

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POLÍMERO/SURFACTANTE EN EL FLUJO DE ESPUMAS MEJORADAS CON POLÍMEROS EN MEDIOS POROSOS IDEALES

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José Angel Sorrentino, PhD

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Enrique Campos

Presentado anta la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título de
Magister Scientiarum en Ingeniería Química
Por la Ingeniero Poleo Caraballo, Rebeca Alejandra

Caracas, Marzo de 2004

**Trabajo Especial de Grado aprobado en nombre de la
Universidad Central de Venezuela por el jurado:**

Dr. Enrique Campos

Prof. Jose Angel Sorrentino, PhD

Prof. Carmen Albano, PhD

Prof. Luis García, PhD

Dedicatoria

A Dios Todopoderoso

A mis padres

A mi hermana

Agradecimientos

A Dios por iluminarme y guiarme siempre.

A mis padres, mi hermana y mi abuela por el apoyo, la paciencia y el amor.

A mi novio Evelio por transmitirme tanta fuerza, por apoyarme en todo momento y ayudarme a no perder la fé en los momentos más difíciles.

A mi tía Mayra, por estar pendiente de mi siempre y por todo su cariño.

Gracias muy especiales a Edwin, Thaís, Victor, David y Grace. Su apoyo fue fundamental durante mis días de trabajo en Intevep.

Al Sr. Enrique Campos por adoptarme como tesista y ayudarme a culminar mi trabajo exitosamente.

A Emil, Javier, Gustavo, Maria Yanett, Yordi y José Gregorio, sin quienes no hubiese podido continuar mi trabajo en el laboratorio.

Poleo C. Rebeca A.

**ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES
POLÍMERO/SURFACTANTE EN EL FLUJO DE ESPUMAS
MEJORADAS CON POLÍMEROS EN MEDIOS
POROSOS IDEALES**

Tutor Académico: Prof. José Angel Sorrentino. Tutor Industrial: Dr. Enrique Campos. Tesis. Caracas, UCV Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2004, 127 páginas.

Palabras clave: Espumas Mejoradas con Polímeros, Interacción, Reología.

Resumen.

Los elevados costos asociados a la exploración y explotación de campos, han motivado a las grandes empresas petroleras a realizar enormes y constantes esfuerzos a fin de incrementar las reservas recuperables existentes. Entre las alternativas desarrolladas se encuentran las operaciones de recuperación mejorada de petróleo, que no solo incrementan las reservas sino que también extiende la vida útil de los pozos. En este trabajo se hace una revisión detallada acerca del uso de las espumas para control de gas y se pretende evaluar la capacidad de dos surfactantes como agentes espumantes, el comportamiento reológico de las espumas dentro del medio poroso y finalmente la evaluación de polímero como aditivo para mejorar la estabilidad de la espuma.

SUMARIO

Uno de los problemas que enfrenta la industria del petróleo a nivel mundial, es la elevada producción de fluidos indeseados como el agua y el gas. En la mayoría de los casos, la producción excesiva es la responsable de la rápida declinación de la producción y de un incremento acelerado de los costos de producción debido a la necesidad de manejar grandes volúmenes de agua y gas. Adicionalmente, se originan problemas secundarios de migración de finos y de deposición de escamas en los alrededores del pozo contribuyendo aún más con el decremento de la producción. Finalmente, el resultado es que en muy corto plazo los pozos deben ser cerrados por hacerse muy costoso e ineficiente mantenerlos en producción. Es necesario entonces, tomar medidas para controlar la producción de estos fluidos indeseables, de manera que permitan mejorar la eficiencia de recobro, reducir los costos operacionales y satisfacer los requerimientos ambientales o de la gerencia de los yacimientos.

En este sentido, las espumas han sido reportadas como un proceso capaz de mejorar drásticamente la eficiencia de barrido en proyectos de inyección de gas, ya que reduce los efectos causados por la baja viscosidad y densidad del gas, y por su capacidad de bloqueo ayuda a disminuir los problemas causados por la estratificación de los yacimientos. Actualmente, en Venezuela, con el inicio de proyectos de inyección de gas e inyección alterna gas agua (AGA), se han presentado problemas de irrupción temprana de gas en pozos productores. Específicamente en el área norte de Monagas (El Furrial) existe la necesidad de bloquear zonas de alta permeabilidad para mejorar la eficiencia de barrido del gas. Esto también se detectó para proyectos AGA del occidente del país, donde se requiere no solo optimizar los perfiles de inyección, sino también mejorar la movilidad del gas inyectado.

Con el objeto de contribuir con el progreso tecnológico en materia de espumas y de optimizar su comportamiento en tratamientos en proyectos de inyección de gas, se evalúan dos surfactantes aniónicos (sulfato de sodio y sulfonato de sodio) y un polímero no iónico de cadena flexible (polióxido de etileno) a fin de observar su efecto sobre las características fisicoquímicas y el comportamiento reológico de las

espumas cuando fluyen a través de un medio poroso ideal. Uno de los objetivos principales fue evaluar la contribución del polímero sobre la estabilidad de la espuma y verificar si estas espumas mejoradas con polímeros siguen el comportamiento descrito por el *modelo fg** para las espumas convencionales.

Entre los resultados destaca la mejor espumabilidad del sulfonato de sodio empleado para la generación de las espumas, así como la contribución positiva del polímero a la estabilización de la espuma dentro del medio poroso. Adicionalmente, se observa que tanto la espuma convencional como la mejorada con polímero se comportan como un fluido pseudoplástico dentro del micromodelo, observándose dos regímenes de flujo que dependen de la calidad de la espuma. Asimismo, se verifica que el comportamiento de la espuma convencional sigue la tendencia descrita por el modelo *fg**, mientras que las mejoradas con polímero no lo siguen del todo. Se observó que el peso molecular del polímero influye sobre la estabilidad y la reología de la espuma, siendo éste un parámetro que debería ser estudiado más a fondo con el fin de incluirlo en un modelo *fg** mejorado que describa mejor el comportamiento de las espumas mejoradas con polímero dentro del medio poroso.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| I. INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| II. OBJETIVOS..... | 16 |
| III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| III.1. Espumas. Definiciones Básicas..... | 17 |
| III.2. Estabilidad de los Sistemas Espumados..... | 18 |
| III.2.1. Surfactantes..... | 19 |
| III.2.2. Elasticidad Superficial..... | 21 |
| III.2.3. Fuerzas que Actúan sobre las Lamelas..... | 22 |
| III.3. Flujo de Espumas a través de Medios Porosos..... | 26 |
| III.3.1. Permeabilidad y Permeabilidad Relativa..... | 27 |
| III.3.2. Transporte de la Espuma a través del Medio Poroso..... | 29 |
| III.3.3. Reología de las Espumas en Medios Porosos..... | 31 |
| III.3.4. Modelaje de las Espumas en Medios Porosos..... | 33 |
| III.4. Caracterización de las Espumas utilizadas en los Procesos EOR..... | 38 |
| III.5. Espumas Mejoradas con Polímeros..... | 41 |
| III.5.1. Flujo de Soluciones Poliméricas dentro del Medio Poroso..... | 43 |
| III.5.2. Interacciones Polímero – Surfactante..... | 48 |
| IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 56 |
| IV.1. Materiales..... | 56 |
| IV.1.1. Surfactantes..... | 56 |
| IV.1.2. Polímeros..... | 56 |
| IV.2. Equipos para Caracterización Físicoquímica..... | 57 |
| IV.2.1. Reómetro..... | 57 |
| IV.2.2. Tensiómetro de Placa de Wilhelmy..... | 57 |
| IV.3. Micromodelo..... | 57 |
| IV.3.1. Instrumentos para la Adquisición de Datos..... | 59 |
| IV.4. Procedimiento Experimental..... | 60 |
| IV.4.1. Preparación de las Soluciones..... | 60 |
| IV.4.2. Pruebas de Estabilidad Estática de Espuma..... | 61 |
| IV.4.3. Caracterización Físicoquímica de las Soluciones..... | 61 |

| | |
|--|------------|
| IV.4.4. Montaje del Micromodelo y Adquisición de Datos..... | 62 |
| IV.4.5. Características de Flujo del Micromodelo..... | 63 |
| IV.4.6. Estudio Reológico del Flujo Multifásico Agua–Nitrógeno y de las Espumas..... | 63 |
| IV.4.7. Tratamiento de los Resultados Experimentales..... | 65 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 69 |
| V.1. Estabilidad Estática de las Espumas..... | 69 |
| V.2. Tensión Superficial de los Surfactantes Puros y de las Mezclas Polímero – Surfactante..... | 71 |
| V.3. Reología de Corte Simple de los Polímeros Puros y de las Mezclas Polímero-Surfactante..... | 77 |
| V.4. Flujo Monofásico a través del Micromodelo..... | 82 |
| V.4.1. Permeabilidad del Micromodelo..... | 82 |
| V.4.2. Reología de las Soluciones Monofásicas POE-Surfactante en el Micromodelo..... | 83 |
| V.4. Flujo Multifásico a través del Micromodelo..... | 87 |
| V.4.1. Flujo Multifásico Agua-Nitrógeno..... | 87 |
| V.4.2. Flujo de Espumas en el Micromodelo..... | 89 |
| VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 115 |
| VII. BIBLIOGRAFÍA..... | 119 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Vista esquemática de una espuma poliédrica..... | 17 |
| Figura 2. Isoterma de adsorción de surfactante..... | 22 |
| Figura 3. Sección del Borde de Plateau ¹⁰ | 24 |
| Figura 4. Curvas de permeabilidad en presencia de espuma en el medio poroso..... | 28 |
| Figura 5. Curva de contorno tomada de Alvarez y col ⁴⁵ | 37 |
| Figura 6. Representación esquemática de las espumas MCF y BDF ⁴⁷ | 39 |
| Figura 7. Factor de resistencia para soluciones acuosas de POE ⁵⁷ | 46 |
| Figura 8. Representación esquemática del complejo polímero-surfactante..... | 49 |
| Figura 9. Diagrama de fases de una solución acuosa polímero-surfactante ⁷¹ | 50 |
| Figura 10. Curva de tensión superficial del sistema SDS- PVP ⁷⁷ | 53 |
| Figura 11. Modelo de formación del complejo SDS-PVP ⁷⁷ | 55 |
| Figura 12. Estructura química de los surfactantes utilizados..... | 56 |
| Figura 13. Dimensiones del micromodelo..... | 58 |
| Figura 14. Montaje experimental del micromodelo..... | 66 |
| Figura 15. Estabilidad estática de las espumas convencionales y de las mejoradas con polímero. (POE 1 PM 1*10 ⁶ , POE 4 PM 4*10 ⁶)..... | 70 |
| Figura 16. Isotermas de adsorción de los surfactantes puros @ 25°C..... | 71 |
| Figura 17. Isoterma de adsorción de la mezcla SDS-POE @ 25°C..... | 74 |
| Figura 18. CAC y C ₂ ' de la mezcla SDS-POE..... | 74 |
| Figura 19. Isotermas de adsorción de la mezcla AOS-POE @ 25 °C..... | 76 |
| Figura 20. Diferencia entre el AOS y el SDS..... | 77 |
| Figura 21. Reología de corte simple para los polímeros puros. [POE] 1000 en agua destilada @ 25°C..... | 79 |
| Figura 22. Curvas reológicas del POE y las soluciones SDS-POE @ 25°C..... | 79 |
| Figura 23. Modelo esquemático de la formación del complejo POE/SDS..... | 80 |
| Figura 24. Disminución de la viscosidad de corte cuando la [SDS]>PSP..... | 81 |
| Figura 25. Curvas reológicas del POE y las soluciones AOS/POE @ 25°C..... | 81 |
| Figura 26. Permeabilidad relativa al agua..... | 82 |
| Figura 27. Variación del ΔP en función del caudal de agua inyectada..... | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 28. Factor de resistencia para la soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm, [surfactante] 10000 ppm..... | 84 |
| Figura 29. Viscosidad aparente de las soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm (PM = 4millones), [surfactante] 10000 ppm..... | 86 |
| Figura 30. Caída de presión en función del esfuerzo de corte para soluciones POE/AOS en chorros opuestos. [POE] 300 ppm PM $4 \cdot 10^6$ (64)..... | 86 |
| Figura 31. Viscosidad aparente de las soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm (PM = 1 millón), [surfactante] 10000 ppm..... | 87 |
| Figura 32. ΔP en función del tiempo para el flujo simultáneo agua-nitrógeno..... | 88 |
| Figura 33. Representación esquemática del modelo fg*45..... | 91 |
| Figura 34. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con SDS. ∇P en MPa/m..... | 92 |
| Figura 35. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con AOS. ∇P en MPa/m..... | 93 |
| Figura 36. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con SDS. Régimen de baja calidad..... | 96 |
| Figura 37. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con SDS. Régimen de alta calidad..... | 96 |
| Figura 38. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con AOS. Régimen de baja calidad..... | 98 |
| Figura 39. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con AOS. Régimen de alta calidad..... | 98 |
| Figura 40. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m..... | 101 |
| Figura 41. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad..... | 102 |
| Figura 42. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad..... | 103 |
| Figura 43. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m..... | 105 |
| Figura 44. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad..... | 106 |
| Figura 45. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad..... | 106 |
| Figura 46. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figura 47. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. ∇P en Pa/m..... | 109 |
| Figura 48. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad..... | 110 |
| Figura 49. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad..... | 110 |
| Figura 50. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad..... | 111 |
| Figura 51. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad..... | 111 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|--|
| γ tensión superficial | P_c^* presión capilar límite |
| Γ_s concentración superficial en exceso de surfactante | P_g presión del gas |
| $\Pi(h)$ disjoining pressure | P_l presión del líquido |
| μ viscosidad del fluido | P_{bd} presión en el borde de plateau |
| ϕ porosidad del medio | \vec{u} vector de velocidad superficial |
| η_{app} viscosidad aparente | k permeabilidad del medio |
| λ_i movilidad de la fase i | S_i saturación de la fase i |
| Λ Factor de resistencia | u_i velocidad de Darcy de la fase i |
| ρ densidad del fluido | v velocidad intersticial |
| ΔG variación de energía libre interfacial | k_{ri} permeabilidad relativa de la fase i |
| ΔA variación del área interfacial | f_g flujo fraccional de gas |
| ∇P gradiente de presión | f_l flujo fraccional de líquido |
| CMC concentración micelar crítica | f_g^* flujo fraccional de gas límite |
| CAC concentración de agregación crítica | q_g, q_l caudal de la fase gas y líquida |
| PSP, C₂' punto de saturación del polímero | MRF factor de reducción de movilidad |
| Pc presión capilar | PEF espuma mejorada con polímero |
| | SDS dodecil sulfato de sodio |
| | AOS alfa olefin sulfonato de sodio |
| | POE polióxido de etileno |
| | Re número de Reynolds |

I. INTRODUCCIÓN

En los procesos de recuperación mejorada de crudo (EOR, del inglés Enhanced Oil Recovery) se inyectan fluidos, que no se encuentran inicialmente en el yacimiento, para extraer la mayor cantidad de crudo posible cuando la presión del yacimiento ha disminuido, hasta el punto que no es capaz de producir de manera natural. Entre los fluidos que se inyectan se encuentran gas, agua, vapor, dióxido de carbono, entre otros, siendo el gas el más utilizado.¹ Sin embargo, la eficiencia con la que estos fluidos mejoran la recuperación de crudo no es tan alta como se espera. Esto se atribuye principalmente, a la baja viscosidad y densidad de los fluidos de desplazamiento inyectados, además de las diferencias geológicas y heterogeneidades del yacimiento y a los efectos gravitacionales, lo cual hace que el fluido inyectado tienda a barrer solo una parte de la zona productora.

Esta baja eficiencia en la recuperación de crudo causa problemas operacionales en los pozos productores, provocados por la canalización del fluido de desplazamiento a través de grietas y fracturas o por zonas de alta permeabilidad del yacimiento.² En este sentido, la inyección de espumas ha sido reportada como un proceso que puede mejorar dramáticamente la eficiencia de barrido cuando se utiliza gas como fluido de inyección, ya que reduce la movilidad de éste al bloquear los poros de la formación al cual es inyectado, mitigando los efectos causados por su baja viscosidad, baja densidad y por la alta estratificación de los yacimientos.

Entre los primeros investigadores se encuentran Bernard y colaboradores³, quienes en 1965 estudiaron el efecto de la espuma en la saturación de gas y en la permeabilidad del medio poroso al agua, y analizaron la contribución positiva de la presencia de la espuma en comparación con la inyección de agua al yacimiento para mejorar la recuperación de crudo. En 1994, Aarra y Skauge⁴ reportan estudios que realizaron en núcleos de Berea provenientes de yacimientos del Mar del Norte. El tratamiento con espumas era para ser aplicados en pozos productores a fin de disminuir la relación gas/petróleo, por esta razón las pruebas fueron realizadas a condiciones similares a las del yacimiento y en presencia de crudo. Los resultados de

esta investigación revelaron que los surfactantes evaluados formaban espumas estables, aún en presencia de crudo y que la reducción de la movilidad del gas era notablemente reducida durante la utilización de la espuma como agente de bloqueo.

En años recientes, las espumas mejoradas con polímeros y los geles espumados han conseguido aplicación como agentes de bloqueo, con la finalidad de mejorar los perfiles de inyección o de disminuir la producción de gas en pozos productores.⁵ El objetivo que se persigue, es minimizar la penetración de las espumas que actúan como agentes de bloqueo en las zonas específicas del yacimiento, permitiendo redirigir el gas de inyección hacia zonas donde aún se encuentre crudo que no ha podido ser extraído de manera natural. Uno de los primeros investigadores en reportar los beneficios relativos al uso de espumas mejoradas con polímeros fue Dauben⁶, quien patentó una técnica para mejorar la estabilidad de espumas empleando polímeros formadores de películas, como el poli(vinil alcohol) y la poli(vinil pirrolidona) como agentes espumantes. En 1974, Minssieux⁷ afirmaba que la pérdida de viscosidad por degradación de la espuma en presencia de crudo podía ser reducida agregando un polímero a la solución espumante.⁷ Adicionalmente, en 1988, Sarma y colaboradores⁸, reportaron el mejoramiento de la estabilidad de espumas acuosas por la adición de un biopolímero soluble en agua.

Dados los antecedentes que demuestran que las espumas pueden incrementar la eficiencia en los procesos de recuperación mejorada de crudo, el presente estudio pretende evaluar la influencia de la interacción polímero/surfactante sobre el flujo de espumas mejoradas en medios porosos ideales mediante la determinación de la estabilidad y comportamiento reológico de la espuma. Se realizará la caracterización fisicoquímica de las soluciones de surfactante y de las mezclas polímero/surfactante utilizando técnicas de medición de tensión superficial y reología de corte. Asimismo, se determinará la estabilidad estática y dinámica de las espumas convencionales producidas a partir de surfactantes aniónicos del tipo sulfato de sodio y sulfonato de sodio, y espumas mejoradas con un polímero no iónico de dos pesos moleculares diferentes.

II. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación fue estructurado en cinco objetivos específicos, los cuales incluyen las actividades asociadas a su cumplimiento.

1. Evaluar el comportamiento físico - químico de dos surfactantes aniónicos, uno con radical sulfato y otro del tipo sulfonato.
2. Evaluar el comportamiento físico - químico y reológico de las mezclas surfactantes aniónicos / polímero, en función del peso molecular del polímero y fuera del medio poroso.
3. Diseñar y acondicionar un equipo experimental que permita evaluar el comportamiento y patrones de flujo de la solución de surfactante y de las mezclas polímero/surfactante en un medio poroso ideal, previamente caracterizado.
4. Identificar los parámetros críticos que gobiernan el flujo de espumas de los surfactantes aniónicos en estudio, su comportamiento reológico y el tipo de régimen de flujo.
5. Identificar la influencia de los parámetros críticos que gobiernan el tipo de régimen de flujo de las espumas mejoradas con polímeros y su comportamiento reológico.

III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

III.1. ESPUMAS. DEFINICIONES BÁSICAS

Las espumas, cuando se encuentran fuera del medio poroso, son definidas como una aglomeración de burbujas de gas (aire, nitrógeno, CO₂) separadas por una película de líquido llamada *lamela*. La unión de tres de estas películas forma una región que se conoce como *Borde de Plateau*.⁹ (figura 1)

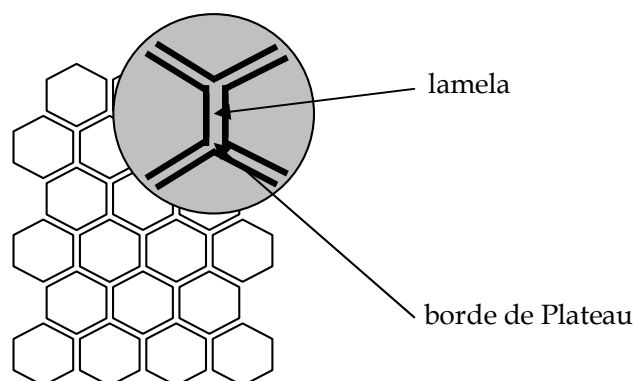


Figura 1. Vista esquemática de una espuma poliédrica

La fracción volumétrica de gas en una espuma a una determinada presión y temperatura, es definida como *calidad de la espuma*, pudiendo encontrarse espumas con calidades superiores al 97%, a las que se llaman espumas secas. En la industria petrolera se emplean espumas con calidades que varían entre 75 y 90%.

Se pueden identificar dos tipos de espumas: espumas cuasi esféricas, las cuales están formadas por burbujas casi esféricas dispersas en una fase continua, y espumas poliédricas, las cuales están conformadas por una serie de burbujas con forma poliédrica separadas por las lamelas. Las burbujas en espumas poliédricas presentan una forma distorsionada y pueden diferir en tamaño y número de burbujas vecinas, lo cual viene determinado por el número de lados que tenga el poliedro. Las lamelas de burbujas que tienen diferentes tamaños presentan ciertas curvaturas, causadas por las diferencias de presión que existe entre ellas.¹⁰ Incluso en espumas cuyas burbujas son mas o menos del mismo tamaño (espuma *monodispersa*), la curvatura en las paredes

del borde de Plateau genera una diferencia de presión entre el líquido que se encuentra en esa región y el que se encuentra en la zona de las lamelas, haciendo que el líquido tenga la tendencia a fluir hacia la zona de los bordes de Plateau y en consecuencia, las lamelas se van adelgazando y colapsan, promoviendo de esta manera la destrucción de la espuma.

Otro parámetro importante en la caracterización de las espumas es la *distribución de tamaños de burbujas*, ya que, por lo general, las espumas que presentan distribuciones muy anchas tienden a ser más inestables, debido a la difusión del gas desde las burbujas pequeñas hacia las más grandes.²

La *textura* de una espuma se encuentra directamente relacionada con el tamaño promedio que presentan las burbujas en el sistema disperso. Se han reportado rangos muy amplios los cuales van desde tamaños coloidales (0.01 – 0.1 μm) hasta el de una macroemulsión.¹³

III.2. ESTABILIDAD DE LOS SISTEMAS ESPUMADOS

La estabilidad de los sistemas espumados depende de las propiedades químicas y físicas de las películas que separan las burbujas. Como la mayoría de los sistemas dispersos, las espumas son sistemas meta-estables, es decir, estables con respecto a pequeñas perturbaciones. En estos sistemas, la estabilidad de la espuma es gobernada por la energía libre asociada al área interfacial entre el líquido y el gas, la cual disminuye cuando se produce el efecto de coalescencia en las burbujas.¹¹

Entre los factores que afectan la degradación de las espumas con el tiempo se encuentran:

- El adelgazamiento excesivo de las lamelas con el tiempo, lo cual conlleva a su ruptura.
- La difusión del gas desde las burbujas pequeñas hacia las más grandes.
- Contacto con sustancias que rompen la espuma, por ejemplo: superficies hidrofóbicas, calor local, crudo, entre otros.

A pesar de los factores descritos anteriormente, es posible garantizar un tiempo de vida suficientemente largo de las espumas mediante la adición de agentes tensoactivos y surfactantes, los cuales disminuyen la tensión interfacial y establecen una repulsión mayor entre las lamelas, evitando de esta manera el adelgazamiento y por consiguiente, la ruptura de las mismas. Adicionalmente, se agregan aditivos que aumentan la viscosidad de la fase líquida como los polímeros.

En cuanto a los factores físicos que controlan la estabilidad de los sistemas espumados, es necesario tomar en cuenta la elasticidad superficial, el drenaje de líquido por efecto de la gravedad, las fuerzas capilares, y las fuerzas electrostáticas y de repulsión.

III.2.1. SURFACTANTES

En el proceso de formación de una espuma, es necesaria la aplicación de energía mecánica para que el gas se disperse en la fase líquida. Sin embargo, una vez formada la espuma, parte de la energía suministrada se mantiene almacenada en el sistema como energía libre interfacial. Mientras más grande sea el área interfacial de la espuma, mayor será la energía interfacial acumulada y por lo tanto el sistema será menos estable. La adsorción de un surfactante en la interfase gas/líquido disminuye la tensión interfacial y, por consiguiente, también disminuye la energía libre interfacial lo que confiere una mayor estabilidad a la espuma, según la ecuación 1.

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (1)$$

donde ΔG y ΔA son la variación de la energía libre interfacial y del área interfacial, respectivamente y γ la tensión interfacial.

Los surfactantes son una especie química muy particular, cuyas moléculas se caracterizan por tener en su estructura grupos polares o hidrofílicos y grupos no polares o hidrofóbicos.¹² La orientación energética más favorable para este tipo de moléculas en las espumas, es cuando se adsorben en las superficies o en la interfase gas/líquido, entonces cada grupo de la molécula se adhiere al fluido con el cual posee mas afinidad, haciendo que la cantidad de energía que tiene que ser transferida a un

sistema para producir una espuma, sea considerablemente menor a la energía necesaria para producir la espuma sin la presencia del surfactante.

Generalmente, La tensión interfacial de un líquido disminuye a medida que se incrementa la concentración de surfactante hasta un punto donde la interfase gas/líquido se satura y la adición de más surfactante no afecta significativamente la tensión interfacial. Este punto representa la solubilidad máxima del surfactante y corresponde con el inicio de la formación de agregados moleculares llamados *micelas*. La concentración de surfactante a la cual comienzan a aparecer estas micelas se conoce como *concentración micelar crítica* (CMC) y por encima de esta concentración, las moléculas adicionales se solubilizarán en agregados micelares, y por lo tanto, no se observan cambios en las propiedades de la solución.¹⁹

La disminución en la tensión interfacial provocada por la adsorción de un surfactante en la interfase gas/líquido ha sido descrita por la isoterma de adsorción de Gibbs, en términos termodinámicos a través de la energía libre superficial. Para una solución diluida de surfactante, donde el coeficiente de actividad se aproxima a la unidad y la película adsorbida es una monocapa, se define la relación entre la concentración superficial en exceso de surfactante (Γ_s) y la concentración de surfactante (C_s) como:

$$\Gamma_s = -\frac{1}{2RT} * \left(\frac{d\gamma}{dC_s} \right) \quad (2)$$

donde R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Por debajo de la CMC, donde no se han formado agregados micelares, C_s corresponde a la concentración total de surfactante.⁹

De acuerdo a la ecuación 2, la concentración en exceso de surfactante es directamente proporcional a la pendiente de la zona *b* de la isoterma de tensión interfacial en función del logaritmo de la concentración de surfactante (fig. 2) y conocido este parámetro, se puede calcular el área ocupada por molécula absorbida (A_s), según la ecuación 3:

$$A_s = \frac{1}{Na * \Gamma_s} \quad (3)$$

donde Na es el número de Avogadro.

La importancia de esta relación radica en que permite visualizar cualquier cambio que ocurra en la adsorción del surfactante en la interfase y de su grado de empaquetamiento en la superficie, gracias a la adición de cualquier otro componente a la solución.

III.2.2. ELASTICIDAD SUPERFICIAL

La disminución de la tensión superficial debida a los surfactantes es una condición necesaria, pero no suficiente para alcanzar la estabilidad requerida en una espuma. Por esta razón, el análisis de isothermas de adsorción debe ser complementado con la evaluación de otros parámetros, tales como la elasticidad superficial y la viscosidad de la superficie.

La elasticidad superficial se define como el incremento en la energía libre superficial, o la tensión superficial, a medida que el área superficial aumenta, es decir cuando la lamela se contrae hacia el seno del líquido. Si el área de la interfase disminuye o se incrementa de manera violenta y/o inesperada, la capa de surfactante adsorbida en dicha interfase requerirá de un tiempo para recuperar el equilibrio en la concentración, por difusión del surfactante desde o hacia el seno de la película. Al mismo tiempo, la película de surfactante adsorbida en la superficie se ha contraído o expandido y por lo tanto, se produce un gradiente de tensión superficial. La existencia de dicho gradiente crea una resistencia que se opone a las expansiones o contracciones fuertes, y además, provoca el flujo del líquido hacia las regiones de menor tensión superficial. Este efecto es conocido como el *Efecto Gibbs – Marangoni* y confiere a la interfase la elasticidad superficial, además de explicar porque algunas sustancias que disminuyen la tensión superficial, no logran estabilizar la espuma²⁰, debido a que no poseen la elasticidad requerida para resistir las expansiones o contracciones de la superficie.

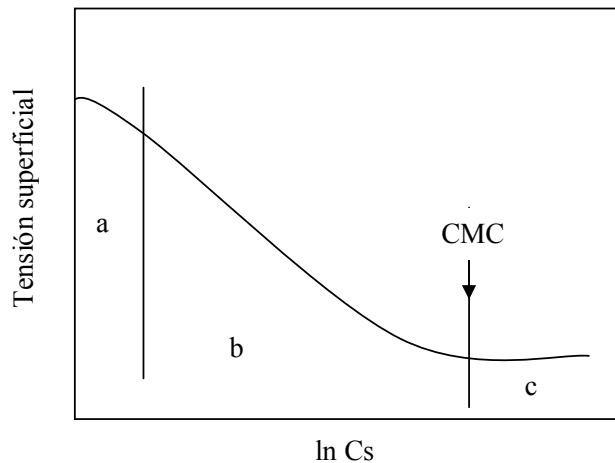


Figura 2. Isoterma de adsorción de surfactante

La condición de elasticidad superficial debe ser válida en el período de tiempo durante el cual la lamela se encoge y recupera su forma original. Por lo tanto, es un requisito indispensable para la espuma, que la difusión del componente activo de la superficie desde el seno de la película hacia la nueva superficie creada, sea lo suficientemente lento. Si esto no ocurre, entonces la adsorción en la superficie provocará un decremento de la tensión superficial y el encogimiento momentáneo de la lamela se volverá permanente, y como resultado se tendrá una lamela bastante débil. Con la finalidad de mantener la elasticidad requerida en las lamelas de la espuma, el surfactante no debe difundirse desde el interior de la lamela hacia la recién creada superficie, antes de que ésta se retracte.

