluciones poliméricas con diferentes configuraciones de polímeros
- Determinar el efecto de la concentración de los iones divalentes de calcio y magnesio sobre la viscoelasticidad de soluciones poliméricas.

## 2. Descripción Metodológica

La metodología del trabajo se dividió en las cuatro etapas, las cuales se describen en la *Figura 3*.

### Figura 3

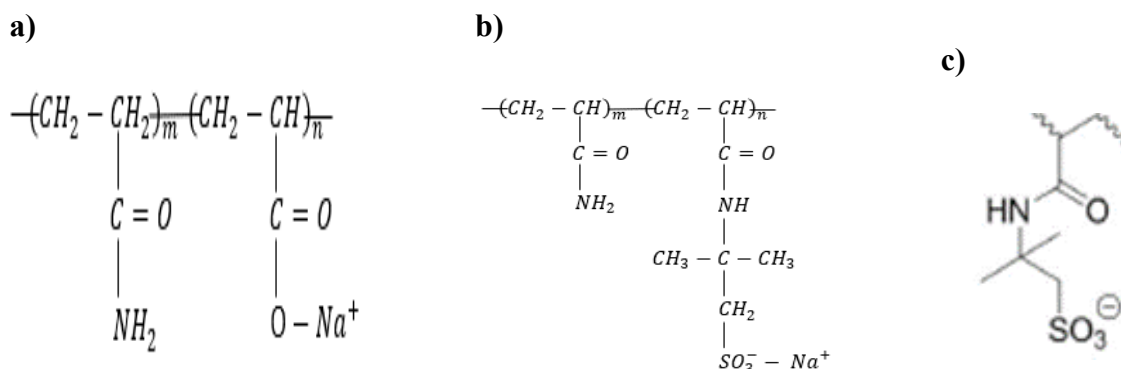
*Diagrama de flujo de la metodología del proyecto*



Se seleccionaron tres polímeros HPAM con diferentes configuraciones moleculares de alto peso molecular, uno tipo HPAM estándar, un copolímero de acrilamida y acrilato (Polímero A - *Figura 4a*); un polímero sulfonado, conformado por copolímeros de ATBS y acrilamida (Polímero B en *Figura 4b*); y finalmente una acrilamida/ATBS/ácido acrílico (Polímero C en *Figura 4c*).

**Figura 4**

*Estructura química de los polímeros*



*Nota: a) Poliacrilamida HPAM estándar b) Sulfonado poliacrilamida que compone el polímero B c) Grupo funcional ATBS que compone el polímero C*

## 2.1. Caracterización del polímero

### 2.1.1. Determinación del porcentaje de humedad

Se pesó una muestra de 1,5 g de polímero en polvo y se sometió a una temperatura de 100°C por 120 min en un horno Memmert modelo UN 750. Posteriormente, se tomó el peso final de la muestra y se calculó el porcentaje de humedad usando la **Ecuación 2** (ASTM International, 2019).

$$\% \text{Humedad} = \frac{\text{Peso inicial del polímero} - \text{Peso final del polímero}}{\text{Peso inicial del polímero}} \quad (\text{Ec. 2})$$

### 2.1.2. Determinación del porcentaje de hidrólisis

Se prepararon 200 g de una solución de 1000 ppm de polímero en agua Tipo I. Después se realizó una titulación con HCl 1N hasta ajustar a un pH de 3 y se dejó estabilizar por 30 min. A continuación, se llevó la solución hasta pH 3,3 con NaOH 0,1 N y posteriormente se llevó a un pH de 7,0. El porcentaje de hidrólisis se determina con la **Ecuación 3** (Ecopetrol, 2020).

$$\% \text{Hidrólisis} = \left( \frac{V_{\text{NaOH de pH 3.3-7.0}} \times \text{Normalidad NaOH} \times 0.072}{0.2 \times (1 - \text{Humedad Polímero})} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

## 2.2. Preparación de soluciones poliméricas

Inicialmente se preparó una solución concentrada del polímero (5000 ppm), denominada solución madre. Para ello, se usó una salmuera sintética, la cual se dejó bajo agitación a 350 rpm usando un agitador de paletas. Después se pesó la cantidad de polímero correspondiente, teniendo en cuenta lo previsto por la **Ecuación 4** (Ecopetrol, 2019), y se adicionó a la salmuera previamente en agitación durante 1 h. La mezcla se dejó bajo agitación a 200 rpm por 2 días. Posteriormente, con la solución madre se preparó una solución polimérica diluida de 2000 ppm, la cual se dejó en agitación por una hora a 350 rpm.

$$\text{Peso polímero (g)} = \frac{[(\text{Vol a preparar sln madre (L)} \times \text{Conc. sln madre (ppm)})/1000] \times 100}{100 - \text{Porcentaje de humedad del polímero}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Para preparar las salmueras sintéticas se usaron cuatro sales inorgánicas, cloruro de sodio (NaCl, MERCK pureza <99.9%), cloruro de potasio (KCl, J.T. Baker <99.0%), cloruro de calcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O, MERCK <99.9%), y cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, MERCK <99.0%). Las sales fueron mezcladas con agua tipo I en un balón aforado hasta que estuvieran solubilizadas. Debido a que se deseaba determinar el efecto de la concentración de los iones divalentes de calcio y magnesio, se varió la concentración de estas sales en cada salmuera. Para ello, se usó un diseño factorial 2<sup>3</sup> para cada polímero, ver **Tabla 1**. Cada diseño se realizó para tres salinidades, salinidad baja, media y alta. Los experimentos se ejecutaron en un orden aleatorio. Se mantuvo constante la fuerza iónica en cada experimento por medio de un ajuste en el balance iónico agregando NaCl, dependiendo de la cantidad eliminada de MgCl<sub>2</sub> y/o CaCl<sub>2</sub>. En el *Apéndice A1*, se puede encontrar la composición de cada sal en gramos por litro de cada muestra.

**Tabla 1***Diseño de experimentos*

Muestra	[Mg <sup>+2</sup> ]	[Ca <sup>+2</sup> ]	[T]	Salinidad baja		Salinidad media		Salinidad alta			
1	-	-	-								
2	-	-	+								
3	-	+	-								
4	-	+	+								
5	+	-	-								
6	+	-	+								
7	+	+	-								
8	+	+	+								
				<b>Fuerza iónica</b>		<b>0,005M</b>		<b>0,146M</b>		<b>0,629M</b>	
				<b>Variables</b>		-	+	-	+	-	+
				Concentración de Mg <sup>+2</sup> [ppm]	0,00	0,55	0,00	74,79	0,00	104,00	
				Concentración de Ca <sup>+2</sup> [ppm]	0,00	4,97	0,00	342,00	0,00	626,00	
				Temperatura, T [°C]	30,00	50,00	30,00	50,00	30,00	50,00	

### 2.3. Medición de viscosidad

La viscosidad de las soluciones se midió en un viscosímetro Anton Paar, modelo ViscoQC 100, usando un esfuerzo de corte constante de 7,33 s<sup>-1</sup>. Las mediciones se hicieron fijando dos niveles de temperatura nombrados en el diseño de experimentos de la *Tabla 1*.

### 2.4. Pruebas de viscoelasticidad

Las pruebas se llevaron a cabo en un reómetro Anton Parr, modelo MCR302, con una geometría cono-plato CP50-1. Se realizaron tres pruebas oscilatorias para determinar la viscoelasticidad de aquellos sistemas que reportaron altos perfiles de viscosidad, en este caso por encima de 70cP (a 7,33 s<sup>-1</sup>): barrido de deformación, barrido de frecuencia y ensayo de recuperación de la estructura en función del tiempo.

#### 2.4.1. Barrido de deformación

Se realizó un barrido de deformación a frecuencia constante para identificar el rango lineal viscoelástico donde el polímero no sufre cambios estructurales irreversibles. Se determinó una

frecuencia estándar de 1 Hz, alcanzando un rango de amplitud de deformación de 0,1 a 1000%.

Para posteriormente realizar un barrido de frecuencia a deformación constante.

#### 2.4.2. Barrido de frecuencia

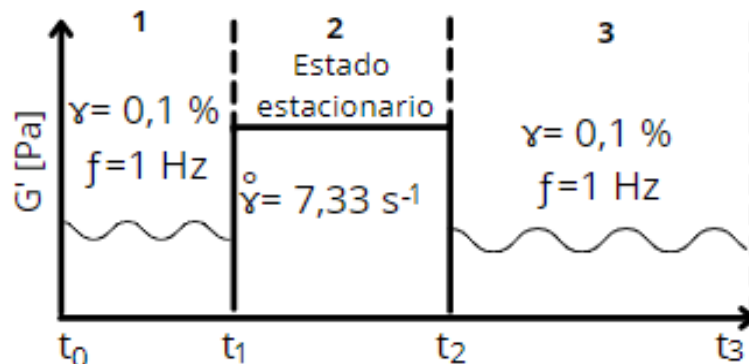
Una vez determinado el rango viscoelástico, se eligió un valor de deformación para todas las concentraciones de cada polímero y se realizó el barrido de frecuencia a este valor. Se determinó a una deformación constante, sobre un rango de frecuencia de 0,1 a 100 Hz.

#### 2.4.3. Recuperación de la estructura en función del tiempo

Se realizaron pruebas oscilatorias para establecer la dependencia del comportamiento reológico con el tiempo, mediante la medición del tiempo de recuperación estructural de las soluciones poliméricas. El ensayo contó con tres intervalos (ver *Figura 5*), el primero a una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1%, el segundo con una tasa de corte de  $7,33 \text{ s}^{-1}$  y el tercer intervalo nuevamente a una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1%, cada intervalo tiene una duración de 240 s. En el último intervalo se evaluó el tiempo de recuperación estructural de la solución polimérica comparándolo con el valor inicial observado en el primer intervalo a través de los módulos  $G'$  y  $G''$ .

**Figura 5**

*Modelo de prueba de recuperación de la estructura de los polímeros en función del tiempo*



### 3. Discusión y análisis de resultados

El análisis de resultados se divide en 2 partes: Inicialmente, se presenta un análisis de la influencia de la temperatura y la concentración de los iones divalentes de  $Mg^{+2}$  y  $Ca^{+2}$  usados en la preparación de las soluciones poliméricas sobre la viscosidad seguido de su discusión. En la segunda parte, se realiza el análisis y discusión de las pruebas de viscoelasticidad.

#### 3.1. Pruebas de viscosidad

Se presentan tres salinidades, salinidad baja, media y alta para cada configuración molecular. Se emplearon gráficas de efectos principales para determinar la influencia de las variables de entrada (concentración de  $Mg^{+2}$ , concentración de  $Ca^{+2}$  y temperatura) sobre la viscosidad (Montgomery, 2013). En las gráficas se comparan los promedios de los resultados experimentales para cada variable de entrada con un intervalo de confianza del 95% (franja naranja). Si los promedios superan los intervalos de confianza, la variable estudiada tiene un efecto significativo sobre la viscosidad, de lo contrario, su efecto no es significativo. Adicionalmente, en el Apéndice B se presenta la tabla ANOVA de cada diseño experimental. En el Apéndice C se presentan las gráficas de interacción de efectos dobles y triples. Los resultados de cada uno de los experimentos realizados se presentan en la *Tabla A3*.

##### 3.1.1. Polímero A

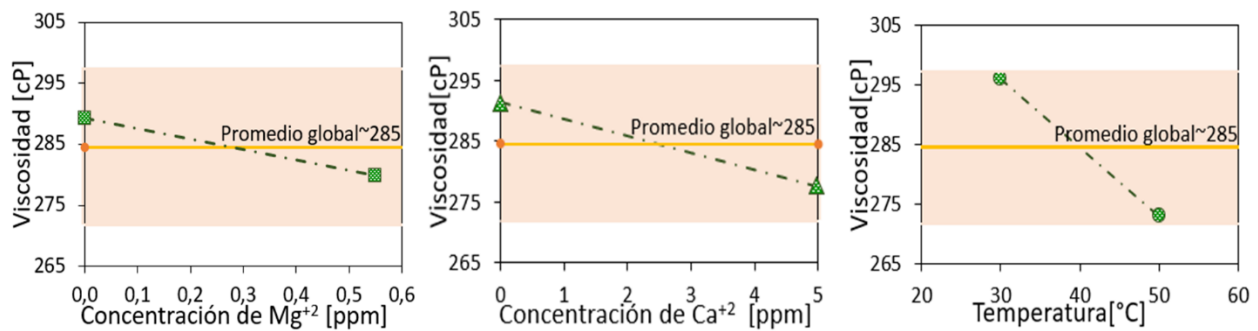
###### 3.1.1.1. Salinidad Baja (fuerza iónica constante de 0,005 M).

En la *Figura 6*, se presentan las gráficas de efectos principales para el análisis de la influencia de las variables de entrada sobre la viscosidad de la solución preparada usando el polímero A y una salinidad baja, entre [0 - 0,55] ppm de  $Mg^{+2}$  y [0 - 4,97] ppm de  $Ca^{+2}$ . Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto más fuerte sobre la viscosidad, sin embargo, se observa que se encuentra sobre los límites del intervalo de confianza, y parece no cruzar el

intervalo de confianza. No obstante, se puede ver en la **Tabla B1**, que el valor-p es menor a 0,05 lo que implica que efectivamente esta variable tiene efecto significativo sobre la viscosidad. Todas las variables presentan un efecto negativo en la viscosidad, lo cual indica que al aumentar el valor de cada una de las variables, la viscosidad disminuye. La fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,044> concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,074> concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor-p=0,107. En la **Figura C1**, se presentan los gráficos complementarios donde se puede observar que no se cuenta con efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 6

Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad baja media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$



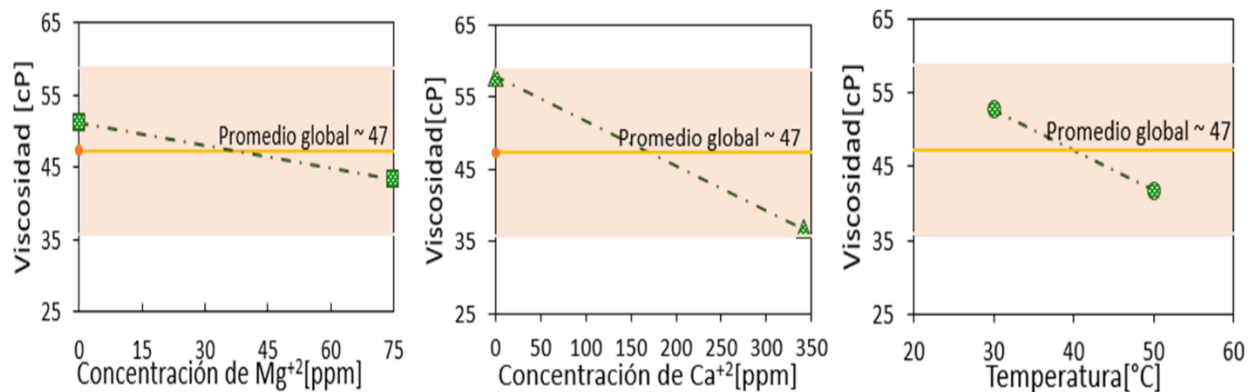
#### 3.1.1.2. Salinidad media (fuerza iónica constante de 0,146 M).

En la **Figura 7**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero A y una salinidad media, [0 - 74.79] ppm de  $\text{Mg}^{+2}$  y [0 - 342] ppm de  $\text{Ca}^{+2}$ . Contrario al caso anterior, la concentración de Ca tiene el efecto más pronunciado. A pesar de que no cruza el intervalo de confianza, el valor-p observado en la **Tabla B2**, indica que efectivamente esta variable tiene efecto significativo y negativo sobre la viscosidad. La fuerza de estos efectos siguió la tendencia: concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,02> temperatura, valor-p=0,03> concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor-p=0,04. Se puede observar que los valores-p no coinciden con lo

reportado en las gráficas de efectos, esto se debe a que la cantidad de datos es muy baja y aumenta el grado de error en el experimento. En la **Figura C2**, se presentan los gráficos complementarios de efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 7

Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad media a un ECC de  $7,33\text{ s}^{-1}$



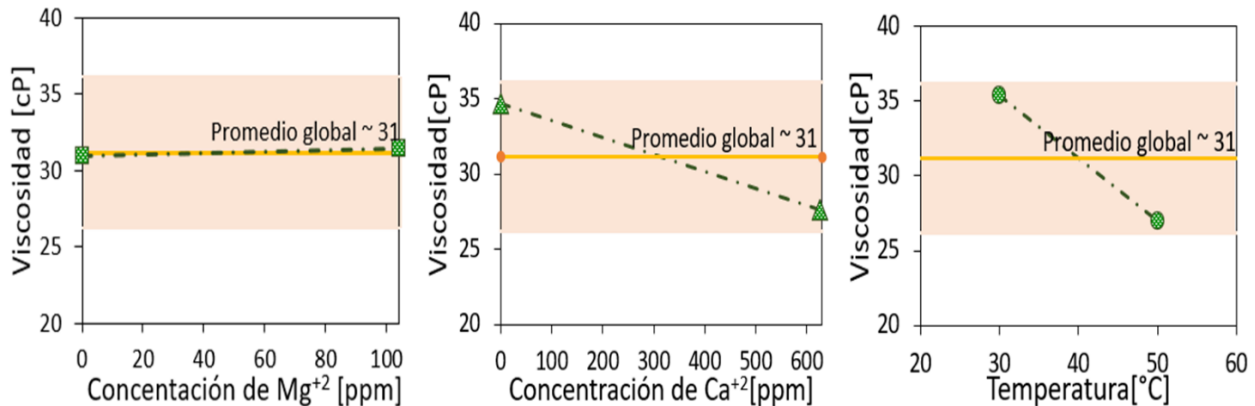
#### 3.1.1.3. Salinidad alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).

En la **Figura 8**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero A y una salinidad alta, [0 – 104] ppm de Mg<sup>2+</sup> y [0 – 626] ppm de Ca<sup>2+</sup>. Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto más fuerte, sin embargo, se observa que se encuentra sobre los límites del intervalo de confianza, y parece no cruzar el intervalo. No obstante, se puede ver en la **Tabla B3**, que el valor-p es menor a 0,05; lo que implica que efectivamente esta variable tiene efecto significativo sobre la viscosidad. También se puede observar que la concentración de Ca tiene un efecto importante en la viscosidad, lo cual se puede confirmar con el valor-p. Se evidencia un efecto negativo en la viscosidad a excepción de la concentración de magnesio, la fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,009>

concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor- $p=0,010$ > concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor- $p=0,150$ . En el **Figura C3**, se presentan los gráficos complementarios de efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 8

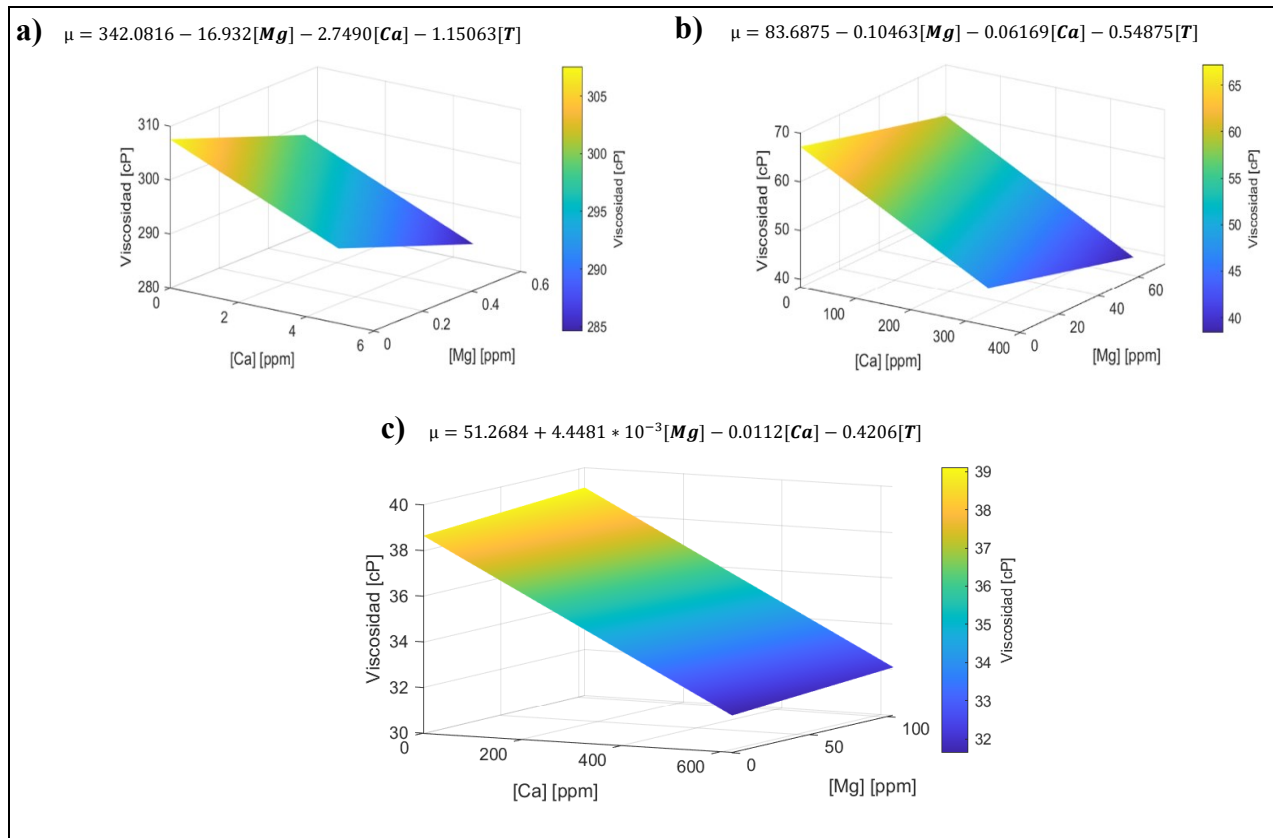
*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad alta media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$*



Por otro lado, usando los resultados del análisis estadístico, se abordó la metodología de superficie respuesta para predecir la viscosidad de las soluciones poliméricas en rangos de salinidad específico (Montgomery, 2013). La **Ecuación 5**, presenta el modelo general, en el cual se tienen en cuenta los efectos de cada una de las variables principales y de sus interacciones.

$$\mu = \beta_0 + \beta_1[Mg] + \beta_2[Ca] + \beta_3[T] + \beta_{12}[Mg][Ca] + \beta_{13}[Mg][T] + \beta_{23}[Ca][T] + \beta_{123}[Mg][Ca][T] \quad (\text{Ec. 5})$$

En la **Figura 9**, se presentan los modelos para el polímero A en cada una de las salinidades. En estos modelos solo se tuvieron en cuenta las variables principales, debido a que ninguna de las interacciones dobles y triples presentó un efecto significativo. Las gráficas se realizaron en el programa MATLAB R2019b, manteniendo la temperatura constante. En las gráficas presentadas en la **Figura 9**, se usó solo la temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Cada modelo se validó usando un punto fuera del diseño, el cual corresponde a las muestras 5, 10 y 15 en la **Tabla A1**.

**Figura 9***Superficie respuesta polímero A – 30°C*

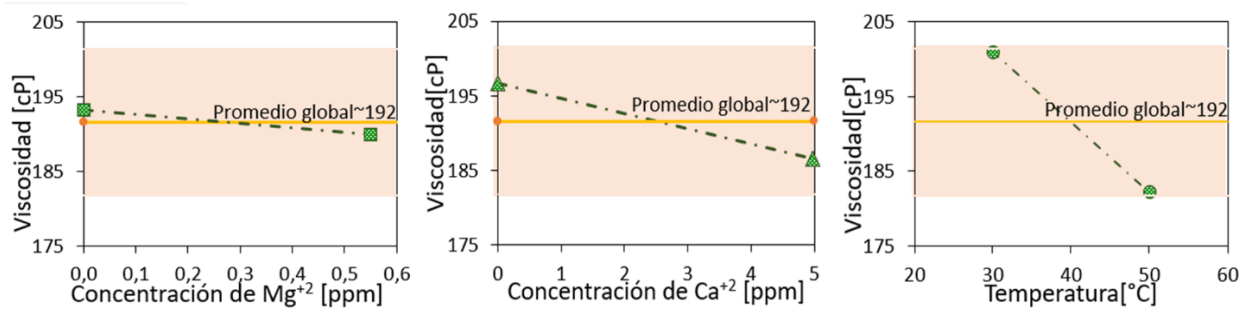
Nota: **a)** Viscosidad polímero A-Salinidad baja temperatura nivel bajo (30°C). **b)** Viscosidad polímero A-Salinidad media temperatura nivel bajo (30°C). **c)** Viscosidad polímero A-Salinidad alta temperatura nivel bajo (30°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP].

### 3.1.2. Polímero B

#### 3.1.2.1. Salinidad Baja (fuerza iónica contante de 0,005 M).

En la **Figura 10**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero B y una salinidad baja. Los resultados muestran que la temperatura tiene el efecto más fuerte, sin embargo, al ver la **Tabla B4**, el valor-p es mayor a 0,05 lo que implica que esta variable no tiene efecto significativo sobre la viscosidad. Se evidencia un efecto negativo en

la viscosidad, la fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor- $p=0,08$ > concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor- $p=0,14$ > concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor- $p=0,37$ . En la **Figura C4**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.



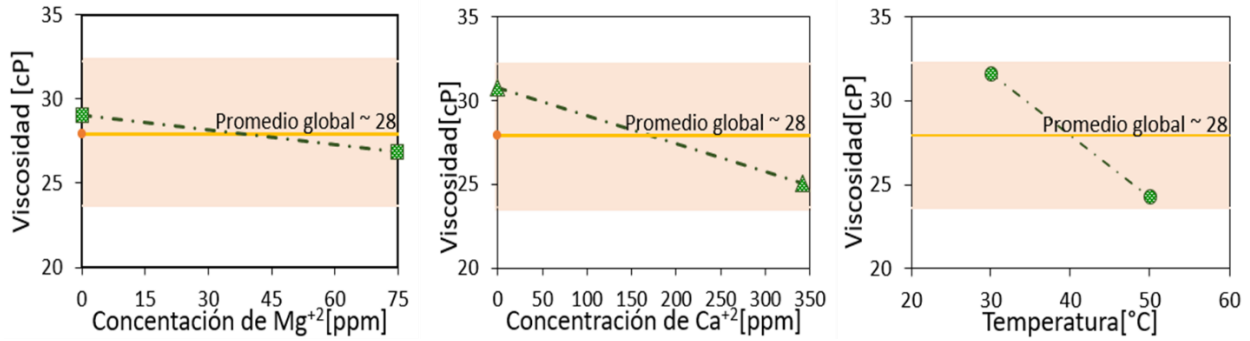
**Figura 10.** Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad baja media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$

### 3.1.2.2. Salinidad media (fuerza iónica constante de 0,146 M).

En la **Figura 11**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero B y una salinidad media. Los resultados muestran que la temperatura tiene el efecto más fuerte, sin embargo, a diferencia del experimento anterior en la **Tabla B5**, el valor- $p$  es menor a 0,05 lo que implica que esta variable tiene efecto significativo sobre la viscosidad. Se evidencia un efecto negativo en la viscosidad, la fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor- $p=0,02$ > concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor- $p=0,03$ > concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor- $p=0,08$ . En la **Figura C5**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 11

*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$ .*

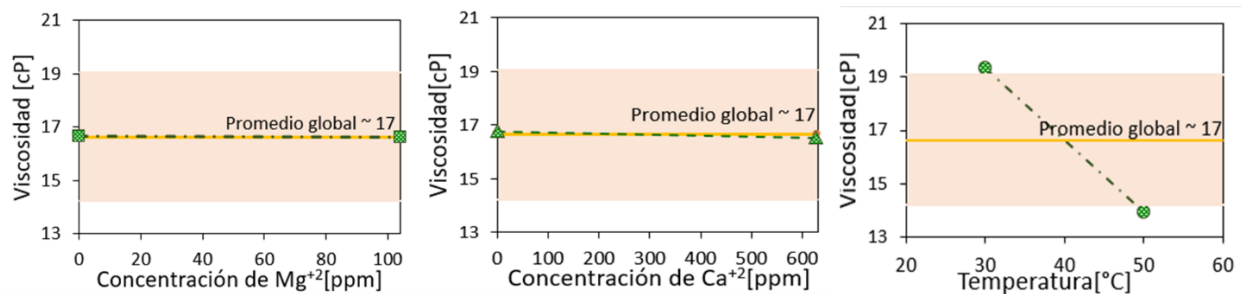


### 3.1.2.3. Salinidad Alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).

En la **Figura 12**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero B y una salinidad alta. Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto negativo y significativo sobre la viscosidad. También se puede ver que la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  tienden a ser líneas horizontales, lo cual se traduce en un efecto prácticamente nulo. Eso se corrobora con los valores-p bastante mayores a 0,05 **Tabla B6**. Se evidencia un efecto negativo de todas las variables estudiadas sobre la viscosidad. La fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,03> concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,53> concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor-p=0,91. En la **Figura C6**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 12

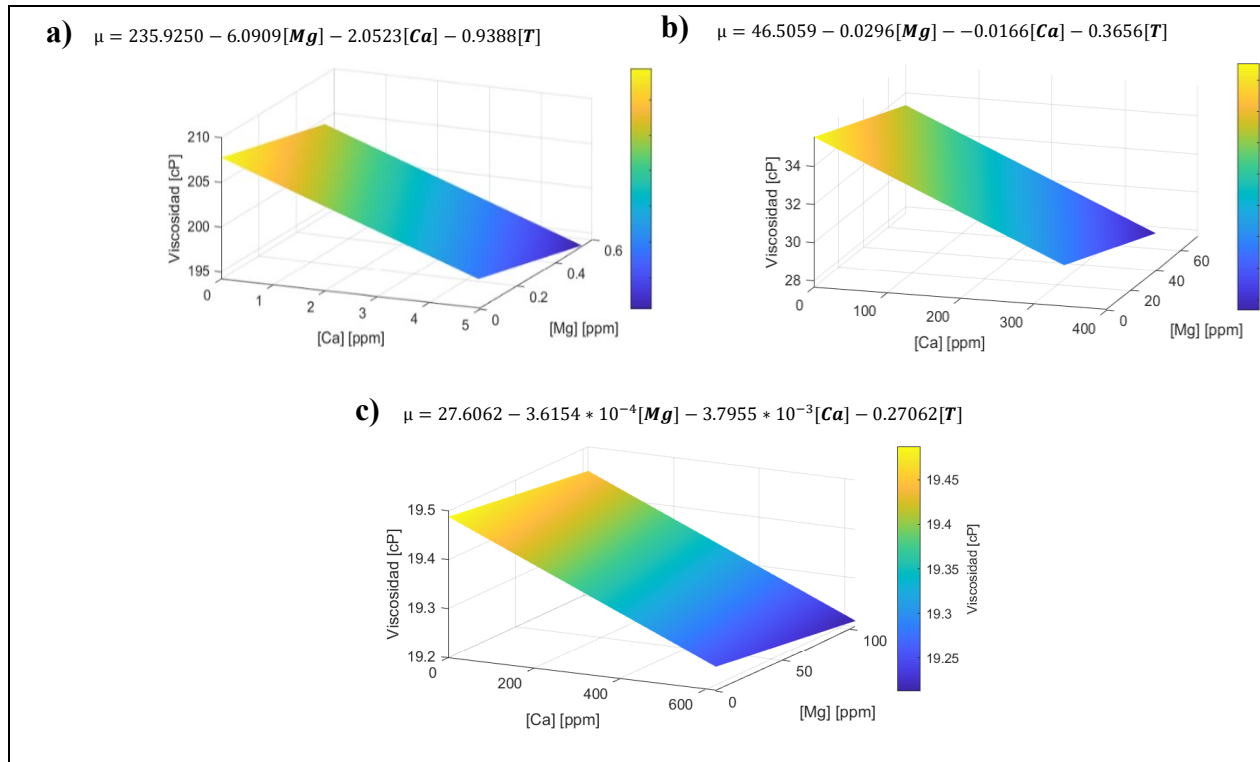
*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad alta media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$*



En la **Figura 13**, se muestran las gráficas del modelo de superficie respuesta para el polímero B. Las gráficas se presentan a una temperatura de 30°C.

**Figura 13**

*Superficie respuesta polímero B – 30°C*



Nota: **a)** Viscosidad polímero B-Salinidad baja temperatura nivel bajo (30°C). **b)** Viscosidad polímero B-Salinidad media temperatura nivel bajo (30°C). **c)** Viscosidad polímero B-Salinidad alta temperatura nivel bajo (30°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP]

### 3.1.3. Polímero C

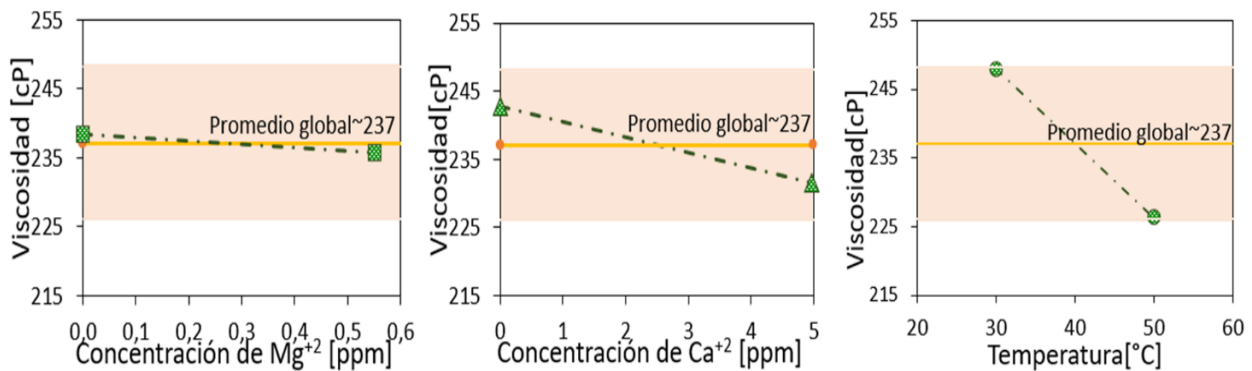
#### 3.1.3.1. Salinidad Baja (fuerza iónica constante de 0,005 M).

En la **Figura 14**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero C y una salinidad baja. Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto estadísticamente más importante. Sin embargo, se observa que se encuentra sobre los límites

del intervalo de confianza, y parece no cruzar el intervalo. No obstante, se puede ver en la **Tabla B7**, que el valor-p es menor a 0,05 por tal motivo la temperatura tiene efecto significativo sobre la viscosidad. Se evidencia un efecto negativo en la viscosidad, la fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,001> concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,003> concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor-p=0,01. En la **Figura C7**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.

### Figura 14

*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad baja media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$*



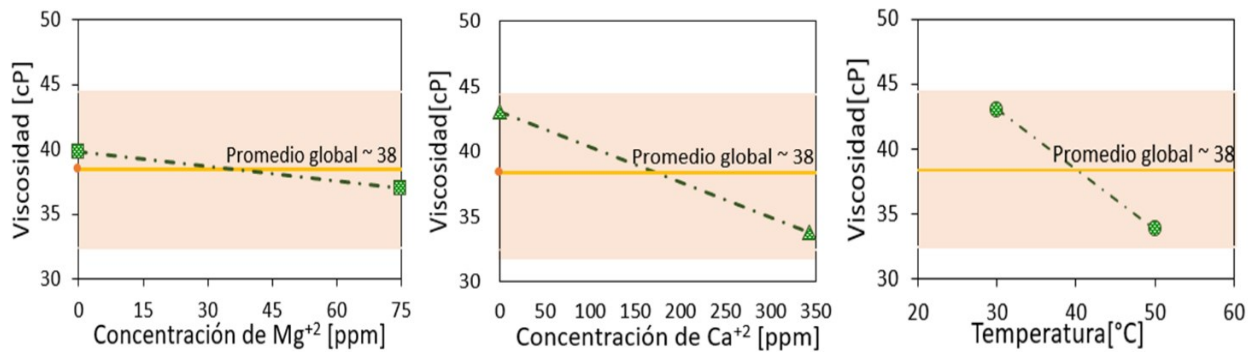
### 3.1.3.2. Salinidad media (fuerza iónica constante de 0,146 M).

En la **Figura 15**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero C y una salinidad media. Los resultados muestran que ninguna variable llega a ser significativa, a pesar de que se evidencia un efecto negativo en la viscosidad. La fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,01 > concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,01 > concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor p=0,05. Como se explicó con anterioridad, puede observar que los valores-p no coinciden con lo reportado en las gráficas de efectos, esto se debe a que la cantidad

de datos es muy baja y aumenta el grado de error en el experimento. En la **Figura C8**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.

**Figura 15**

*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$*

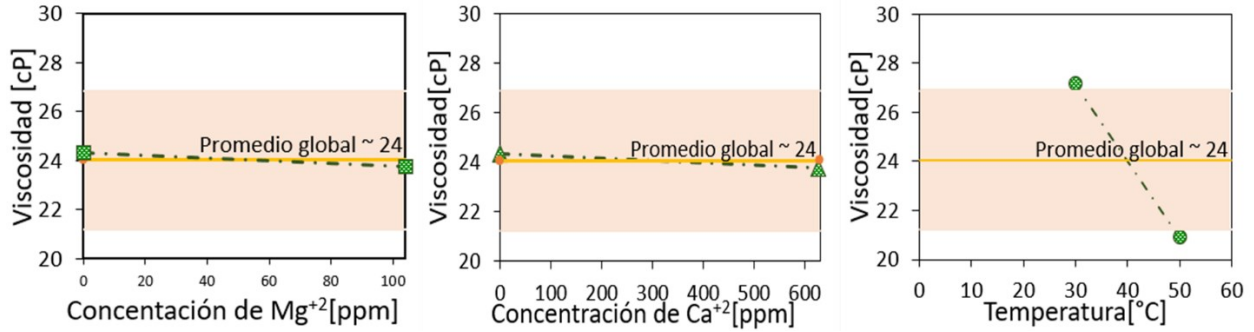


### 3.1.3.3. Salinidad Alta (fuerza iónica constante de 0,629 M).

En la **Figura 16**, se presentan las gráficas de efectos principales para la solución preparada usando el polímero C y una salinidad alta. Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto significativo. También se puede ver que la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  tienden a ser líneas horizontales, lo cual se traduce en un efecto prácticamente despreciable. Esto se corrobora con los unos valores-p bastante mayores a 0,05 (**Tabla B9**). Se evidencia un efecto negativo en la viscosidad, la fuerza de estos efectos siguió la tendencia: temperatura, valor-p=0,03> concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ , valor-p=0,53> concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ , valor-p=0,91. En la **Figura C9**, se presentan los gráficos de efectos de factores de interacción doble y triple.