III.2.3. FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE LAS LAMELAS

Existen cuatro fuerzas que actúan sobre las lamelas, de ellas la más evidente es la fuerza gravitatoria. Esta fuerza causa el drenaje del líquido que se encuentra en las películas que separan las burbujas. Este drenaje puede ser disminuido aumentando la viscosidad de la fase líquida o agregando partículas sólidas que se quedan en los bordes de Plateau, impidiendo el drenaje mediante el incremento local de la viscosidad del líquido.²²

Una vez que las lamelas se han adelgazado por efecto de la gravedad, el drenaje comienza a ser motivado por fuerzas capilares siguiendo la Ley de Plateau. Esta ley

expresa la condición general de estabilidad mecánica de un sistema espumado, considerando que las lamelas son membranas hipotéticas con una tensión superficial uniforme. Esta ley no se limita solo a sistemas que tengan interfases planas, sino que también ha sido probada en espumas donde las lamelas presentan cierta curvatura debido a las diferencias de presión entre las burbujas. Sin embargo, para entender como la película entre dos burbujas tiende a expulsar el líquido hacia los bordes de Plateau, es conveniente considerar inicialmente el caso ideal donde las lamelas son planas, como se muestra en la figura 3.

La curvatura de las paredes en el borde de Plateau causa una diferencia entre la presión en el líquido que se encuentra en esa zona y la presión en las lamelas, en consecuencia se crea una diferencia de presión a lo largo de la película de acuerdo a la presión capilar (diferencia de presión entre el líquido y el gas, P_c) que establece la ley de Young-Laplace, según la ecuación 4:

$$P_c = P_g - P_l = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

donde γ es la tensión superficial, r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura, P_g es la presión del gas y P_l la presión hidrostática del líquido.¹⁰

En la región plana de la lamela, se esperaría que la presión del líquido sea igual a la presión del gas, debido a su radio de curvatura prácticamente infinito. Mientras tanto, la presión del líquido en el borde de Plateau (P_{pb}) deberá ser menor a P_g de acuerdo a la mayor presión capilar que origina el menor radio de curvatura de esa región. Al ser la presión del gas dentro de la burbuja prácticamente uniforme, la diferencia entre P_l y P_{pb} constituye una de las principales fuerzas que provoca el adelgazamiento de la lamela.

La tercera fuerza que actúa sobre las películas de líquido es la difusión del gas a través de las lamelas y se debe al hecho de que la presión dentro de las burbujas es inversamente proporcional al radio de las mismas. La diferencia de presiones entre burbujas de diferentes tamaños, provoca la generación de una diferencia en el

potencial químico del gas, lo cual favorece su difusión a través de la película de líquido desde las burbujas pequeñas hacia las más grandes y, en consecuencia llegará un momento en que las burbujas pequeñas desaparezcan. Este transporte de gas se agrava cuando la solubilidad del gas en el líquido es elevada, lo cual explica por qué las espumas formadas con gases como el nitrógeno o el argón son más estables que aquellas formadas con gases más solubles en el agua, como es el caso del CO_2 .²²

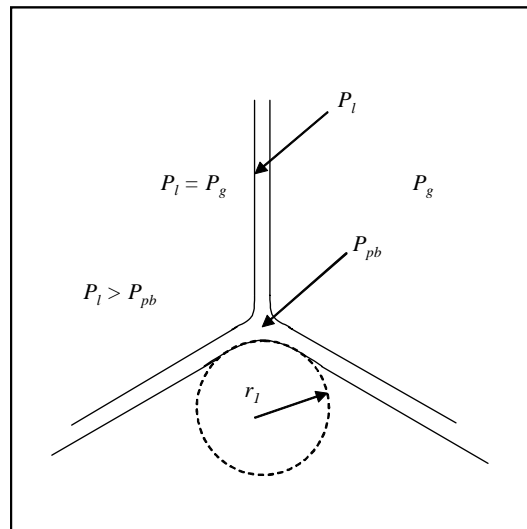


Figura 3. Sección del Borde de Plateau¹⁰

En espumas estabilizadas por surfactantes y otros aditivos como polímeros, proteínas y compuestos orgánicos, el equilibrio mecánico de las lamelas es logrado gracias a la acción de fuerzas electrostáticas y de repulsión que se producen en la película delgada. Estas fuerzas contrarrestan las diferencias de presión entre el gas y el líquido y se oponen al adelgazamiento, evitando la desestabilización de la espuma.² La teoría de estabilización de las espumas considera estas fuerzas y las describe mediante el concepto de “disjoining pressure” ($\Pi(h)$), definida como la fuerza que resulta de la variación de la energía libre con el espesor de la película y fue introducido por primera vez por Derjaguin en 1939.²³

Cuando una película es estabilizada por un surfactante iónico, se producirán en la interfase fuerzas electrostáticas de repulsión que se opondrán a su adelgazamiento y por consiguiente, la posibilidad de ruptura será menor. Finalmente, la lamela

alcanza el equilibrio, cuando la presión capilar es contrarrestada con la “disjoining pressure”, es decir, cuando:

$$P_c = \Pi(h) \quad (5)$$

La magnitud de las fuerzas de repulsión que se generan en la lamela dependerá de la densidad de carga y del espesor de la película de líquido. Sin embargo, cuando la presión capilar es mayor a la “disjoining pressure”, la presión del líquido en la película excederá a la presión en el borde de Plateau, generándose un gradiente de presión que da paso al drenaje de la lamela.²

La estabilización de las películas de líquido es responsabilidad de las fuerzas de las moléculas de surfactantes en las superficies de la película o fuerzas estéricas y, las fuerzas debido al solapamiento de las nubes iónicas asociadas con los iones de surfactante adsorbido en las superficies de la lamela, llamadas también fuerzas de repulsión de doble capa. Estas fuerzas contribuyen de manera positiva con la “disjoining pressure” en el proceso de estabilización de la lamela. Por otra parte, las fuerzas que contribuyen negativamente con la “disjoining pressure” provocando la desestabilización del sistema, son las fuerzas de atracción entre las moléculas de líquido o fuerzas de atracción de van der Waals.²⁴ Cualitativamente, el comportamiento de las lamelas es descrito por la teoría clásica de estabilidad de soluciones coloidales de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek o teoría DLVO²⁵, por las siglas de los investigadores, la cual considera que las películas serán estables a pequeñas perturbaciones sólo cuando las fuerzas repulsivas sean mayores que las de atracción.²⁶

Adicionalmente, esta teoría también considera el concepto de presión capilar y afirma que a medida que ésta se incrementa, la facilidad con la que una lamela puede romperse es mucho mayor, razón por la cual también debe existir un equilibrio entre ella y las fuerzas de repulsión. Por consiguiente, la presión capilar también juega un papel importante en la estabilización de las espumas.

III.3. FLUJO DE ESPUMAS A TRAVÉS DE MEDIOS POROSOS

El medio poroso puede ser representado como una red de espacios o cuerpos de poro, interconectados a través de canales más estrechos llamados cuellos de poro. A medida que las espumas fluyen a través del medio poroso, las lamelas que separan las burbujas sufren contracciones y expansiones provocadas por la diferencia de diámetro entre los cuellos y los cuerpos de los poros.

En el medio poroso, las espumas son definidas como una dispersión de gas en un líquido, de tal manera que la fase líquida es continua y al menos una parte del gas reside en canales que se encuentran bloqueados por lamelas. A esto se conoce como espuma discontinua y, para que este tipo de espumas fluya a través del medio poroso, es necesaria la existencia de un gradiente de presión mínimo que haga que las lamelas se desplacen desde los sitios de área superficial mínima o cuellos de poro. Sin embargo, es imposible observar físicamente el comportamiento de las espumas dentro de las rocas, por lo que una definición menos ambiciosa de las espumas en este medio sería “aquella que es capaz de reducir la movilidad del gas en presencia de una solución acuosa de surfactante, en comparación con la movilidad observada cuando el medio posee la misma saturación de agua”.²⁸ Por otra parte, se cree que dentro del medio poroso real, la espuma no se comporta como “una fase de espuma” fluyendo a través del medio, sino que una vez que ésta ha entrado al medio poroso, el gas y el líquido se separan y sólo una pequeña cantidad de líquido viaja con la fase gaseosa en forma de lamelas.²

Dentro del medio poroso las burbujas son tan largas como los cuerpos de poro, esto se debe probablemente al mecanismo de difusión del gas a través de las películas de líquido, lo cual elimina rápidamente las burbujas de diámetro menor al del poro, por consiguiente, las espumas en el medio poroso se propagan como una tren de burbujas separadas por películas de líquido que se encuentra a una distancia de por lo menos una longitud de poro.

III.3.1. PERMEABILIDAD Y PERMEABILIDAD RELATIVA

La ley de Darcy afirma que si el medio poroso es completamente ocupado por un fluido newtoniano, la velocidad de flujo es proporcional al gradiente de presión e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido¹³, según la ecuación 6.

$$\bar{u} = -\left(\frac{k}{\mu}\right)\nabla P \quad (6)$$

donde \bar{u} es el vector de velocidad superficial, ∇P es el gradiente de presión, k es la permeabilidad del medio y μ es la viscosidad del fluido. Esta ecuación desprecia la contribución del cabezal hidrostático de presión.

Adicionalmente, la velocidad de Darcy (u) se define como la relación entre el flujo volumétrico que entra al medio poroso (Q) y el área transversal de la muestra (A), según la ecuación 7.

$$u = \frac{Q}{A} \quad (7)$$

Esta velocidad se encuentra relacionada con la velocidad promedio en el poro, o velocidad intersticial (v), según la relación presentada en la ecuación 8.

$$v = \frac{u}{\phi} = \frac{Q}{A * \phi} \quad (8)$$

donde ϕ es la porosidad, definida como la relación entre el volumen poroso y el volumen total del medio poroso.

Por otra parte, la ley de Darcy también es utilizada para definir la viscosidad aparente (η_{app}) en los fluidos no newtonianos en el medio poroso. Rearreglando la ecuación 6:

$$\eta_{app} = \frac{k * \nabla P}{u} \quad (9)$$

Si dos fases o más se encuentran en el medio poroso, la capacidad de mojado de la roca afectará la distribución y el flujo de dichas fases. En el caso de una roca que se humecta con facilidad, la fase acuosa cubrirá toda la superficie y se introducirá en los poros más pequeños. Esto lleva a pensar que la permeabilidad de cada fase con respecto al medio, se verá reducida por la presencia de la otra fase cuando éstas se encuentran compartiendo el mismo medio poroso (figura 4). Para fluidos newtonianos, esta reducción en la permeabilidad puede ser representada por la *permeabilidad relativa* de la fase i (k_{ri}), la cual es una función de la fracción de volumen poroso ocupado por las fases o *saturación* (S_i).

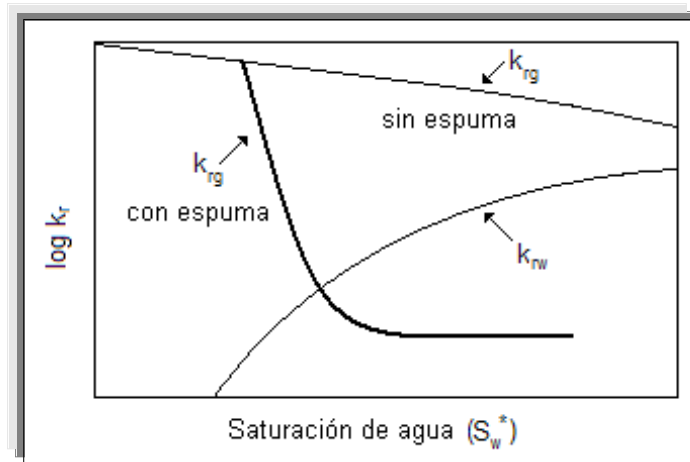


Figura 4. Curvas de permeabilidad en presencia de espuma en el medio poroso

En este sentido, en 1965, Bernard y colaboradores³⁰ reportaron que la permeabilidad relativa al agua del medio poroso no se veía afectada por la presencia de la espuma. El agua seguía fluyendo de la misma forma como lo haría si no estuviese presente la espuma. Sin embargo, Rossen afirma que si la espuma pudiese reducir la saturación de agua en el medio, la permeabilidad relativa de este fluido sí sería afectada, lo cual podría ocurrir cuando las espumas son muy fuertes e impiden el flujo del gas a través del medio poroso, aumentando la saturación de gas y disminuyendo la del agua.²⁸

III.3.2. TRANSPORTE DE LA ESPUMA A TRAVÉS DEL MEDIO POROSO

Las operaciones de recuperación mejorada de crudo se ven afectadas debido a la baja eficiencia de barrido de los gases que se inyectan a las formaciones, ya que estos presentan generalmente una alta movilidad. Por esta razón es importante introducir el concepto de movilidad (λ_i), la cual relaciona a la velocidad superficial de la fase i con el gradiente de presión, tanto para fluidos newtonianos como para no newtonianos, según la ecuación 10.

$$\bar{u}_i = -\lambda_i * \nabla P \quad (10)$$

Para fluidos newtonianos, la movilidad de la fase i será el producto de la permeabilidad del medio poroso y la permeabilidad relativa, dividida por la viscosidad de la fase. Mientras que para fluidos no newtonianos, esta propiedad no puede ser calculada a partir de estas tres propiedades solamente, ni se puede despreciar los efectos del gradiente de presión.²⁸

Para que una espuma discontinua, de una determinada textura fluya a través del medio poroso, es necesario un gradiente mínimo de presión (∇P^{min}) por debajo del cual el flujo de la fase gaseosa estaría bloqueado por las lamelas estacionarias. Este ∇P^{min} esta relacionado con la caída de presión promedio a través de las lamelas (ΔP^{prom}) y con el número de lamelas por unidad de longitud (n_l). Adicionalmente, el ΔP^{prom} es proporcional a la relación entre la tensión superficial (γ) y el radio del cuello de poro (R_c), según la ecuación 11.

$$\nabla P^{min} = (\Delta P^{prom} * n_l) \approx \frac{\gamma * n_l}{R_c} \quad (11)$$

La ecuación 11 permite inferir que la movilidad de la espuma a través del medio poroso será controlada por la textura o el número de lamelas por unidad de longitud. A medida que la textura de una espuma es mas fina, la viscosidad aparente se incrementa a medida que ésta fluye a través del medio poroso, provocando un

decremento de la movilidad de la espuma. Esto ocurre debido a que el número de lamelas en el medio poroso es mayor a medida que la textura se hace mas fina.

Para demostrar que la textura es un factor fundamental que afecta la movilidad de la espuma, Falls y colaboradores (1989) estudiaron el flujo de una espuma cuya textura era conocida dentro del medio poroso. El estudio fue realizado en un lecho empacado altamente permeable, en el cual se podía observar completamente el movimiento de las lamelas. Estos investigadores observaron que a bajos ∇P , una gran parte del lecho empacado estaba lleno con burbujas atrapadas y la espuma fluía en forma de trenes de burbujas a través de un solo camino. Encontraron que existía un ∇P^{min} por debajo del cual, la espuma no podía fluir a través de ese camino y por encima del valor del ∇P^{min} , el número de caminos por donde la espuma fluía aumentaba con el incremento del gradiente de presión hasta un punto donde la espuma podía fluir a través de todo el medio poroso (altos ∇P). Desafortunadamente, la textura de la espuma cambiaba de manera incontrolable, excepto a valores bajos y altos de ∇P , donde la permeabilidad relativa al gas era virtualmente 0 y 1, respectivamente. Por tal motivo, el efecto de la permeabilidad relativa no pudo ser cuantificado en este estudio.³¹ Estudios adicionales en los cuales la textura no era un parámetro controlado, reportan que la espuma se comporta como un fluido pseudoplástico, lo cual probablemente es un reflejo de los cambios en la textura como consecuencia de las variaciones de velocidad a través de los poros.^{26, 32}

Cuando se requiere inyectar gases en los procesos EOR, la eficiencia de barrido puede mejorarse reduciendo la movilidad del gas mediante la disminución de la permeabilidad relativa al gas, o aumentando la viscosidad de éste. Por esta razón las espumas están siendo ampliamente utilizadas, ya que permiten la modificación de ambas propiedades mediante la manipulación de la textura o del número de lamelas por unidad de longitud.

III.3.3. REOLOGÍA DE LAS ESPUMAS EN MEDIOS POROSOS

Dentro del medio poroso la reología de las espumas resulta ser mucho más compleja que fuera de éste, por lo cual tratar de evaluar su comportamiento reológico en geometrías definidas, como en el caso de capilares y flujo tipo Couette, no es representativa ni se puede extrapolar a la reología que presentaría la espuma dentro del medio poroso. Esto sucede básicamente porque la espuma es un sistema meta-estable y las condiciones a las que se somete durante los ensayos en geometrías definidas provocan cambios en su textura. Adicionalmente la espuma se deteriora por drenaje de la fase líquida debido a la gravedad, este líquido se acumula en el fondo de los recipientes que contiene la muestra en los reómetros, afectando las medidas del torque. Lo mas apropiado es llevar a cabo los estudios reológicos en micromodelos o en medios porosos y caracterizar al mismo tiempo la textura de la espuma.

Además de la textura y la estabilidad de los sistemas espumados, existen otros factores que afectan su comportamiento reológico, entre los que se pueden mencionar la relación entre el tamaño medio de la burbuja y el tamaño de la sección de flujo, la interacción con las paredes del medio poroso (deslizamiento y/o adsorción), las características geométricas del canal de flujo, calidad de la espuma, propiedades de las fases, presión absoluta, concentración de surfactante, propiedades reológicas interfaciales de las lamelas y su variación en el tiempo lo cual influye sobre la elasticidad de la lamela y sobre los procesos de ruptura y coalescencia de las burbujas. Debido al cuestionamiento que tienen los resultados reológicos provenientes de ensayos en reómetros y a la necesidad de conocer el comportamiento del flujo de las espumas en medios porosos, Heller sugirió que la movilidad definida como la relación entre la velocidad superficial y el gradiente de presión en estado estacionario, sería mas útil y permitiría hacer ciertas predicciones acerca de la naturaleza del flujo.³³

A pesar de que muchos investigadores han tratado de determinar el comportamiento reológico de las espumas en medios porosos, se encuentran

resultados muy variados. Algunos dicen que las espumas se comportan como un fluido newtoniano^{29,34,35}, otros dicen que es un fluido pseudoplástico^{31,36,37} mientras que otros proponen que el comportamiento es dilatante.³⁸ Sin embargo, la mayoría de estos estudios coinciden en que la textura juega un papel determinante en la reología de las espumas y debido a que este es un parámetro difícil de controlar, es posible que la variación de la textura sea la causa de la diferencia en los resultados reológicos llevados a cabo en medios porosos reportados hasta ahora.

La mayoría de los estudios concernientes a flujo de espumas en medios porosos han sido llevados a cabo en lechos empacados de esferas de vidrio, empaques de arena y en micromodelos de capilares. Khatib y col.²⁶ midieron simultáneamente la presión capilar y la movilidad de la espuma en lechos empacados y empaques de arena, encontrando que a medida que incrementaban el flujo fraccional de gas (f_g), para una velocidad fija de gas, la presión capilar aumentaba. A valores aún más altos de f_g , la presión capilar alcanzaba un valor característico conocido como presión capilar límite, momento a partir del cual la espuma cambiaba su textura haciéndose más notables los efectos de coalescencia. La saturación del líquido permanecía constante y la movilidad relativa del gas comenzaba a ser proporcional a la relación f_g/f_w . De manera equivalente, cuando las burbujas comenzaban a coalescer, el gradiente de presión era proporcional a la velocidad del líquido e independiente de la velocidad del gas. De Vries y Wit³⁹, midieron la caída de presión en empaques de arena de distinta longitud y encontraron que a medida que incrementaban la velocidad de gas para una determinada velocidad de líquido, la caída de presión se incrementaba hasta alcanzar un punto donde no observaban variaciones considerables cuando se continuaba aumentando la velocidad del gas. A partir de este punto la caída de presión comenzaba a ser independiente de la velocidad del gas y comenzaba a ser proporcional a la velocidad del líquido con una potencia que variaba entre 0.43 y 0.33, contrario a los resultados de Khatib y colaboradores.

Por su parte, Osterloh y Jante³² reportan que la caída de presión y por ende, la reología, variaba de acuerdo al flujo fraccional de gas. Estos investigadores

estudiaron la variación de la caída de presión de una espuma que fluía en un empaque de arena y observaron que éste era proporcional a la variación de la velocidad del gas a la potencia de 0.31 e independiente de la velocidad del líquido cuando el f_g era menor a 0.94. Por el contrario, cuando f_g era mayor a 0.94, el gradiente de presión se hacía independiente de la velocidad del gas y dependiente de la velocidad del líquido a la potencia de 0.33. Adicionalmente, observaron que cuando la velocidad de gas era muy alta y el f_g era mayor que 0.998, el régimen estacionario en el que fluía la espuma era reemplazado por un régimen caótico en el cual el gradiente de presión no presentaba una tendencia definida.

Hirasaki y Lawson³⁶ propusieron en 1985 un modelo para calcular la viscosidad aparente de la espuma a través de capilares rectos. Estos investigadores reportan que la viscosidad aparente es controlada por los tapones de líquido entre las burbujas, la deformación de las interfaces y el gradiente de tensión interfacial y que es proporcional a la velocidad del gas con una potencia de $-1/3$, lo cual indica que la espuma se comporta como un fluido pseudoplástico. Posteriormente, Falls y colaboradores³¹ utilizaron este modelo para observar los efectos que producían constricciones en los capilares y sugirieron que el exponente de la velocidad del gas debería estar entre $-1/3$ y $-2/3$. Ettinger y Radke³⁴ también aplicaron este modelo a sus experimentos en medios porosos y reportaron resultados que coincidían con los de Hirasaki y Lawson.

III.3.4. MODELAJE DE LAS ESPUMAS EN MEDIOS POROSOS

La reducción de la movilidad del gas debido a la presencia de espumas dentro del medio poroso es un fenómeno que depende en gran medida de la textura de la espuma. A su vez, la textura depende de una manera complicada de muchos factores tales como la estructura y heterogeneidad del medio poroso, la presión capilar, el caudal de flujo, la presencia de crudo y de la formulación del surfactante. Todo esto hace difícil encontrar una relación entre la movilidad de la espuma y su textura, para poder predecir de alguna manera la efectividad del tratamiento con espumas dentro del medio poroso.

Desde hace mas de 40 años se han realizado diversos esfuerzos para diseñar un modelo que ayude a comprender el comportamiento de las espumas dentro del medio poroso, pero las diferencias entre los resultados reportados han hecho que los modelos presentados hasta ahora no hayan sido completamente exitosos.

Uno de los modelos que se encuentra en la literatura es el llamado Modelo de Modificación de Movilidad (del inglés *Mobility Modification Model*)⁴⁰. Este método consiste en correlaciones experimentales que expresan la movilidad del gas en función de los parámetros físicos como permeabilidad y concentración de surfactante. Es un modelo fácil de utilizar pero no toma en cuenta de manera explícita los efectos de la textura de la espuma sobre la movilidad del gas, por lo cual no proporciona resultados muy confiables. En 1990, Coombe y colaboradores⁴¹ propusieron un modelo de flujo de espumas que considera a la lamela como el producto de la reacción química entre el gas y la solución de surfactante. Este modelo puede ser fácilmente implementado en un simuladores de crudo negro para sistemas multicomponente, sin embargo la estequiometría de la reacción química tiene que ser determinada.

En 1988, Patzek⁴² propone el Modelo de Balance Poblacional (del inglés *Population Balance Model*), el cual considera que la textura de la espuma es el factor fundamental que controla la movilidad. Este modelo es usado para describir la evolución de la textura de la espuma cuando ésta fluye a través del medio poroso. En 1998, Bertin y col.⁴³ introdujeron al modelo de Patzek una correlación que expresaba la evolución de la textura como función de las propiedades del medio poroso, el surfactante y las condiciones de flujo y lo denominaron Correlación Poblacional de Burbujas (del inglés *Bubble-Population Correlation*). También estudiaron el flujo de espumas en micromodelos y en medios porosos no consolidados y lograron reproducir bastante bien los resultados encontrados experimentalmente, adicionalmente compararon sus resultados con los obtenidos a través del modelo de Balance Poblacional, observando que ambos modelos logran predecir muy bien el flujo de las espumas en medios porosos.

Una vez que la espuma se encuentra en el medio poroso, existen dos regímenes de flujo. Uno de ellos es el *régimen de baja calidad*, en el cual la espuma exhibe un comportamiento pseudoplástico. En este régimen, el flujo es controlado por el movimiento de las burbujas y el gradiente de presión es prácticamente independiente de la velocidad del líquido, lo cual lo hace interesante cuando se requieren inyectar fluidos a los pozos incrementando la velocidad de inyección de líquido sin incrementar el ∇P o la presión de inyección del pozo. El *régimen de alta calidad*, llamado también régimen de coalescencia, es controlado por la estabilidad de la espuma y por el colapso que se observa a la presión capilar límite. En este régimen, el gradiente de presión es independiente de la velocidad del gas pero varía con la velocidad del líquido.

El punto donde se produce el cambio del régimen de baja calidad al de alta calidad corresponde al momento donde se obtiene la presión capilar límite (P_c^*). El flujo de las espumas en este régimen de alta calidad posee propiedades que facilitan el modelaje de la reología despreciando las consideraciones microscópicas del mecanismo de generación, entrapamiento y destrucción de las espumas.

Khatib y colaboradores²⁶ también identificaron los dos regímenes de calidad y basándose en estos resultados propusieron el modelo P_c^* . Estos investigadores encontraron que la estabilidad de la espuma estaba limitada por la presión capilar, además lograron identificar una abrupta transición entre tener una espuma fuerte y no tenerla, o quizás tener una espuma muy débil, en un intervalo muy estrecho de presiones capilares. Esta transición estaba determinada por el valor de P_c^* , la cual depende del tipo y concentración de surfactante, presencia de aditivos, tipo de roca y temperatura, entre otras variables.

En el régimen de P_c^* , las burbujas cambian su tamaño a fin de mantener la presión capilar en su valor límite, por lo tanto la saturación de agua se mantiene constante e igual a S_w^* , lo que hará que la permeabilidad relativa al agua (k_{rw}) se mantenga constante durante el flujo de la espuma a través del medio poroso. Como resultado, el gradiente de presión generado por la espuma es proporcional a la

velocidad superficial del líquido (u_w), a la viscosidad de la fase líquida (μ_w) e independiente de la velocidad del gas, según se muestra en la ecuación 12.⁴⁴

$$\nabla P = \frac{u_w \mu_w}{k k_{rw} (S_w^*)} \quad (12)$$

Las consideraciones anteriores hacen pensar que la presión capilar límite es una medida del comportamiento del surfactante en los procesos EOR, siendo muy útil para determinar la movilidad relativa del gas.

Si los gradientes de presión capilar son insignificantes, se puede suponer que el gradiente de presión de la fase líquida es igual al de la fase gaseosa. Considerando esto y aplicando la ecuación de Darcy a la fase gaseosa, se puede calcular la movilidad del gas en presencia de espuma a través de la ecuación 13.

$$\lambda_{rgf} = \frac{q_g}{Ak \nabla P} \quad (13)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación 12 en la 13, se puede calcular la movilidad del gas (λ_{rgf}) a partir de los caudales de líquido y gas, la viscosidad y la permeabilidad relativa de la fase acuosa, según se muestra en la ecuación 14.

$$\lambda_{rgf} = \frac{q_g k_{rw}}{q_w \mu_w} \quad (14)$$

Los experimentos de De Vries y Wit³⁹ también reportan que la saturación de líquido permanece virtualmente constante a medida que se incrementa la velocidad del gas, a una determinada velocidad de líquido, luego de la transición llamada por ellos como “punto de quiebre”. Sin embargo, estos investigadores dicen que Pc^* disminuye con el incremento de la velocidad de la fase acuosa cuando se encuentran en el régimen de Pc^* o régimen de alta calidad, contrario a los resultados de Khatib y colaboradores. Por su parte, Persoff y colaboradores²⁹ y Ettinger y Radke³⁴ concluyen de sus experimentos que S_w y k_{rw} en presencia de espuma, permanecen constantes en todo el rango de flujos de gas y líquido empleado.

A pesar de que todos estos modelos parecieran aportar resultados positivos que permiten predecir el comportamiento del flujo de las espumas en el medio poroso, aún existen diferentes criterios en cuanto a la reología de las espumas en el medio poroso. Por esta razón, en el año 1999 Alvarez y Rivas⁴⁵ proponen un nuevo modelo que explica físicamente porque existen dos regímenes y reconcilia las diferencias reológicas expuestas por muchos investigadores. Este nuevo modelo es denominado fg^* , debido a que la transición entre los dos regímenes ocurre a un valor de flujo fraccional de gas límite o fg^* , como se puede ver en la figura 5. Estos investigadores reportan resultados de experimentos realizados en diferentes clases de núcleos, variando la concentración y el tipo de surfactante.

El modelo establece que el comportamiento de la espuma en el régimen de alta calidad está determinado por la presión capilar y la coalescencia de las burbujas, al igual que el modelo Pc^* . Por otra parte, en el régimen de baja calidad, las burbujas presentan un tamaño fijo e independiente de la velocidad del líquido, además el flujo de la espuma es dominado por la movilización y entrapamiento de las burbujas. En cuanto a la reología de la espuma en el medio poroso, reportan comportamiento dilatante en el régimen de alta calidad y comportamiento pseudoplástico en el de baja calidad.

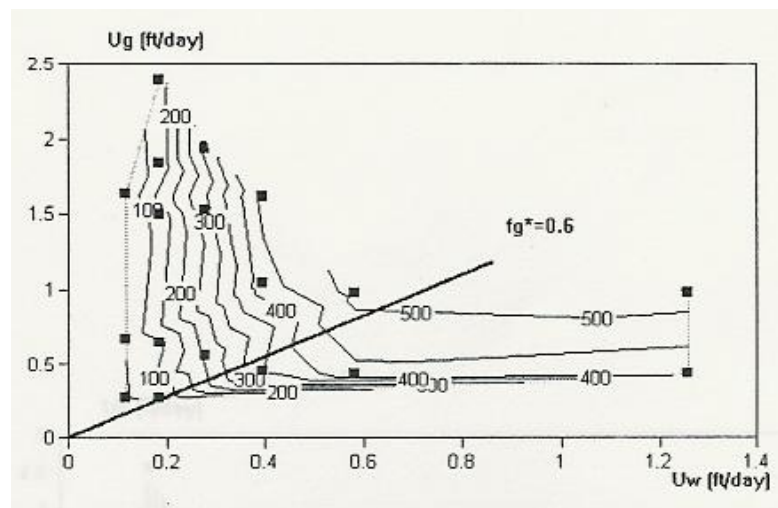


Figura 5. Curva de contorno tomada de Alvarez y col⁴⁵

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS UTILIZADAS EN LOS PROCESOS EOR

Los procesos tradicionales de producción primaria y secundaria de petróleo llevados a cabo en un yacimiento, generalmente logran recuperar menos de la mitad del crudo existente. Por esta razón es necesario aplicar técnicas de recuperación mejorada de crudo (EOR) como lo es el desplazamiento con gases (N_2 , CO_2 , hidrocarburos) o vapor. Sin embargo, la baja densidad de los fluidos inyectados hace que se desvíen hacia zonas ladronas ubicadas en la parte superior de los yacimientos, hacia zonas de alta permeabilidad o hacia fracturas presentes en la formación, causando la disminución de la eficiencia de barrido y por consiguiente, la cantidad de crudo recuperado.

Muchos han sido los tratamientos propuestos para reducir la canalización de los fluidos de desplazamiento, entre los que se encuentran el uso de soluciones con polímeros entrecruzantes u otro tipo de geles, emulsiones, sólidos en suspensión, precipitados, microorganismos y espumas. Esta última tiene una viscosidad aparente mayor que la del fluido de desplazamiento y favorece la reducción de la movilidad del gas en las zonas ya barridas o en aquellas de alta permeabilidad en la formación.

La eficiencia de las espumas es reflejada por el *factor de reducción de movilidad* (MRF) o factor de resistencia, el cual es una medida de la habilidad de la espuma para reducir la movilidad del gas o del agua dentro del medio poroso, según la ecuación 15. Una espuma eficiente incrementa significativamente la caída de presión a través del medio poroso en el cual se propaga.⁴⁶

$$MRF = \frac{\Delta P_{espuma}}{\Delta P_{monofásico}} \quad (15)$$

Donde ΔP_{espuma} corresponde a la caída de presión en estado estacionario cuando la espuma se propaga a través del medio poroso y $\Delta P_{monofásico}$ es la caída de presión en estado estacionario cuando fluye la solución acuosa a través del medio poroso a flujo equivalente al de la espuma.

Existen tres clases de espumas utilizadas en los procesos EOR:

- a) Espumas para el control de movilidad (MCF, del inglés Mobility Control Foam)
- b) Espumas usadas como agentes de bloqueo, conocidas también como espumas mejoradoras del perfil de inyección (BDF, del inglés Blocking/Diverting Foam)
- c) Espumas usadas para controlar la relación gas/petróleo (GOR, del inglés Gas Oil Ratio)

Las espumas del tipo GOR son usadas para tratamiento en pozos productores con la finalidad de bloquear temporalmente los conductos de preferencia del gas y permitir la salida de una mayor cantidad de crudo, reduciendo entonces la relación gas/petróleo. Los otros dos tipos son usados en los pozos inyectoros y la distinción entre ellas es, en algunos casos, arbitraria. Las espumas para control de movilidad deben penetrar tanto como sea posible en las zonas de baja permeabilidad para desplazar el crudo presente en esas zonas, mientras que las espumas usadas como agentes de bloqueo deben penetrar en las zonas de alta permeabilidad, áreas ladronas o en fracturas a fin de impedir el paso de los fluidos de desplazamiento por esas zonas, y de esta manera conducirlos hacia las zonas de baja permeabilidad que aún no han sido barridas. Una representación esquemática de esto se observa en la figura 6.⁴⁷

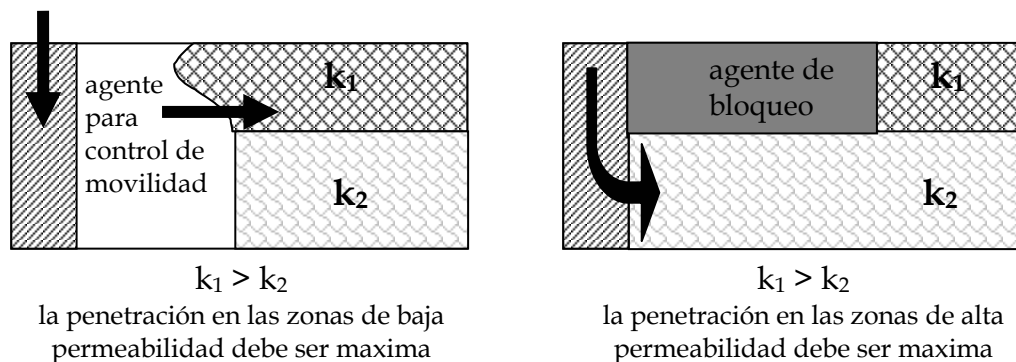


Figura 6. Representación esquemática de las espumas MCF y BDF⁴⁷

Khatib y colaboradores²⁶ utilizaron el concepto de presión capilar límite para predecir el flujo de las espumas a través del medio poroso, el cual expresa que si la presión capilar es muy alta, se producirá el drenaje de la fase acuosa de las lamelas y las burbujas coalescerán. La presión capilar a la que coalescen las burbujas es denominada presión capilar límite, y depende del tipo y la concentración del surfactante, de la presencia de electrolitos, de la velocidad del gas y de la permeabilidad de la roca.

Para diseñar las espumas a ser utilizadas en los procesos EOR, es necesario observar el balance de presiones. Si la presión capilar límite es mayor que la presión capilar de entrada, la movilidad del gas disminuye a medida que se incrementa la permeabilidad hasta llegar a un mínimo, objetivo que se persigue con las espumas para control de movilidad.²⁶ Por el contrario, si la presión capilar de entrada es menor que la presión capilar límite en las zonas de alta permeabilidad, pero es mayor que la presión capilar límite en las zonas de baja permeabilidad, entonces la espuma se generará en las zonas de alta permeabilidad, por consiguiente, los fluidos que se inyecten al pozo se verán obligados a fluir por las zonas de baja permeabilidad barriendo el petróleo existente en esas zonas.

Finalmente, para lograr el éxito del tratamiento con espumas en los pozos, sean productores o inyectores, es necesario tomar en cuenta una serie de aspectos, tales como:⁴⁸

- Identificar el problema existente y el tipo de pozo en el que se encuentra.
- Cuando el problema es de segregación en un pozo inyector, los factores de selección críticos para el tratamiento son el mantenimiento de la inyectividad y la propagación sobre largas distancias, donde se necesitaran bajos MRF. Sin embargo, cuando el problema se debe a zonas ladronas esto no es un factor tan crítico.
- Si la espuma va a ser aplicada a un pozo productor, hay que tomar en cuenta que en esa zona no existen altas tasas de corte y la posibilidad

para reinyectar la solución de surfactante es prácticamente imposible, por lo tanto es difícil mantener una espuma por mucho tiempo.

- Es necesario seleccionar de manera cuidadosa el modo de generar la espuma.
- La selección del surfactante y aditivos debe estar basada en estudios realizados en laboratorio, bajo condiciones que representen lo más posible la situación real.

III.5. ESPUMAS MEJORADAS CON POLÍMEROS

Es bien conocido que las espumas pueden ser usadas para mejorar la recuperación de crudo en yacimientos cuando se emplean procesos de inyección de gas o de inyección alternada de agua y gas (procesos WAG). Sin embargo, la naturaleza inestable y poca durabilidad de las espumas ha hecho preferible el uso de otros tratamientos durante los procesos EOR. Por esta razón, desde hace algunos años, varios estudios^{5,49} hacen referencia a aditivos que mejoran la estabilidad de los sistemas espumados, entre los cuales se encuentran los polímeros. Este aditivo ha sido objeto de varias investigaciones^{2,18,50}, las cuales persiguen mejorar la viscosidad de la fase acuosa y, por ende, conseguir una espuma más estable y duradera, cuando ésta fluye a través del medio poroso. Este aditivo se agrega a la fase acuosa de una espuma convencional para conseguir lo que se conoce como espumas mejoradas con polímeros (PEF, del inglés Polymer Enhanced Foams).¹⁸

Entre las ventajas potenciales de las espumas mejoradas con polímeros se pueden mencionar: (a) incremento de la viscosidad efectiva de la espuma, (b) mejor control de movilidad y (c) mejor tolerancia de la espuma frente a la presencia de crudo. Por otra parte, también existen algunas desventajas al emplear las PEFs como tratamiento en la recuperación mejorada de crudo, algunas de ellas son: (a) posible incremento de la dificultad para propagar la PEF a través del medio poroso, (b) reducción de la inyectividad de la espuma mejorada preformada en comparación con

las espumas convencionales y (c) aumento de la complejidad operacional por el manejo de los polímeros.²⁷

Entre los primeros investigadores que reportan el uso de polímeros como aditivo en las espumas se encuentra a Dauben⁶, quien en 1970 patentó una técnica para mejorar la estabilidad de las espumas utilizadas en los procesos de recuperación mejorada mediante el uso de la polivinilpirrolidona o el polivinil alcohol como agente espumante. Asimismo, Zhukov y colaboradores⁵¹ discutieron el uso de un ácido poliacrílico para mejorar la estabilidad de la espuma usada en los procesos EOR.

En 1998, Zhu y colaboradores⁵⁰ estudiaron el efecto de la concentración de polímero, el tipo y concentración de surfactante, la salinidad y el pH de la fase acuosa y el efecto de la velocidad de flujo o de la tasa de corte en experimentos realizados a presión atmosférica y a temperatura ambiente en un empaque de arena de 100 darcys. Estos investigadores reportan que, en general, el comportamiento de las PEF era muy superior a las espumas convencionales. También observaron que una baja concentración de sales (3% p/p) en la fase acuosa mejora la estabilidad de la espuma y que el AOS era el surfactante que impartía mejores propiedades espumantes. Por otra parte, reportan que la poliacrilamida de alto peso molecular era más efectiva para incrementar la resistencia y estabilidad de la espuma cuando esta se fabricaba con agua fresca. Adicionalmente, estos investigadores afirman que la concentración óptima de surfactante para generar la espuma se encuentra cerca de la CMC y que no se observa una mejora en las propiedades de la espuma a concentraciones mayores a ésta, sin embargo estos investigadores no tomaron en cuenta en sus experimentos el efecto de adsorción del surfactante en el medio poroso.

Más recientemente, Romero y colaboradores⁵², realizaron experimentos empleando AOS como surfactante y varias clases de poliacrilamidas. Utilizaron un micromodelo de capilares sinusoidales para simular un medio poroso ideal y reportan que bajo esta geometría, el régimen de alta calidad observado por Osterloh y Jante³² no está presente como en las espumas convencionales. Adicionalmente, reportan que

contrario a las espumas convencionales, la presión capilar y la coalescencia de las burbujas no gobiernan el flujo de las PEF en el medio poroso. Por otra parte, estos investigadores observaron que las PEF formuladas con poliacrilamidas de alto peso molecular ($7 - 8 \cdot 10^6$ g/gmol) eran más estables.

Las diferentes condiciones bajo las cuales han sido realizados los trabajos experimentales y los distintos parámetros que se han tomado en cuenta, hacen que existan desacuerdos y diferencias en las conclusiones acerca del comportamiento de las PEFs en el medio poroso. Tal es el caso de Sydansk¹⁸, quien reporta que la espuma mejorada con polímero se comporta como un fluido pseudoplástico, mientras que Romero y colaboradores⁵² reportan que la reología de la espuma varía según la calidad de la misma, observándose un comportamiento pseudoplástico cuando se encuentra en el régimen de baja calidad y como un fluido newtoniano cuando la calidad alcanza el valor de 95%. Esta diferencia de criterio se debe a que probablemente Sydansk realizó sus experimentos con velocidades de gas y de líquido que lo ubicaban en el régimen de baja calidad y por lo tanto no observaba la dependencia del ΔP con respecto a la velocidad del líquido.

III.5.1. FLUJO DE SOLUCIONES POLIMÉRICAS DENTRO DEL MEDIO POROSO

El estudio del flujo de soluciones poliméricas a través de medios porosos ha sido de gran interés debido a sus aplicaciones en la industria petrolera, procesos de filtración y cromatografía de permeación de geles. Específicamente, en el caso de recuperación mejorada de petróleo, polímeros de alto peso molecular son agregados al agua utilizada en procesos de invasión a los yacimientos, lo cual mejora la eficiencia de desplazamiento de crudo retenido en el espacio poroso. El mecanismo involucrado en este incremento de eficiencia de barrido no es completamente conocido aún, debido a las dificultades intrínsecas impuestas por la compleja geometría a nivel de la roca. Sin embargo, una de las teorías más apoyadas es aquella que explica que la principal causa de esta mejora en la eficiencia de barrido es el incremento de la viscosidad aparente de la fase acuosa debido a la presencia del polímero, lo cual hace que la viscosidad de la fase acuosa desplazante y la fase

orgánica desplazada sean similares. Esto implica que ambas fases tendrán movilidades similares y por ende se formará un frente de desplazamiento más estable. Este incremento de la viscosidad aparente ha sido atribuido a la naturaleza extensional del flujo en el medio poroso, causado por las sucesivas expansiones y contracciones que el fluido experimenta a medida que pasa a través de los poros, así como también a los puntos de estancamiento presentes en el medio.⁵³

Algunos investigadores⁵⁴ consideran que la naturaleza viscosificante de las soluciones poliméricas dentro del medio poroso no tiene un impacto práctico en las operaciones de recuperación de crudo, de hecho existen investigaciones^{13, 56} que afirman que no existe una relación establecida entre la viscosificación extensional de la solución polimérica y la eficiencia en la recuperación de crudo. Esto se debe principalmente a las relativas bajas tasas de esfuerzo que se encuentran en los yacimientos, las cuales son mucho más bajas que las que se necesitan para ocasionar la viscosificación de la fase acuosa que contiene al polímero. Sin embargo, esta naturaleza viscosificante de la solución es un factor que puede contribuir con el aumento de la producción de crudo si el tratamiento es llevado a cabo en los pozos inyectores, donde las tasas de esfuerzo son altas y, por consiguiente servirá como agente reductor de movilidad de la fase acuosa. En este sentido, autores como Slater y Farouq Ali⁵⁶ opinan que la naturaleza viscosificante de las soluciones poliméricas pueden mejorar la producción de crudo, retardando el desplazamiento de los fluidos inyectados en las regiones de alta permeabilidad y, por consiguiente, éstos fluidos podrán dirigirse a las zonas de baja permeabilidad donde aún queda crudo sin desplazar.

El estudio hidrodinámico de las soluciones poliméricas indica que el flujo a través de medios porosos es explicado mediante la ecuación de continuidad y las ecuaciones de Navier-Stokes. Siguiendo este principio, Da Rocha y colaboradores⁵⁷ realizaron experimentos con soluciones de polióxido de etileno (POE) y dodecil sulfato de sodio (SDS) en un empaque de esferas de vidrio de 1.1 mm de diámetro y calcularon un coeficiente de resistencia adimensional para observar la naturaleza

elongacional del flujo y el comportamiento de la viscosificación por extensión que sufre el fluido dentro del medio poroso. Este coeficiente de resistencia adimensional relaciona la caída de presión y la velocidad superficial del fluido cuando pasa a través del empaque de esferas de vidrio⁵³, según la ecuación 16.

$$\Lambda = \frac{d^2 \phi^3 (\Delta P/l)}{\mu u (1-\phi)^2} \quad (16)$$

Donde ϕ es la porosidad definida como la relación entre el volumen ocupado por los poros y el volumen total del medio, l es la longitud del medio y d es el diámetro de partícula. Si el número de Reynolds se define según la ecuación 17,

$$Re_p = \frac{\rho u_p d}{\mu (1-\phi)} \quad (17)$$

entonces la ecuación de Ergun puede ser escrita de la siguiente forma (ecuación 18):

$$\Lambda = A + B Re \quad (18)$$

donde A es igual a 134 y B es igual a 1.7, según los trabajos de Macdonald y colaboradores⁵⁸ realizados en empaques de esferas de vidrio.

El comportamiento de la viscosificación por extensión que sufren las soluciones acuosas de POE a medida que fluyen a través del medio poroso se puede observar en la figura 7, en la cual se aprecia el incremento del coeficiente de resistencia con el número de Reynolds. El punto donde Λ aumenta bruscamente con respecto a Re se conoce como *Re onset* y determina el momento a partir del cual se comienzan a formar las redes transitorias de cadenas moleculares de polímero inducidas por el flujo elongacional en los poros.⁵³

En la representación macroscópica de los flujos que exhiben un comportamiento newtoniano, las ecuaciones 16 a 18 son suficientes para la caracterización hidrodinámica del proceso. Sin embargo, cuando el fluido tiene un comportamiento no newtoniano, las características del campo de flujo local que no son reflejadas en la velocidad superficial y en los gradientes de presión pueden ser importantes.⁵³

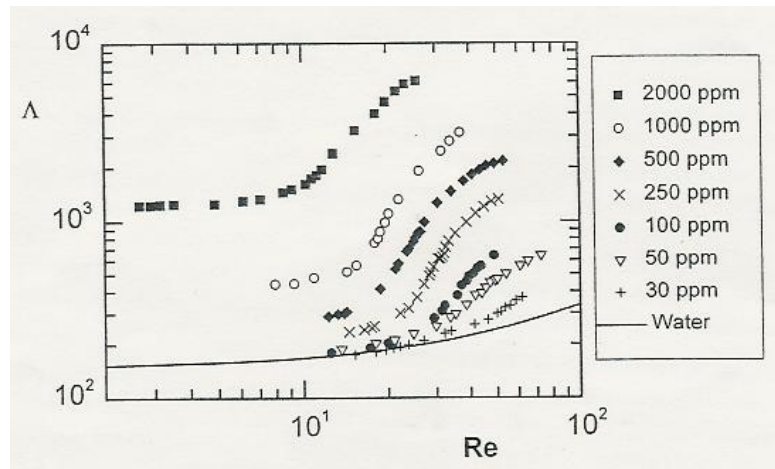


Figura 7. Factor de resistencia para soluciones acuosas de POE⁵⁷

Los primeros investigadores que trataron de explicar los efectos de la viscosificación por extensión en términos de cambios macromoleculares fueron Dauben y Menzie⁵⁹. Estos investigadores afirman que las moléculas pasan de una conformación de ovillo a una tipo elipsoide debido a los esfuerzos aplicados sobre las cadenas a medida que fluyen a través del medio poroso. De acuerdo a ellos, estos esfuerzos producen un incremento en la caída de presión. Posteriormente, James y McLaren⁶⁰ en 1975, realizaron experimentos que les permitieron concluir que los esfuerzos de corte normales no producían incrementos apreciables en la caída de presión, sino por el contrario producían un decremento del mismo cuando solamente se consideraba que el flujo era solo de naturaleza extensional. Jonnes y Maddock⁶¹ asociaron la viscosificación por extensión en flujos a través de medios porosos a la desestabilización del flujo, atribuido a la existencia de cadenas contraídas en el campo de flujo. Adicionalmente, afirman que una contracción parcial de las macromoléculas es suficiente para comenzar la viscosificación extensional. De Gennes⁶² también explica que bajo campos de flujo elongacional, los ovillos se contraen cuando las deformaciones de corte exceden un valor crítico que se encuentra por el orden del inverso del tiempo de relajación mas largo del ovillo. En 1988, Odell y colaboradores⁶³ propusieron una teoría que explicaba de manera diferente por qué ocurría la viscosificación por extensión en las soluciones poliméricas que fluyen a través de medios porosos. Estos investigadores realizaron

sus experimentos con poliacrilamidas hidrolizadas y observaron que por encima de una tasa de deformación crítica, comenzaban a evidenciarse los efectos de la viscosificación por extensión, efectos que sólo ocurren cuando se forman redes transitorias de moléculas de polímero. Por esta razón, concluyeron que la formación de redes transitorias era lo que realmente producía la viscosificación por extensión y no la ocurrencia de transiciones de ovillo contraído, como lo explica la teoría de De Gennes⁶².

Entre los estudios mas recientes acerca del comportamiento de soluciones poliméricas, se encuentra el realizado por Smitter y colaboradores⁶⁴, quienes estudiaron el flujo de una mezcla de polióxido de etileno y surfactantes del tipo sulfonato de sodio en un sistema de chorros opuestos a fin de generar un campo de flujo elongacional. Estos investigadores reportan la presencia de la viscosificación por extensión de la solución debido a la formación de redes transientes a concentraciones de polímero menores que la concentración estática de superposición de ovillos (C^*), debido a cambios en la conformación de la molécula inducidos por el campo de flujo. Por otro lado, cuando añadían pequeñas cantidades de surfactante a la solución de POE, observaban que la viscosificación por extensión se hacía más débil, debido a interacciones intramoleculares que sufrían las moléculas de POE y que hacían que éstas tendieran a contraerse, sin embargo, esto ocurría hasta que se alcanzaba la CAC del surfactante. Cuando se agregaban cantidades mayores a la CAC, se observaba que las moléculas de POE se expandían por la repulsión electrostática provocada por las micelas de surfactante adheridas a la cadena molecular del polímero y por consiguiente la viscosificación por extensión comenzaba a hacerse más evidente.

Los resultados reportados por Smitter y colaboradores⁶² llevan a pensar que las interacciones que ocurren entre el polímero y el surfactante pueden afectar de alguna manera el comportamiento de las espumas mejoradas con polímeros utilizadas en los métodos de recuperación de petróleo, por lo cual resulta interesante conocer como son y de que manera afectan la estabilidad de las PEFs.

III.5.2. INTERACCIONES POLÍMERO - SURFACTANTE

Los surfactantes y los polímeros solubles en agua tienen una gran cantidad de aplicaciones, es por ello que es frecuente encontrarlos en la composición química de productos que se emplean en la industria química, de alimentos, farmacéutica, cosmética y petrolera en aplicaciones que incluyen floculación, control reológico, liberación controlada de medicamentos, entre otras. Adicionalmente, cuando surfactantes y polímeros solubles en agua con cargas eléctricas opuestas son mezclados, se forman complejos altamente tensoactivos que producen efectos sinérgicos, los cuales modifican las características fisicoquímicas de la solución acuosa que los contiene, mejorando la capacidad para formar espumas y emulsiones estables.⁶⁵

Uno de los parámetros importantes que es necesario tomar en cuenta es la carga electrostática que tienen el surfactante y el polímero. Esto lleva a pensar que cuando las cargas eléctricas de las especies químicas son de signos iguales, se espera que la interacción entre ellos sea débil o quizás no se produzca. En el caso de polímeros y surfactantes de cargas opuestas, se observan marcadas interacciones entre ellos, ya que en el proceso se encuentran involucradas fuerzas de atracción eléctrica de magnitud considerable, de hecho, la asociación entre estas especies es considerada como un proceso de intercambio iónico, donde las fuerzas electrostáticas son reforzadas por un proceso cooperativo que toma en cuenta la agregación de las cadenas alquílicas de las moléculas de surfactante que se unen al polímero.⁶⁶

El primer modelo que explicaba la interacción entre polímeros no iónicos y surfactantes aniónicos fue propuesto por Jones⁶⁷, quien en 1967 estudio la mezcla POE-SDS y reportó que las moléculas de surfactante se adsorbían individualmente sobre la cadena de polímero, sin embargo este modelo no explicaba la falta de interacción entre el surfactante y POE de pesos moleculares inferiores a 1000. Posteriormente, Cabane⁶⁸ (1977) reporta que cuando el surfactante es añadido a la solución que contiene el polímero, la formación del complejo comienza cuando la concentración de surfactante alcanza un valor x_1 , menor que la CMC del surfactante,

y posteriormente el polímero es saturado cuando la concentración de surfactante alcanza un valor x_2 , lo cual coincide con los resultados presentados por Jones⁶⁷. Luego en 1982, Cabane y Duplessix⁶⁹ presentaron el modelo completo que explicaba como se formaba el complejo POE-SDS. Este modelo explica que a medida que se incrementa la concentración de surfactante en la solución se forman agregados micelares (micelas), los cuales se adsorben a la cadena polimérica cuando se alcanza la concentración de agregación crítica (CAC). A medida que las micelas se adsorben al polímero, la interacción electrostática entre ellas se hace más fuerte dando lugar a la expansión del ovillo, lo cual origina el aumento de la viscosidad de la solución. Esto puede verse de manera esquemática en la figura 8, en la cual se presentan las micelas de surfactante adsorbidas en la cadena polimérica.

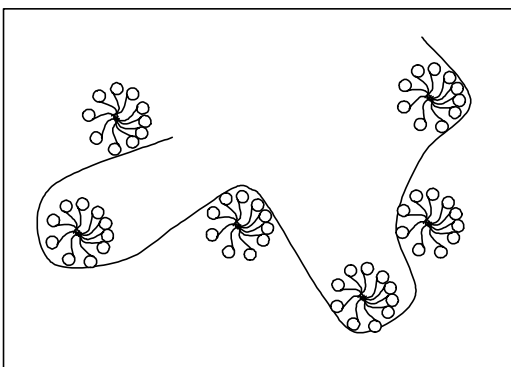


Figura 8. Representación esquemática del complejo polímero-surfactante

Hasta ahora han sido propuestos varios mecanismos mediante los cuales se puede formar el complejo surfactante aniónico-polímero no iónico. Según Fang y Ganzuo⁷⁰, los complejos pueden formarse debido a: (1) reducción del área de contacto entre la fase acuosa y la cadena alquílica del surfactante disuelto, (2) interacciones tipo ion-dipolo entre el polímero y las cabezas hidrofílicas del surfactante y (3) interacción hidrofóbica entre el polímero y las colas de las moléculas de surfactante.

Por otra parte, es bien conocido que el rango de concentraciones donde ocurren las interacciones es finito y dependiente de la concentración tanto del polímero como

del surfactante. De acuerdo a evidencia experimental, las fases por las que pasa una solución acuosa de polímero y surfactante puede ser dividida en tres regiones, tal como se ilustra en la figura 9.⁷¹ Estas regiones son:

- Región I: no ocurre interacción entre el polímero y el surfactante.
- Región II: las interacciones o formaciones de complejos son dominantes.
- Región III: existe una competencia entre las interacciones entre el polímero y el surfactante y la formación de micelas en el seno de la fase acuosa, siendo éstas últimas las interacciones dominantes.

El incremento en la concentración de moléculas anfifílicas, a una determinada concentración de polímero en la región III, hace que la solución se comporte de manera similar a los sistemas micelares simples, es decir, aquellos donde no está presente el polímero. Por consiguiente, la formación de micelas libres ocurre cuando la cadena polimérica es saturada por los agregados micelares que se adsorben a ésta en la región II.

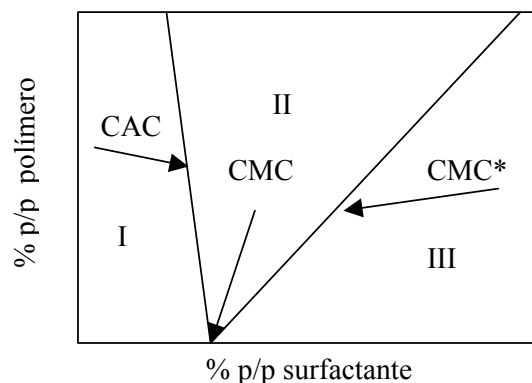


Figura 9. Diagrama de fases de una solución acuosa polímero-surfactante⁷¹

De acuerdo a la figura 9, la CAC es poco sensible a la concentración de polímero, mientras que la CMC*, definida como la concentración micelar crítica en presencia de polímero saturado, es altamente dependiente de la cantidad de polímero presente en la solución. Es evidente que la cantidad de surfactante controla la formación de complejos, por lo que los mecanismos de saturación que ocurren y la

naturaleza del polímero, o del surfactante, controlan la amplitud de la zona de interacción (región II).⁷¹

Desde el punto de vista termodinámico, existen modelos que explican que para mezclas que contienen polímeros no iónicos y surfactantes aniónicos, la CAC o concentración en la comienza la agregación de las micelas de surfactante al polímero, es menor que la CMC del surfactante puro. Adicionalmente, las micelas de surfactante que se adsorben a las cadenas poliméricas poseen números de agregación menores que las micelas que quedan libres en solución y que, estas micelas libres comienzan a formarse a concentraciones por encima de la CMC del surfactante puro una vez que el polímero es saturado. Sin embargo, estas consideraciones son confirmadas solo para sistemas estudiados a temperatura ambiente y en ausencia de electrolitos en la solución acuosa. Existen estudios^{2, 72} que evidencian que la presencia de sales en la solución desplaza la CMC del surfactante puro a concentraciones menores y que la temperatura afecta las interacciones cuando se usan surfactantes catiónicos.

Las interacciones polímero-surfactante modifican algunas de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones que las contienen, una de ellas es el incremento de la viscosidad de las soluciones, atribuido a los cambios conformacionales de la cadena polimérica por la formación del complejo. Adicionalmente, cambios en la tensión superficial y en la conductividad de la solución son otro indicativo de la interacción que se produce entre el polímero y el surfactante, tal como lo evidencian muchos estudios realizados.^{54, 62, 64, 68, 70}

El pionero en hacer estudios reológicos de las soluciones polímero-surfactante fue Saito⁷³, quien en 1957 reportó un incremento en la viscosidad de una solución acuosa de PVP luego de la adición de SDS y explicó que este efecto se debía a la adsorción de las micelas de surfactante, que se repelen entre sí, en la cadena del polímero. En 1991, Brackman⁷⁴ reportó que agregar SDS a una solución de POE de alto peso molecular producía un incremento considerable de la viscosidad de la solución, observándose además que dicha solución se comportaba reológicamente

como un fluido no newtoniano, cuando la concentración de surfactante era superior a aquella donde el polímero ya estaba saturado de micelas. Al igual que Saito⁷³, Brackman⁷⁴ también explica que este aumento de la viscosidad se debe a la expansión del ovillo debido a la repulsión electrostática de las micelas adsorbidas sobre la cadena polimérica. Posteriormente, Chari y colaboradores⁷⁵ realizaron experimentos reológicos con la mezcla POE-SDS en régimen diluido y semi-diluido, observando que la curva de viscosidad en función de la concentración de SDS exhibía un máximo cuando el polímero es saturado por los agregados micelares.

Más recientemente, Müller y colaboradores⁷⁶, también reportan que la viscosidad de la mezcla POE-SDS se incrementa, hasta alcanzar un punto máximo que corresponde a la saturación del polímero y explican que este efecto puede ser atribuido en primer lugar a la expansión del ovillo por repulsión de las micelas, como lo explica Saito⁷³, y en segundo lugar al incremento de las interacciones entre cadenas poliméricas, dado que una micela puede adsorberse a dos moléculas de polímero a la vez produciendo un ligero entrecruzamiento. Cuando se agrega más surfactante a la solución, se produce un decremento de la viscosidad atribuido al apantallamiento que sufre la repulsión electrostática entre los agregados micelares adheridos a la cadena polimérica por el incremento de iones de sodio disueltos en la solución.