**Figura 16**

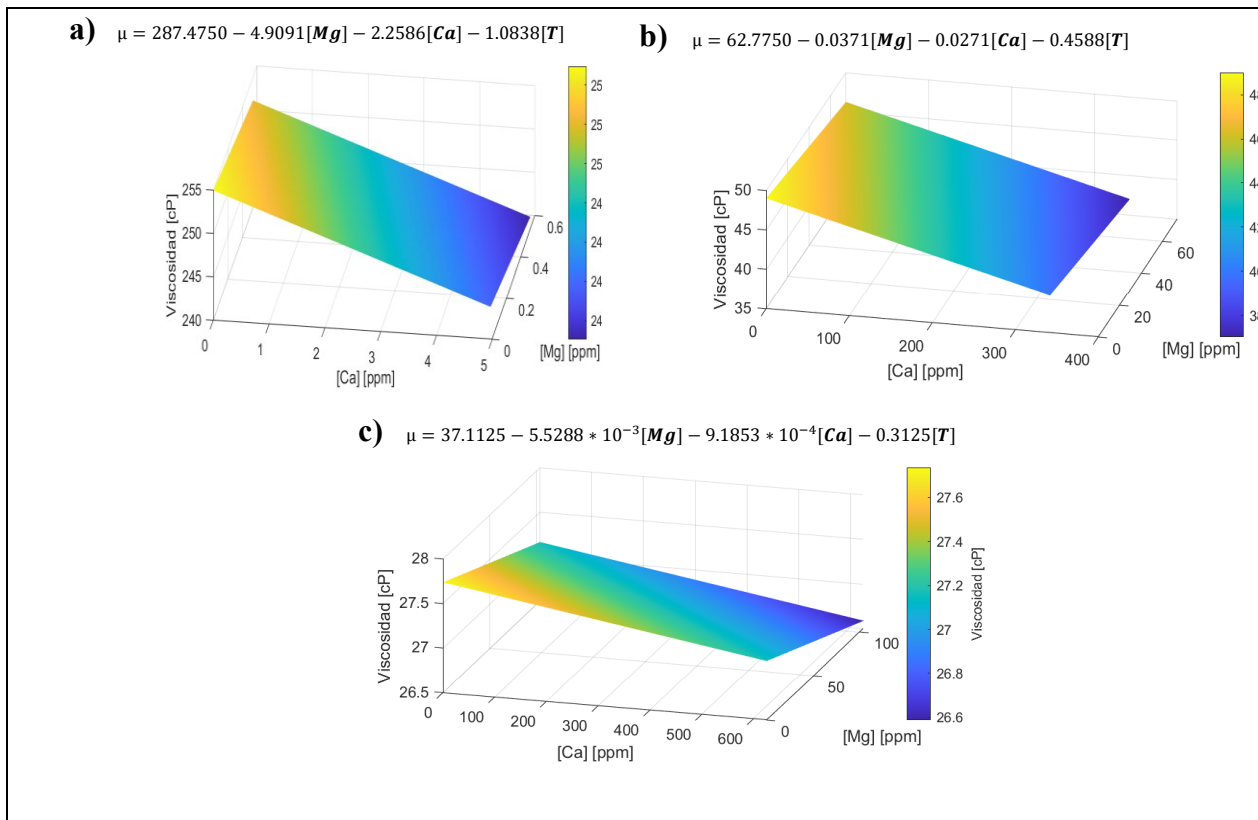
*Gráficos de interacción de efectos principales de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad alta media a un ECC de  $7,33 \text{ s}^{-1}$*



En la **Figura 17**, se muestran las gráficas del modelo de superficie respuesta del polímero C. Las gráficas se presentan a una temperatura de 30°C.

**Figura 17**

*Superficie respuesta polímero C – 30°C*



Nota: a) Viscosidad polímero C-Salinidad baja temperatura nivel bajo (30°C). b) Viscosidad polímero C-Salinidad media temperatura nivel bajo (30°C). c) Viscosidad polímero C-Salinidad alta temperatura nivel bajo (30°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP]

### 3.2. Discusión de resultados de viscosidad

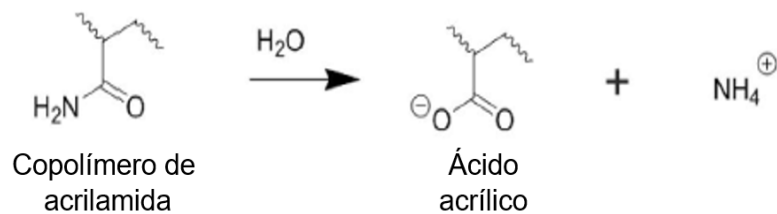
Bajo las condiciones experimentales estudiadas, los iones divalentes de calcio y de magnesio afectaron la viscosidad negativamente en todas las configuraciones moleculares de las soluciones poliméricas. Los efectos se evidenciaron en mayor medida a nivel medio de salinidad, entre [0 – 74,79] ppm de  $Mg^{+2}$  y [0 – 342] ppm de  $Ca^{+2}$ .

El efecto de la salinidad en las soluciones poliméricas se ha reportado previamente (Maia et al., 2011), (Pancharoen, 2009), (Gouveia et al., 2008), (Dupuis et al., 2011), (Taylor y Nasr-El-Din, 2007). Sin embargo, en este estudio se abordó el efecto de la salinidad sobre tres diferentes configuraciones moleculares, ya que se cuenta con un polímero HPAM estándar (polímero A) y dos polímeros con grupo sulfonado (polímero B y C).

Nurmi (Nurmi et al., 2018), Seright y colaboradores (Seright et al., 2010), exponen que la principal causa de la pérdida de viscosidad en las soluciones de HPAM es la reacción de hidrólisis que convierte restos de copolímero de acrilamida en ácido acrílico *Figura 18*. El grupo de ácido carboxílico en la fracción ácido acrílico, es susceptible a la interacción con cationes divalentes en la salmuera, los cuales forman complejos entre los grupos aniones y los iones divalentes que son incapaces de solubilizarse y, por ende, pueden precipitar. Esta interacción hace que la cadena de polímero se enrolle y pierda viscosidad, si hay una cantidad excesiva de ácido acrílico. Levitt y Pope (Levitt y Pope, 2008) plantean que si el grado de hidrólisis (-COO-) es mayor a 0,33 a una temperatura de 30°C, el nivel de ácido acrílico es demasiado alto y conlleva a una precipitación.

#### Figura 18

*Hidrolisis de copolímero de acrilamida*



Nota: Tomado de (Nurmi et al., 2018).

En el caso del Polímero A tipo HPAM estándar (copolímero de acrilamida y acrilato), se puede notar que este tipo de pérdida de viscosidad no se observa en la ausencia de cationes divalentes, como se ve en los experimentos a salinidad baja (*Sección 3.1.1.1.*), donde la concentración de iones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  es respectivamente ente [0 - 4,97] ppm y entre [0 - 0,55] ppm, lo cual es muy bajo y por ende no se tiene un efecto significativo sobre la viscosidad. Esto se corrobora con las investigaciones de Nurmi y Colaboradores (Nurmi et al., 2018), donde se menciona anteriormente que el grupo de ácido carboxílico en la fracción ácido acrílico es susceptible a la interacción con cationes divalentes en la salmuera de preparación de la solución del polímero. Debido a que esta salmuera no cuenta con una cantidad significativa de cationes divalentes, no se presenta en mayor medida esta interacción.

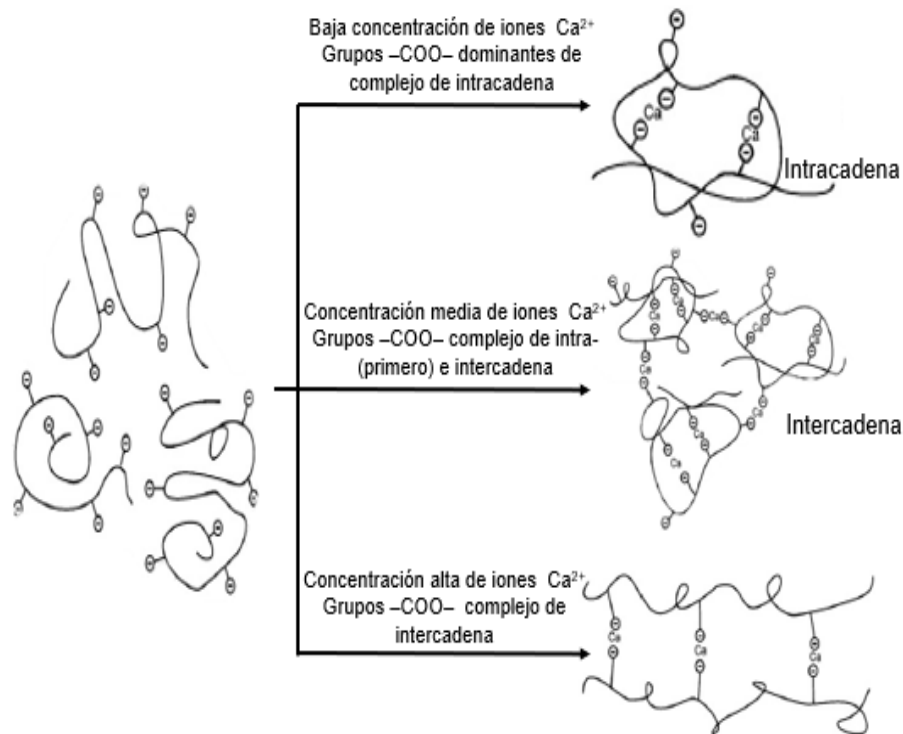
De acuerdo con los experimentos desarrollados para el polímero A, la viscosidad de la solución polimérica es afectada en mayor medida por la concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$ , en su mayoría a salinidad media y alta (*Sección 3.1.1.2 y 3.1.1.3.*). Wever y colaboradores (Wever et al., 2011) junto con Shufu Peng y Chi Wu (Peng y Wu, 1999) plantean que ciertos iones metálicos como el  $\text{Ca}^{2+}$ , pueden interactuar específicamente con grupos carboxílicos. Si los grupos carboxílicos están unidos a una cadena de polímero con columna vertebral, como un HPAM, la interacción podría conducir a una agregación en cadena a través de la formación de un “complejo” de poli-ión/metal. Ahora bien, dependiendo del grado de hidrólisis ( $-\text{COO}^-$ ) y la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , este complejo

podría estar dominado por un complejo de intracadena o intercadena, es decir, un complejo que se forma a partir de las cadenas laterales de una sola molécula o entre las cadenas de varias moléculas de polímero respectivamente. Peng y Wu (Peng y Wu, 1999) exponen que se puede observar cada HPAM como una cadena larga de bobinas con cientos de "adhesivos" (-COO-) (en este caso son los ligandos del complejo). Dos "adhesivos" y un ion  $\text{Ca}^{2+}$ , pueden conducir la formación de un complejo  $(-\text{COO})_2\text{Ca}$  termodinámicamente estable. Finalmente, los "puntos de enlace" entre cadenas dan como resultado la agrupación de las cadenas HPAM, como se puede observar en la

**Figura 19.**

### Figura 19

*Comportamiento de complejo de HPAM a diferentes condiciones*



Nota: diferentes condiciones: grado de hidrólisis(-COO-) y la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . Tomado de: (Peng y Wu, 1999).

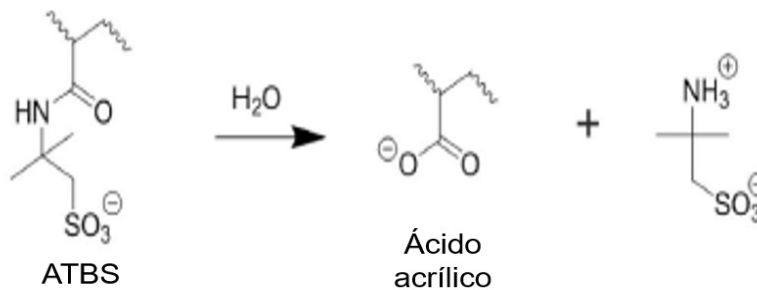
Así mismo, experimentalmente la concentración de magnesio no presentó un efecto significativo en ninguno de los experimentos (*Sección 3.1.1.1., 3.1.1.2. y 3.1.1.3.*), lo cual se apoya en lo reportado por Zaitoun y Potie (Zaitoun y Potie, 1983), quienes concluyen que el magnesio es un precipitante más pobre que el calcio, debido a que no hay precipitación a 400 ppm concentración de polímero, y sólo una precipitación muy pequeña ocurre a 1000 ppm del polímero. En el caso de los experimentos tratados en ese trabajo, se usó una concentración de 2000 ppm de polímero.

Por otro lado, para las configuraciones moleculares de los polímeros B y C, no se observó un efecto significativo de los iones divalentes (*Sección 3.1.2 y 3.1.3*). Roland Reichenbach-Klinke y colaboradores (Reichenbach-Klinke et al., 2011), reportan que el precipitado (formado por complejos entre los grupos aniones del polímero y los iones divalentes encontrados en la salmuera que son incapaces de solubilizarse) puede bloquear los canales de formación y, por tal motivo, la viscosidad de la solución polimérica cae drásticamente. A pesar de que estos polímeros (B y C), cuentan con grados de hidrólisis menores a la configuración polimérica A (*Tabla A2*), siendo de 25% y 27% respectivamente, cuando la cantidad de grupos (-COO-) es menor, el fenómeno de precipitación se debe a una mala solvatación, lo cual fue registrado por Ikegami y Imai (Ikegami y Imai, 1962). Sin embargo, la configuración polimérica B (un sulfonado de copolímeros ATBS y acrilamida) y la configuración polimérica C (una acrilamida/ATBS/ácido acrílico), cuentan con grupos sulfonados, lo cual puede reducir hasta cierto punto el efecto descrito anteriormente, debido a que el ATBS también se puede hidrolizar en ácido acrílico, ver *Figura 20*. Debido a la incorporación de ciertos grupos funcionales en el copolímero, como el sulfonato o sulfato, estos grupos se coordinan con los cationes divalentes de la sal en un grado mucho menor. En consecuencia, la cadena de polímero permanece soluble y estas llamadas poliacrilamidas sulfonadas ya no precipitan (Reichenbach-Klinke et al., 2011). Además, Moradi-Araghi y

colaboradores (Moradi-Araghi et al., 1987) sostienen que los copolímeros de acrilamida y el ácido butil-sulfónico terciario de acrilamida (ATBS), han mejorado la estabilidad del HPAM a altas temperaturas y en salmueras con salinidad alta. Sin embargo, el efecto del ATBS en la temperatura no se logra evidenciar en los experimentos, debido a que las temperaturas tratadas no son lo suficientemente altas, siendo 30°C y 50°C. Por otro lado, el efecto del ATBS en salmueras con alta salinidad es significativamente notable, lo cual se puede observar en los experimentos a salinidad alta tanto del polímero B como el C (*Sección 3.1.2.3 y 3.1.3.3*). En estos, se aprecia que el efecto de la concentración de iones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  es prácticamente despreciable.

### Figura 20

#### *Hidrólisis del ATBS*



Nota: Tomado de: (Nurmi et al., 2018)

Por su parte, Jouenne S. (Jouenne, 2020) sostiene que el efecto de la temperatura es más importante cuanto que el efecto del catión divalente es alto (correspondiente a una fuerte interacción carboxilato- $\text{Ca}^{2+}$ ), como se puede observar en los experimentos a salinidad alta. En estos sistemas, la temperatura tiene un efecto significativo en la viscosidad, tanto en el polímero B como en el C (*Sección 3.1.2.3 y 3.1.3.3*). Sin embargo, la interacción sulfonato- $\text{Ca}^{2+}$  no es tan fuerte como la interacción carboxilato- $\text{Ca}^{2+}$ . Como consecuencia, el efecto del  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la viscosidad

es pequeño en comparación con un polímero HPAM estándar (en este caso la configuración molecular A *Sección 3.1.1.2.*).

### **3.3.Pruebas de viscoelasticidad**

El desarrollo de las pruebas reológicas se enfocó en la determinación de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en ensayos oscilatorios. Se seleccionaron 5 diferentes concentraciones de magnesio y calcio para los polímeros A, B y C, a salinidad baja (fuerza iónica constante de 0,005 M). A esta salinidad, se registraron las viscosidades más altas, de manera que se espera que estas soluciones exhiban un comportamiento viscoelástico importante. De esta manera, se hace más evidente la comparación de los resultados entre las diferentes concentraciones de sales en función de la concentración de los iones divalentes para alcanzar lo planteado en el objetivo específico 2 del proyecto.

#### **3.3.1. Barrido de amplitud**

Los resultados obtenidos permiten evidenciar el rango de viscoelasticidad lineal (RVL) sobre el cual las soluciones poliméricas no sufren cambios estructurales irreversibles. La **Figura 21** muestra la comparación de los resultados obtenidos para cada uno de los polímeros trabajados a las diferentes concentraciones. Se verificó que en todas las soluciones poliméricas estudiadas se trabajara sobre el RVL.

El área sombreada en la **Tabla 2**, presenta los códigos utilizados para facilitar la leyenda de la **Figura 21** y **Figura 22**, para cada tipo de polímero, con su respectiva concentración de sales.

**Tabla 2**

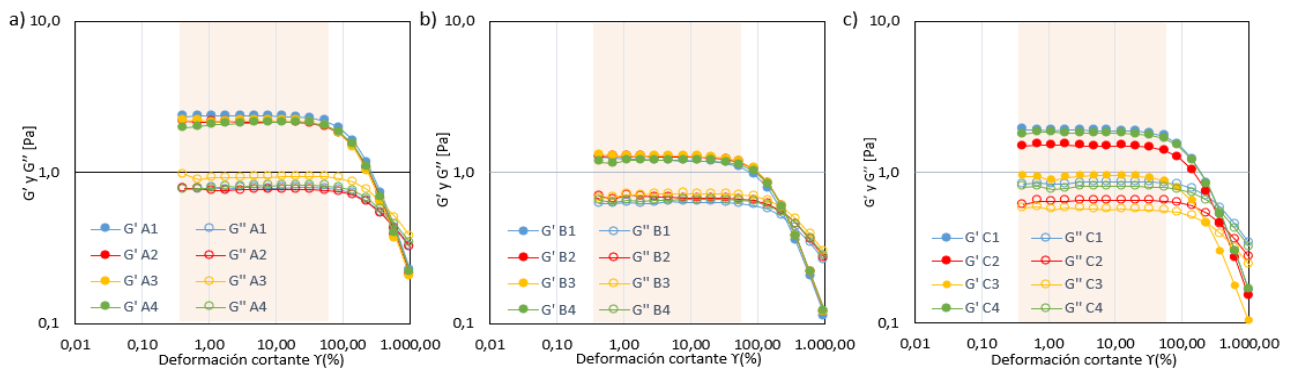
*Códigos de leyenda de gráficas*

Concentración de iones		Polímero A	Polímero B	Polímero C
Ca <sup>+2</sup> =4,97	Mg <sup>+2</sup> =0,55	A1	B1	C1
Ca <sup>+2</sup> =4,97	Mg <sup>+2</sup> =0	A2	B2	C2
Ca <sup>+2</sup> =0	Mg <sup>+2</sup> =0,55	A3	B3	C3
Ca <sup>+2</sup> =0	Mg <sup>+2</sup> =0	A4	B4	C4

La región sombreada en la **Figura 21** representa el RVL y se aprecia que para todas las soluciones a las diferentes concentraciones se obtiene el mismo rango. Para todos los casos,  $G'$  es mayor que  $G''$ , es decir que el comportamiento elástico predomina sobre el viscoso. Además, se obtiene siempre el mismo límite de esta región lineal, llamado umbral de esfuerzo. Esto quiere decir que el esfuerzo cortante más alto aplicado antes de que los polímeros comiencen a deformarse es el mismo para todos, para las diferentes concentraciones de magnesio y calcio, debido a que la fuerza iónica es constante (Tapias Hernandez et al., 2018). Adicionalmente, las sales divalentes tuvieron mayor efecto sobre los polímeros A y C, especialmente el polímero C, el cual presentó valores de  $G'$  y  $G''$  muy diferentes entre las soluciones.

**Figura 21**

*Diagrama de barrido de amplitud de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) a las diferentes concentraciones de iones de magnesio y calcio*



Nota: **a)** polímero A. **b)** polímero B. **c)** polímero C

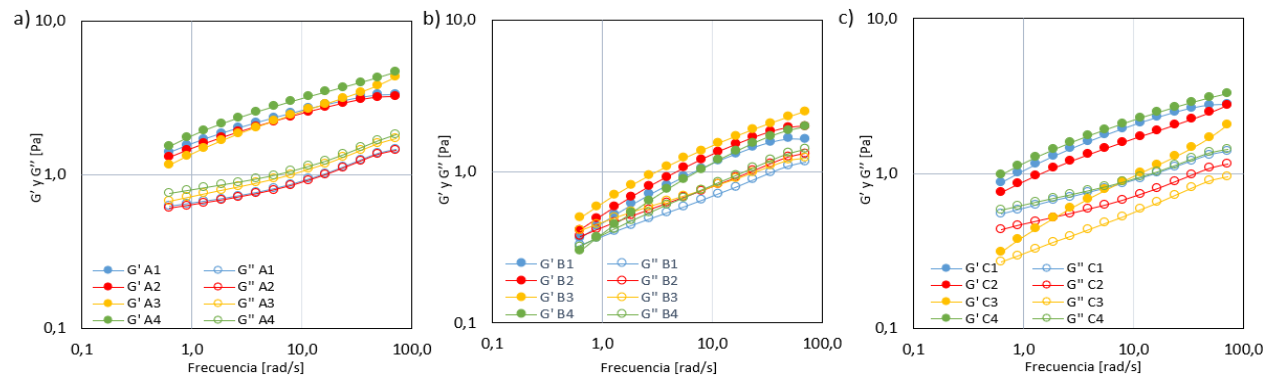
### 3.3.2. Barrido de frecuencia

Para la caracterización de las soluciones poliméricas, se procedió a ejecutar los barridos de frecuencia usando un valor constante de la deformación, dentro del régimen lineal, ver **Figura 21**. Todas las mediciones fueron realizadas a un 80% del valor de deformación máximo (dentro del RLV), para eliminar el riesgo de que alguna prueba oscilara fuera de este rango.