En todos los reportes de interacción polímero-surfactante que han sido estudiadas mediante las curvas de tensión superficial^{62, 64, 77}, se identifican cuatro regiones (figura 10). Estas regiones están delimitadas por tres concentraciones que evidencian la formación de complejos en la solución. En la figura 10 se observa que la primera región es aquella que se encuentra a concentraciones de surfactante menores a T_1 , la cual corresponde a la concentración donde comienza la adsorción de las micelas en el polímero o concentración de agregación crítica (CAC).

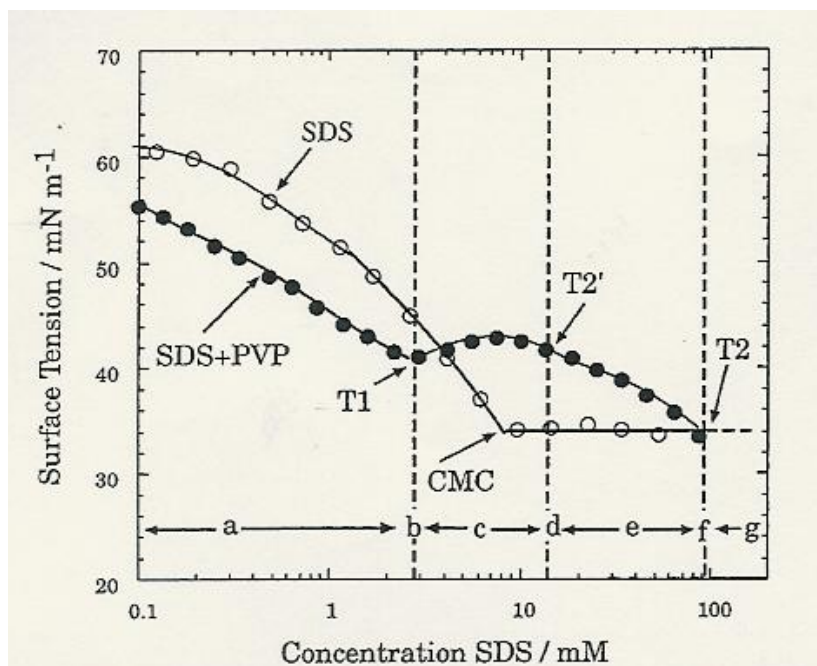


Figura 10. Curva de tensión superficial del sistema SDS-(2% p/p) PVP⁷⁷

El decremento de la tensión superficial que se produce en esta región, se debe a que las moléculas de surfactante presentes se encuentran libres en el seno del líquido y distribuidas en la interfase aire/agua, donde es posible que algunas cadenas de polímero se unan a las cabezas hidrofílicas del surfactante, mejorando las propiedades interfaciales de la solución (figura 11a).⁷⁷ Adicionalmente, el polímero produce un apantallamiento de las cargas repulsivas entre las cabezas del surfactante, disminuyendo la energía libre de formación de una monocapa de surfactante en la superficie e incrementando el factor de empaquetamiento del surfactante y, como consecuencia de esto, se forma un complejo polímero-surfactante en la superficie que baja la tensión superficial a concentraciones menores a T_1 . Cuando la concentración es igual a T_1 , comienza la formación del complejo (figura 11b).

Entre T_1 y T_2' se encuentra la región donde la tensión superficial se mantiene constante debido a que las moléculas de surfactante que se agregan al sistema, se agrupan para formar micelas que se adhieren a la cadena polimérica en el seno de la solución y le dan un carácter polielectrolítico al polímero. Sin embargo, la unión de

las micelas al polímero produce la desorción de los complejos formados en la superficie, esto ocasiona que las moléculas de surfactante abandonen la interfase para agruparse y formar micelas en el seno del líquido produciendo el incremento de la tensión, tal como se observa en la figura 9. Cuando la concentración alcanza el valor de T_2' , todo el polímero presente en la interfase ya se ha desorbido de las cabezas hidrofílicas del surfactante y migra hacia el seno de la solución, donde finalmente es saturado por los agregados micelares (figura 11d).

Entre T_1 y T_2' se encuentra la región donde la tensión superficial se mantiene constante debido a que las moléculas de surfactante que se agregan al sistema, se agrupan para formar micelas que se adhieren a la cadena polimérica en el seno de la solución y le dan un carácter polielectrolítico al polímero. Sin embargo, la unión de las micelas al polímero produce la desorción de los complejos formados en la superficie, esto ocasiona que las moléculas de surfactante abandonen la interfase para agruparse y formar micelas en el seno del líquido produciendo el incremento de la tensión, tal como se observa en la figura 9. Cuando la concentración alcanza el valor de T_2' , todo el polímero presente en la interfase ya se ha desorbido de las cabezas hidrofílicas del surfactante y migra hacia el seno de la solución, donde finalmente es saturado por los agregados micelares (figura 11d).

Entre T_2' y T_2 (figura 11e), el surfactante añadido se encuentra como moléculas simples en la solución y la cantidad de moléculas en la interfase aumenta, provocando el decremento de la tensión superficial nuevamente. Este proceso se detiene cuando la concentración es igual a T_2 y las moléculas simples comienzan a formar micelas en la solución. Por encima de T_2 (figura 11g) la adición de surfactante solo produce más micelas libres en la solución, las cuales se encuentran en equilibrio con los complejos polímero-surfactante formados y la tensión superficial se mantiene constante.⁷⁷

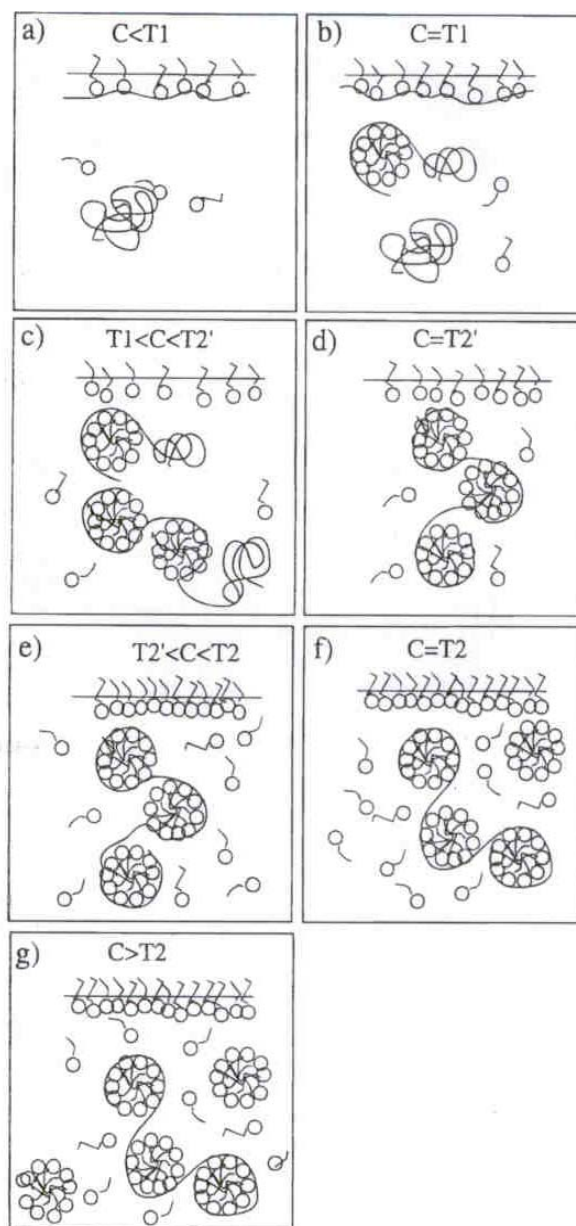


Figura 11. Modelo de formación del complejo SDS-PVP⁷⁷

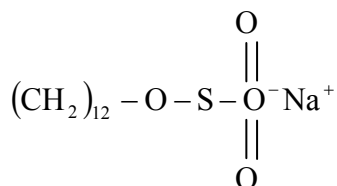
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presentan los materiales y equipos empleados durante el desarrollo del trabajo, así como también la metodología experimental utilizada en la preparación de las soluciones de surfactantes, surfactantes/polímero, caracterización fisicoquímica y el diseño experimental del micromodelo. Adicionalmente, se presenta el procedimiento seguido para el tratamiento de los datos y obtención de resultados experimentales.

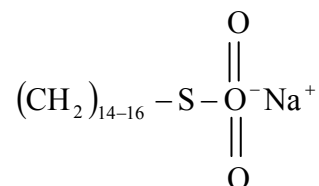
IV.1. MATERIALES

IV.1.1. SURFACTANTES

En este trabajo se utilizaron dos surfactantes aniónicos, uno del tipo C₁₄-C₁₆ sulfonato de sodio (AOS) con una pureza de 96.4% y peso molecular de 312,04 g/gmol de la casa comercial Albright & Wilson y el otro del tipo dodecil sulfato de sodio (SDS) con una pureza de 99% y peso molecular de 288,38 g/gmol, de la casa comercial BDH Chemicals. La estructura química esquemática, de ambos surfactantes se presenta en la figura 12.



Dodecil sulfato de sodio (SDS)



Alfa olefin sulfonato (AOS)

Figura 12. Estructura química de los surfactantes utilizados

IV.1.2. POLÍMEROS

El polímero utilizado en este trabajo fue el polióxido de etileno de la casa comercial Polysciences, con una pureza de 99.9%. Se utilizaron muestras con pesos moleculares de 1 y 4 millones g/gmol reportados por el proveedor, a fin de evaluar su influencia sobre la estabilidad de la espuma y el comportamiento dinámico de esta espuma estabilizada en un medio poroso ideal, como fue el micromodelo empleado.

IV.2. EQUIPOS PARA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

IV.2.1. REÓMETRO

La viscosidad de corte simple de las soluciones de polímero y polímero/surfactante fue determinada utilizando un viscosímetro de cilindros concéntricos (geometría de doble Couette) de la casa comercial Rheometric Scientifics. El equipo se encuentra conectado a una computadora que contiene el software para adquisición de datos, por medio del cual se obtienen directamente los valores de la viscosidad en función de la tasa de corte, además del esfuerzo de corte y los valores de torque. La temperatura en la celda de medición se mantuvo constante en 25°C, utilizando para ello un baño termostatzado.

IV.2.2. TENSÍOMETRO DE PLACA DE WILHELMY

Las medidas de tensión superficial para construir las isotermas de adsorción de las soluciones de polímero y de las mezclas polímero/surfactante se realizaron en un tensiómetro Dataphysics modelo DCAT 11. Este equipo mide la tensión superficial con una placa de Wilhelmy, manteniendo la temperatura constante en 25 °C con un baño termostatzado.

El método de placa de Wilhelmy consiste en determinar la tensión estática de la solución a través de un tensiómetro, el cual funciona con una placa de platino de geometría conocida que, suspendida verticalmente, se sumerge parcialmente en la solución. La placa está conectada a una balanza electrónica que mide el peso del menisco formado a lo largo de la línea de contacto de la placa con la solución.

IV.3. MICROMODELO

Para la realización de las pruebas en condiciones dinámicas, se realizó un diseño preliminar a fin de acondicionar el montaje experimental preexistente para la realización de las pruebas de flujo monofásico y/o inyección continua de espumas. Los accesorios e instrumentos utilizados se listan a continuación:

- Accesorios de acero inoxidable: tuberías de 1/4" de diámetro, conexiones varias, válvulas de cierre rápido, válvulas de aguja y válvula check.
- 2 Válvulas de contrapresión.
- 1 Controlador de flujo másico de gas marca Omega.
- 2 Transductores de presión marca Valydine.
- 1 cilindro de acero inoxidable de 1 litro de capacidad.
- 1 Bomba de desplazamiento positivo tipo pistón marca Isco, modelo 500D.
- 1 Pregenerador de espuma construido a partir de tubing de 1/2" de diámetro y 15 cm de largo, empacado con esferas de vidrio de 500 micras.
- 1 Bombona de nitrógeno de 2000 psi de capacidad para inyección de gas y para mantener la contrapresión en el sistema.

El micromodelo utilizado en el montaje experimental, fue fabricado a partir de un patrón de esferas generado a través de una computadora sobre una placa de vidrio y consta de un arreglo de 3078 esferas de 1 mm de diámetro dispuestas en configuración triangular, tal como se muestra en la figura 13.

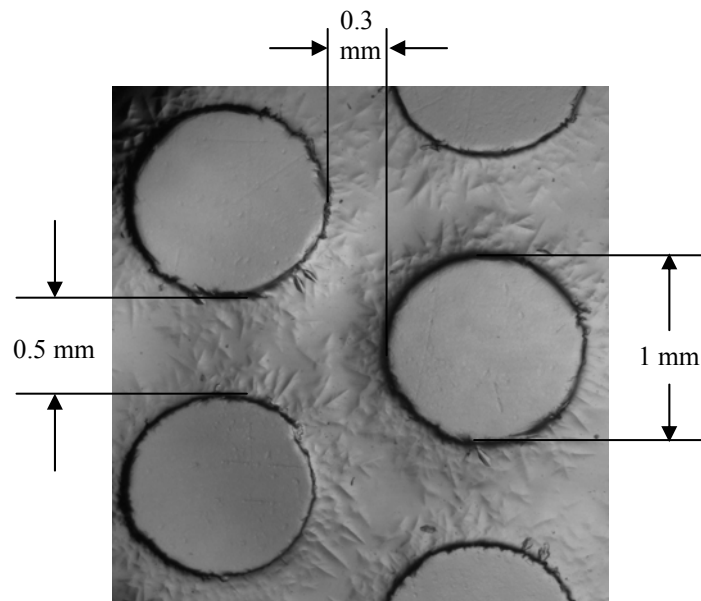


Figura 13. Dimensiones del micromodelo

El proceso de grabado para obtener el micromodelo se realiza haciendo la transferencia de la imagen del patrón a una placa de vidrio de 100x100 mm², por medio de un proceso de fotolitografía y erosión química con ácido fluorhídrico que permite obtener los canales de flujo deseados. Las dimensiones de los cuerpos, cuellos de poro y profundidad se midieron en un microscopio óptico luego del grabado. Este microscopio fue previamente calibrado para obtener el factor de escalamiento para las medidas de profundidad realizadas. La profundidad promedio de los canales de flujo medida fue de 129 micras. Una vez grabado y caracterizado el micromodelo, se tomó una segunda placa de vidrio de iguales dimensiones, la cual contenía los orificios de entrada y salida de los fluidos. Ambas placas fueron superpuestas y selladas utilizando silicona transparente y luego de 24 horas se limpió el exceso de adhesivo de los bordes. Finalmente el micromodelo se coloca en el portavidrio de la celda de confinamiento. A la entrada y salida del micromodelo se encuentran dos piscinas de 7 mm de longitud, esto para ayudar a la estabilización del flujo que proviene del punto de inyección de la placa superior y creación de un frente de desplazamiento uniforme en el micromodelo.

IV.3.3. INSTRUMENTOS PARA LA ADQUISICIÓN DE DATOS

Los datos de presión diferencial, tomados a través de los transductores de presión, fueron registrados utilizando el programa Labview. Este programa registra los valores del voltaje del transductor a través de una tarjeta de adquisición de 12 bits y los transforma a valores de diferencial de presión mediante las curvas de calibración que se presentan en la tabla N°1. Estas curvas de calibración fueron construidas utilizando un manómetro de referencia de 0-30 y otro de 0-1500 psi para medir los diferenciales de presión generados por el flujo monofásico y multifásico, respectivamente.

Tabla N° 1. Curvas de calibración de los transductores de presión

| <i>Rango</i> | <i>Curva</i> | <i>R²</i> |
|--------------|----------------------|----------------------|
| 0 - 20 psi | $\Delta P = 1.9751V$ | 0.9992 |
| 0 - 300 psi | $\Delta P = 29.63V$ | 0.9996 |

ΔP (psi), V (voltios)

IV.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IV.4.1. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon soluciones madre de polímero y surfactante para tomar de ellas alícuotas con las que se prepararon las soluciones a las concentraciones deseadas para los ensayos reológicos, mediciones de tensión superficial y pruebas en el micromodelo.

Para preparar la solución de polímero se llenó un vaso de precipitado, previamente lavado con solución sulfocrómica para eliminar restos de materia orgánica, con agua destilada y se colocó en un agitador a velocidad moderada. Una vez que se logró formar un vórtice profundo y estable se agregaba el polímero sobre el hombro del vórtice muy lentamente para evitar la formación de aglomerados, los cuales son difíciles de disolver. Después de agregar completamente el polímero, se disminuía la velocidad de agitación al mínimo para evitar la degradación mecánica de las macromoléculas. Los vasos eran tapados con papel de aluminio para evitar la contaminación por agentes extraños y la degradación fotoquímica. Esta solución se continuaba agitando por 24 horas, tiempo en el cual se considera que el polímero se disolvía completamente. Pasadas las 24 horas se agregaba la alícuota de surfactante correspondiente a la concentración deseada, se completaba con agua destilada cuando era necesario, y se dejaba en agitación lenta por tres horas, momento en el que se consideraba que la solución estaba homogeneizada y en equilibrio.

IV.4.2. PRUEBAS DE ESTABILIDAD ESTÁTICA DE ESPUMAS

Para monitorear la estabilidad estática de las espumas, se colocaron 75 mL de solución fresca de cada muestra en cilindros graduados y se sometieron a agitación bajo condiciones controladas por 5 minutos. Una vez generada la espuma, se almacenaron los cilindros protegidos de la luz y se mantuvieron a temperatura constante de 25°C.

La estabilidad de las espumas convencionales y de las mejoradas con polímero fue estudiada monitoreando la altura de la columna de espuma en función del tiempo. Finalmente se adimensionalizó la altura con respecto a la altura inicial y se presenta en función del tiempo de almacenamiento.

IV.4.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS SOLUCIONES

Para la caracterización fisicoquímica de las soluciones de surfactante y de las mezclas polímero-surfactante se hicieron ensayos de reología y de tensión superficial. A continuación la metodología seguida para cada una de las pruebas.

IV.4.3.1. Tensión Superficial de las soluciones de surfactante y mezclas polímero-surfactante

Las pruebas de tensión superficial se realizaron a 25°C y a presión atmosférica, treinta minutos después de preparadas las soluciones y las mezclas. La concentración de polímero utilizada en todos los ensayos fue 1000 ppm. Se realizó un barrido de concentraciones de surfactante para construir las isothermas de adsorción de Gibbs o curvas de tensión superficial. Todas las medidas se realizaron tres veces y se obtuvo una desviación menor al 1%.

IV.4.3.2. Reología de las soluciones de surfactante y mezclas polímero-surfactante

Las mediciones reológicas de las soluciones de polímero y polímero-surfactante se realizaron treinta minutos después de preparadas las soluciones. La concentración de surfactante se fijó en 5000 y 10000 ppm, concentraciones basadas en trabajos

publicados por PDVSA Intevep⁵. Las mezclas polímero-surfactante se realizaron variando la concentración de polímero entre 100 y 1000 ppm. Las pruebas se realizaron tres veces a cada muestra, obteniéndose una desviación menor al 0.9%

IV.4.4. MONTAJE DEL MICROMODELO Y ADQUISICIÓN DE DATOS

El montaje se inició con la colocación del portavidrio dentro de la celda de visualización y el posterior confinamiento del micromodelo. Este confinamiento evita que las placas se separen durante el paso de los fluidos a través del micromodelo, especialmente cuando se trabaja a presiones de poro superiores a la presión atmosférica. El líquido de confinamiento utilizado fue agua destilada presurizada con una bomba tipo pistón integrada al sistema (figura 14). La presión de confinamiento se fijó en 1000 psi debido a que la presión de trabajo era 600 psi, y es necesario mantener una diferencia de presión entre la zona interna y la zona externa del micromodelo igual o mayor a 200 psi, a fin de evitar la fractura de las placas del micromodelo.

Posteriormente se realizó la saturación de las líneas de flujo y del micromodelo utilizando agua destilada. Luego se llevó el sistema a la presión de trabajo (600 psi) asegurándose que todas las válvulas estuviesen abiertas y se presurizaran todas las líneas del sistema. Una vez presurizado el sistema se cerró la válvula que permite la descarga de los fluidos del sistema y se verificó que no hubiese fugas en las conexiones de las tuberías. Luego de verificar que no existieran fugas, se verificó en la pantalla indicadora de la bomba que no existiera flujo de agua, lo cual indicaba que no existían fugas hacia o desde el interior del micromodelo, es decir que el sello de las placas había sido realizado de manera eficiente.

Una vez acondicionado el equipo para los experimentos, se dividió el trabajo en cinco etapas:

1. Determinación de las características de flujo del micromodelo.
2. Estudio reológico de las soluciones monofásicas.

3. Estudio reológico del flujo agua-nitrógeno.
4. Estudio reológico del flujo de espuma convencional.
5. Estudio reológico del flujo de espumas mejoradas con polímero.

IV.4.5. CARACTERÍSTICAS DE FLUJO DEL MICROMODELO

Las características de flujo del micromodelo se cuantificaron calculando la permeabilidad al agua que tenía el medio poroso ideal utilizando la ley de Darcy (ecuación 6, capítulo 2). En la realización de los cálculos, la profundidad de los canales fue asumida como el espesor del micromodelo (h). Adicionalmente, se realizó el análisis dimensional para hallar el factor de conversión de acuerdo a las dimensiones de las variables medidas, según la ecuación 19.

$$k = 2449 * \frac{Q\mu l}{(w \times h)\Delta P} \quad (19)$$

Donde: k es la permeabilidad relativa (darcy)

Q es el caudal total (ml/min)

l es la longitud del micromodelo (cm)

w es el ancho del micromodelo (cm)

h es la profundidad del micromodelo (μm)

ΔP es la caída de presión a través del micromodelo (psi)

μ es la viscosidad del fluido (cP)

IV.4.6. ESTUDIO REOLÓGICO DEL FLUJO MULTIFÁSICO AGUA-NITRÓGENO Y DE LAS ESPUMAS

El procedimiento para realizar la reología de las soluciones espumadas y del flujo agua-nitrógeno a través del micromodelo, fue común para todos los casos. Una vez que la solución de trabajo era colocada en el cilindro de la bomba (en el cilindro externo para el caso de las soluciones polímero/surfactante), se procedía a presurizar todas las líneas del sistema y el micromodelo, habiéndose realizado una limpieza previa del sistema con agua destilada para asegurar que no quedaran trazas de la

solución anterior en las líneas ni en el micromodelo. Una vez saturado el sistema, se comenzó a realizar las experiencias de flujo multifásico, los cuales consistían en la inyección simultánea de líquido y nitrógeno a través del micromodelo y se registraban los valores de ΔP a través del medio poroso ideal. Los caudales de líquido eran fijados directamente a través de la bomba pistón y los caudales de gas a través del controlador de flujo másico de gas previamente calibrado para trabajar a la presión de 600 psi.

La calibración de la válvula de flujo de gas y el controlador se realizó fijando varios porcentajes de apertura de la válvula y midiendo el caudal de gas generado con un medidor de flujo digital. Las mediciones se realizaron a condiciones estándar de presión y temperatura y luego se ajustaron a la presión de trabajo utilizando la ley de gases ideales a condiciones isotérmicas, según la ecuación 20. La ley de gases ideales se utilizó en este caso debido a que a las condiciones de presión y temperatura utilizadas, el factor de compresibilidad calculado era igual a 0.9999.

$$V_{P_2} = \frac{P_1 * V_{P_1}}{P_2} \tag{20}$$

- donde: V_{P_1} es el volumen de nitrógeno a 14.7 psi y 25 °C (cm³)
 V_{P_2} es el volumen de nitrógeno a la presión de trabajo (cm³)
 P_2 es la presión de trabajo (psi)
 P_1 es la presión atmosférica (psi)

En la tabla N°2 se muestra la curva de calibración utilizada para fijar el caudal de gas a la presión de trabajo.

Tabla N° 2. Curvas de calibración del controlador de gas

| Presión | Curva | R² |
|----------------|----------------------|----------------------|
| 600 psi | Qg =0.0376A - 0.0284 | 0.9998 |

Qg (cm³/min), A (% apertura de la válvula)

Luego de la saturación del sistema con la solución de trabajo, comenzaba la inyección de nitrógeno. Las corrientes se unían en una conexión tipo “T” a la entrada del pregenerador de espumas que precedía la entrada al micromodelo (figura 14). Los caudales de gas y líquido eran variados simultáneamente para lograr diferentes velocidades de flujo a través del micromodelo, manteniendo la calidad o fracción volumétrica de gas constante. Una vez iniciada la inyección de fluidos al micromodelo, era necesario esperar que la espuma se generara completamente. Este tiempo era determinado desde el momento en que se comenzaba la coinyección y hasta que el ΔP alcanzara estado estacionario.

IV.4.7. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los datos de ΔP registrados para cada caudal fueron graficados en función del tiempo para determinar gráficamente el momento en el cual se alcanzaba el estado estacionario. A partir de ese momento se calculó el ΔP promedio y su respectiva desviación estándar utilizando el programa Microsoft Excel®.

Una vez calculados los ΔP promedio, estos fueron llevados a valores de gradiente de presión (∇P) dividiendo el ΔP entre el la longitud del micromodelo. Por otra parte, los caudales volumétricos de líquido y gas fueron llevados a velocidades intersticiales utilizando el diámetro y profundidad de los capilares y posteriormente a velocidades superficiales multiplicando la velocidad intersticial por la porosidad, tal como se expresa en la ecuación 21.

$$u = v * \phi = \frac{Q}{D_p * h} * \phi \quad (21)$$

donde: v es la velocidad intersticial del fluido a través de los poros (cm/min)

u es la velocidad superficial (cm/min)

D_p es el diámetro de los poros (cm)

Q es el caudal (cm³/min)

ϕ es la porosidad

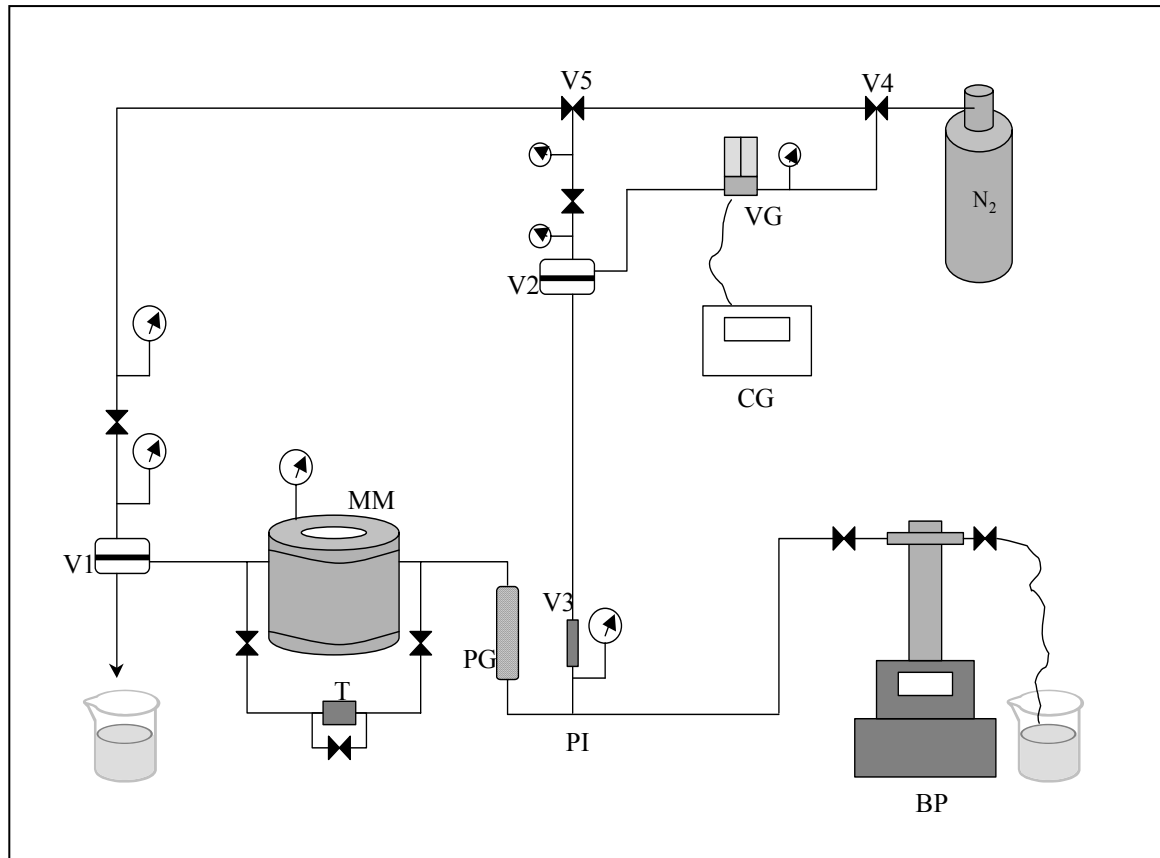


Figura 14. Montaje experimental del micromodelo

- donde: V1, V2 válvulas de contrapresión
 V3 válvula check
 V4, V5 válvulas de tres vías
 VG válvula de gas
 CG controlador de gas
 PG pregenerador de espumas
 T transductor de presión
 BP bomba pistón
 MM micromodelo
 PI punto de coinyección gas-líquido

IV.4.7.1. Construcción de las Curvas de Contorno

Una vez obtenidos los valores de ∇P para cada uno de los caudales de líquido y gas, se construyeron las curvas de contorno de isogradientes de presión en función de las velocidades superficiales de líquido y gas. Para obtener estas curvas se utilizó el programa de graficación *Surfer*®, el cual utiliza un algoritmo estadístico tipo *Krigging* de estimación lineal insesgada y de varianza mínima para la construcción de estas curvas.

El objetivo de la interpolación es obtener un valor estimado de ∇P en una posición del espacio definido por la velocidad superficial del gas y del líquido, utilizando una combinación lineal de los valores medidos en el punto de control. Esta combinación lineal viene dada por la relación 22.

$$\nabla P^*(u_{lo}, u_{go}) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot \nabla P(u_{li}, u_{gi}) \quad (22)$$

Donde ∇P^* corresponde al valor estimado por la interpolación en la posición (u_{lo}, u_{go}) y λ_i son los coeficientes de ponderación por pesos del Krigging.