El comportamiento del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del módulo de pérdida ( $G''$ ) de cada solución polimérica se puede observar en la **Figura 22**, evidenciándose que ambos módulos presentan un crecimiento directamente proporcional al incrementarse la frecuencia. Para los tres polímeros estudiados, en todo el rango de frecuencia, el módulo de almacenamiento está por encima del módulo de pérdida, es decir, el carácter elástico predomina sobre el carácter viscoso ( $G' > G''$ ), lo cual nos permite afirmar que a estas condiciones las soluciones obtienen un comportamiento típico de un sólido viscoelástico (Ferry, 1980).

**Figura 22**

*Diagrama de frecuencia de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) a las diferentes concentraciones de iones de magnesio y calcio*



Nota: **a)** polímero A. **b)** polímero B. **c)** polímero C

Se aprecia que para los polímeros B y C, los módulos tienden a alcanzar una meseta, característica de polímeros con un mayor peso molecular, lo cual se ratifica con la descripción molecular de cada polímero (ver *Figura 4*).

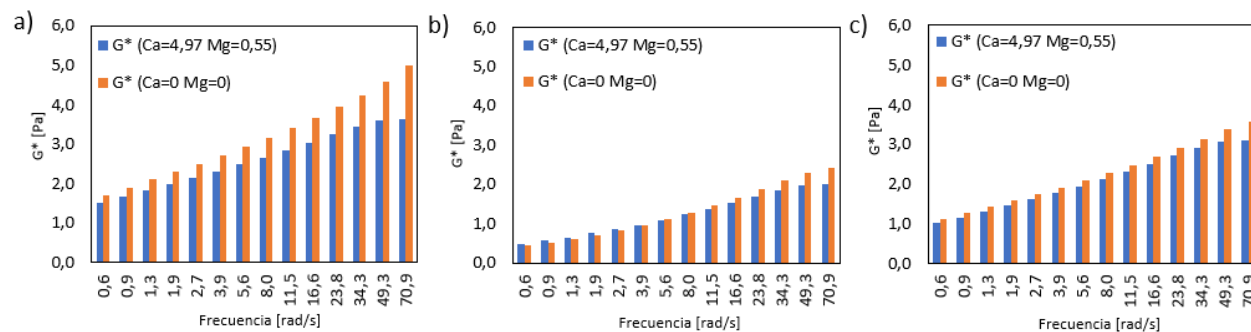
Los sistemas A, B y C, presentados en la *Figura 22*, mostraron una cierta similitud en los comportamientos del módulo viscoso y elástico para las diferentes concentraciones. Sin embargo, se percibió la influencia que tienen los iones divalentes de magnesio y calcio en las soluciones poliméricas, donde para los polímeros A y C, el mayor valor de los módulos  $G'$  y  $G''$  fue alcanzado en ausencia de dichos iones, mientras que para el polímero B, el mayor valor de los módulos fue alcanzado cuando se tenía ausencia de calcio y una concentración de magnesio de 0,55 ppm.

Las anteriores pruebas reológicas nos permiten afirmar que, los iones de calcio y magnesio afectan negativamente la viscoelasticidad de las soluciones poliméricas. A mayor concentración de calcio, los módulos de almacenamiento y pérdida son menores para todas las soluciones poliméricas. Por otro lado, el ion que más repercusión tiene es el calcio, el cual se encuentra con mayor frecuencia en las rocas de los yacimientos, y en concentraciones mayores en comparación con el ion de magnesio.

La *Figura 23*, realizada a partir de los valores obtenidos en el barrido de frecuencia, muestra la diferencia entre el módulo complejo  $G^*$  alcanzado cuando se encuentra la máxima concentración de calcio y magnesio (4,97 ppm y 0,55 ppm) y cuando hay ausencia de estos. Se aprecia que, a diferencia de los polímeros B y C, el polímero A fue el más afectado con la presencia de estos dos iones.

**Figura 23**

*Diferencia entre los módulos complejos ( $G^*$ ) alcanzados en el diagrama de frecuencia para las concentraciones máximas y mínimas que pueden alcanzar los iones de calcio y magnesio*



Nota: **a)** polímero A, **b)** polímero B), **c)** polímero C

Estos resultados pueden deberse a que el polímero A presenta un mayor porcentaje de hidrólisis, (ver **Tabla A2**), lo cual lo vuelve más sensible a la salinidad y dureza del agua, además de que se puede facilitar la precipitación de los iones haciendo que su rendimiento disminuya (Chaparro et al., 2019). Por otro lado, Los polímeros B y C, al tener copolímeros ATBS y un grado de hidrólisis menor, minimizan el efecto del fenómeno de precipitación, y hacen que la diferencia de los valores de  $G^*$  entre cuando existen iones de calcio y magnesio, y cuando hay ausencia se ellos, se vea menos afectado en comparación con el polímero A (Perttamo, 2013).

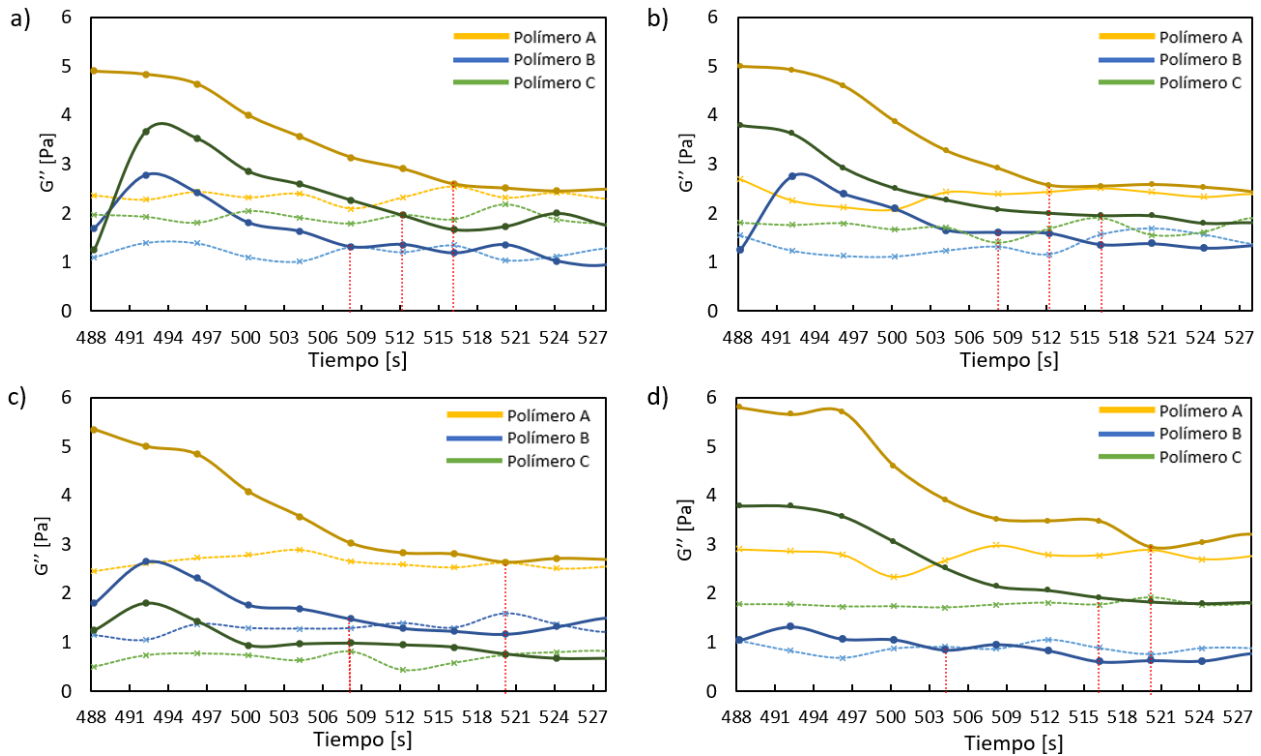
### 3.3.3. Ensayo de recuperación de la estructura

Para determinar el tiempo de recuperación, el ensayo constó de tres intervalos (ver **Figura 5**). La **Figura 24** muestra una ampliación del tercer intervalo, el cual es obtenido después de permanecer en estado estacionario a una tasa de corte de  $7,33 \text{ s}^{-1}$ , y enseña la respuesta de los módulos  $G'$  de cada configuración polimérica para todas las concentraciones, cuando se retomaron las condiciones iniciales a una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1%. El comportamiento

de cada solución polimérica para todas las concentraciones en los tres intervalos se encuentra en la **Figura G1**.

**Figura 24**

*Diagrama de recuperación de estructuras de los polímeros A, B, C:*



Nota: Concentraciones de iones: **a)**  $\text{Ca}^{+2}=4,97$   $\text{Mg}^{+2}=0,55$ . **b)**  $\text{Ca}^{+2}=4,97$   $\text{Mg}^{+2}=0$ . **c)**  $\text{Ca}^{+2}=0$   $\text{Mg}^{+2}=0,55$ . **d)**  $\text{Ca}^{+2}=0$   $\text{Mg}^{+2}=0$ .

En la **Figura 24** se observan dos tipos de línea, la continua representa los módulos obtenidos en el intervalo 3, y la punteada, los módulos que se presentaron en el intervalo 1, es decir, antes de someterse a la tasa de corte de  $7,33 \text{ s}^{-1}$  en estado estacionario. Se observa que los polímeros tienen una recuperación gradual cuando el esfuerzo de cizallamiento es removido, ya que la línea del intervalo 3 tiende a comportarse como la del intervalo 1. Para los tres polímeros, los valores del módulo de almacenamiento fueron recuperados durante el intervalo 3, lo cual indica que estas

soluciones no exhiben tixotropía (Sánchez, 2017). A pesar de que se aprecian diferencias entre los tiempos de recuperación, el efecto de los iones divalentes de calcio y magnesio no es muy grande. Así pues, en la aplicación, cuando estos fluidos son sometidos a cizallamientos después de pasar por sistemas de bombeo que los llevan hasta el yacimiento, son capaces de recuperar su estructura y cumplir con su función de viscoelasticidad. De la misma manera, se puede afirmar que cuando el cizallamiento es alto al pasar por gargantas de poro muy estrechas, los iones divalentes no alteran significativamente el tiempo de recuperación.

#### 4. Conclusiones

- En las condiciones estudiadas, un aumento en la concentración de iones divalentes de calcio y de magnesio disminuyó la viscosidad para las diferentes configuraciones poliméricas. Entre las concentraciones estudiadas, la concentración de calcio tuvo el efecto más fuerte en la disminución de la viscosidad. Por el contrario, el efecto del ion de magnesio sobre esta propiedad fue básicamente despreciable. Por otro lado, los efectos de estos iones fueron más notorios en la configuración polimérica A debido a que este polímero no cuenta con un grupo sulfonado (ATBS), a diferencia de las configuraciones poliméricas B y C.
- La existencia de los iones divalentes de calcio y magnesio disminuye el comportamiento elástico de todos polímeros estudiados. La configuración polimérica A fue la configuración que más se vio más afectada por la presencia de estos dos iones. Por otro lado, todas las configuraciones moleculares mostraron tener un comportamiento no tixotrópico ya que recuperaron su valor inicial de  $G'$ , donde el efecto de los iones divalentes fue mínimo.

#### 5. Recomendaciones

- Se recomienda hacer pruebas extensionales de viscoelasticidad con la finalidad de tener mediciones más precisas, y evaluar las configuraciones moleculares a temperaturas más

altas tales como 70 y 80°C, para tener un espectro más grande sobre el comportamiento de estas soluciones.

- Se recomienda ejercer el estudio en estructuras moleculares que incluyan nanopartículas y biopolímeros para mejorar propiedades de degradación mecánica y estabilidad térmica.

**Referencias bibliográficas**

- Acosta, A. (2017, October 28). El recobro mejorado: la tabla de salvación. *La República*.  
<https://www.larepublica.co/analisis/amytkar-d-acosta-m-557896/el-recobro-mejorado-la-tabla-de-salvacion-2563661>
- ASTM International. (2019). Standard test methods for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. *ASTM D2216 - 19, 04(08)*.
- Berg, J. (2009). *An Introduction to Interfaces and Colloids - The Bridge to Nanoscience*. World Scientific.
- BP plc. (2020). Statistical Review of World Energy. In *Statistical Review of World Energy 2020 69<sup>th</sup> edition* (pp. 8–9).
- Chaparro, M., Nariño, R., y Garcia, H. (2019). *Análisis de Resultados de Pruebas Experimentales a Escala Laboratorio para la Optimización del Proceso de Selección de Polímeros como Método de Recobro Mejorado*.
- Chauveteau, G. (2005). Rheology and Transport in Porous Media of New Water-Shutoff/Conformance-Control Microgels. *Journal of Petroleum Technology*, 57(11), 71–72.  
<https://doi.org/10.2118/1105-0071-JPT>
- Colombia Energía. (2016). Recobro mejorado, una mirada a esta innovadora alternativa. *Colombia Energía. La Revista de La Industria Energética Colombiana*, 17–19.
- Dupuis, G., Rousseau, D., Tabary, R., y Bruno, G. (2011). Flow of Hydrophobically Modified Water-Soluble-Polymer Solutions in Porous Media: New Experimental Insights in the Diluted Regime. *SPE Journal*, 16(01), 43–54. <https://doi.org/10.2118/129884-PA>

- Ecopetrol. (2019). Instructivo para la preparación de geles y polímeros utilizados en recobro químico. *GTN-I-1444*.
- Ecopetrol. (2020). Instructivo para la Determinación del Porcentaje de Hidrólisis en Poliacrilamidas. *GTN-I-1468*.
- Espinosa, C., y Torres, K. (2015). *Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extrapesados*.
- Fernández, I. (2011). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. In *Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera*.
- Ferry, J. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers 3rd Edition*.
- Gouveia, L., Paillet, S., Khoukh, A., Grassl, B., y Müller, A. (2008). The effect of the ionic strength on the rheological behavior of hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions mixed with sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1–3), 211–218.
- Guerrero, D., García, K., y Rincón, C. (2019). *Producción limpia y sustentable: un análisis a las fuentes de energía renovable*.
- Ikegami, A., y Imai, N. (1962). Precipitation of polyelectrolytes by salts. *Journal of Polymer Science*, 56(163), 133–152. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205616312>
- Jouenne, S. (2020). Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107545. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545>

- Kamal, M. R., y Mutel, A. (1985). Rheological Properties of Suspensions in Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Journal of Polymer Engineering*, 5(4), 293–382. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.1985.5.4.293>
- Lager, A., Webb, K. J., Black, C. J. J., Singleton, M., y Sorbie, K. (2008). Low salinity oil recovery - and experimental investigation. *Petrophysics*, 49(01), 28–35.
- Levitt, D., y Pope, G. A. (2008, April 20). Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery. *All Days*. <https://doi.org/10.2118/113845-MS>
- Maia, A., Villetti, M., Vidal, R., Borsali, R., y Balaban, R. (2011). Solution Properties of a Hydrophobically Associating Polyacrylamide and its Polyelectrolyte Derivatives Determined by Light Scattering, Small Angle X-ray Scattering and Viscometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(03), 489–500.
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments*. John Wiley and Sons, Inc.
- Moradi-Araghi, A., Cleveland, D. H., y Westerman, I. J. (1987, February 4). Development and Evaluation of EOR Polymers Suitable for Hostile Environments: II-Copolymers of Acrylamide and Sodium AMPS. *All Days*. <https://doi.org/10.2118/16273-MS>
- Nieto, L., y Ortega, B. (2016). *Evaluación Técnico financiera para un proyecto de inyección de polímeros*.
- Nurmi, L., Sandengen, K., Hanski, S., y Molesworth, P. (2018, April 14). Sulfonated Polyacrylamides - Evaluation of Long Term Stability by Accelerated Aging at Elevated Temperature. *Day 3 Mon, April 16, 2018*. <https://doi.org/10.2118/190184-MS>
- Oil Channel. (2019). *Oil Channel - más cerca de la industria*.

<https://www.oilchannel.tv/noticias/por-que-apostar-le-al-recobro-mejorado>

Oil production. (2016). Oil-EOR Handbook ESP. *Geología Del Petróleo - Sistemas Petrolíferos*, 8–9. [http://www.oilproduction.net/files/EOR Handbook.pdf](http://www.oilproduction.net/files/EOR%20Handbook.pdf)

Oilfield Glossary. (2021). *Recuperación mejorada de petróleo*. Recuperación Mejorada de Petróleo. <https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/e/eor>

Pancharoen, M. (2009). *physical properties of associative polymer*.

Peng, S., y Wu, C. (1999). Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide)/Calcium(II) Complexes. *Macromolecules*, 32(3), 585–589. <https://doi.org/10.1021/ma9809031>

Perttamo, E. (2013). *Characterization of Associating Polymer Solutions*. Center for Integrated Petroleum Research.

Reichenbach-Klinke, R., Langlotz, B., Wenzke, B., Spindler, C., y Brodt, G. (2011). *Hydrophobic Associative Copolymer with Favorable Properties for the Application in Polymer Flooding*. Society of Petroleum Engineers.

Ritchie, H. (2020). Electricity is only one part of total energy -decarbonizing electricity is only one step towards a low -carbon energy system. *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/electricity-mix#electricity-is-only-one-part-of-total-energy-decarbonizing-electricity-is-only-one-step-towards-a-low-carbon-energy-system>

Ritchie, H., y Roser, M. (2017). Fossil Fuels. *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>

Rojas, J. (2013). *Estudio para implementar recuperación mejorada por inyección de polímeros en*

*un campo del oriente ecuatoriano.*

Sánchez, C. (2017). *Estudio y Caracterización Reológica de Fluidos de Perforación Basados en Agua y Betonitas Sódica Natural. Ecuador.*

Seright, R. S. . S., Campbell, A. R. . R., Mozley, P. S. . S., y Han, P. (2010). Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. *SPE Journal*, 15(02), 341–348. <https://doi.org/10.2118/121460-PA>

Severiche, J., y Hincapie, R. (2015). Inyección polimérica, un proceso clave para incrementar los factores de recobro. *Colombia Energía. La Revista de La Industria Energética Colombiana*, 48–49.

Sinchitullo, J. (2015). *Mejora en la estimación del factor de recobro de los reservorios de la cuenca Talara Offshore.*

Tang, G., y Morrow, N. (1997). Salinity, temperature, oil composition and oil recovery and waterflooding. *SPE Res Eng* 12, 12(04), 269–276. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/36680-PA>

Tapias Hernandez, F. A., Lizcano Niño, J. C., y Zanoni Lopes Moreno., R. B. (2018). Effects of salts and temperature on rheological and viscoelastic behavior of low molecular weight HPAM solutions. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 16(1), 19–35. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n1-2018002>

Taylor, K. C., y Nasr-El-Din, H. A. (2007, April 5). Hydrophobically Associating Polymers for Oil Field Applications. *Canadian International Petroleum Conference*. <https://doi.org/10.2118/2007-016>

Wever, D. A. Z., Picchioni, F., y Broekhuis, A. A. (2011). Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1558–1628. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006>

Zaitoun, A., y Potie, B. (1983, April 4). Limiting Conditions for the Use of Hydrolyzed Polyacrylamides in Brines Containing Divalent Ions. *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. <https://doi.org/10.2118/11785-MS>

## Apéndices

## APÉNDICE A – Datos experimentales soluciones poliméricas

Tabla A1

*Composición en gramos por litro de cada sal en la salmuera sintética*

Muestra	NaCl [g/L]	KCl [g/L]	MgCl <sub>2</sub> [g/L]	CaCl <sub>2</sub> [g/L]
<b>Fuerza iónica constante=0,005 (Salinidad baja)</b>				
1	0,248	0,002	0,002	0,014
2	0,251	0,002	0,000	0,014
3	0,262	0,002	0,002	0,000
4	0,265	0,002	0,000	0,000
<b>Fuerza iónica constante=0,146 (Salinidad media)</b>				
5	6,486	0,028	0,293	0,947
6	6,846	0,028	0,000	0,947
7	7,483	0,028	0,293	0,000
8	7,843	0,028	0,000	0,000
<b>Fuerza iónica constante=0,629 (Salinidad alta)</b>				
9	33,534	0,093	0,407	1,733
10	34,034	0,093	0,000	1,733
11	35,360	0,093	0,407	0,000
12	35,860	0,093	0,000	0,000

Para la correcta preparación de las soluciones poliméricas se realizó la caracterización, la cual incluye un porcentaje de hidrólisis y humedad, mostrada a continuación.