IV.4.7.2. Curvas Reológicas de la Espuma

Para construir las curvas reológicas de cada sistema, se graficó el ∇P en función de la velocidad total del fluido (u_T), donde la pendiente de la curva resultante representa una especie de viscosidad aparente (η_{app}) de la espuma en el medio poroso ideal. Esta viscosidad viene de la ley de Darcy modificada para flujo multifásico, tal como se muestra en la ecuación 23.

$$\eta_{app} = \frac{\nabla P}{u_T} \quad (23)$$

En la tabla 3 se presentan los errores de apreciación asociados a cada uno de los equipos e instrumentos utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla N°3. Errores de apreciación de los instrumentos

| <i>Variable medida</i> | <i>Apreciación del instrumento</i> |
|--|------------------------------------|
| Viscosidad (Pa*s) | 0.002 |
| Tensión superficial (din/cm) | 0.1 |
| Caudal de líquido (cm ³ /min) | 0.001 |
| Caudal de gas (cm ³ /min) | 0.001 |
| ΔP transductor 0 –20 psi (psi) | 0.01 |
| ΔP transductor 0 –300 psi (psi) | 0.01 |

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1. ESTABILIDAD ESTÁTICA DE LAS ESPUMAS

La estabilidad estática de la espuma puede ser cuantificada observando el tiempo que pasa entre la generación y el colapso total de las burbujas. Mientras mas largo es este tiempo, mas estable es la espuma. La estabilidad de las espumas es determinada en primer lugar por la velocidad de coalescencia de las burbujas de gas dispersas en la fase líquida y a su vez, este proceso de coalescencia es controlado por la estabilidad de las películas de líquido que separan las burbujas de gas. Mientras más estables sean estas películas, mas tiempo tardará la espuma en colapsar. Es por ello que la presencia del polímero juega un papel importante en la estabilidad de las espumas, sin embargo el efecto sinérgico será positivo dependiendo de la naturaleza del surfactante.

En la figura 15 se presenta la altura adimensional de la espuma en función del tiempo de almacenamiento. Se puede observar que la altura de la espuma generada con el AOS y las mezclas de este surfactante con el polímero de diferentes pesos moleculares disminuye solo una pequeña fracción con respecto a su valor inicial. Las espumas generadas con SDS y los sistemas con el polímero disminuyen drásticamente de manera casi inmediata luego de su generación, es decir, que las burbujas que se encuentran en la parte superior de la columna comienzan a coalescer rápidamente prácticamente desde el mismo momento de su formación. Esto indica que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, las espumas generadas con el AOS son mucho más estables que aquellas formadas con el SDS.

Esta dependencia de la estabilidad de la espuma con respecto al tipo de surfactante puede ser atribuida a la capacidad del surfactante de adsorberse eficientemente en la interfase. Explicable porque la cadena hidrofóbica del AOS es más larga que la del SDS, es más insoluble en el agua y por tanto su tendencia a adsorberse en la interfase es mayor que la del SDS, además forma capas más compactas, retardando la coalescencia de las burbujas más pequeñas a costa de las

más grandes debido a la diferencia de presión entre ellas, lo cual está de acuerdo a la ley de Young Laplace expresada en la ecuación 4 del capítulo III.

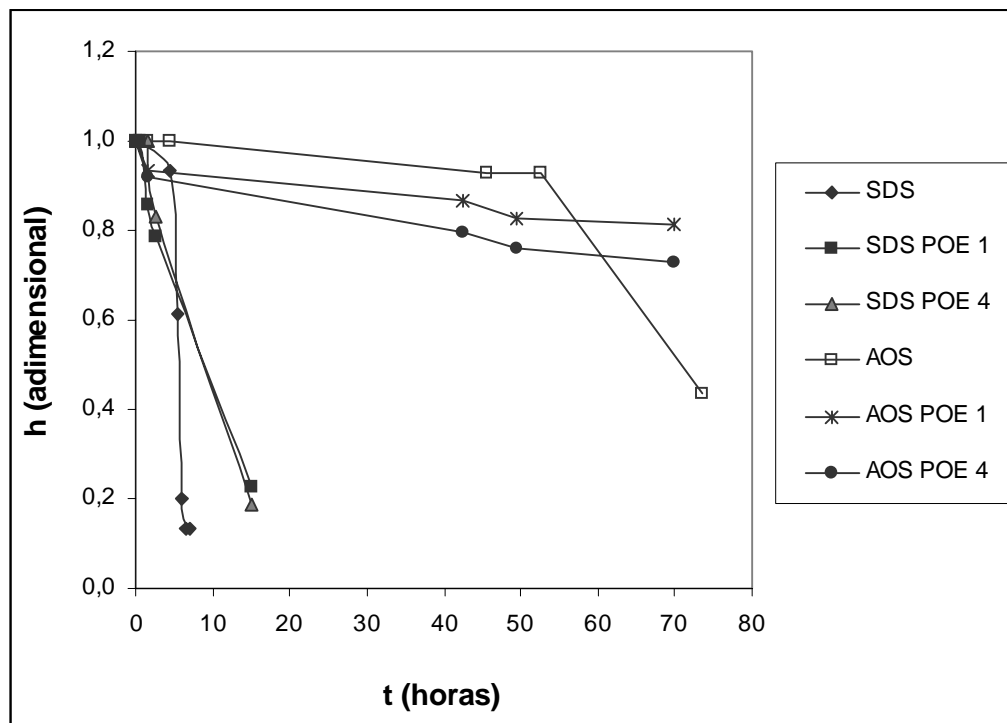


Figura 15. Estabilidad estática de las espumas convencionales y de las mejoradas con polímero. (POE 1 $PM 1 \cdot 10^6$, POE 4 $PM 4 \cdot 10^6$).

[Surfactante] 10000 ppm, [POE] 1000 ppm

En el caso del sistema SDS-POE, el colapso instantáneo de la espuma pudiese deberse a que a pesar de que el par polímero-surfactante forman un complejo que mejora la adsorción del surfactante en la interfase, gracias al incremento del factor de empaquetamiento de las moléculas, además aumenta la viscosidad del líquido en el centro de la lamela, sin embargo, pareciera que este complejo es muy grande como para mantenerse dentro de la película de líquido y contribuye con el drenaje de la lamela por efecto de la gravedad para posteriormente, darle paso a las fuerzas

capilares que succionan el líquido de la lamela hacia los bordes de plateau, acelerando el colapso de la espuma.

V.2. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS SURFACTANTES PUROS Y DE LAS MEZCLAS POLÍMERO – SURFACTANTE

En la figura 16 se presentan las isotermas de adsorción a 25°C del AOS y del SDS disueltos en agua destilada. La forma de la isoterma obtenida para el SDS demuestra que es una sustancia con un alto grado de pureza, ya que generalmente en muestras impuras se observa un mínimo en la curva de tensión superficial en los alrededores de la CMC del surfactante, tal como ocurrió con la muestra de AOS utilizada. Este mínimo suele ser causado por la presencia de pequeñas trazas de alcoholes que resultan de la hidrólisis del grupo sulfonato y sulfato. Estas trazas poseen una mayor actividad superficial y se adsorben preferencialmente en la superficie, disminuyendo la tensión superficial hasta alcanzar un mínimo. Posteriormente, cuando se forman las micelas de surfactante, las moléculas de alcohol se desorben de la superficie y se solubilizan en las micelas produciendo un nuevo incremento en la tensión superficial²².

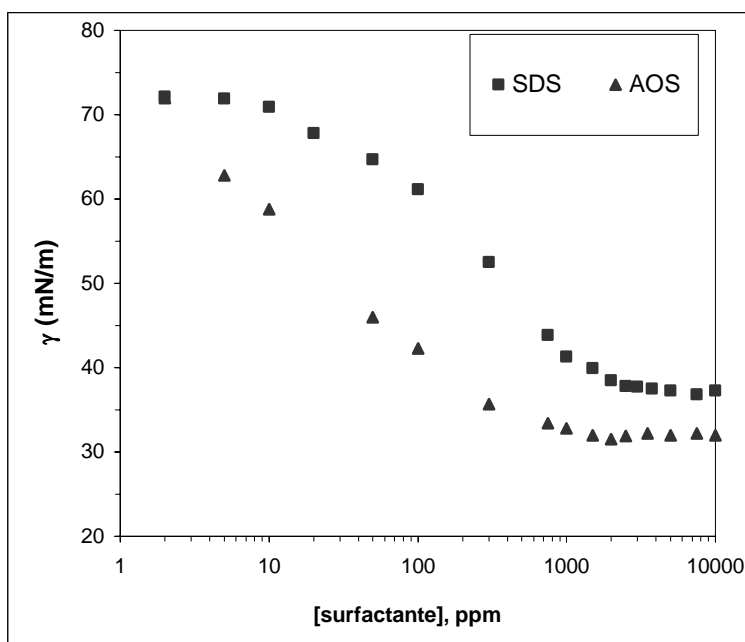


Figura 16. Isotermas de adsorción de los surfactantes puros @ 25°C

Según la curva de tensión superficial del SDS, la CMC se ubica aproximadamente en los 2500 ppm (8.7 mM). Este valor coincide con la CMC reportada por Cabane⁶⁹ cercana a los 8 mM y a los 8.2 mM reportado por Müller y colaboradores⁷⁶. Por otro lado, en la curva de tensión del AOS se observa un mínimo que hizo necesario un tratamiento de purificación de la muestra, mediante disolución en una mezcla de etanol y agua destilada en una relación 3:1. Este tratamiento permitió determinar la CMC del AOS, la cual se ubicó alrededor de los 750 ppm (2.34 mM), tal como se puede observar en la figura 16. La literatura^{84, 85} reporta valores de 1.6 mM para la CMC del AOS con fracciones mayoritarias de C₁₆-C₁₈. Muestras que contienen fracciones iguales de C₁₄, C₁₆ y C₁₈ tienen una CMC cercana a los 4.2 mM. Esta diferencia permite inferir que la diferencia en la composición de las muestras de AOS y el largo de la cadena hidrofóbica del surfactante son parámetros que marcan la diferencia en cuanto a la determinación de la concentración micelar crítica.

Luego de construir las curvas de tensión superficial para los surfactantes puros, se procedió con la construcción de las curvas para las mezclas SDS-POE (PM 1000000), SDS-POE (PM 4000000), AOS-POE (PM 1000000) y AOS-POE (PM 4000000) a 25°C. Para el caso de las mezclas AOS-POE se utilizó el surfactante recristalizado.

La mezcla SDS-POE es un sistema que ha sido estudiado por muchos investigadores^{57, 61, 64, 65}. La presencia de dos quiebres en la curva de tensión superficial que se muestra en la figura 18, correspondientes a las concentraciones conocidas como CAC (concentración de agregación crítica) y C₂' (concentración a la cual la cadena polimérica se satura de micelas) son evidencia de la formación del complejo polímero-surfactante descrito inicialmente por Jones⁶⁷ y mejorado por Cabane⁶⁸. La formación de este complejo puede ser explicado, en primer lugar; por la interacción del tipo ión-dipolo que ocurre entre la cabeza aniónica del surfactante y el par de electrones libres del oxígeno presente en el enlace éter del POE, y en segundo lugar, por la interacción hidrofóbica entre la cadena alquílica del surfactante

y los grupos metilénicos del polímero⁷². La formación de este complejo pareciera seguir el modelo propuesto por Folmer y Kronberg⁷⁷ (figura 11 del capítulo II) el cual explica que para una solución que contiene una cantidad fija de polímero a la cual se agrega progresivamente un surfactante, la tensión superficial disminuye hasta alcanzar la CAC debido al posicionamiento de las moléculas de surfactante en la interfase aire/agua.

Por otra parte, en la interfase comienza a ocurrir la adsorción de las moléculas de surfactante sobre las cadenas de polímero presentes en la solución, cuando la concentración de surfactante es menor a la CAC, es posible entonces pensar que la repulsión entre las cabezas polares del surfactante disminuye, logrando de esta manera incrementar el factor de empaquetamiento en la interfase. Esto hace que la tensión superficial de la mezcla POE-SDS sea menor que la de la solución de SDS pura, tal como se observa en la figura 17. Al alcanzar la CAC, las cadenas poliméricas se desorben de la interfase para comenzar a ser saturadas por micelas de surfactante que se forman en la solución. A concentraciones superiores a la C_2' , las cadenas poliméricas se encuentran completamente saturadas por lo cual, a medida que se sigue agregando surfactante a la solución, éste se adsorbe de la interfase, disminuyendo la tensión superficial hasta alcanzar la concentración C_2 a partir de la cual la tensión tiende a ser constante, a pesar del incremento en la concentración de surfactante debido a la formación de nuevos agregados micelares.

Es de hacer notar la independencia de la CAC, C_2' y C_2 del peso molecular del POE entre 1 y 4 millones, tal como lo afirma Müller y colaboradores⁷⁶ en sus estudios del complejo formado por la interacción entre el SDS y el POE de pesos moleculares entre 2 y 8 millones. Esto permite ampliar el rango de independencia del peso molecular entre 1 y 8 millones. Como se observa en la figura 18, la CAC es un primer quiebre de la curva de tensión superficial para las soluciones POE/SDS ubicándose alrededor de los 1200 ppm (4.2 mM), mientras que el segundo quiebre o C_2' es cercano a los 2500 ppm de SDS (8.7 mM). A partir de los 4500 ppm (15.6 mM) se forman las micelas regulares de surfactante (C_2), tal como ocurre con las

soluciones de surfactante puro. En este mismo sentido, Jones⁶⁷ realizó experimentos con muestras de POE de pesos moleculares igual a 5400 y 19000 y concluye que la CAC determinada por tensión superficial y por conductividad, es independiente del peso molecular pero dependiente de la concentración de polímero.

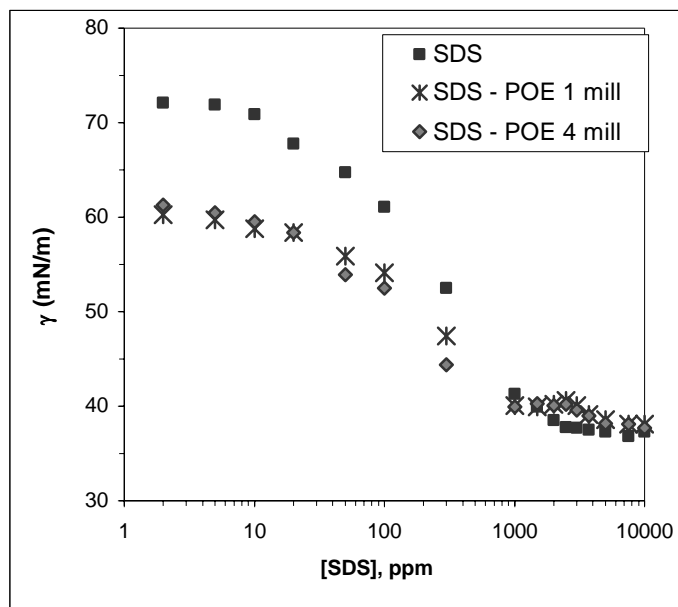


Figura 17. Isotermas de adsorción de la mezcla SDS-POE @ 25°C

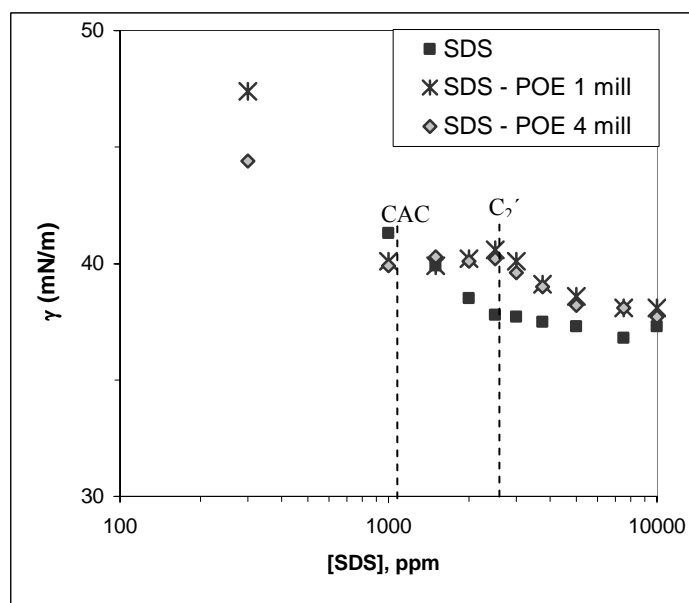


Figura 18. CAC y C_2' de la mezcla SDS-POE

Cooke y colaboradores⁷⁹ realizaron medidas de tensión superficial a una solución de SDS y POE de peso molecular 25000 y observaron los quiebres característicos de la isoterma de adsorción presentes a concentraciones de surfactante igual a 1290 ppm (4.5 mM) para la CAC y a 4500 ppm (15.6 mM) para C₂, lo cual demuestra nuevamente que dichas concentraciones son independientes del peso molecular. Gjerde y colaboradores⁸⁰ también reportan la CAC igual a 1480 ppm (5.1 mM) y para C₂ reportan 4450 ppm (15.4 mM), determinada mediante conductimetría y RMN para soluciones de SDS y polióxido de etileno de peso molecular igual a 20000.

Desde el punto de vista termodinámico es posible demostrar que la formación de complejos polímero/surfactante es el proceso favorecido, con respecto a la formación de agregados micelares de surfactante. Para ello y a manera de ejemplo, se calculó la energía estándar de Gibbs para la solución de SDS puro según la ecuación 24:

$$\Delta G_m^o = RT(2 - \alpha) * \ln(cmc) \quad (24)$$

donde α es el grado de ionización del SDS en agua que según Gjerde y colaboradores⁸⁰ es igual a 0.38, R es la constante $8.32 * 10^{-3}$ kJ/mol y T la temperatura absoluta (298 K). Adicionalmente, se calculó la energía estándar de Gibbs para el sistema POE/SDS según la ecuación 25:

$$\Delta G_m^o = RT \left[(2 - \alpha_1) * \ln(cac) + \frac{\ln(Cp)}{Np} \right] \quad (25)$$

donde α_1 es el grado de ionización del POE sobre el que se adsorbe la micela de surfactante, el cual según Gjerde y colaboradores⁸⁰ es 0.56 a 298 K, Cp es la concentración de polímero en mM ($2.5 * 10^{-4}$ mM) y Np es el número de agregación de las micelas de surfactante que según Lissi y colaboradores⁸² es igual a 35.

Los resultados se muestran en la tabla N°4. Se observa que, a pesar de que la diferencia entre ambas energías es pequeña, existe una tendencia hacia la formación de agregados micelares sobre las cadenas del POE, en lugar de agregados micelares de surfactante libres en solución.

Tabla 4. Datos termodinámicos del proceso de formación del complejo POE/SDS

| | Sin polímero | 1000 ppm de POE |
|-------------------------|--------------|-----------------|
| ΔG_m^o (kJ/mol) | -19.25 | -20.13 |

Con respecto a las mezclas AOS-POE, no se observan los cambios típicos que ocurren a concentraciones por debajo de la CMC del surfactante, lo cual hace pensar que entre el AOS y el POE no se producen interacciones que se hagan evidentes mediante las pruebas de tensión superficial, tal como se puede apreciar en la figura 19. Hou y colaboradores⁸¹ reportan evidencias de interacción entre el POE y el sulfonato de sodio según estudios de tensión superficial, conductividad, viscosidad y resonancia magnética nuclear y observan que la CAC disminuye con el incremento de la concentración de polímero, para concentraciones entre 2000 ppm y 5000 ppm. Es posible pensar entonces que la concentración de POE de 1000 ppm utilizada en nuestro trabajo no es suficiente para que se produzca la formación de un complejo polímero-surfactante entre el POE y el AOS.

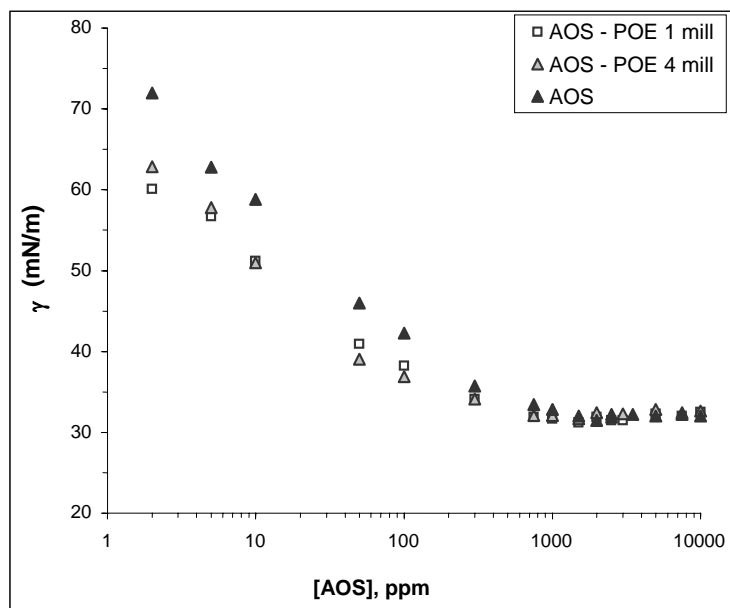


Figura 19. Isotermas de adsorción de la mezcla AOS-POE @ 25°C

Es probable que la ausencia de interacción en este caso, se deba precisamente a la diferencia química que existe entre los grupos sulfatos del SDS y sulfonatos del AOS. En el AOS, el azufre se encuentra unido directamente a la cadena alquílica, mientras que en el caso del SDS, la cadena de carbonos se encuentra unida al azufre a través de un enlace con el oxígeno del grupo sulfato, el cual presenta también un par de electrones libres (figura 20). Este par de electrones libres es el que interactúa con el par de electrones libres presentes en el oxígeno del polióxido de etileno, por lo que es probable que la ausencia de dicha fuerza electrostática sea la causa por la cual no exista una interacción entre el AOS y el POE, sin embargo no se pueden descartar las interacciones hidrofóbicas entre el sulfonato y la cadena alquílica del POE.

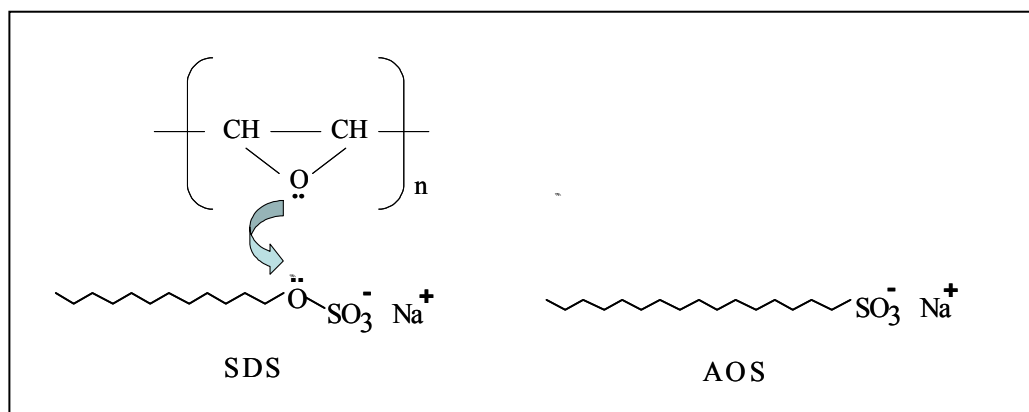


Figura 20. Diferencia entre el AOS y el SDS

V.3. REOLOGÍA DE CORTE SIMPLE DE LOS POLÍMEROS PUROS Y DE LAS MEZCLAS POLÍMERO – SURFACTANTE

Luego de realizar las pruebas para determinar la tensión superficial de los surfactantes puros y de las mezclas polímero-surfactante, se realizaron los ensayos reológicos de los polímeros puros y de sus mezclas con los surfactantes. Los resultados se muestran en las figuras 21 y 22.

En la figura 21 se presentan las curvas reológicas de las soluciones de 1000 ppm de polióxido de etileno de pesos moleculares 1 y 4 millones, donde se destaca el comportamiento pseudoplástico del POE de peso molecular $4 \cdot 10^6$, mientras que el POE cuyo peso molecular es $1 \cdot 10^6$ presenta un comportamiento newtoniano en el rango de tasas de corte aplicadas. La diferencia de magnitud en la viscosidad de ambos polímeros que se observa en la figura 21 es debida a la diferencia en sus pesos moleculares.

En cuanto al comportamiento reológico de las mezclas POE/SDS que se muestra en la figura 22, se observa el incremento de 200% y de 1400% en la viscosidad cuando se agregan 10000 ppm de surfactante a las soluciones acuosas de POE de 1 millón y de 4 millones, respectivamente. El aumento de la viscosidad que se produce cuando a las soluciones de POE se les agrega SDS evidencia la formación de un complejo polímero-surfactante, física y mecánicamente mas resistente a las diferentes tasas de corte aplicadas, pero que acentúa el carácter pseudoplástico de la solución.

Otro modelo que trata de explicar este comportamiento es el propuesto por Chari y colaboradores⁷⁵, el cual se fundamenta en la formación de un complejo catiónico pseudoplástico debido a la naturaleza electronegativa de la cadena de POE, lo cual permite la coordinación con los contraiones Na^+ del surfactante disueltos en la solución. Chari⁷⁵ explica que a concentraciones de surfactante por debajo de la CAC, las moléculas tanto del SDS como del POE están disueltas en la solución de manera aislada (figura 23(1)). A medida que la concentración de SDS en la solución aumenta, la concentración de cationes de sodio (Na^+) también es mayor dando lugar a la formación del complejo catiónico pseudoplástico. Cuando se alcanza la CAC, la parte hidrofílica de las micelas de surfactante que se forman, se adsorben a lo largo de la cadena polimérica, tal como se explicó anteriormente y como se ilustra en la figura 23(2).

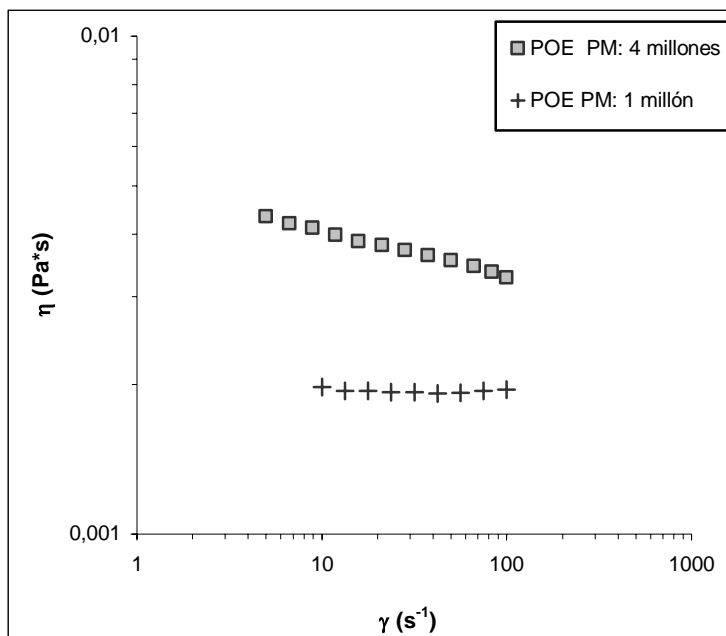


Figura 21. Reología de corte simple para los polímeros puros.
[POE] 1000 ppm en agua destilada @ 25°C

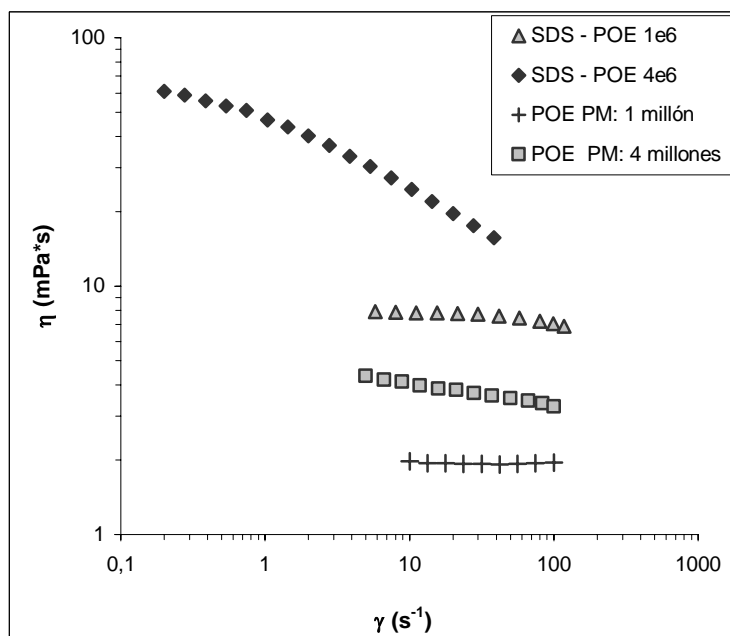


Figura 22. Curvas reológicas del POE y las soluciones SDS-POE @ 25°C

Estos agregados micelares poseen cargas positivas por lo cual se repelen entre sí provocando la expansión del ovillo y por consiguiente, se produce el incremento de la viscosidad de la solución (figura 23(3)). Esta explicación hace pensar que el modelo propuesto por Chari y colaboradores se ajusta bastante bien a los resultados experimentales obtenidos en nuestra investigación.

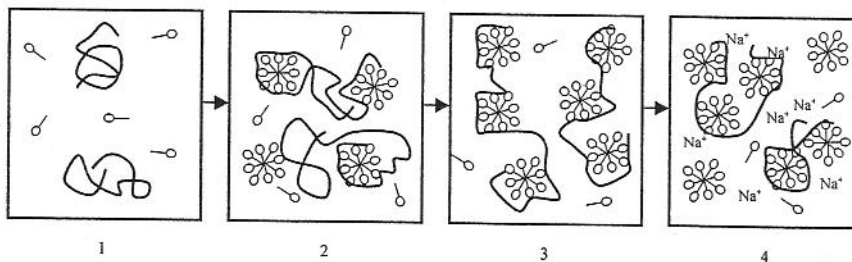


Figura 23. Modelo esquemático de la formación del complejo POE/SDS.

(1) $[SDS] < CAC$, (2) $[SDS] \geq CAC$, (3) $[SDS] = PSP$, (4) $[SDS] \geq PSP$

De acuerdo al modelo de Chari, la disminución de la viscosidad de la solución cuando la concentración de surfactante es mayor al punto de saturación del polímero (PSP) puede ser ocasionada por el exceso de contraiones de sodio presentes en la solución, los cuales producen un efecto de apantallamiento de la repulsión electrostática entre los agregados micelares y por consiguiente las cadenas poliméricas se contraen nuevamente (figura 23(4)) y como puede observarse en la figura 24, en la cual se observa que cuando se agregan 10000 ppm de SDS la viscosidad de corte es menor que cuando se agregan 5000 ppm, concentración que es ligeramente superior al PSP.

La mezcla AOS-POE también presenta un comportamiento reológico similar. En la figura 25 se observa que cuando se agregan 10000 ppm de AOS a la solución de 1000 ppm de POE se produce un incremento considerable de la viscosidad, el cual depende del peso molecular del POE. A pesar de que mediante la determinación de la tensión superficial no se hace evidente la interacción entre el polímero y el

surfactante, el aumento de la viscosidad de la solución de POE cuando se agrega el AOS hace pensar que tales interacciones moleculares si pudiesen estar ocurriendo.