Tabla A2

*Porcentaje de humedad y porcentaje de hidrólisis*

Nombre	Porcentaje de Humedad promedio(%)	Porcentaje de Hidrólisis Promedio(%)
Polímero A	9,91	32
Polímero B	13,55	25
Polímero C	5,81	27

**Tabla A3**

*Viscosidades experimentales a diferentes condiciones de temperatura y concentraciones de iones divalentes de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$*

Muestra	$Mg^{+2}$ [ppm]	$Ca^{+2}$ [ppm]	Polímero A		Polímero B		Polímero C	
			30 °C	50°C	30 °C	50°C	30 °C	50°C
			$\mu\text{prom}$	$\mu\text{prom}$	$\mu\text{prom}$	$\mu\text{prom}$	$\mu\text{prom}$	$\mu\text{prom}$
			[cP]	[cP]	[cP]	[cP]	[cP]	[cP]
<b>Salinidad baja</b>								
1	0,55	4,97	281,75	261,20	196,25	171,95	240,65	218,15
2	0,00	4,97	296,55	271,45	197,90	179,90	244,10	223,30
3	0,55	0,00	300,40	276,30	203,30	188,20	253,45	231,00
4	0,00	0,00	305,60	283,30	206,50	188,80	253,80	232,85
5	0,28	2,49	296,00	264,65	205,30	187,65	246,65	231,25
<b>Salinidad media</b>								
6	74,79	342,00	40,40	30,50	27,45	21,55	37,25	28,80
7	0,00	342,00	43,15	32,85	29,15	22,20	38,90	30,20
8	74,79	0,00	56,55	46,00	33,25	25,05	45,65	36,40
9	0,00	0,00	70,95	57,80	36,50	28,30	50,20	39,90
10	37,40	171,00	52,15	40,55	30,55	23,20	41,85	31,70
<b>Salinidad alta</b>								
11	104,00	626,00	32,65	24,70	19,15	13,75	26,30	20,60
12	0,00	626,00	30,50	22,80	19,15	14,05	27,45	20,65
13	104,00	0,00	38,80	29,45	19,40	14,20	27,05	21,05
14	0,00	0,00	39,55	30,90	19,70	13,40	27,85	21,35
15	52,00	313,00	35,90	28,25	19,60	13,85	27,80	20,95

Nota: En la nomenclatura:  $\mu\text{prom}$  es viscosidad promedio medida a  $7.33 \text{ s}^{-1}$

## APÉNDICE B – Tablas ANOVA

Tabla B1

Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad baja

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor- p <sup>5</sup>
[Mg]	-9,31	173,45	10,66	1	173,45	34,41	0,107
[Ca]	- 13,66	373,33	22,94	1	373,33	74,07	0,074
[T]	- 23,01	1059,15	65,08	1	1059,15	210,14	0,044
[Mg][Ca]	-3,21	20,64	1,27	1	20,64	4,09	0,292
[Mg][T]	0,69	0,95	0,06	1	0,95	0,19	0,740
[Ca][T]	0,19	0,07	0,00	1	0,07	0,014	0,925
[Mg][Ca][ T]	1,59	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		1632,62		7	233,23		
Error		5,04		1	5,040		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B2**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad media*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	-7,83	122,46	9,33	1	122,46	202,42	0,04
[Ca]	-21,10	890,42	67,86	1	890,42	1471,77	0,02
[T]	-10,98	240,90	18,36	1	240,90	398,18	0,03
[Mg][Ca]	5,28	55,65	4,24	1	55,65	91,99	0,07
[Mg][T]	0,75	1,13	0,09	1	1,13	1,86	0,40
[Ca][T]	0,88	1,53	0,12	1	1,53	2,53	0,36
[Mg][Ca][T]	-0,55	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		1312,70		7	187,53		
Error		0,61		1	0,61		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B3**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad alta*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	0,46	0,43	0,17	1	0,43	16,90	0,15
[Ca]	-7,01	98,35	39,98	1	98,35	3885,44	0,01
[T]	-8,41	141,54	57,54	1	141,54	5591,72	0,01
[Mg][Ca]	1,56	4,88	1,98	1	4,88	192,90	0,05
[Mg][T]	-0,24	0,11	0,05	1	0,11	4,46	0,28
[Ca][T]	0,59	0,69	0,28	1	0,69	27,27	0,12
[Mg][Ca][T]	0,11	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		246,03		7	35,15		
Error		0,03		1	0,03		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B4**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad baja*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	-3,35	22,44	2,36	1	22,44	2,27	0,37
[Ca]	-10,20	208,08	21,84	1	208,08	21,02	0,14
[T]	-18,78	705,00	74,00	1	705,00	71,20	0,08
[Mg][Ca]	-1,45	4,20	0,44	1	4,20	0,42	0,63
[Mg][T]	-0,93	1,71	0,18	1	1,71	0,17	0,75
[Ca][T]	-2,38	11,28	1,18	1	11,28	1,14	0,48
[Mg][Ca][T]	-2,22	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		962,62		7	137,52		
Error		9,90		1	9,90		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B5**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad media*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	-2,21	9,79	5,28	1	9,79	71,04	0,08
[Ca]	-5,69	64,70	34,91	1	64,70	469,44	0,03
[T]	-7,31	106,95	57,72	1	106,95	776,02	0,02
[Mg][Ca]	1,04	2,15	1,16	1	2,15	15,62	0,16
[Mg][T]	0,26	0,14	0,07	1	0,14	1,00	0,50
[Ca][T]	0,89	1,58	0,85	1	1,58	11,43	0,18
[Mg][Ca][T]	0,26	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total		185,43		7	26,49		
Error		0,14		1	0,14		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B6**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad alta*



[Mg]	-2,70	14,58	1,20	1	14,58	2916,00	0,01
[Ca]	-11,23	252,00	20,78	1	252,00	50400,25	0,00
[T]	-21,68	939,61	77,49	1	939,61	187922,25	0,00
[Mg][Ca]	-1,60	5,12	0,42	1	5,12	1024,00	0,02
[Mg][T]	-0,80	1,28	0,11	1	1,28	256,00	0,04
[Ca][T]	0,02	0,00	0,00	1	0,00	0,25	0,70
[Mg][Ca][T]	-0,05	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total	-	1212,60	-	7	173,23		
Error	-	0,00		1	0,00		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B8**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad media*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	-2,78	15,40	4,29	1	15,40	192,52	0,05
[Ca]	-9,25	171,13	47,67	1	171,13	2139,06	0,01

[T]	-9,18	168,36	46,90	1	168,36	2104,52	0,01
[Mg][Ca]	1,25	3,13	0,87	1	3,13	39,06	0,10
[Mg][T]	0,33	0,21	0,06	1	0,21	2,64	0,35
[Ca][T]	0,60	0,72	0,20	1	0,72	9,00	0,20
[Mg][Ca][T]	-0,20	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		359,02		7	51,29		
Error		0,08		1	0,08		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**Tabla B9**

*Tabla ANOVA de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad alta*

Factor	Efecto	SS <sup>1</sup>	%Cont. SS <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	Valor-p <sup>5</sup>
[Mg]	-0,58	0,66	0,83	1	0,66	14,69	0,16
[Ca]	-0,57	0,66	0,83	1	0,66	14,69	0,16
[T]	-6,25	78,12	97,94	1	78,12	1736,11	0,02
[Mg][Ca]	-0,02	0,00	0,00	1	0,00	0,03	0,89

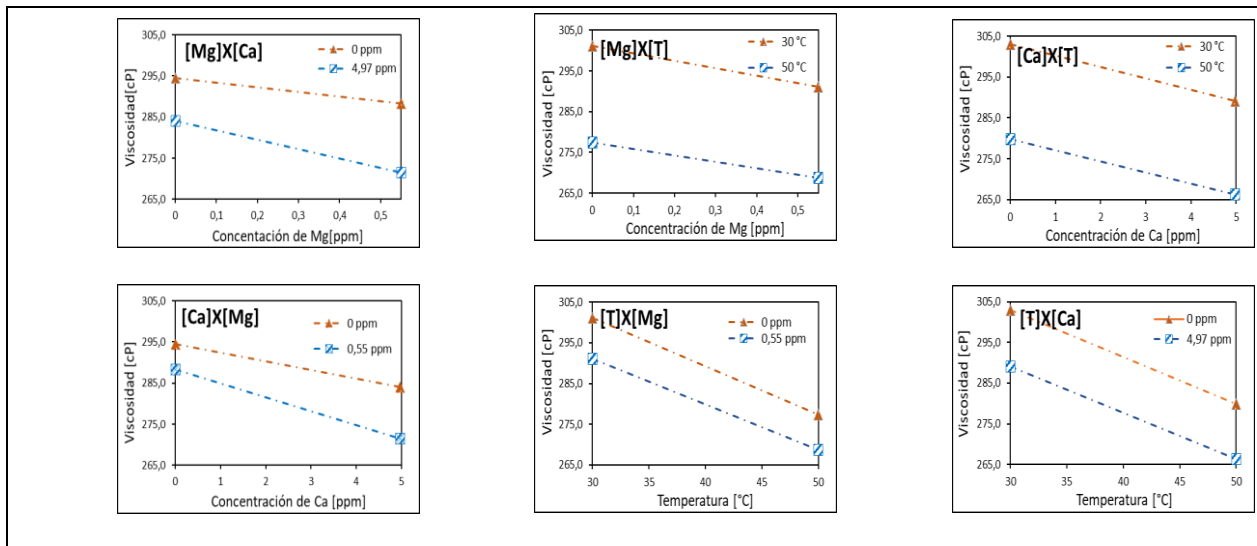
[Mg][T]	0,40	0,32	0,40	1	0,32	7,11	0,23
[Ca][T]	0,00	0,00	0,00	1	0,00	0,00	1,00
[Mg][Ca][T]	0,15	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.
Total		79,81		7	11,40		
Error		0,04		1	0,04		

<sup>1</sup>Suma de cuadrados, <sup>2</sup>grados de libertad, <sup>3</sup>promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup>valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup>Significancia estadística al 95% de confiabilidad (Montgomery , 2013)

**APÉNDICE C – Gráficas de interacción de efectos dobles y triples**

**Figura C1**

Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad baja



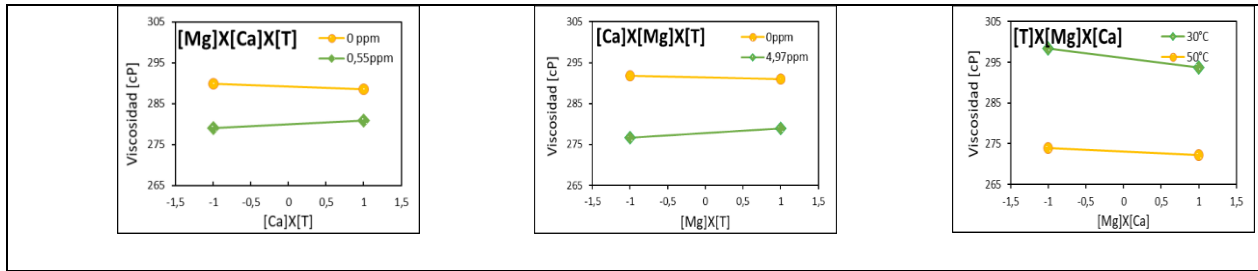
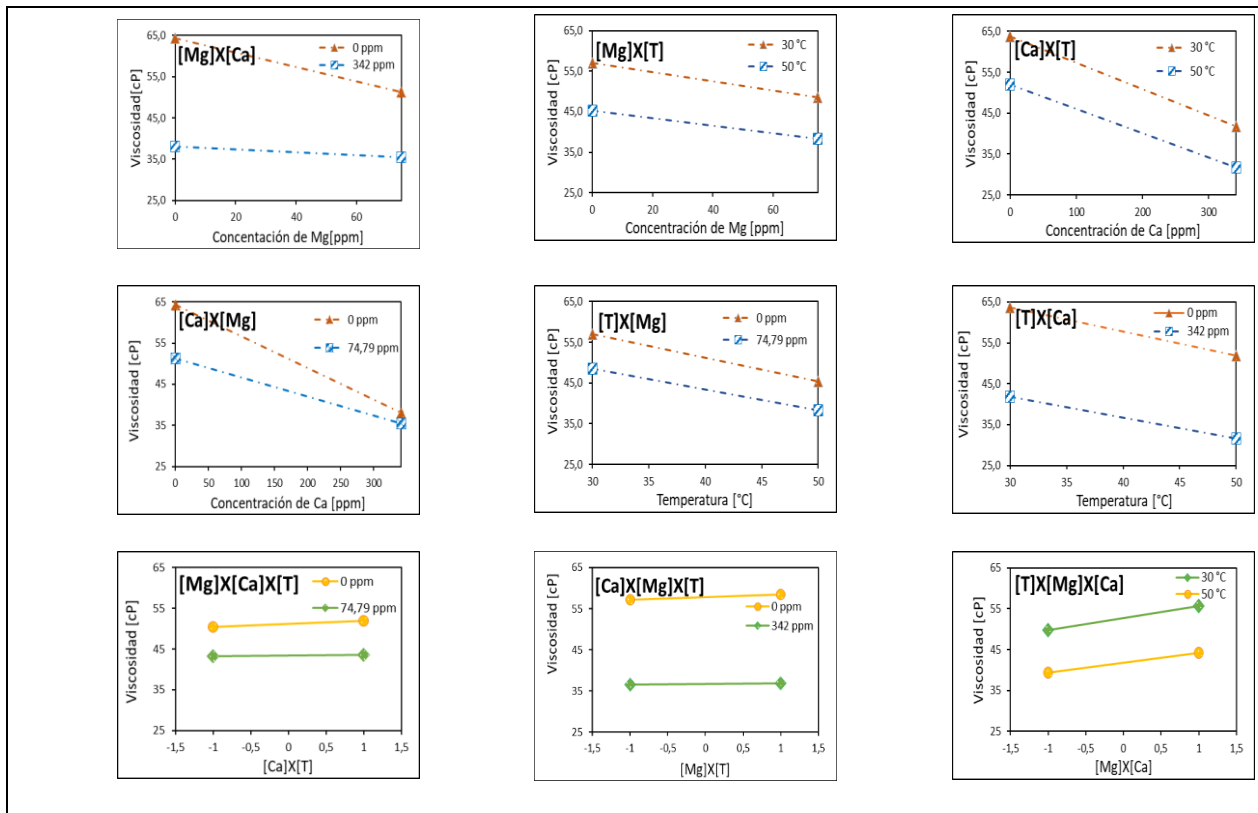


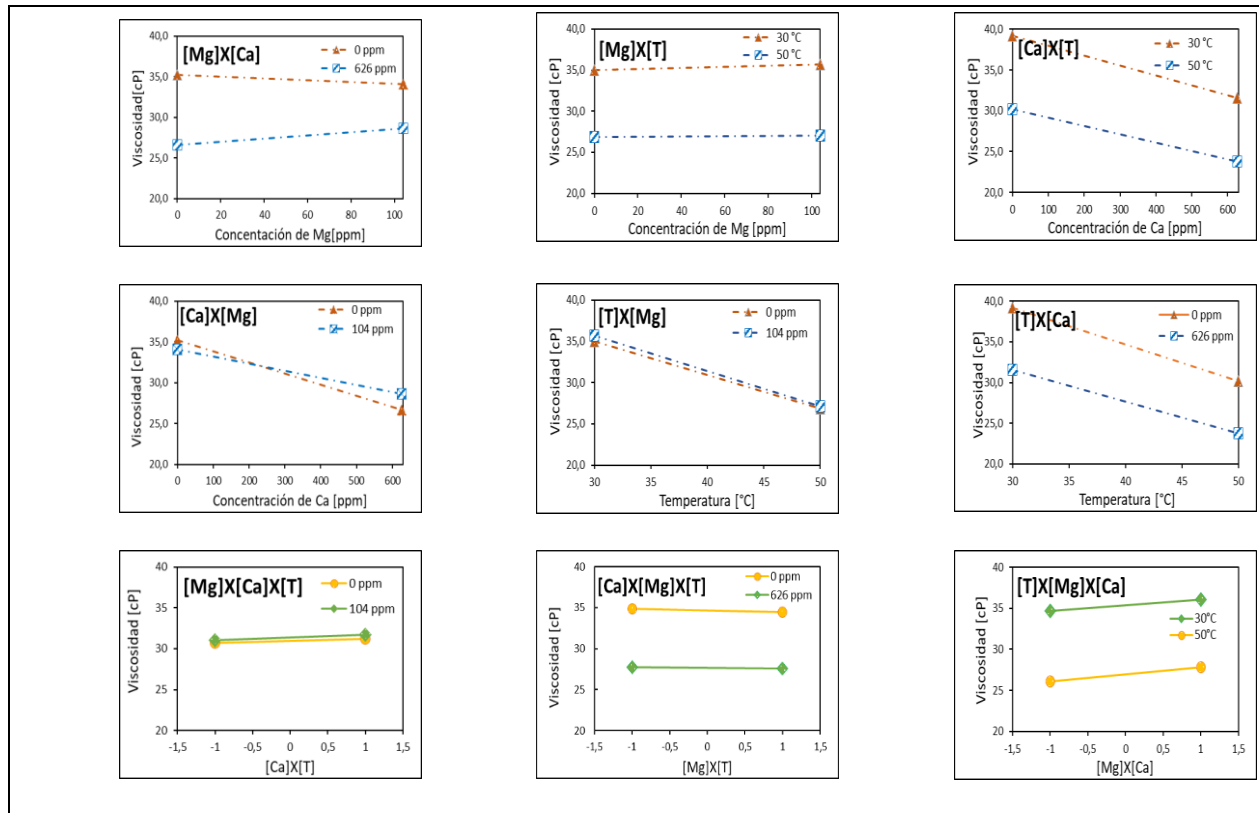
Figura C2

Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad media

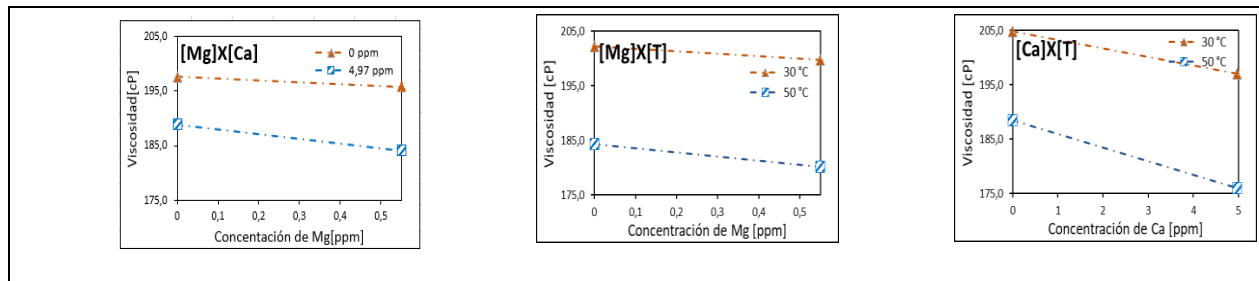


**Figura C3**

Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-Salinidad alta

**Figura C4**

Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad baja



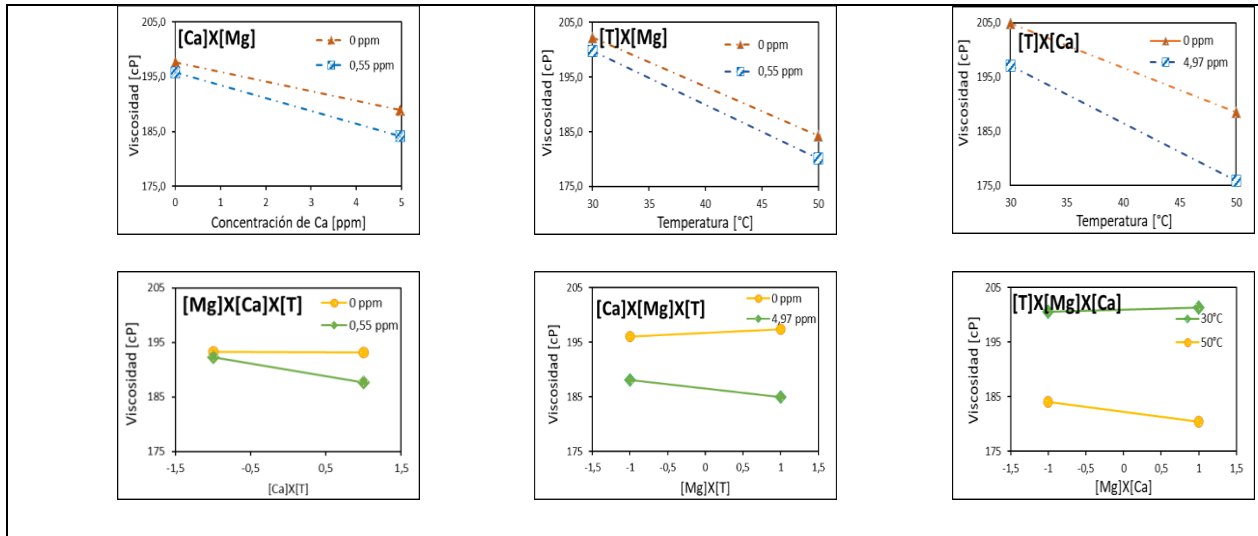
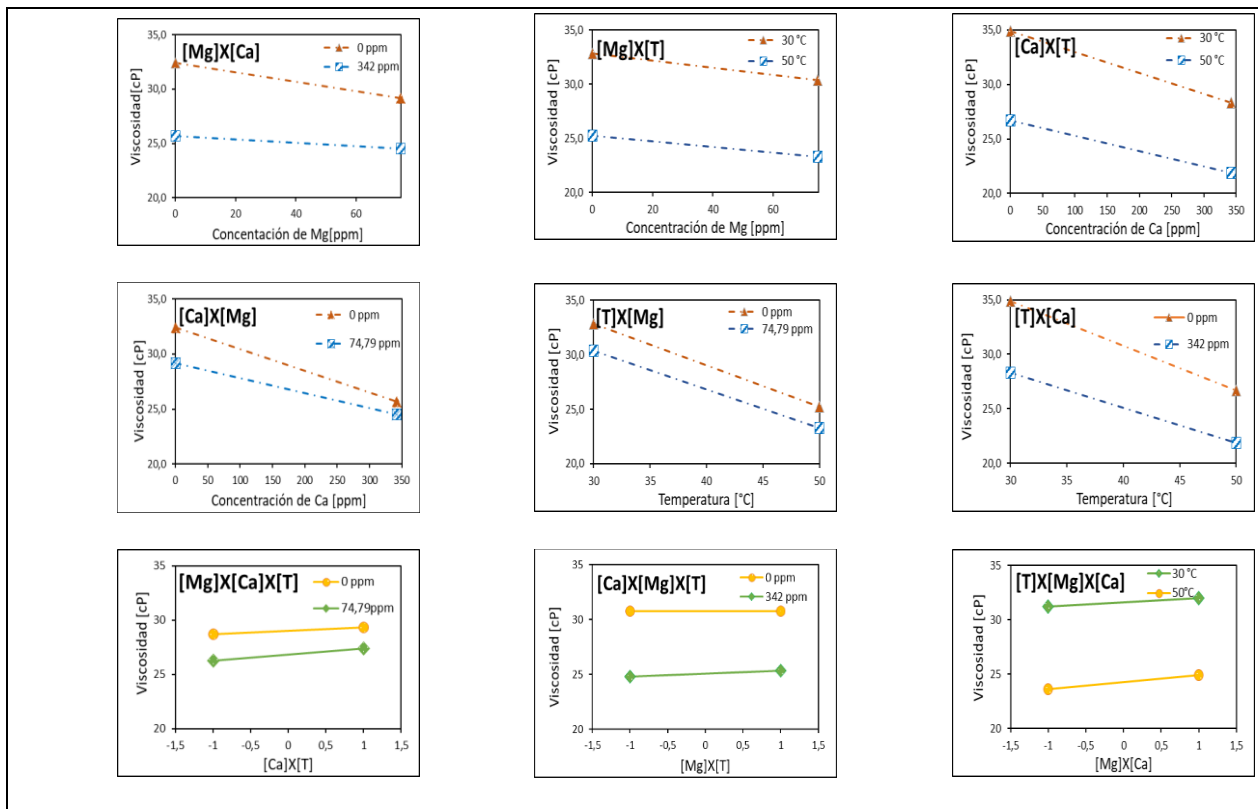


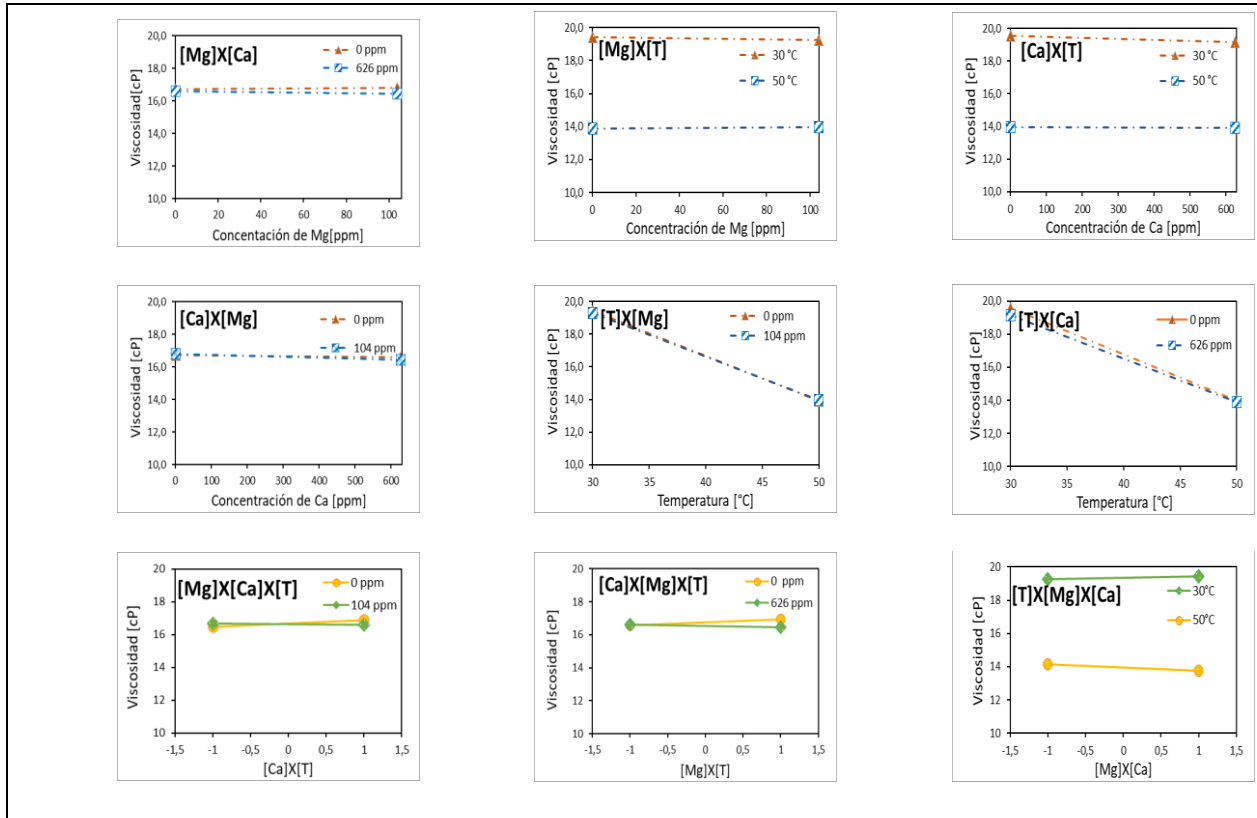
Figura C5

Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad media



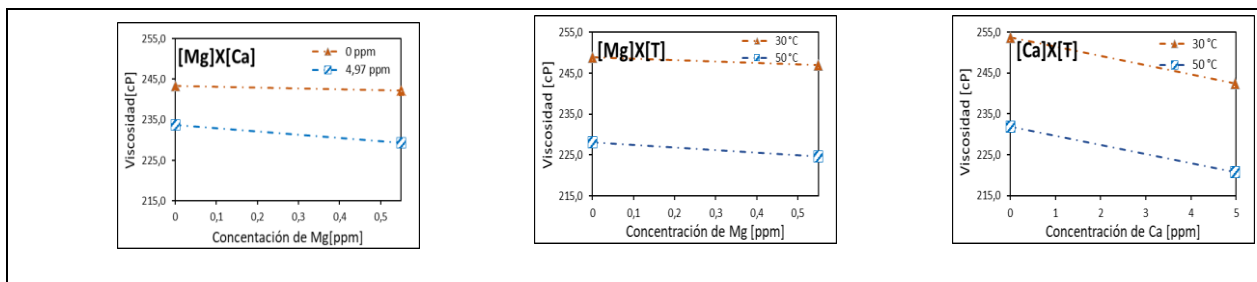
**Figura C6**

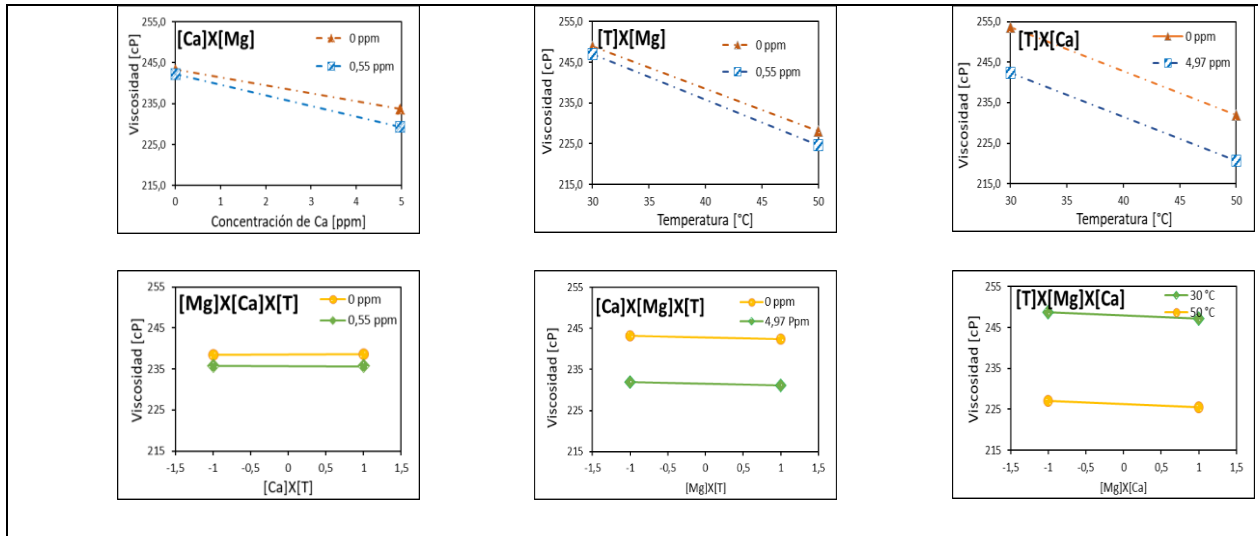
*Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-Salinidad alta*



**Figura C7**

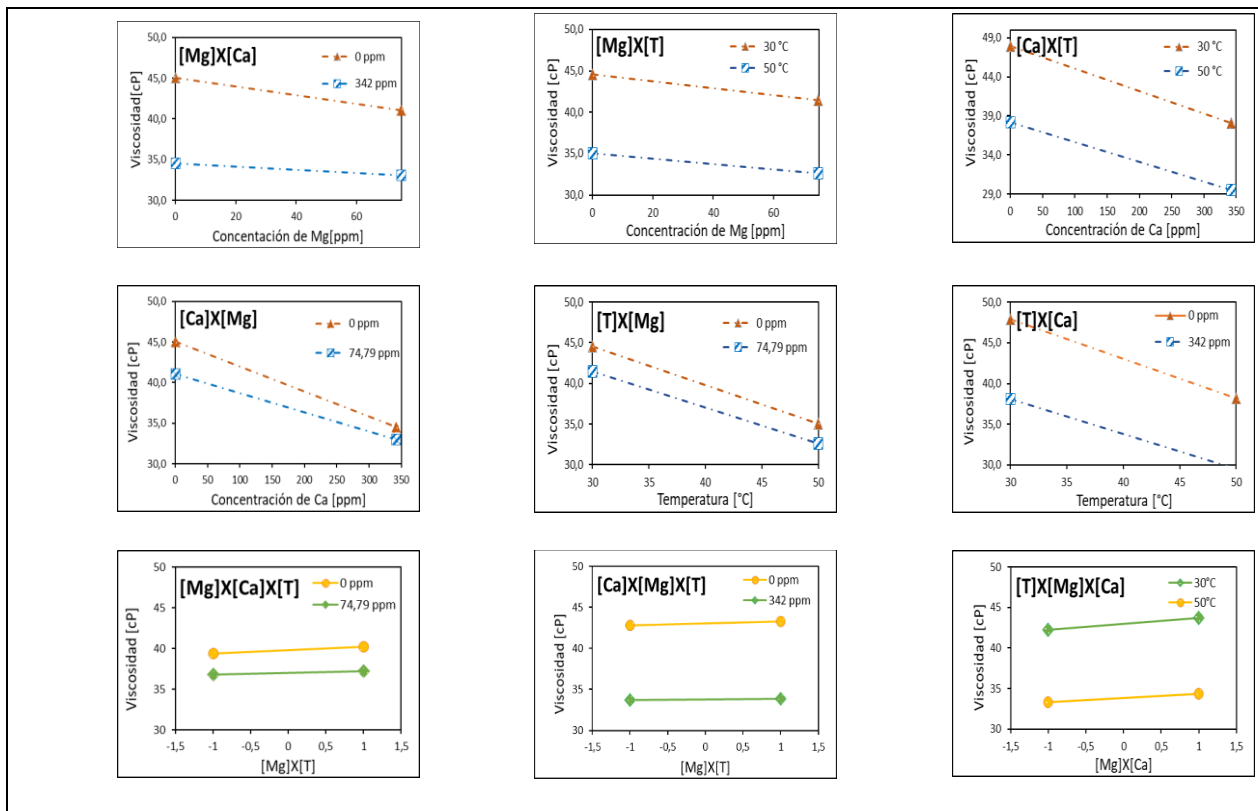
*Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad baja*





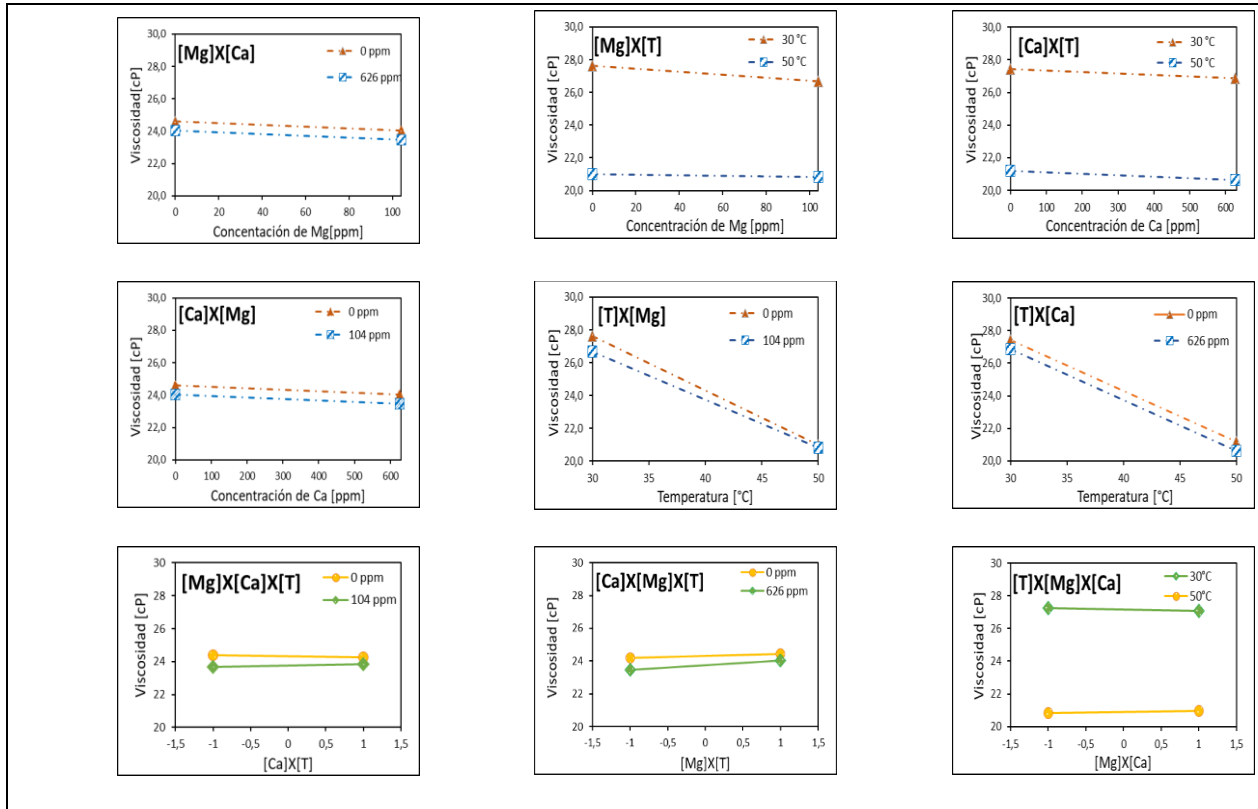
**Figura C8**

*Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad media*



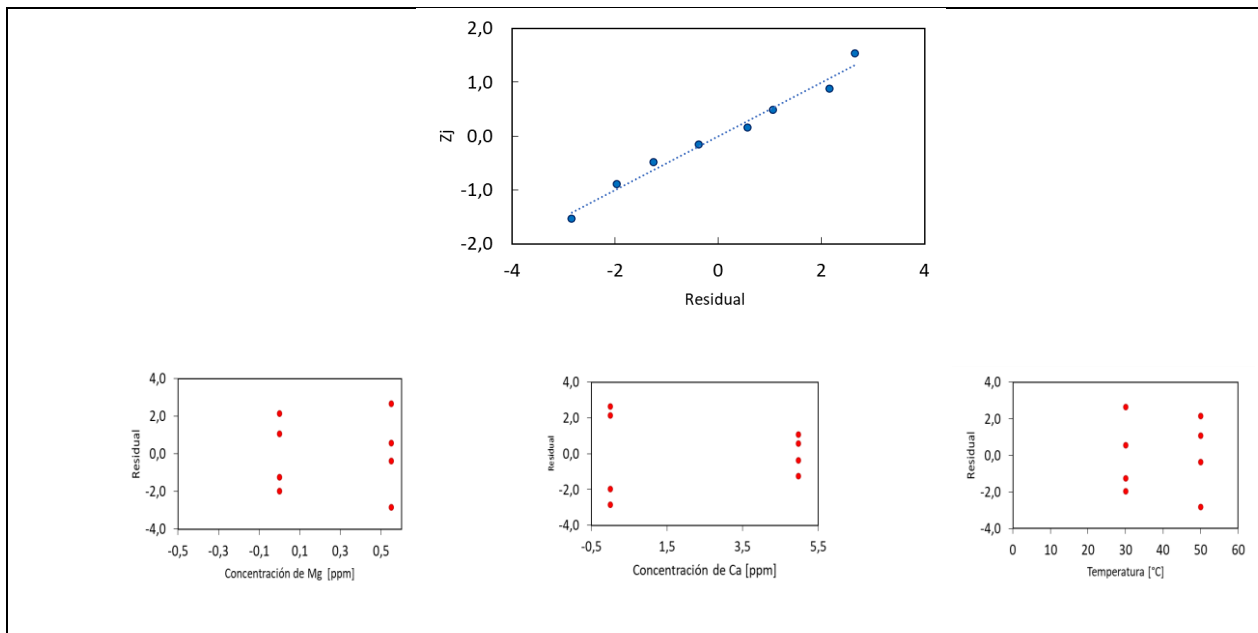
**Figura C9**

*Gráficos de interacción para evaluar el efecto del factor triple y doble de las variables de entrada sobre la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-Salinidad alta*