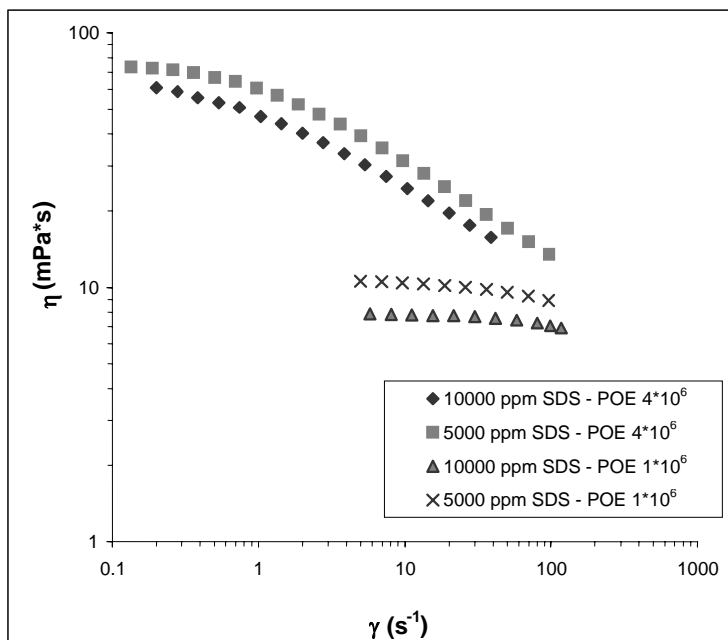


Figura 24. Disminución de la viscosidad de corte cuando la [SDS]>PSP

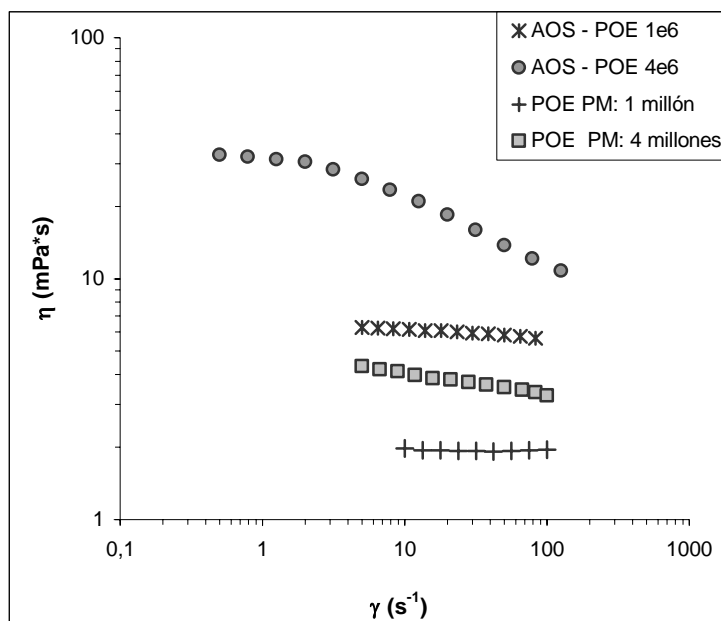


Figura 25. Curvas reológicas del POE y las soluciones AOS/POE @ 25°C

De hecho, es posible que este incremento de la viscosidad y el cambio en el comportamiento reológico sea debido a la interacción dipolar de menor intensidad, por el un átomo de oxígeno extra que tiene el SDS en comparación con el AOS.

V.4. FLUJO MONOFÁSICO A TRAVÉS DEL MICROMODELO

V.4.1. Permeabilidad del micromodelo

Antes de estudiar el comportamiento reológico de las soluciones de surfactante y mezclas polímero-surfactante, monofásicas y espumadas en el micromodelo, se determinó la permeabilidad al agua del mismo. En la figura 26 se muestra la relación entre el ΔP y el caudal de agua inyectada al micromodelo. La permeabilidad obtenida fue calculada por regresión lineal, arrojando un valor de 6.2 darcy con un coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.9996. Este valor se encuentra en el rango de permeabilidades reportado¹ para empaques de arenas no consolidadas y para lechos empacados con esferas de vidrio, el cual se encuentra generalmente entre 1 y 10 darcy.

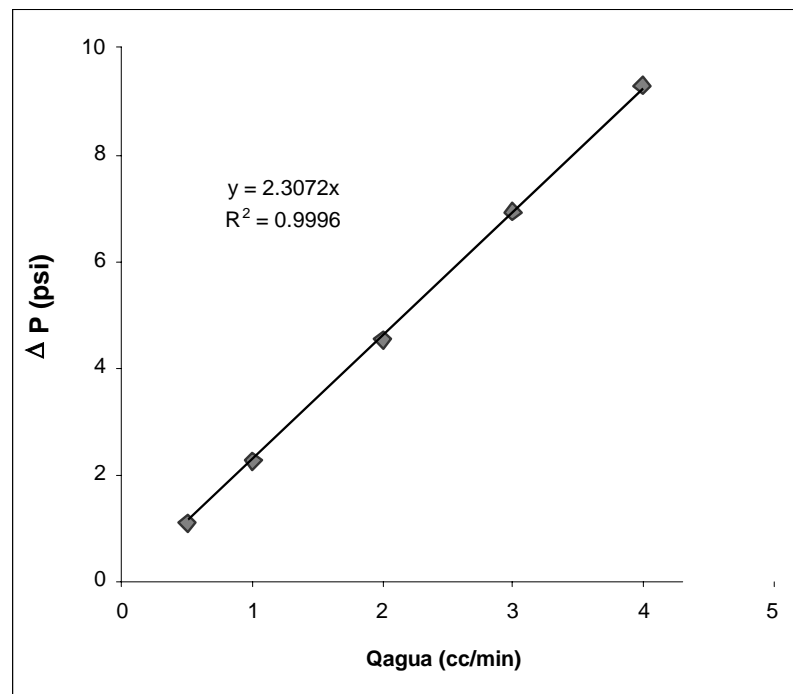


Figura 26. Permeabilidad relativa al agua

V.4.2. Reología de las soluciones monofásicas POE/surfactante en el micromodelo

El flujo de polímeros de cadena flexible como el POE bajo campos de flujo elongacional como el caso del flujo en micromodelos, donde existen sucesivas contracciones y expansiones, por tiempos suficientemente largos, producen cambios en la viscosidad aparente y en la estructura molecular del polímero. Este tiempo necesario para que se produzcan dichos cambios conformacionales que incrementan la viscosidad de la solución y por ende, del factor de resistencia (Λ), es mayor a medida que el peso molecular es más alto⁵⁵. Sin embargo, cuando esta viscosidad alcanza su máximo nivel, la macromolécula comienza a sufrir degradación mecánica producto de las altas tasas de corte que se presentan dentro del micromodelo.

En la figura 27 se observa la variación del ∇P en función de la velocidad intersticial (v) de las soluciones de POE/AOS y POE/SDS con el polímero de peso molecular de 4 millones, donde destaca el aumento de la resistencia del flujo a medida que aumenta la velocidad de flujo cuando fluyen a través de medios porosos, característico de sistemas con polímeros de cadena flexible como el POE o las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas⁵⁵. Adicionalmente, se observa un cambio de pendiente que ocurre a bajas velocidades de flujo, el cual está relacionado con el comienzo de la elongación de las macromoléculas en el medio poroso o con la formación de redes transientes de moléculas de polímero inducidas por las sucesivas expansiones y contracciones que sufre el polímero durante su paso por el medio poroso, tal como lo explica Rodríguez y colaboradores⁸³ en su trabajo acerca del flujo de soluciones de POE en lechos empacados con esferas de vidrio. Este efecto es conocido como viscosificación por extensión de las soluciones de polímeros de cadena flexible de alto peso molecular, y se observa de manera más clara cuando se relaciona el gradiente de presión con el flujo volumétrico mediante el factor de resistencia adimensional (Λ) y el número de Reynolds (Re), calculados a partir de las ecuaciones 16 y 17 en el capítulo III, y cuyo resultado para las soluciones POE (4mill)/SDS y POE (4mill)/AOS se muestra en la figura 28.

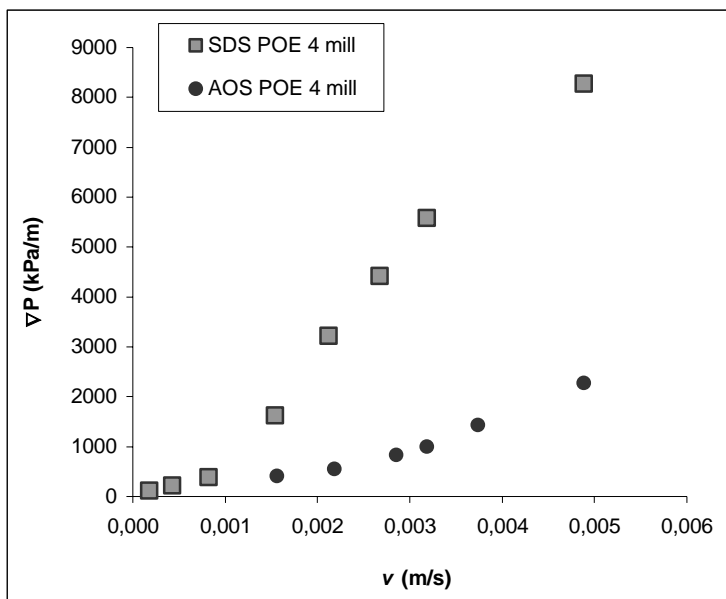


Figura 27. Variación del ΔP en función del caudal de agua inyectada.
 [POE] 1000 ppm, [surfactante] 10000 ppm

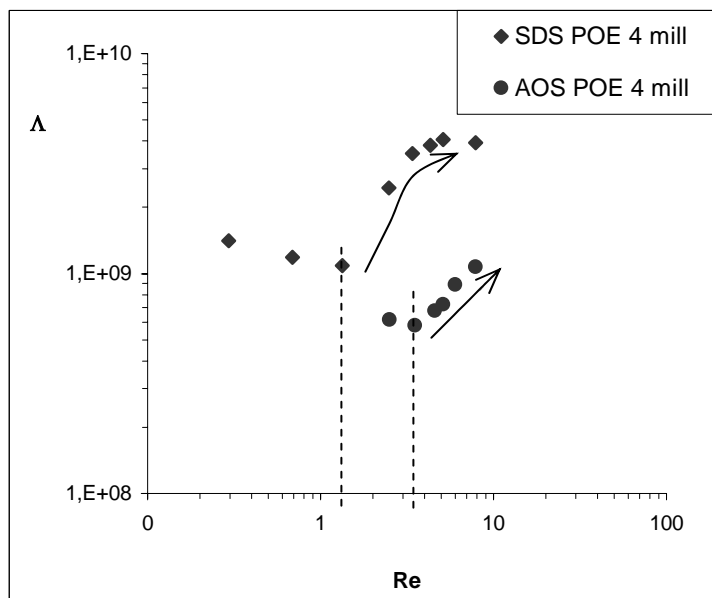


Figura 28. Factor de resistencia para la soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm, [surfactante] 10000 ppm

El incremento del factor de resistencia a partir de una velocidad de flujo crítica, ocurre debido al paso de las soluciones poliméricas a través de campos de flujo en el cual la componente elongacional predomina sobre la componente rotacional, tal como ocurre en medios porosos gracias a las sucesivas expansiones y contracciones en la dirección de flujo, produciendo la formación de redes transitorias, las cuales incrementan la viscosidad aparente de la solución durante su paso a través del micromodelo, tal como se observa en la figura 29.

El incremento de la resistencia del flujo es más evidente para el sistema POE/SDS (figura 28) debido a la formación del complejo polímero/surfactante, el cual confiere a la solución un marcado incremento de la viscosidad de corte tal como se explicó anteriormente. La concentración de SDS utilizada se encuentra muy por debajo de la concentración a partir de la cual ocurren cambios en la viscosidad de corte, posiblemente debido a la formación de micelas cilíndricas aún en ausencia de polímero⁷⁵, por lo cual los cambios reológicos y el incremento en la resistencia del flujo se deben únicamente a la viscosificación extensional que sufre la solución durante su paso por el medio poroso, intensificada por la presencia de interacciones moleculares entre el polímero y el surfactante en la solución.

Por otra parte, los resultados reológicos de la mezcla AOS-POE parecieran coincidir con los de tensión superficial, donde no se observan interacciones entre estas dos especies. Si bien el factor de resistencia esta aumentando, no necesariamente se deba a interacciones presentes sino a la viscosificación que sufre el polímero una vez que fluye bajo campos de flujo elongacional, ya que el incremento del factor de resistencia es mucho menor que el que se observa para el sistema SDS-POE, como se aprecia en la figura 28.

Estos resultados se contraponen a los reportados por Smither y colaboradores⁶⁴, quienes reportan que cuando se agregan 2 mM (650 ppm) de AOS se alcanza el máximo factor de resistencia (figura 30), evidencia de las interacciones intermoleculares entre el polímero y el AOS. A pesar de estas contradicciones en cuanto a la presencia de interacciones, se observa que a concentraciones superiores a

los 2 mM de AOS la tasa de deformación crítica en los estudios de Smitter y colaboradores se mantiene relativamente constante y cercana a los 1300 s^{-1} , lo cual es comparable con la tasa de corte de 1000 s^{-1} a la cual comienza la viscosificación extensional de la solución POE/AOS que se muestra en la figura 29.

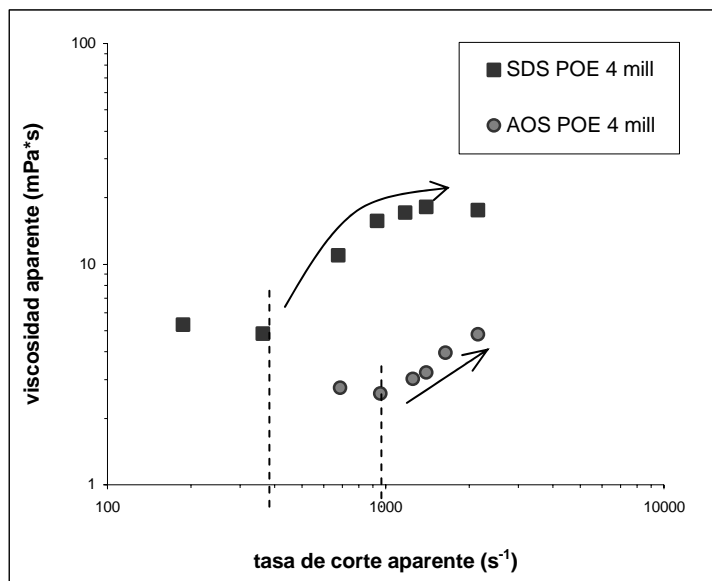


Figura 29. Viscosidad aparente de las soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm (PM = 4millones), [surfactante] 10000 ppm

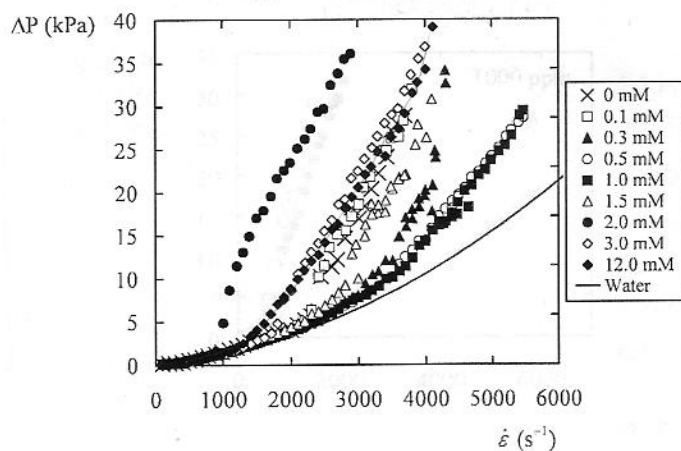


Figura 30. Caída de presión en función del esfuerzo de corte para soluciones POE/AOS en chorros opuestos. [POE] 300 ppm PM $4 \cdot 10^6$ (64)

Con respecto a las soluciones preparadas de POE/AOS y POE/SDS con el polímero de peso molecular igual a 1 millón, se observa que para las velocidades de flujo aplicadas en el micromodelo, la viscosidad aparente disminuye ligeramente (figura 31), contrario a lo que ocurre cuando el peso molecular del polímero es de $4 \cdot 10^6$. Esto puede ser explicado por la degradación mecánica del polímero una vez que es sometido a tasas de corte superiores a los 300 s^{-1} y a su paso previo por el pregenerador de espumas, el cual es un lecho empacado con esferas de vidrio.

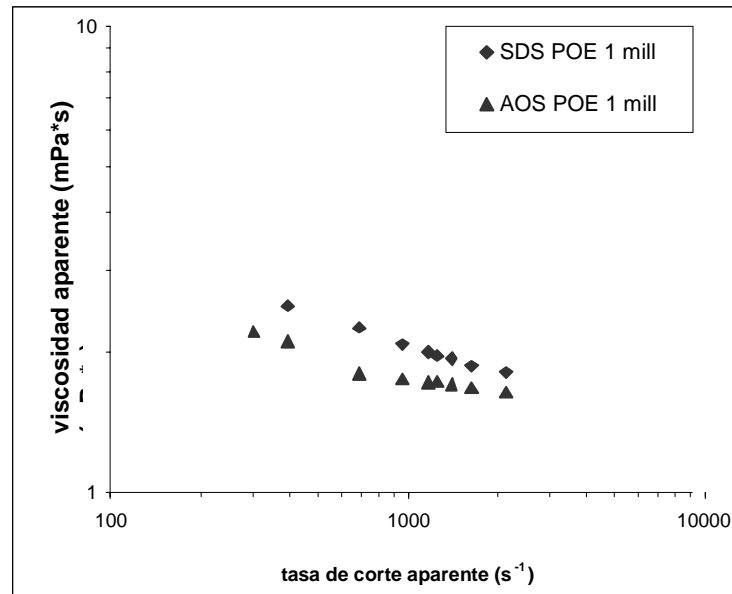


Figura 31. Viscosidad aparente de las soluciones POE/SDS y POE/AOS en el micromodelo. [POE] 1000 ppm (PM = 1 millón), [surfactante] 10000 ppm

V.5. FLUJO MULTIFÁSICO A TRAVÉS DEL MICROMODELO

V.5.1.- Flujo multifásico: agua – nitrógeno

El estudio del flujo multifásico agua-nitrógeno se realizó a fin de tener una referencia para los experimentos realizados con espumas. Lo primero que se observó fue la presencia de fuertes fluctuaciones en los registros de caída de presión con respecto al tiempo, fluctuaciones que se hacían mas evidentes a medida que se incrementaba el flujo de agua, manteniendo constante la calidad o flujo fraccional de gas, tal como se muestra en la figura 32.

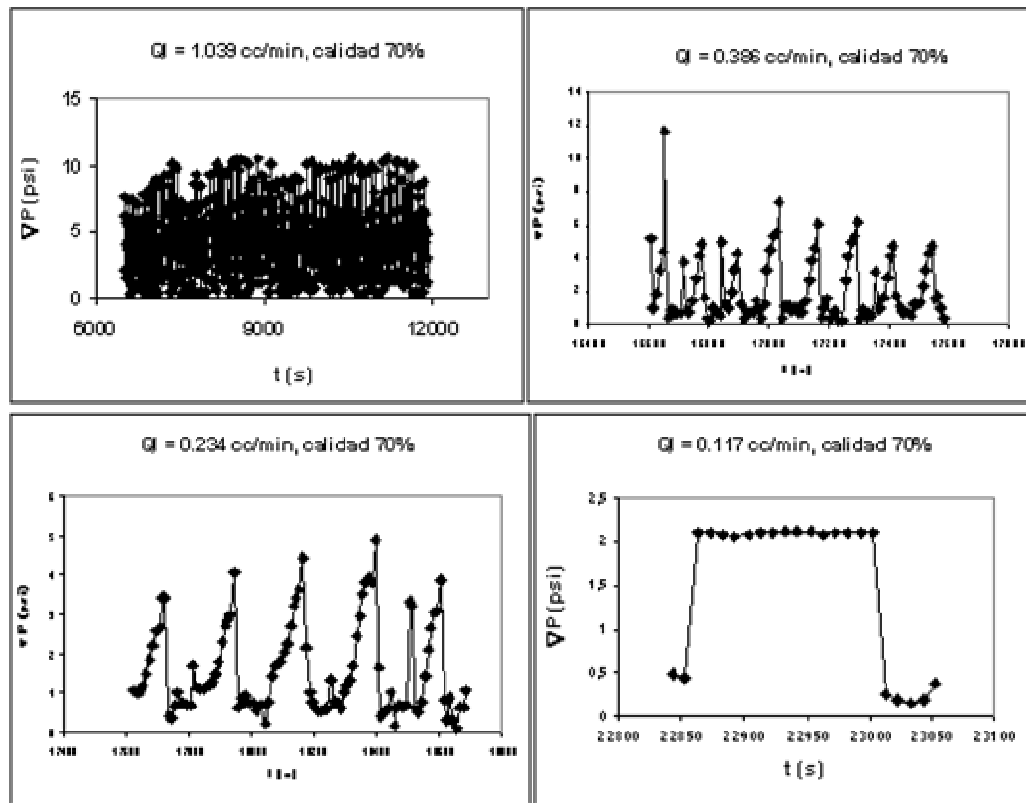


Figura 32. ΔP en función del tiempo para el flujo simultáneo agua-nitrógeno

Mediante la observación física del flujo a través del micromodelo, se podía ver el flujo segregado de ambas fases en el micromodelo, las cuales fluían en forma de tapones consecutivos en todo el rango de caudales evaluados. Este comportamiento, que al parecer es característico durante la inyección simultánea de agua y gas a través del medio poroso, es la causa de las fuertes fluctuaciones en la caída de presión, las cuales coincidían con el paso de las dos fases a través de los canales de flujo del micromodelo, provocando caídas fuertes del ΔP cuando pasaban los tapones de gas, seguido de fuertes incrementos del ΔP cuando los tapones de agua atravesaban el micromodelo.

El flujo segregado de las dos fases y las fluctuaciones observadas en el registro de caídas de presión lleva a pensar que el flujo estaba siendo afectado de alguna manera por la configuración de las líneas de flujo, específicamente el punto donde el flujo de gas se incorpora a la corriente de líquido, punto en el cual los efectos

viscosos, inerciales, capilares y la compresibilidad del gas tienen especial influencia sobre el flujo simultáneo de las fases. Particularmente, las fuerzas capilares y la baja viscosidad del gas hacen que a medida que se incrementa la velocidad del líquido, la entrada del gas sea cada vez más difícil, por lo cual el gas comienza a comprimirse hasta alcanzar la presión necesaria para vencer las fuerzas que le impiden entrar a la corriente de líquido. A medida que el flujo de líquido es menor, o el de gas aumenta, los efectos inerciales en el punto de coinyección se hacen más fuertes y logran sobrepasar a las fuerzas viscosas y capilares, es por ello que las fluctuaciones en el ΔP son menos evidentes (figura 32).

Por otra parte, durante las pruebas de flujo simultáneo agua-nitrógeno no se observó un flujo constante a la salida del sistema, lo cual hace pensar que los efectos inerciales y viscosos que se presentan en el punto de coinyección también pudiesen estar tomando lugar en la válvula de contrapresión que se encuentra a la salida del micromodelo (figura 14), y que permite la descarga de los fluidos del sistema. A pesar de que esta es una válvula diseñada para trabajar con flujos multifásicos y que posee una membrana bastante delgada para evitar las fluctuaciones fuertes en su cierre y apertura al paso de los diferentes fluidos, su efecto sobre el flujo de ambas fases a través del micromodelo no debe ser del todo descartado. Es por ello que se trató de minimizar este efecto colocando una válvula de seguridad a la salida de la válvula de contrapresión, la cual permitió disminuir el gradiente de presión que provoca la apertura de la válvula de contrapresión de 600 psi a 400 psi, con lo cual se eliminó considerablemente los saltos en el registro de ΔP .

V.5.2. Flujo de espumas en el Micromodelo

V.5.2.1. Generación de la espuma

En contraste con el comportamiento del flujo segregado característico del sistema agua-nitrógeno, la presencia de los surfactantes en la fase líquida cambió completamente el patrón de flujo. Lo primero que se realizó fue la saturación completa del pregenerador de espumas y del micromodelo con la solución de surfactante y posteriormente se comenzó la inyección de nitrógeno a través del

sistema. De esta manera se pudo determinar el tiempo de incubación, o tiempo de formación de la espuma para cada surfactante, tomándose este tiempo como el intervalo entre el comienzo de la inyección de ambas fases y el momento en el que el ΔP alcanzó estado estacionario.

Para generar la espuma, se procedió a inyectar ambas fases a las tasas más altas que permitía el sistema, trabajando a calidad de 95%, y encontrándose que para el sistema SDS-nitrógeno el tiempo de formación de la espuma fue de aproximadamente 50 minutos, mientras que para el sistema AOS-nitrógeno este tiempo fue de 5 minutos aproximadamente y con una dispersión de la fase gaseosa en la fase líquida más uniforme que la observada el sistema con SDS. Esta diferencia en los tiempos de formación pudiese ser explicada por la diferencia en la longitud de la cadena hidrofóbica de los surfactantes, recordemos que en primer lugar; el AOS posee una cadena hidrofóbica más larga que el SDS lo que lo hace más insoluble en el agua que el SDS, esto incrementa su tendencia para adsorberse en la interfase y por tanto su capacidad para formar capas más compactas, aumentando su capacidad espumante. En segundo lugar, el AOS posee una CMC y tensión superficial más baja que el SDS, tal como se apreciaba en la figura 15, permitiendo al AOS ser más efectivo y tener un carácter espumante más eficiente que el SDS.

Cuando se realizaron los ensayos con las espumas mejoradas con el polímero, se observó que el tiempo de formación de las espumas era de 5 minutos aproximadamente, lo que pareciera indicar que efectivamente el polímero si está mejorando la adsorción del surfactante en la interfase.

V.5.2.2. Reología de las espumas convencionales en el micromodelo

En las figuras 34 y 35 se observan las curvas de isogradientes de presión construidas para la espuma convencional. Estas curvas permiten evidenciar la presencia de dos regímenes de flujo, tal como lo plantean Osterloh y Jante³². De acuerdo con el modelo fg^* propuesto por Alvarez y colaboradores⁴⁵ en 1999, la transición entre estos dos regímenes se presenta a una calidad o flujo fraccional determinado, conocido como fg^* , calidad a partir de la cual se presentan cambios en

la reología de la espuma. Una representación esquemática de este modelo se presenta en la figura 33.

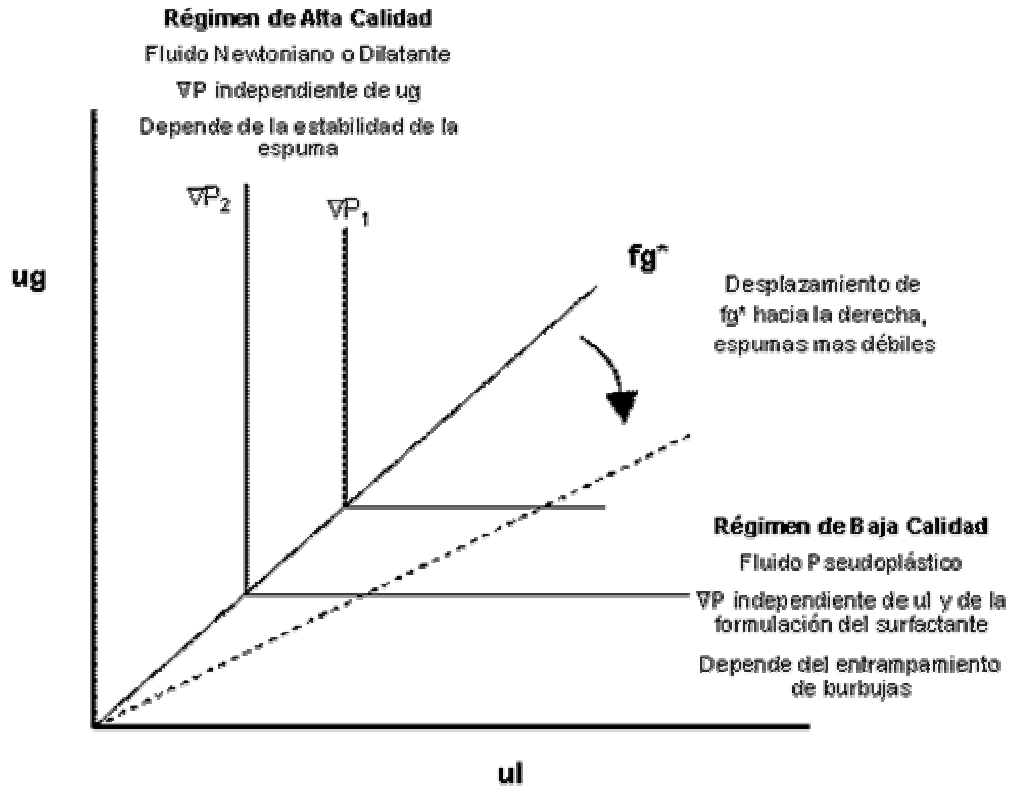


Figura 33. Representación esquemática del modelo fg^*

Para el caso de las espumas generadas con SDS, el fg^* se ubicó en 0.75, mientras que para aquellas generadas con AOS el fg^* fue 0.84. Tal como lo reportan Osterloh y Jante³² y Alvarez y colaboradores⁴⁵ entre otros, a calidades por debajo de estos valores se ubica el régimen de baja calidad, en el cual el ∇P es prácticamente independiente de la velocidad del líquido y proporcional a la velocidad del gas. Por otra parte, a calidades superiores al fg^* , el ∇P es independiente de la velocidad del gas y dependiente de la velocidad del líquido, en concordancia a lo que explica Khatib y colaboradores²⁵ en sus investigaciones.