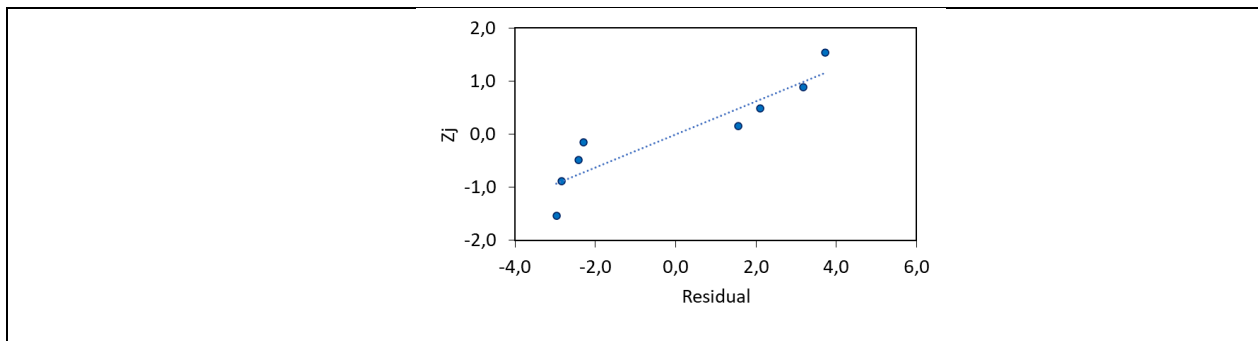


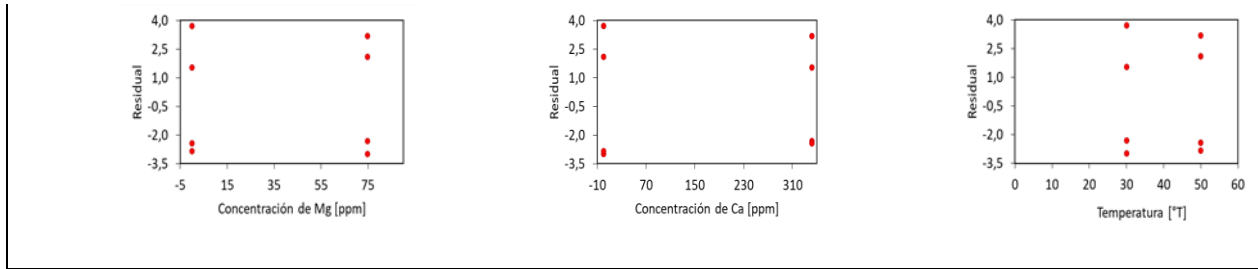
**APÉNDICE D - Gráficas de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuales****Figura D1**

*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuales estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-salinidad baja*

**Figura D2**

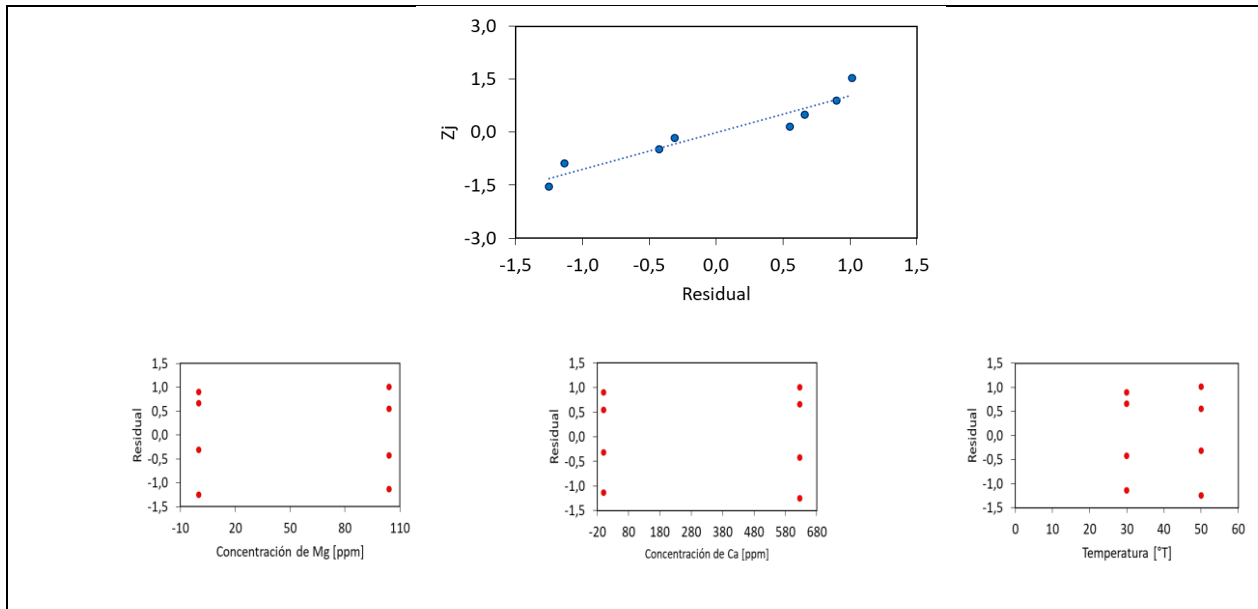
*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-salinidad media*





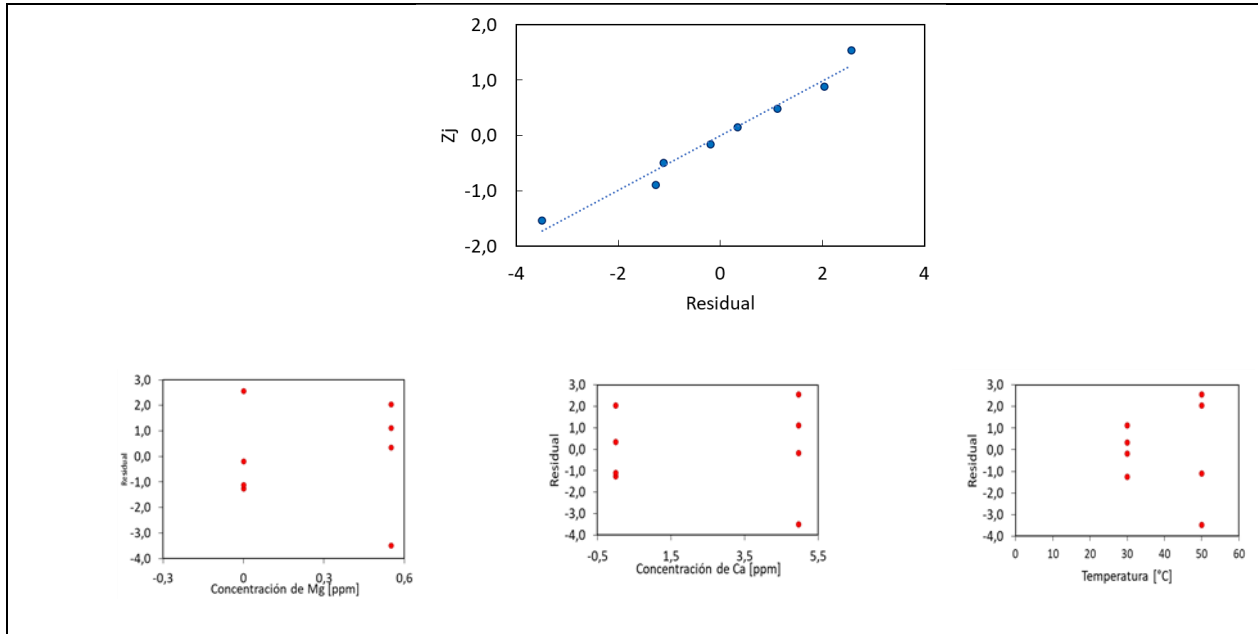
**Figura D3**

*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero A-salinidad alta*



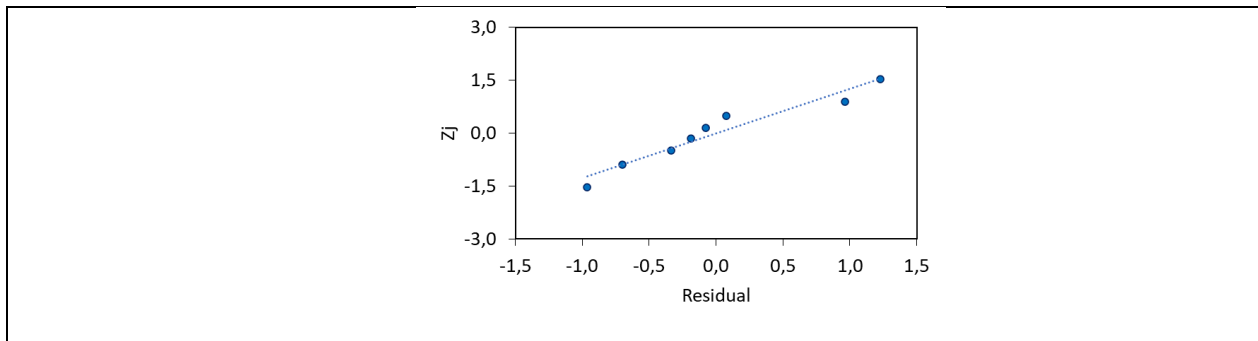
**Figura D4**

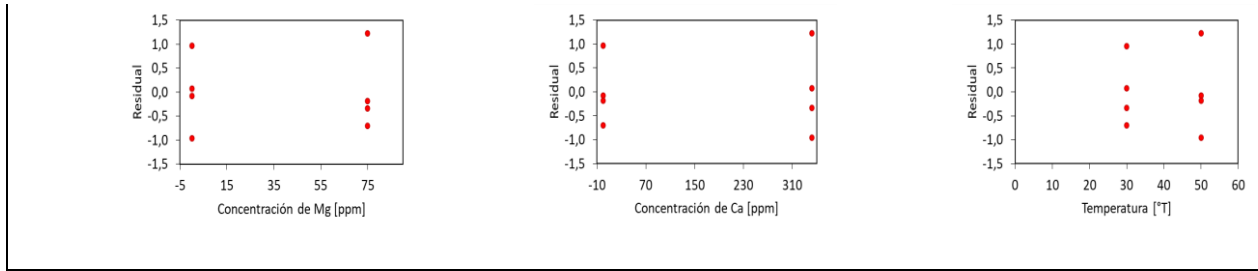
*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-salinidad baja*



**Figura D5**

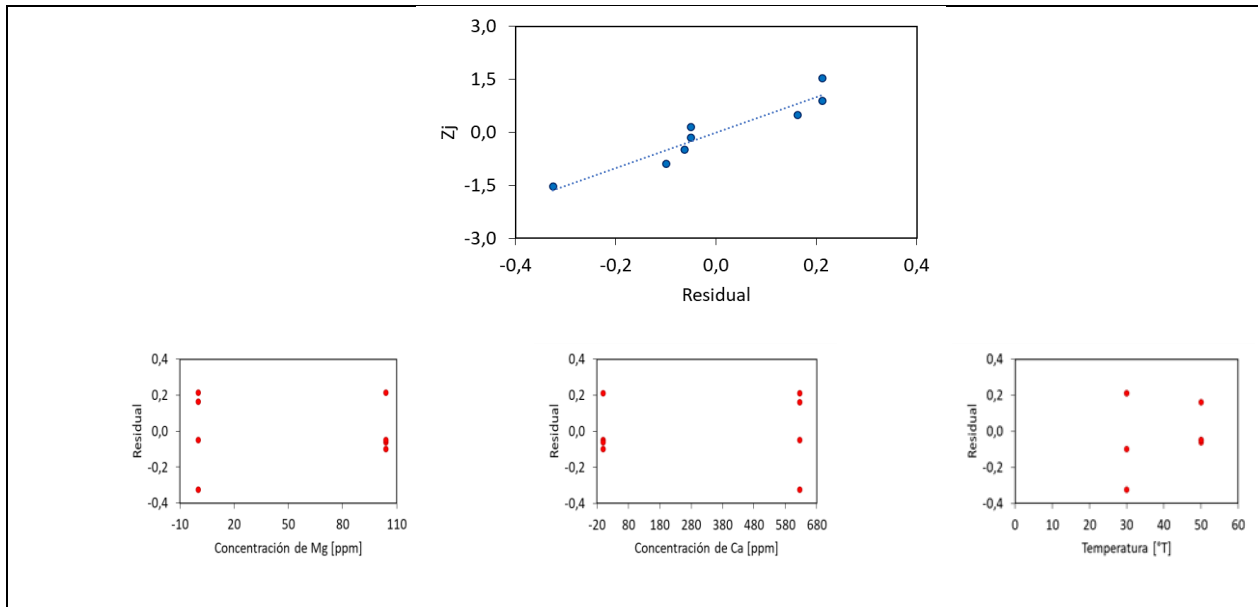
*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-salinidad media*





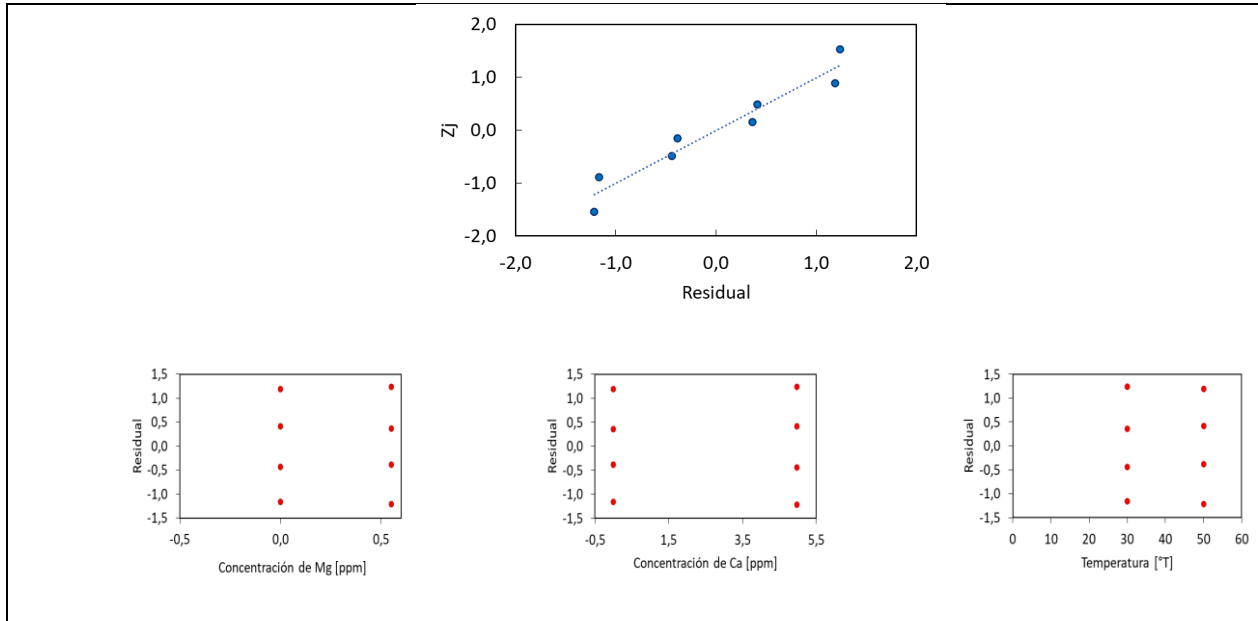
**Figura D6**

*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero B-salinidad alta*



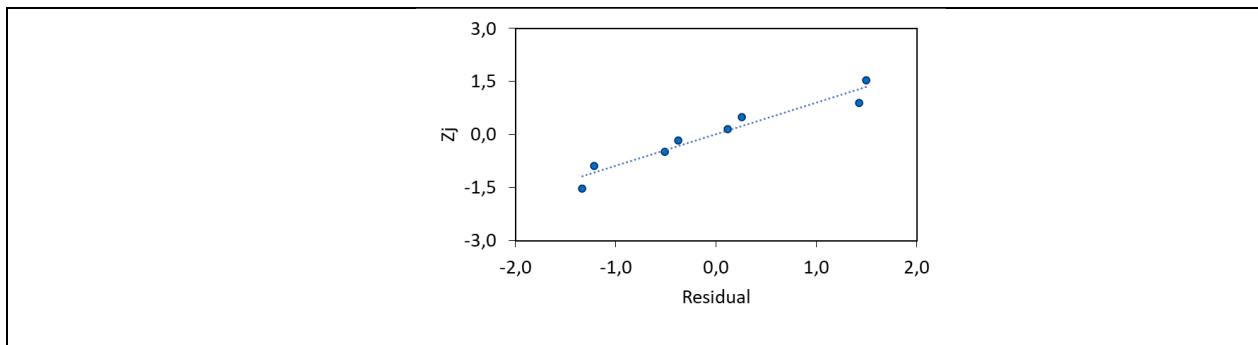
**Figura D7**

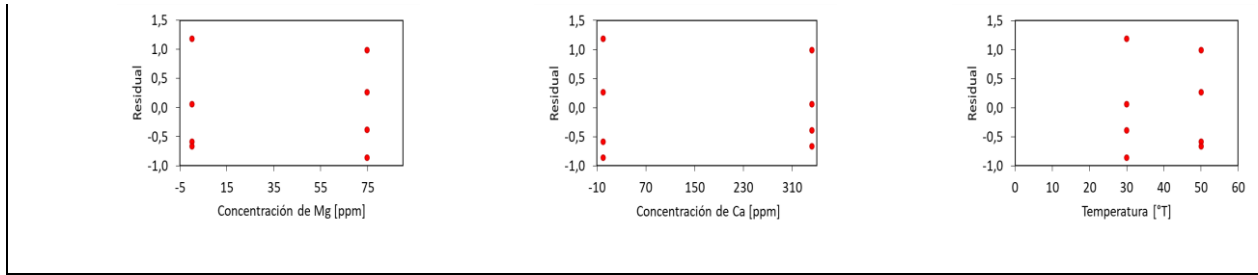
Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-salinidad baja.



**Figura D8**

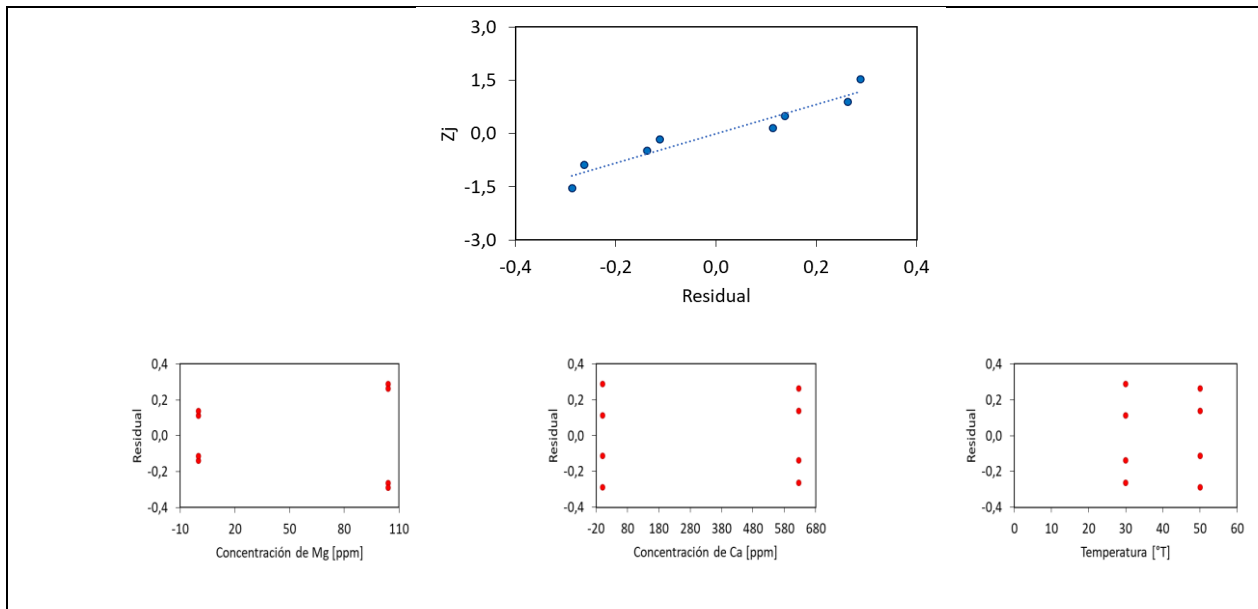
Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-salinidad media





**Figura D9**

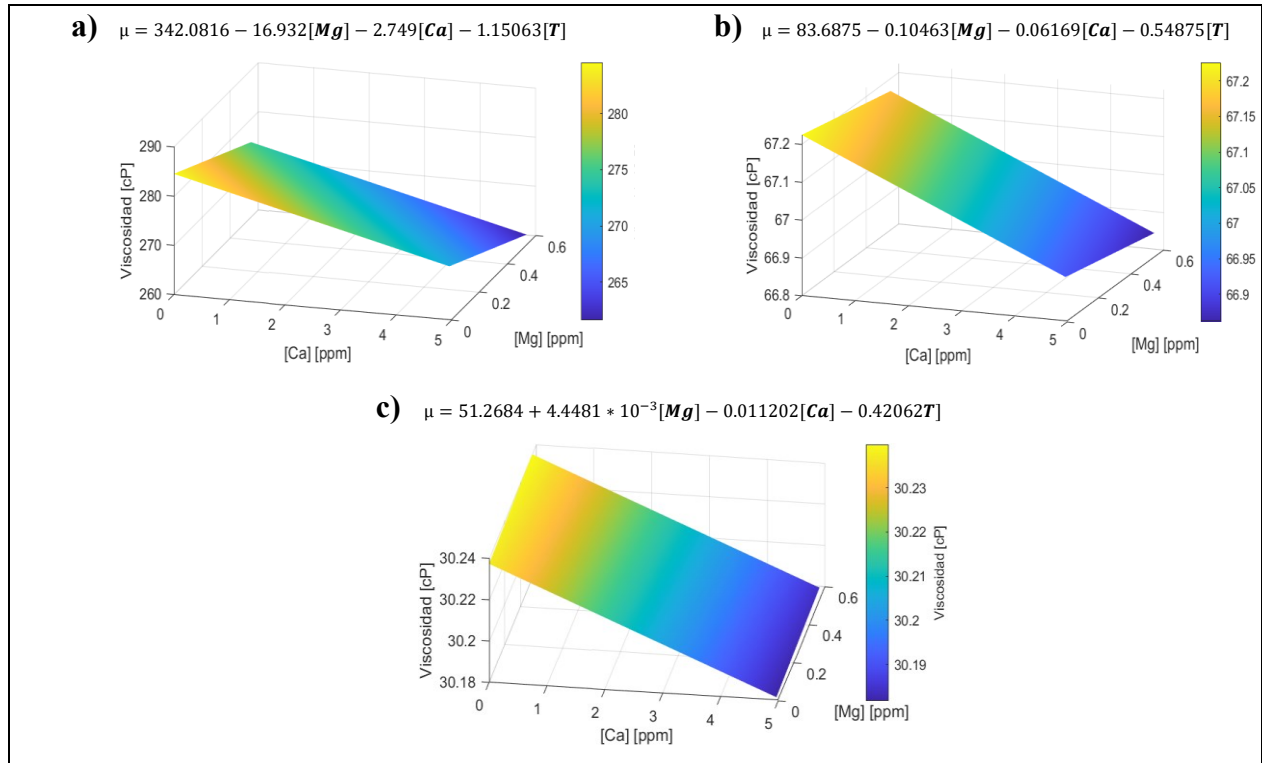
*Gráfica de probabilidad normal y análisis de varianza de los residuos estudiados para la viscosidad de soluciones poliméricas del polímero C-salinidad alta.*



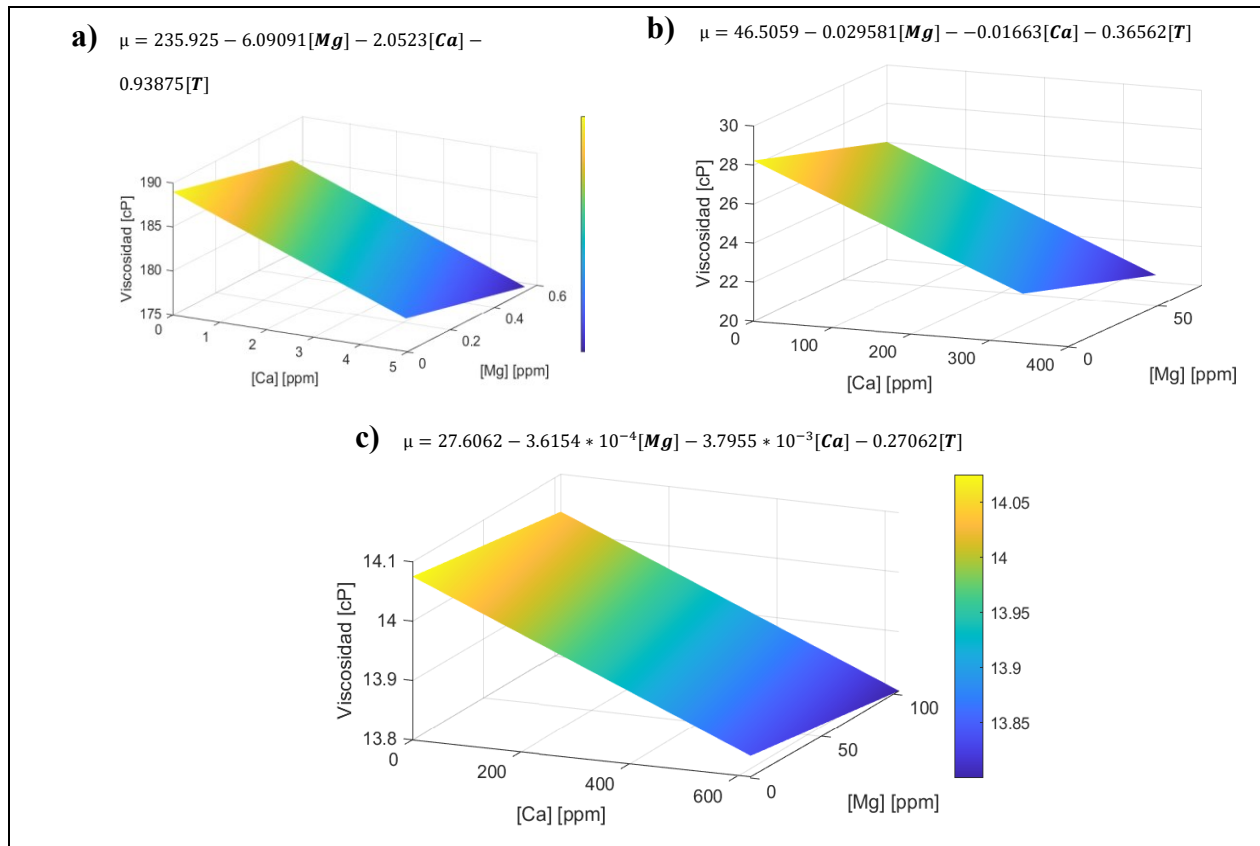
## APÉNDICE E - Modelo superficies respuestas

Figura E1

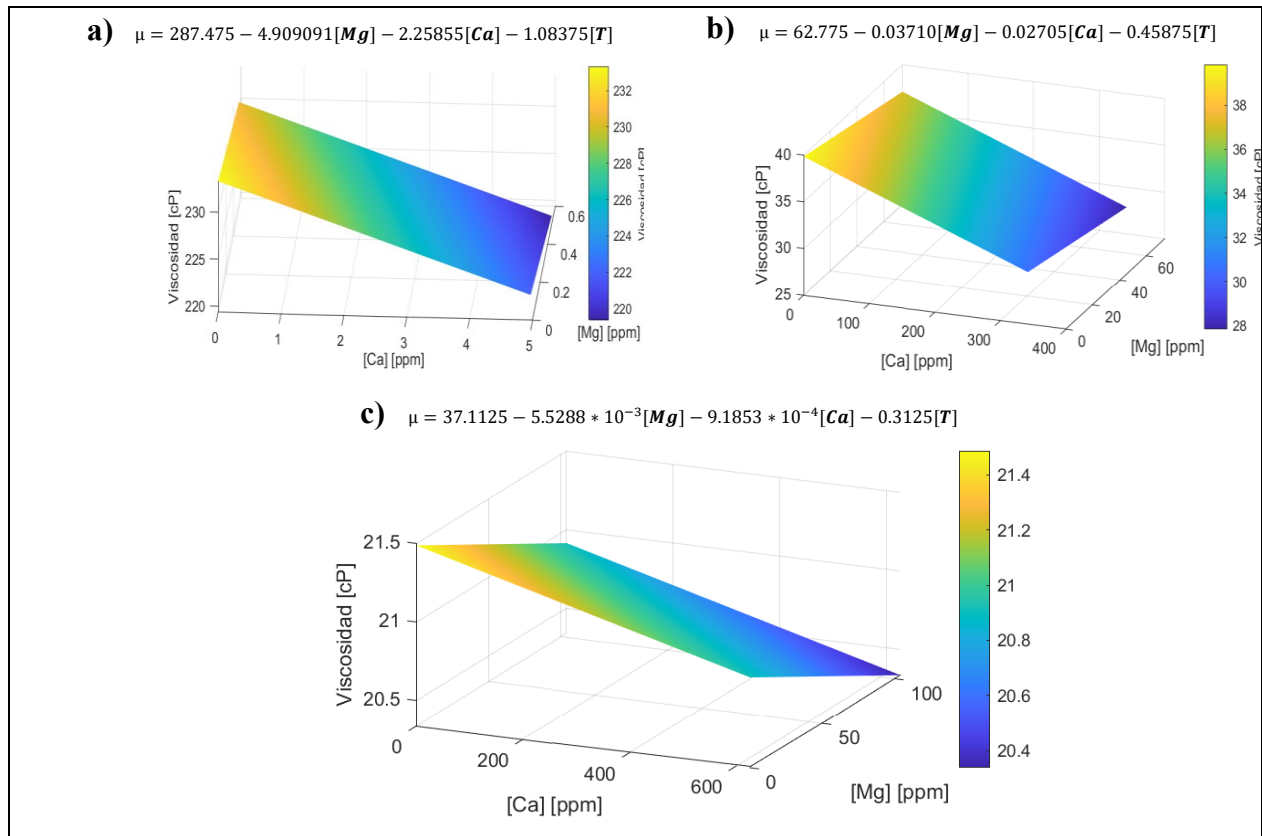
Superficie respuesta polímero A - 50 °C



Nota: a) Viscosidad polímero A-Salinidad baja temperatura nivel alto (50°C). b) Viscosidad polímero A-Salinidad media temperatura nivel alto (50°C). c) Viscosidad polímero A-Salinidad alta temperatura nivel alto (50°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP]

**Figura E2***Superficie respuesta polímero B – 50°C*

Nota: a) Viscosidad polímero B-Salinidad baja temperatura nivel alto (50°C). b) Viscosidad polímero B-Salinidad media temperatura nivel alto (50°C). c) Viscosidad polímero B-Salinidad alta temperatura nivel alto (50°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP].

**Figura E3***Superficie respuesta polímero C – 50°C*

Nota: a) Viscosidad polímero C-Salinidad baja temperatura nivel alto (50°C). b) Viscosidad polímero C-Salinidad media temperatura nivel alto (50°C). c) Viscosidad polímero C-Salinidad alta temperatura nivel alto (50°C). En la nomenclatura:  $\mu$  corresponde a la viscosidad [cP].

**APÉNDICE F- Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad de soluciones poliméricas en términos de las variables codificadas.**

**Tabla F1**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero A- Salinidad baja*

$$\mu = 284,5688 - 4,6563[Mg] - 6,8313[Ca] - 11,5063[T]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior
	$\beta_0$	284,5688	287,1050
	$\beta_1[Mg]$	-4,6563	-2,1200
	$\beta_2[Ca]$	-6,8313	-4,2950
	$\beta_3[T]$	-11,5063	-8,9700

**Tabla F2**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero A- Salinidad media*

$$\mu = 47,2750 - 3,9125[Mg] - 10,5500[Ca] - 5,4875[T]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior
	$\beta_0$	47,2750	51,0422
	$\beta_1[Mg]$	-3,9125	-0,1453

$\beta_2[\text{Ca}]$	-10,5500	-14,3172	-6,7828
$\beta_3[\text{T}]$	-5,4875	-9,2547	-1,7203

**Tabla F3**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero A- Salinidad alta*

$$\mu = 31,1687 + 0,2313[\mathbf{Mg}] - 3,5062[\mathbf{Ca}] - 4,2062[\mathbf{T}]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior	
	$\beta_0$	31,1687	29,9957	32,3417
	$\beta_1[\text{Mg}]$	0,2313	-0,9417	1,4043
	$\beta_2[\text{Ca}]$	-3,5062	-4,6792	-2,3332
	$\beta_3[\text{T}]$	-4,2062	-5,3792	-3,0332

**Tabla F4**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero B- Salinidad baja*

$$\mu = 191,6000 - 1,6750[\mathbf{Mg}] - 5,1000[\mathbf{Ca}] - 9,3875[\mathbf{T}]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior	
	$\beta_0$	191,6000	188,2183	194,9817
	$\beta_1[\text{Mg}]$	-1,6750	-5,0567	1,7067

$\beta_2[\text{Ca}]$	-5,1000	-8,4817	-1,7183
$\beta_3[\text{T}]$	-9,3875	-12,7692	-6,0058

---

**Tabla F5**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero B- Salinidad media*

$$\mu = 27,9312 - 1,1062[\mathbf{Mg}] - 2,8437[\mathbf{Ca}] - 3,6562[\mathbf{T}]$$

Parámetros		Límite inferior	Límite superior
$\beta_0$	27,9312	26,949	28,913
$\beta_1[\text{Mg}]$	-1,1062	-2,088	-0,124
$\beta_2[\text{Ca}]$	-2,8437	-3,826	-1,862
$\beta_3[\text{T}]$	-3,6562	-4,638	-2,674

---

**Tabla F6**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero B- Salinidad alta*

$$\mu = 16,6438 - 0,0188[\mathbf{Mg}] - 0,1188[\mathbf{Ca}] - 2,7062[\mathbf{T}]$$

Parámetros		Límite inferior	Límite superior
$\beta_0$	16,6438	16,403	16,885
$\beta_1[\text{Mg}]$	-0,0188	-0,260	0,222

$\beta_2[\text{Ca}]$	-0,1188	-0,360	0,122
$\beta_3[\text{T}]$	-2,7062	-2,947	-2,465

---

**Tabla F7**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero C- Salinidad baja*

$$\mu = 237,1625 - 1,3500[\mathbf{Mg}] - 5,6125[\mathbf{Ca}] - 10,8375[\mathbf{T}]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior
	$\beta_0$	237,1625	238,4048
	$\beta_1[\text{Mg}]$	-1,3500	-0,1077
	$\beta_2[\text{Ca}]$	-5,6125	-4,3702
	$\beta_3[\text{T}]$	-10,8375	-9,5952

---

**Tabla F8**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero C- Salinidad media*

$$\mu = 38,4125 - 1,3875[\mathbf{Mg}] - 4,6250[\mathbf{Ca}] - 4,5875[\mathbf{T}]$$

	Parámetros	Límite inferior	Límite superior
	$\beta_0$	38,4125	39,4107
	$\beta_1[\text{Mg}]$	-1,3875	-0,3893

$\beta_2[\text{Ca}]$	-4,6250	-5,6232	-3,6268
$\beta_3[\text{T}]$	-4,5875	-5,5857	-3,5893

---

**Tabla F9**

*Intervalo de confianza para los parámetros del modelo de respuesta de superficie para la viscosidad del polímero C- Salinidad alta*

$$\mu = 24,0375 - 0,2875[\mathbf{Mg}] - 0,2875[\mathbf{Ca}] - 3,1250[\mathbf{T}]$$

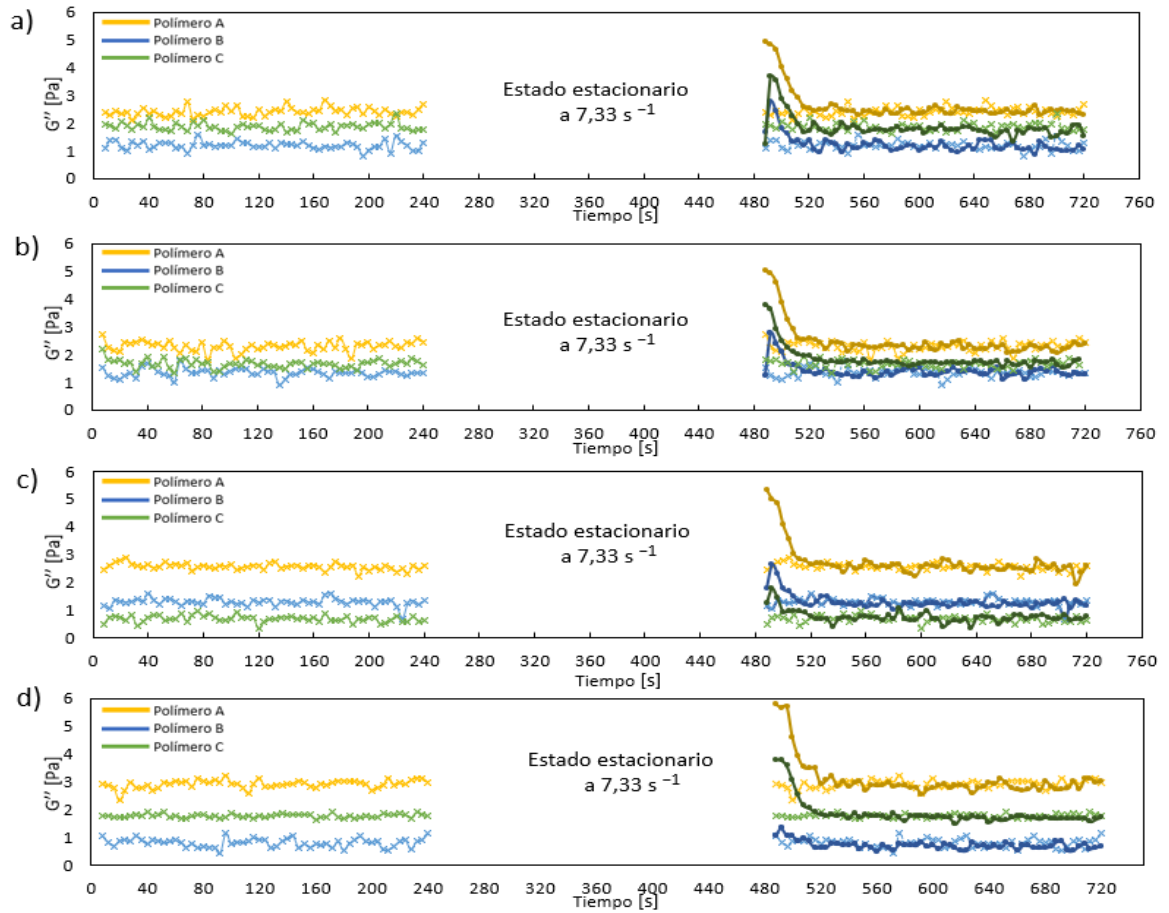
	Parámetros	Límite inferior	Límite superior
	$\beta_0$	24,0375	24,3345
	$\beta_1[\text{Mg}]$	-0,2875	0,0095
	$\beta_2[\text{Ca}]$	-0,2875	0,0095
	$\beta_3[\text{T}]$	-3,1250	-2,8280

---

## APÉNDICE G- Pruebas de viscoelasticidad

Figura G1

Diagrama de recuperación de estructuras de los polímeros A, B, C



Nota: Concentración de iones: a)  $\text{Ca}^{+2}=4,97 \text{ Mg}^{+2}=0$ . b)  $\text{Ca}^{+2}=4,97 \text{ Mg}^{+2}=0$ . c)  $\text{Ca}^{+2}=0 \text{ Mg}^{+2}=0,55$ .

d)  $\text{Ca}^{+2}=0 \text{ Mg}^{+2}=0$