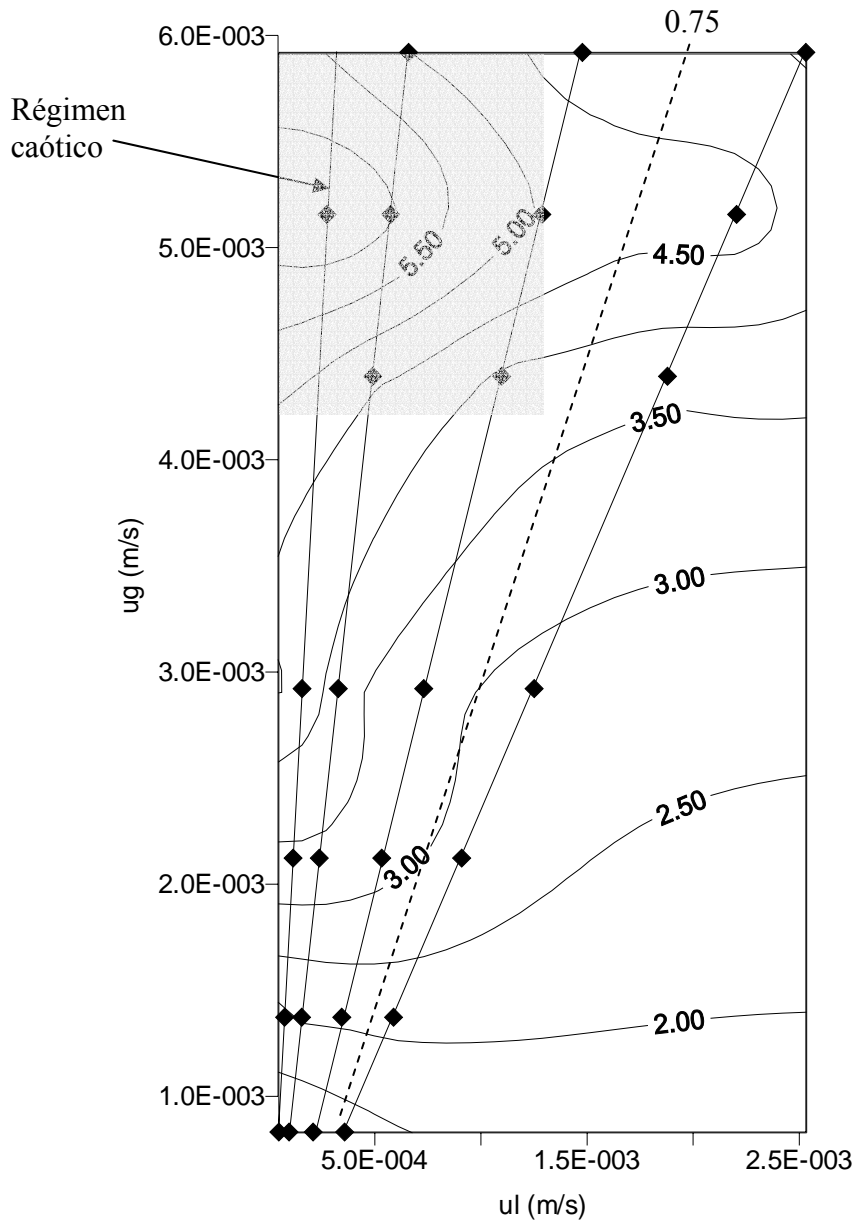


Figura 34. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con SDS. ∇P en MPa/m

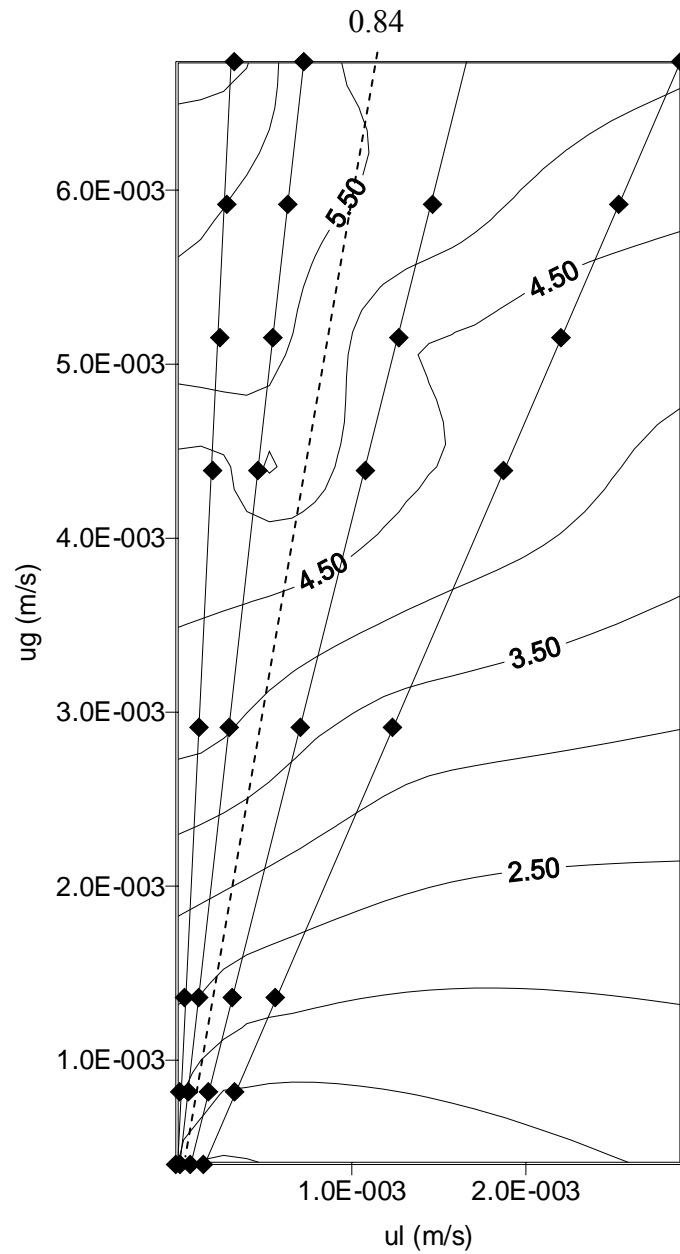


Figura 35. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con AOS. ∇P en MPa/m

Según el *modelo* fg^* , el flujo fraccional de gas límite (fg^*), depende de la naturaleza del medio poroso y de la capacidad del surfactante para estabilizar la

espuma. El modelo supone que el comportamiento de las espumas en el régimen de baja calidad, es independiente de la formulación del surfactante y si se comparan los mapas de isogradiante de presión de ambas espumas convencionales (figuras 34 y 35) se observa que los ∇P alcanzados son similares, en concordancia con el modelo. Adicionalmente, el menor valor de fg^* obtenido para las espumas estabilizadas con SDS respalda otra de las hipótesis del modelo, la cual indica que las espumas más inestables provocarán un desplazamiento hacia valores mas bajos del fg^* .

Un comportamiento diferente se presenta a altas velocidades de gas y a calidades por encima de fg^* para las espumas producidas con SDS. En la figura 34 se observa una especie de régimen en el cual no existe una tendencia definida del gradiente de presión con respecto a alguna de las velocidades de flujo, el cual también fue observado por Osterloh y Jante³² cuando la calidad era superior a 98% en empaques de arenas no consolidadas y que definieron como régimen caótico. Este régimen estuvo asociado a la presencia de una espuma muy débil, la cual no pudo mantener la presión capilar por debajo de Pc^* y por consiguiente las lamelas se rompían con mayor facilidad durante su paso por el micromodelo. Esto podría explicar las grandes fluctuaciones observadas en el registro de caída de presión en función del tiempo, las cuales coincidían con la ruptura y generación de nuevas lamelas durante las experiencias realizadas con espumas a velocidades de gas superiores a los 0.004 m/s.

Este tercer régimen o régimen caótico, no se observó en el mapa de isogradientes de presión para las espumas obtenidas a partir del AOS, indicando la presencia de una espuma mas estable y fuerte, como también se observa en los estudios de estabilidad estática. El hecho de que la cadena hidrofóbica del AOS sea mas larga que la del SDS realmente causa una mayor y mejor adsorción del surfactante en la interfase, generando lamelas más estables y que soportan mayores esfuerzos de corte, efecto que también se observa en el menor tiempo de formación de la espuma de AOS. Esta observación se ajusta al modelo fg^* propuesto por Alvarez⁴⁵, el cual indica que el régimen de alta calidad depende entre otros factores, de la capacidad del surfactante de producir lamelas mas estables.

La existencia de un flujo fraccional de gas límite (fg^*), pareciera definir el cambio que sufre la textura y por ende, el comportamiento reológico de las espumas. Este cambio en la textura pudo ser apreciado mediante la observación física del flujo de las espumas a través del micromodelo, notándose que a medida que la calidad se incrementaba el tamaño de las burbujas se hacia cada vez mas pequeño, obteniéndose una textura mas fina. Esto quiere decir que el número de lamelas era mayor dentro del medio poroso, las cuales impedían el flujo del gas a través del micromodelo y producían el incremento de la viscosidad aparente de las espumas a medida que la calidad era mayor. Estos resultados coinciden con los reportados por Romero² en el 2001 para espumas generadas a partir de un sulfonato de sodio en agua salina.

Al observar el comportamiento del gradiente de presión con respecto a la velocidad del líquido o del gas, para ambos regímenes de flujo, se confirma el cambio que sufre la textura de la espuma a medida que se incrementa la calidad. Para el caso de las espumas obtenidas con SDS se observa que el gradiente de presión varía con la velocidad del gas elevada a una potencia de 0.53, tal como se observa en la figura 36, lo cual indica que la espuma se comporta como un fluido pseudoplástico cuando se encuentra en el régimen de baja calidad, lo cual se ajusta al modelo fg^* de Alvarez y colaboradores⁴⁵.

En la tabla 5 se presentan las correlaciones reológicas obtenidas de los ajustes por la ley de potencia para las calidades entre 70% y 95%, así como los índices de correlación. Es de hacer notar que a calidades por encima del fg^* de 0.75 que se obtuvo para las espumas obtenidas con SDS, se observa en la figura 37 que el comportamiento del gradiente de presión varía con la velocidad del líquido según la ley de potencia, con índices que varían entre 0.71 y 0.94, lo cual indica que la espuma está disminuyendo su naturaleza pseudoplástica a medida que aumenta la calidad.

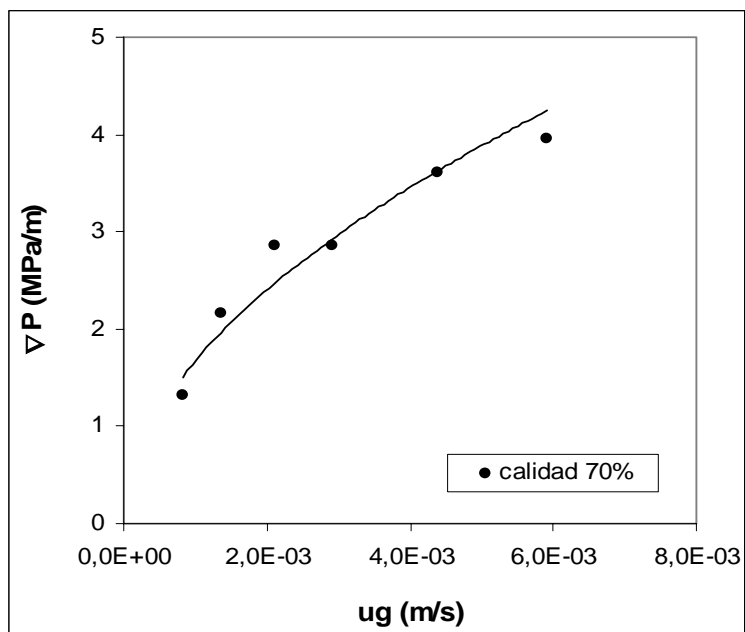


Figura 36. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con SDS.

Régimen de baja calidad

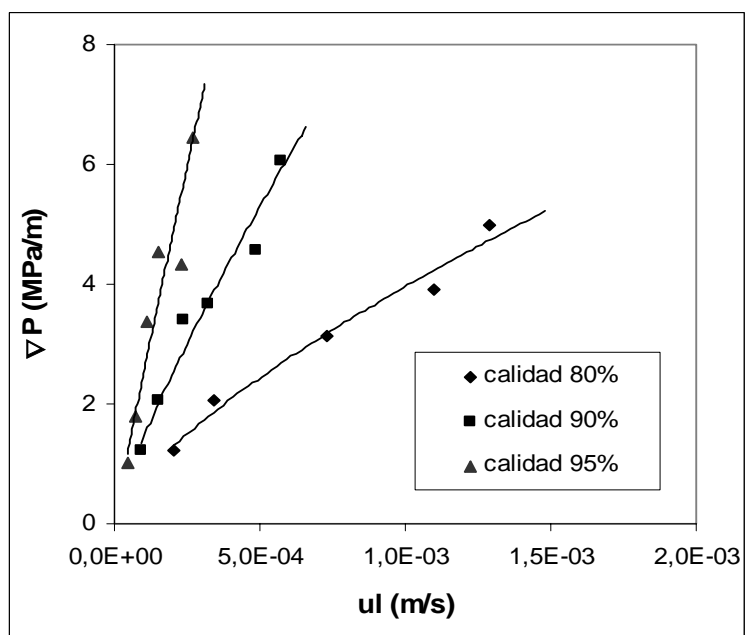


Figura 37. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con SDS.

Régimen de alta calidad

Tabla 5. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 36 y 37 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada con SDS

| Calidad (%) | Ecuación | R² |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| 70 | $\nabla P = 62.8 u_g^{0.53}$ | 0.9336 |
| 80 | $\nabla P = 509.1 u_l^{0.71}$ | 0.9795 |
| 90 | $\nabla P = 2584.7 u_l^{0.82}$ | 0.9662 |
| 95 | $\nabla P = 887 u_l^{0.94}$ | 0.9367 |

De la misma manera que varía el comportamiento reológico de las espumas con SDS, cambia la reología de las espumas generadas con AOS a medida que la calidad de la misma varía. Como se puede observar en las figuras 38 y 39, a medida que la calidad aumenta, la naturaleza pseudoplástica del fluido va cambiando de manera simultánea con la textura de la espuma, según se pudo observar físicamente cuando la espuma fluía a través del micromodelo. Sin embargo, el cambio drástico en la textura de la espuma se hizo evidente cuando el flujo fraccional de gas se aproximaba al fg^* determinado para este sistema. De hecho se observó que a 70% y 80% de calidad, la textura de la espuma era prácticamente la misma y con un tamaño de burbuja inferior al tamaño del poro, mientras que por encima del fg^* de 0.84 el tamaño de las burbujas era igual o mayor al tamaño del poro, observándose como un tren de lamelas fluyendo a través del micromodelo.

En la tabla 6 se presentan las correlaciones reológicas obtenidas del ajuste de los datos de las figuras 38 y 39 y en ella se puede observar que los índices de ajuste por la ley de potencia se encuentra en un rango entre 0.54 y 0.65, los cuales se asimilan a lo reportado por Persoff y colaboradores²⁹.

Una manera de explicar la independencia del ∇P con respecto a la velocidad del gas en el régimen de alta calidad pudiese ser la presencia de una especie de flujo lubricado, es decir, que una vez que la espuma entra al medio poroso, las fases se separan y el líquido fluirá por las paredes, mientras que el gas fluirá por el centro del

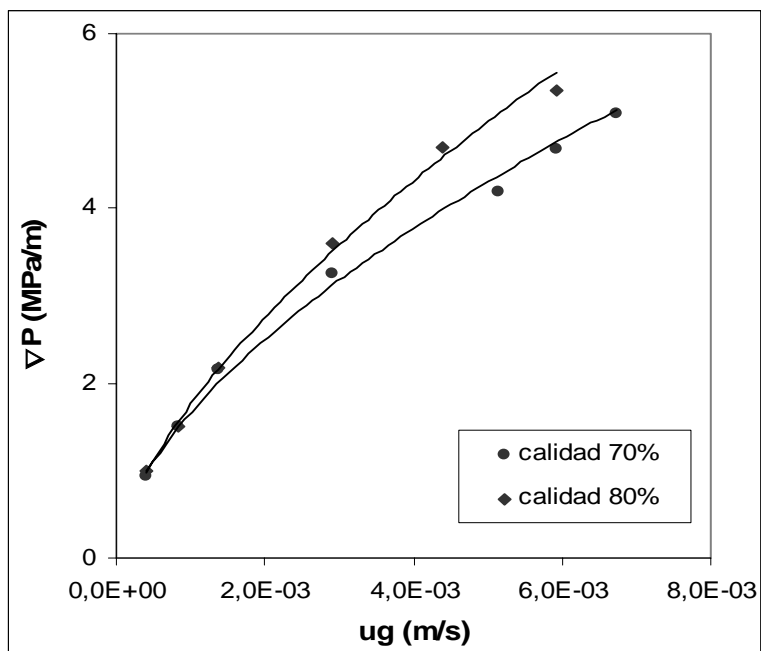


Figura 38. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con AOS.

Régimen de baja calidad

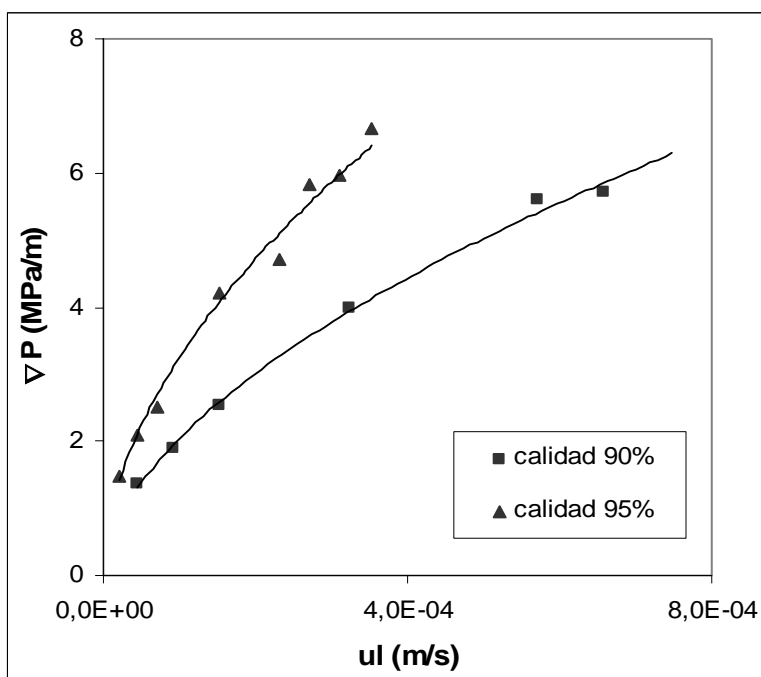


Figura 39. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con AOS.

Régimen de alta calidad

poro, donde el aporte a la fricción y por tanto, al gradiente de presión registrado es despreciable.

Tabla 6. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 38 y 39 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada con AOS

| Calidad (%) | Ecuación | R ² |
|-------------|-------------------------------|----------------|
| 70 | $\nabla P = 105.6 u_g^{0.60}$ | 0.9914 |
| 80 | $\nabla P = 155.5 u_g^{0.65}$ | 0.9980 |
| 90 | $\nabla P = 349.7 u_l^{0.56}$ | 0.9974 |
| 95 | $\nabla P = 459.1 u_l^{0.54}$ | 0.9912 |

En cuanto a la independencia del ∇P con respecto a la velocidad del líquido en el régimen de baja calidad, Alvarez y colaboradores⁴⁵ proponen que este comportamiento puede ser explicado por la presencia de trenes de burbujas de diámetro inferior al tamaño del poro y que además no varía con la velocidad de inyección del líquido, por lo tanto es posible pensar que esta independencia es consecuencia de la invariabilidad de la textura, tal como se observó en las experiencias de flujo en el micromodelo de las espumas generadas con AOS para calidades de 70% y 80%.

En conclusión, el flujo de las espumas convencionales generadas tanto con el SDS como con el AOS parecieran seguir la tendencia sugerida por el *modelo fg**, lo cual implica grandes beneficios en lo que a aplicaciones prácticas se refiere.

V.5.2.3. Reología de las espumas mejoradas con polímero en el micromodelo

Una vez realizados las experiencias de flujo de espumas convencionales y constatar que los resultados seguían el comportamiento planteado por el *modelo fg**, se llevaron a cabo los ensayos con las espumas mejoradas con polímeros en el micromodelo a fin de verificar si el modelo es consistente con este tipo de espumas. En este sentido, se planteó una hipótesis basada en los resultados obtenidos con las

espumas convencionales, concernientes al desplazamiento del fg^* hacia valores mas altos cuando la espuma era más fuerte y estable. Esta hipótesis también fue planteada por Alvarez y colaboradores⁴⁵ cuando realizaron experimentos en los que disminuía la concentración de surfactante, y la espuma que obtenía era más débil, lo cual provocaba el desplazamiento del fg^* hacia valores más bajos. Si esta hipótesis se cumple, entonces el efecto reforzante del polímero en las lamelas de la espuma debería provocar el aumento del fg^* , debido a que la espuma es más fuerte y estable.

A fin de verificar lo planteado anteriormente y estudiar el comportamiento reológico de las espumas mejoradas con polímeros, se realizaron los mapas de isogradientes de presión para las mezclas SDS-POE $1 \cdot 10^6$, AOS-POE $1 \cdot 10^6$, SDS-POE $4 \cdot 10^6$ y AOS-POE $4 \cdot 10^6$, así como las curvas correspondientes al ∇P en función de la velocidad de flujo de la espuma.

En la figura 40, se presenta el mapa de isogradientes de presión del sistema SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$ en la cual se puede observar el desplazamiento hacia la izquierda del fg^* , alcanzando un valor de 0.85, lo cual indica que la presencia del polímero realmente esta contribuyendo con la estabilidad de la espuma, haciendo que las lamelas resistan mejor los cambios bruscos que sufren una vez que entran al espacio poroso del micromodelo. Asimismo, se puede observar la independencia del gradiente de presión con respecto a la velocidad del líquido en el régimen de baja calidad, tal como sucede con las espumas convencionales.

Otro indicativo del efecto positivo que tiene el polímero sobre la estabilidad de las espumas es el hecho de alcanzar mayores gradientes de presión en el régimen de baja calidad, en comparación con las espumas convencionales estabilizadas con el mismo surfactante.

En las figuras 41 y 42 se presenta el comportamiento reológico de las espumas mejoradas con el POE en el régimen de baja calidad y en el de alta calidad, respectivamente. Se observa que a calidades de 70% y 80%, el comportamiento reo-

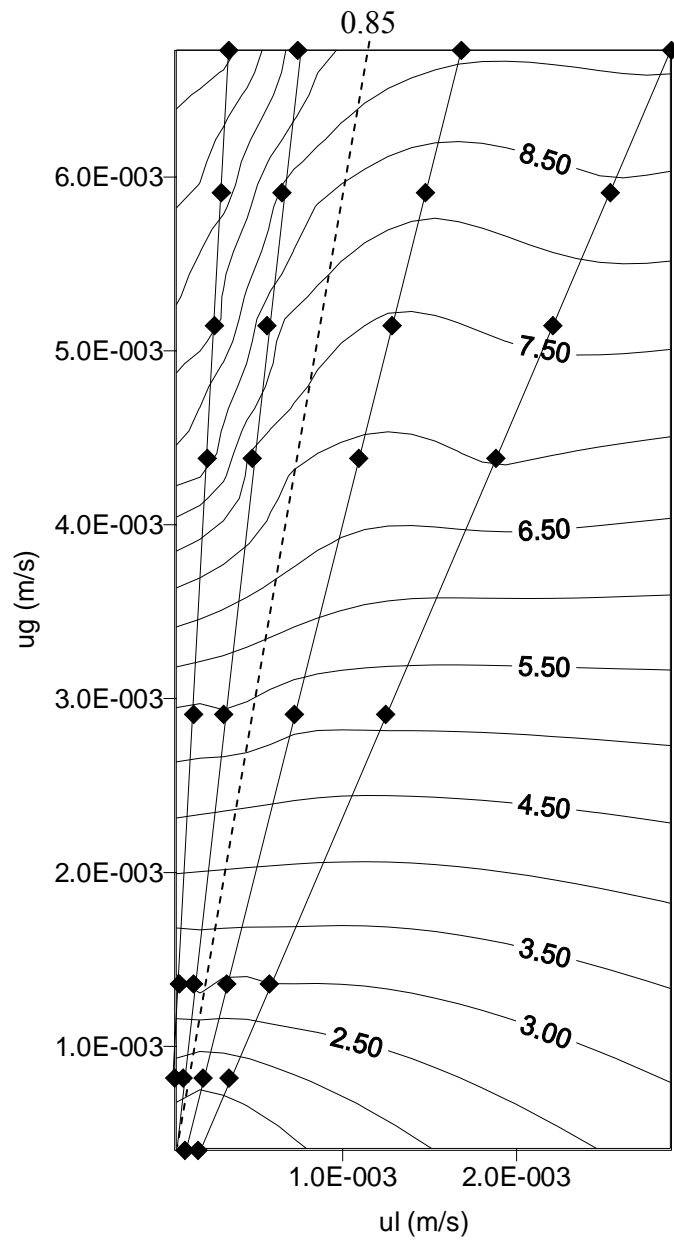


Figura 40. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m

lógico de la espuma durante su paso por el micromodelo no cambia. Esto concuerda con lo observado físicamente a través del micromodelo, en donde se pudo verificar que la textura de la espuma no variaba, es decir que el tamaño de las burbujas se mantuvo constante y menor al tamaño del poro del micromodelo. En la tabla 7 se presentan las correlaciones realizadas mediante el ajuste por ley de potencia para los datos de las figuras 41 y 42. Se observa que a calidades menores al fg^* , el índice de pseudoplasticidad es 0.79, mientras que en el régimen de alta calidad el comportamiento reológico si varía un poco en concordancia con el incremento del tamaño de las burbujas observado a medida que se aumentaba la calidad de la espuma durante las experiencias de flujo en el micromodelo.

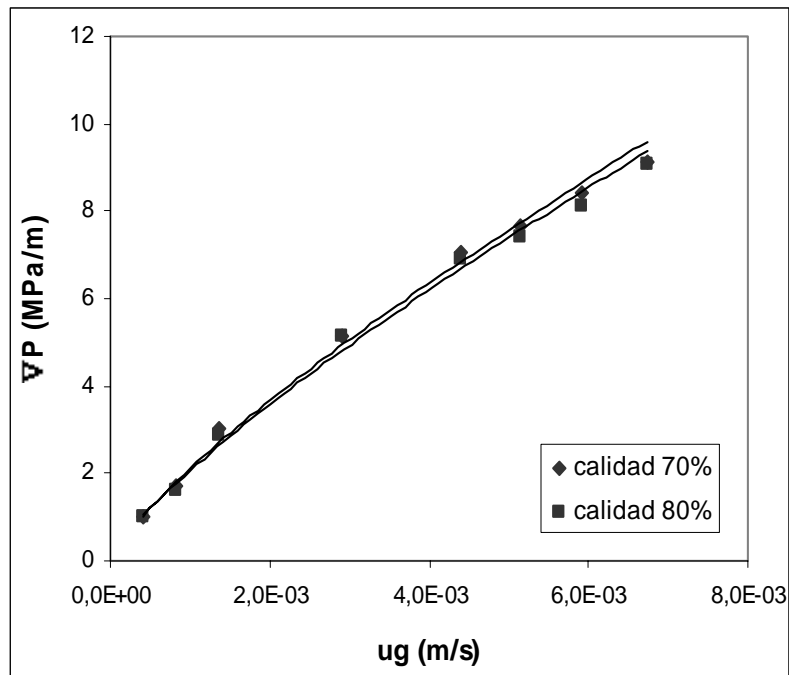


Figura 41. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad

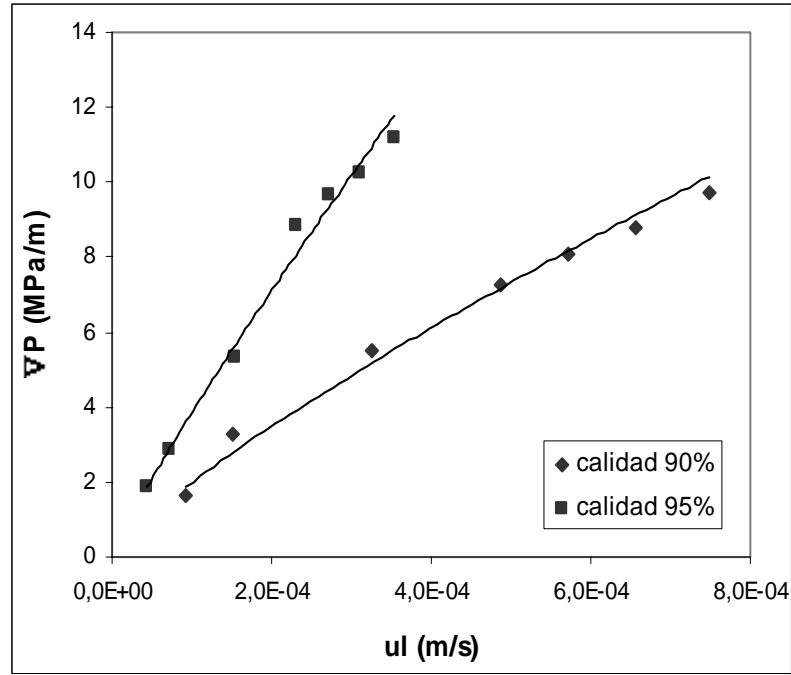


Figura 42. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM 1*10⁶. Régimen de alta calidad

Tabla 7. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 41 y 42 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada a partir de la mezcla SDS-POE PM 1*10⁶

| Calidad (%) | Ecuación | R ² |
|-------------|--------------------------------|----------------|
| 70 | $\nabla P = 502.6 u_g^{0.79}$ | 0.9949 |
| 80 | $\nabla P = 493 u_g^{0.79}$ | 0.9952 |
| 90 | $\nabla P = 3394.7 u_l^{0.81}$ | 0.9784 |
| 95 | $\nabla P = 13306 u_l^{0.89}$ | 0.9949 |

El mismo desplazamiento del fg* a valores mas altos que se observó para el sistema SDS-POE PM 1*10⁶, se presentó en el sistema AOS-POE PM 1*10⁶ (figura 43), indicando nuevamente la formación de una espuma más estable en comparación

con la espuma estabilizada con AOS pero sin la presencia del polímero. En este caso el flujo fraccional de gas límite también fue 0.85. Asimismo, se puede observar que la presencia del POE en las lamelas de la espuma produce una espuma más fuerte, por lo cual se alcanzan mayores gradientes de presión en comparación con los observados en la espuma convencional con este mismo surfactante.

El comportamiento del gradiente de presión en función de las velocidades de fluido inyectado en los dos regímenes de flujo se presenta en las figuras 44 y 45. En la figura 44 se observa que la reología no varía mucho en el régimen de baja calidad, con un índice que indica comportamiento pseudoplástico que varía entre 0.84 y 0.86 para las calidades de 70% y 80%, respectivamente. Esto confirma que el comportamiento reológico depende de la textura, ya que durante las experiencias en este régimen de flujo se pudo observar que el tamaño de las burbujas era prácticamente el mismo cuando la espuma pasó de tener una calidad de 70% a 80%.

Un detalle importante es la tendencia a mantenerse constante e incluso a disminuir del gradiente de presión con el incremento de la velocidad del líquido en el régimen de alta calidad, a diferencia de la tendencia al aumento que se había estado observando en los gráficos de los sistemas analizados anteriormente. Esto pudiese ser un indicativo de degradación de la espuma, o lo que es lo mismo, de la desestabilización de las lamelas, como también es posible que las altas velocidades de gas provoquen la ruptura de las lamelas, haciendo que las lamelas se desestabilicen y por ende, las burbujas colapsen. Esto pudiese ser el comienzo de un régimen caótico como el observado en la espuma generada con SDS, en donde la presión capilar se encuentra por encima de la P_{c^*} , causando el colapso de las burbujas.

En la tabla 8 se presentan las correlaciones obtenidas de los ajustes de los datos experimentales obtenidos para las espumas generadas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$.

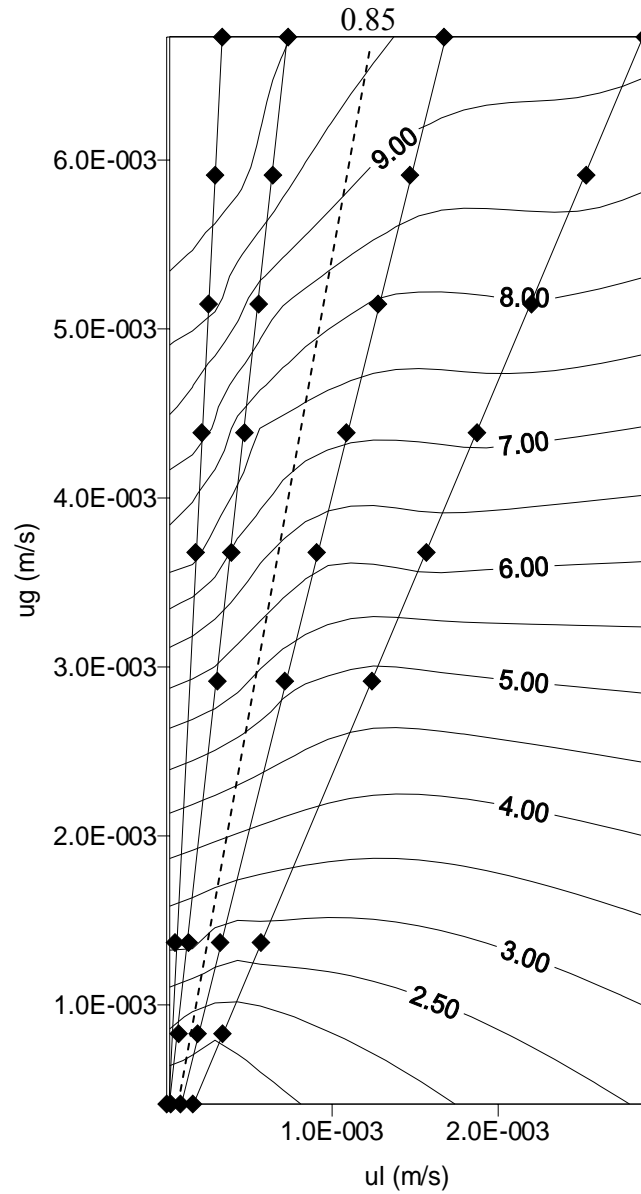


Figura 43. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m

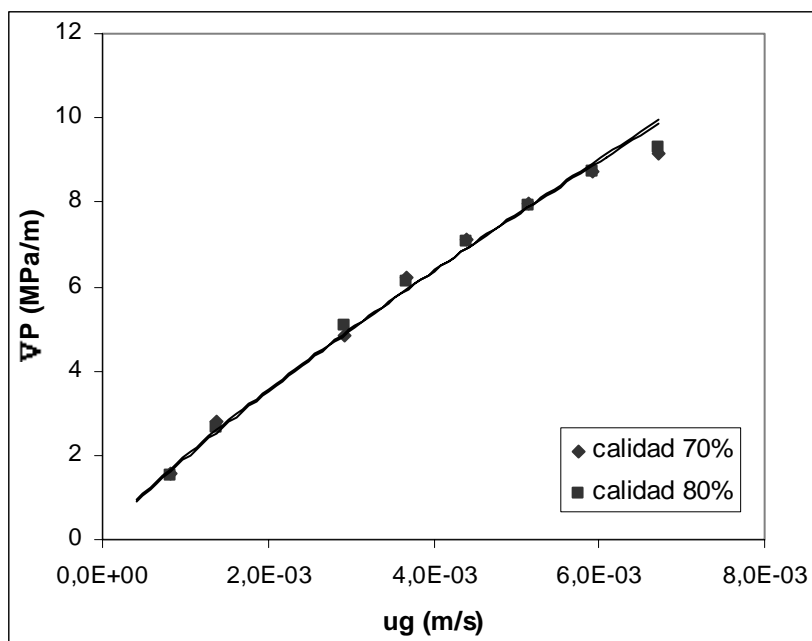


Figura 44. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad

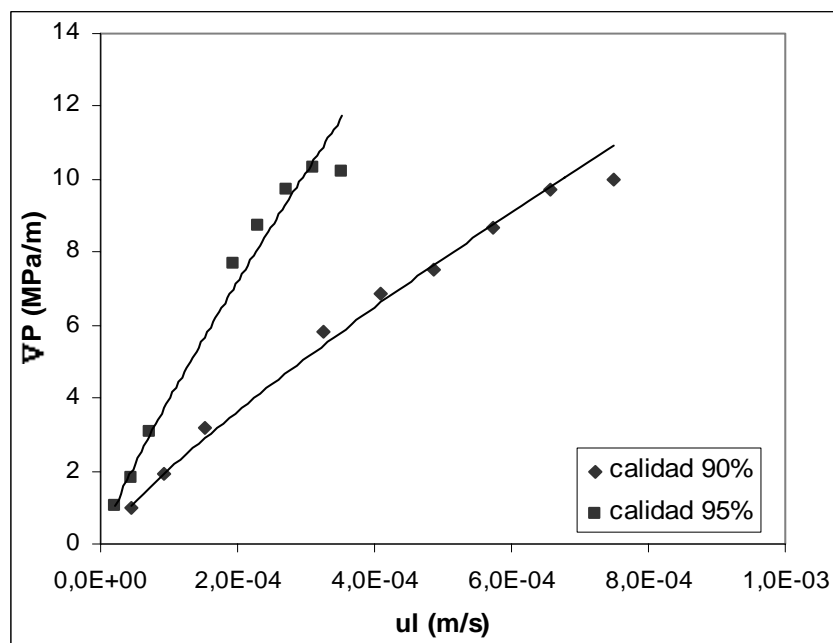


Figura 45. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $1 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad

Tabla 8. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 44 y 45 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada a partir de la mezcla AOS-POE PM 1*10⁶

| Calidad (%) | Ecuación | R ² |
|-------------|--------------------------------|----------------|
| 70 | $\nabla P = 663.9 u_g^{0.84}$ | 0.9919 |
| 80 | $\nabla P = 740.2 u_g^{0.86}$ | 0.9939 |
| 90 | $\nabla P = 4401.2 u_l^{0.83}$ | 0.9944 |
| 95 | $\nabla P = 10781 u_l^{0.86}$ | 0.9829 |

Pareciera que el complejo que se forma entre el POE y el SDS, no produce cambios en el comportamiento reológico ni en las características de flujo de la espuma, en comparación con el flujo de la espuma generada con AOS-POE, a pesar de que los índices de pseudoplasticidad son similares. Otra evidencia de que la interacción no esta aportando una estabilidad mayor a la espuma es la similitud en la textura en el régimen de baja calidad, lo cual genera gradientes de presión similares.

En las figuras 46 y 47 se presentan los mapas de isogradiante de presión para las espumas generadas con SDS-POE 4*10⁶ y AOS-POE 4*10⁶, respectivamente y en las figuras 48, 49, 50 y 51 se presentan las curvas reológicas de las mezclas SDS-POE 4*10⁶ y AOS-POE 4*10⁶. En ellos se observa claramente la presencia de los dos regímenes de flujo característicos del flujo de las espumas en medios porosos, ubicándose el fg* en 0.69 para la espuma con SDS-POE y en 0.74 para aquella con AOS-POE. Esto representa una disminución del fg*, con respecto a las espumas convencionales y a las espumas estabilizadas con POE de PM 1*10⁶. Este desplazamiento del fg* a valores mas bajos no viene acompañado de una espuma más débil, sino que por el contrario, los gradientes de presión alcanzados fueron mucho mayores que los observados con las espumas convencionales y las mejoradas con POE de PM 1*10⁶. El aumento del gradiente de presión que se produce en los dos sistemas pudiese ser causado por la viscosificación extensional que sufre el polímero cuando fluye bajo campos de flujo elongacional.

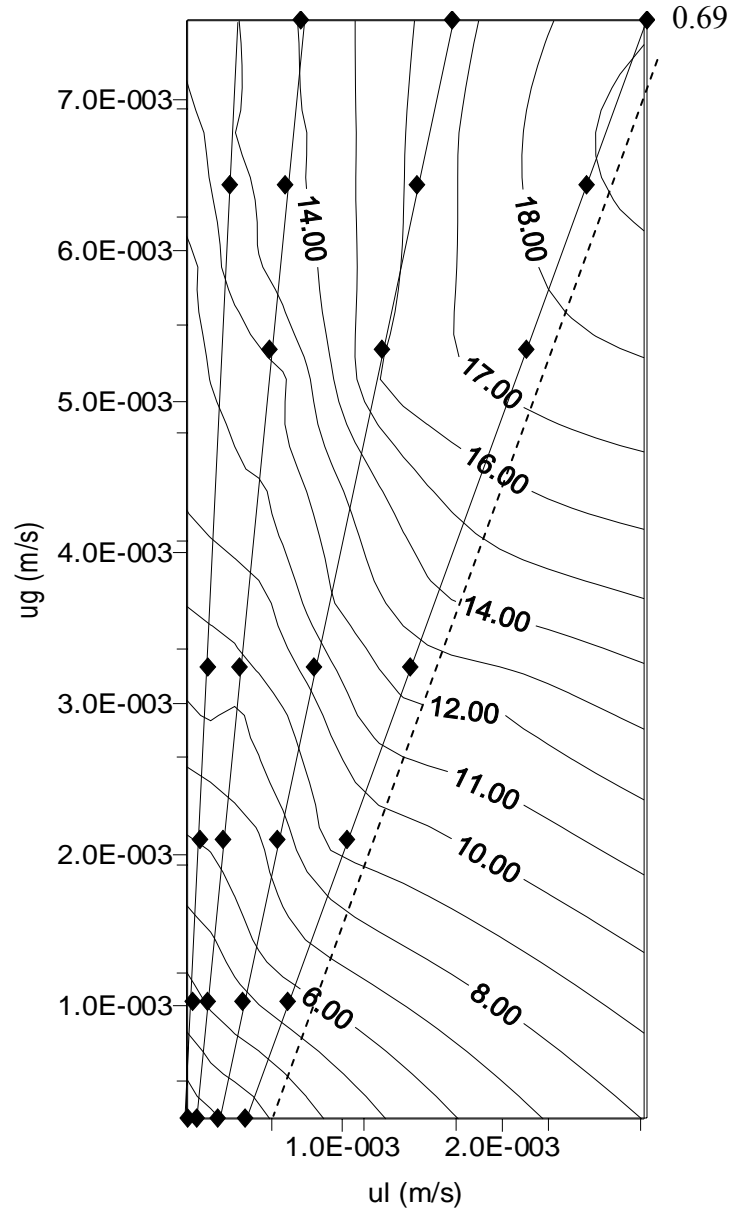


Figura 46. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m

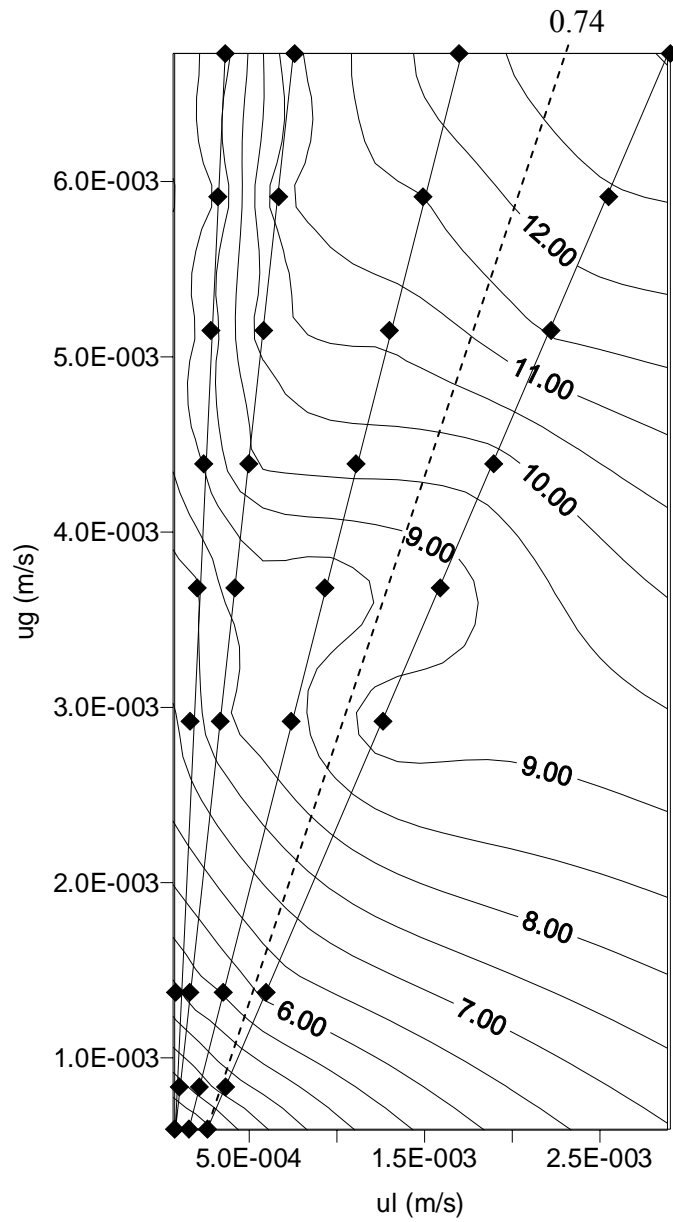


Figura 47. Curvas de contorno de isogradientes de presión para las espumas estabilizadas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. ∇P en MPa/m

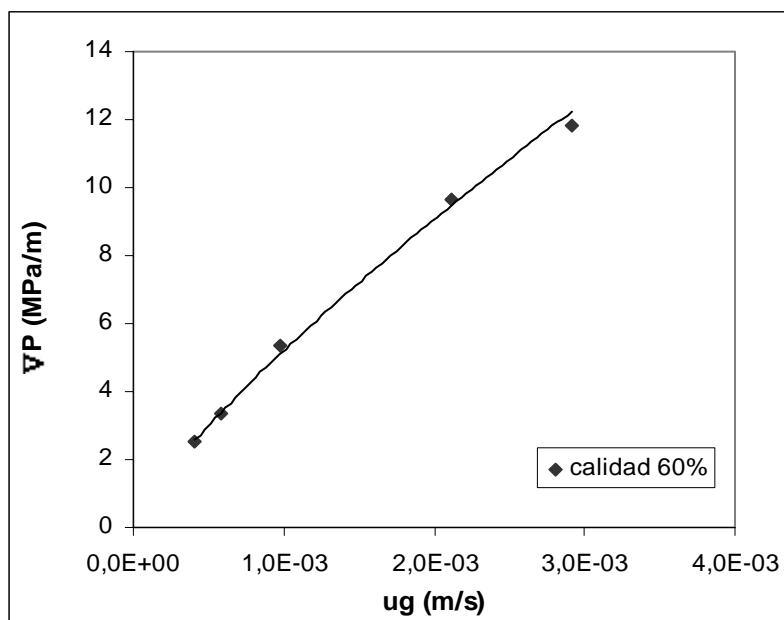


Figura 48. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad

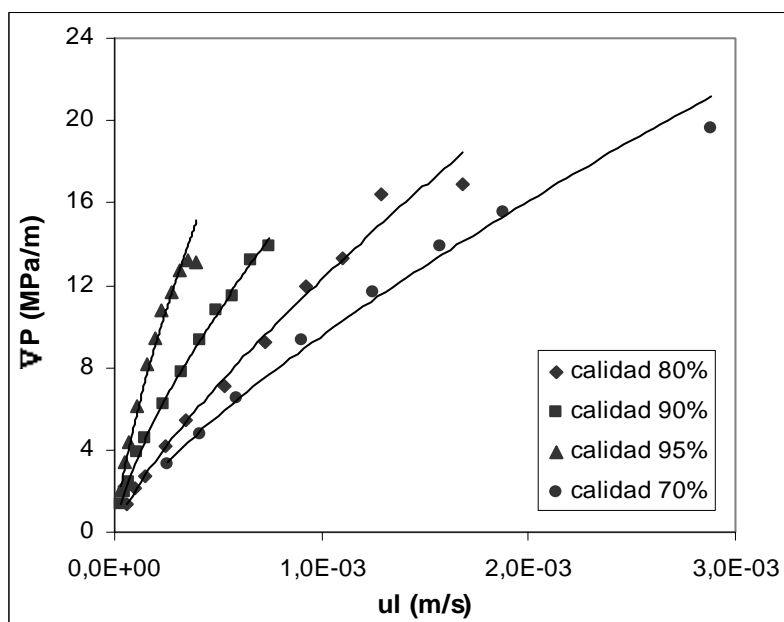


Figura 49. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla SDS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad

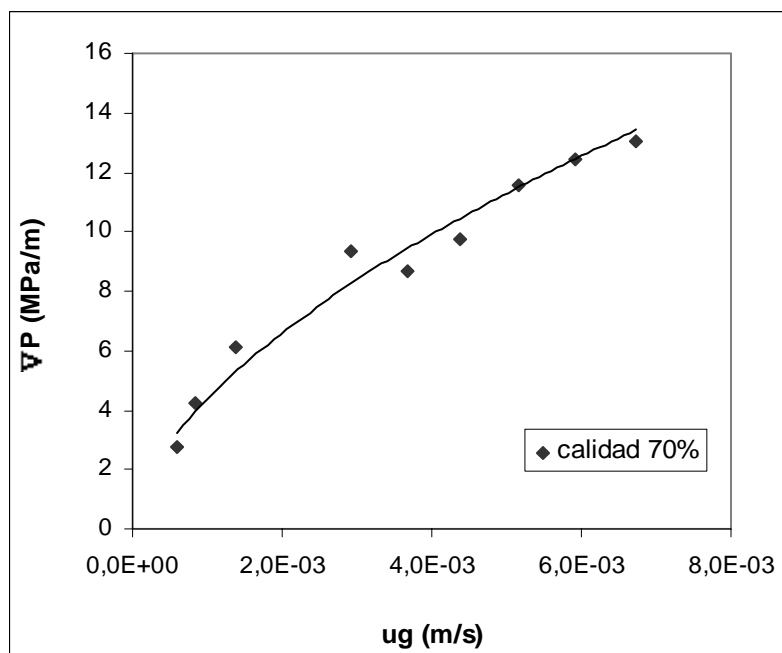


Figura 50. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de baja calidad

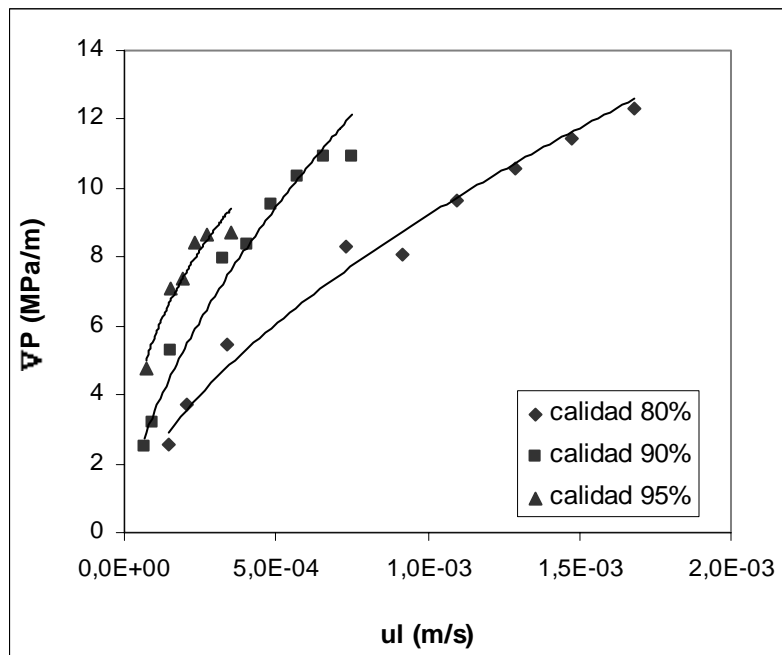


Figura 51. Curvas reológicas de las espumas obtenidas con la mezcla AOS-POE PM $4 \cdot 10^6$. Régimen de alta calidad

En la tabla 9 se presentan las correlaciones realizadas por ley de potencia a partir de los datos experimentales obtenidos para las espumas generadas con SDS y estabilizadas con POE de $PM\ 4 \cdot 10^6$. Puede observarse que los índices de pseudoplasticidad de la espuma mejorada se encuentran en el rango entre 0.71 y 0.80, lo cual indica que el comportamiento reológico de la espuma no varía considerablemente, lo cual es cierto si se aclara que mediante la observación del flujo en el micromodelo, la textura de la espuma no variaba mucho a medida que la calidad aumentaba. En este caso, las burbujas eran más pequeñas que el tamaño del poro y fluían como un tren a través de los canales del micromodelo, provocando un aumento en la resistencia al paso del gas por el micromodelo gracias al mayor número de lamelas existentes en el canal de flujo.

Tabla 9. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 48 y 49 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada a partir de la mezcla SDS-POE $PM\ 4 \cdot 10^6$

| Calidad (%) | Ecuación | R² |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| 60 | $\nabla P = 1300.5 u_g^{0.80}$ | 0.9976 |
| 70 | $\nabla P = 1747.8 u_l^{0.75}$ | 0.9952 |
| 80 | $\nabla P = 2703.9 u_l^{0.78}$ | 0.9967 |
| 90 | $\nabla P = 2425.6 u_l^{0.71}$ | 0.9988 |
| 95 | $\nabla P = 4895.4 u_l^{0.74}$ | 0.9864 |

En cuanto a la espuma generada con AOS y estabilizada con POE de $PM\ 4 \cdot 10^6$, también se hicieron los ajustes de los datos experimentales utilizando la ley de potencia y cuyas correlaciones se presentan en la tabla 10. En este caso, los índices también indican un comportamiento pseudoplástico de la espuma cuando fluye a través del micromodelo, sin embargo esta tendencia a comportarse como un fluido pseudoplástico es más marcada que en las espumas generadas con SDS-POE $PM\ 4 \cdot 10^6$, según los menores índices que se obtienen de los ajustes realizados. Esto

explica porque la textura de la espuma era un poco mas gruesa y los gradientes de presión ligeramente menores que en las espumas con SDS-POE. Mientras más grandes sean las burbujas, es decir, una textura más gruesa, habrá menor cantidad de lamelas bloqueando el paso del gas a través del medio poroso y por tanto la viscosidad aparente disminuirá con el aumento de la velocidad del flujo a través del micromodelo.

Tabla 10. Correlaciones de ajuste para los datos experimentales de las figuras 50 y 51 que describen el comportamiento reológico de la espuma generada a partir de la mezcla AOS-POE PM 4*10⁶

| Calidad (%) | Ecuación | R² |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| 70 | $\nabla P = 247.5 u_g^{0.58}$ | 0.9658 |
| 80 | $\nabla P = 593.6 u_l^{0.60}$ | 0.9780 |
| 90 | $\nabla P = 1009.7 u_l^{0.62}$ | 0.9788 |
| 95 | $\nabla P = 227.1 u_l^{0.40}$ | 0.9455 |

Los resultados acerca del comportamiento reológico y la estabilidad de la espumas convencionales efectivamente se ajustan al modelo fg*, tal como lo afirman algunos investigadores^{2,45} en sus reportes acerca del flujo de espumas convencionales en medios porosos. Sin embargo, esto mismo no puede afirmarse por completo cuando las espumas son mejoradas con polímeros como el polióxido de etileno, ya que si bien algunas de las características de flujo se ajustan, hay variables, como el peso molecular del polímero, que afectan el comportamiento reológico y éste no logra ser reproducido de manera eficiente por el modelo, resultando entonces el peso molecular un parámetro crítico a evaluar de manera mas detallada en futuros estudios acerca del flujo de espumas mejoradas con polímeros.

Sabiendo que el AOS es un surfactante con mejores características de espumabilidad, produce espumas más estables fuera del medio poroso y el

comportamiento reológico de las espumas generadas a partir de él dentro del medio poroso es superior a aquellas generadas con SDS, no resultaría inapropiado recomendarlo para posibles aplicaciones en campo de tratamientos con espumas en los cuales se deseen características de fluido pseudoplástico y la posibilidad de manipular las velocidades de gas y/o líquido inyectado sin afectar el gradiente de presión.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VI.1. ESTABILIDAD ESTÁTICA DE LAS ESPUMAS

- El AOS genera espumas más estables que el SDS, incluso cuando se le agrega un polímero de cadena flexible como el POE, siendo ligeramente más estable cuando el peso molecular es $1 \cdot 10^6$.
- Se observa la formación de posibles interacciones iónicas entre los surfactantes y el polímero. No obstante, a las condiciones de presión y temperatura estudiadas, el complejo SDS/POE, no mejora la estabilidad estática de la espuma, al contrario acelera su colapso.

VI.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

- Las pruebas de tensión superficial y de reología de corte de la solución SDS/POE de ambos pesos moleculares, validan lo anteriormente mencionado en cuanto a la formación de interacciones iónicas y la conformación de un complejo POE/SDS.
- Las concentraciones CAC y C_2' observadas en las curvas de tensión superficial de las mezclas SDS/POE son independientes del peso molecular del polímero.
- El incremento de la viscosidad de las soluciones del surfactante AOS, con el POE, tal y como se demostrara con el SDS, evidencia la formación de un complejo surfactante/polímero, el cual produce cambios significativos y positivos en el comportamiento de estas mezclas.
- A concentraciones superiores a C_2' , los contraiones de sodio presentes en solución provocan el decremento de la viscosidad de las mezclas de POE con los dos surfactantes estudiados.

- Las micelas de surfactante adsorbidas sobre las cadenas de POE de $PM\ 1*10^6$ cambian su comportamiento reológico, pasando de ser un fluido newtoniano a uno pseudoplástico en el rango de tasas de corte estudiadas.

VI.3. REOLOGÍA DE SOLUCIONES MONOFÁSICAS EN EL MICROMODELO

- El aumento de la viscosidad de la solución SDS/POE $PM\ 4*10^6$, es producto de las interacciones entre las especies y la viscosificación por extensión que sufren las cadenas de polímeros cuando fluye a través de medios porosos.
- Cuando el POE utilizado es de peso molecular $1*10^6$ se produce degradación mecánica de las cadenas moleculares cuando fluye a través del micromodelo, independientemente del surfactante con el que se combine.

VI.4. FLUJO MULTIFÁSICO AGUA - NITRÓGENO A TRAVÉS DEL MICROMODELO

- Las fases agua-nitrógeno fluyen de manera segregada a través del micromodelo, siguiendo un patrón de flujo tipo tapón.
- La configuración del equipo, sobre todo en el punto de coinyección gas-líquido afecta el patrón de flujo de estas dos fases, haciéndose presentes efectos viscosos, inerciales y aquellos debidos a la compresibilidad del gas.

VI.5. FLUJO DE ESPUMAS CONVENCIONALES A TRAVÉS DEL MICROMODELO

- El tiempo de formación de la espuma generada con AOS es 10 veces menor que el de las espumas generadas con SDS.
- La presencia del polímero en la fase acuosa de la espuma disminuye el tiempo de formación de la espuma.
- Para las espumas generadas con SDS se verifica la presencia de dos regímenes de flujo en donde, en el régimen de baja calidad, el gradiente de presión es independiente de la velocidad del líquido pero dependiente de la velocidad del gas a una potencia de 0.53, mientras que el régimen de alta calidad el gradiente es independiente de la velocidad del gas pero dependiente de la

velocidad del líquido a una potencia entre 0.71 y 0.94, dependiendo de la calidad de la espuma. Asimismo, se observan estos dos regímenes para las espumas generadas con AOS pero los índices de pseudoplasticidad en el régimen de baja calidad se encuentran entre 0.60 y 0.65, mientras que el régimen de alta calidad varían entre 0.54 y 0.56.

- En ambas espumas, estos dos regímenes se encuentran limitados por un valor de flujo fraccional de gas límite, tal como lo afirma el *modelo fg** para las espumas formadas con los dos agentes tensoactivos utilizados. Tomando el valor de 0.75 para las espumas formadas con SDS y 0.84 para aquellas generadas con AOS.
- Tal como lo indica el modelo *fg**, la disminución del *fg** coincide con el flujo de una espuma convencional mas débil a través del medio poroso.
- La textura de la espuma determina el comportamiento reológico de la misma durante su flujo a través del medio poroso.

VI.6. FLUJO DE ESPUMAS MEJORADAS CON POLÍMERO A TRAVÉS DEL MICROMODELO

- En las espumas mejoradas con polímero también se observa la presencia de un régimen de baja calidad y un régimen de alta calidad, limitados por el *fg**.
- La presencia del POE de $PM 1 \cdot 10^6$ genera espumas mas estables, provocando un aumento del flujo fraccional de gas límite, en concordancia con lo planteado al respecto por el modelo *fg**.
- La presencia de interacciones POE/SDS no aporta una ventaja considerable con respecto al sistema AOS/POE.
- Cuando el POE es de peso molecular $4 \cdot 10^6$ se produce un decremento del *fg**, para las espumas generadas con los dos surfactantes, sin embargo la espuma generada no es mas débil que las convencionales. En este punto, el modelo *fg** no es consistente con los resultados obtenidos en esta investigación.

- El comportamiento reológico de las espumas mejoradas con POE es pseudoplástica cuando fluye a través del micromodelo y en todo el rango de velocidades estudiadas.

VI.7. RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos de tensión superficial a diferentes temperaturas y estudiar su efecto sobre la formación de complejos entre polímeros no iónicos y surfactantes aniónicos, ya que las interacciones hidrofóbicas son dependientes de la temperatura, así como el efecto del pH y la salinidad sobre la interacción.
- Realizar experiencias de flujo multifásico en micromodelos a condiciones reales de temperatura a fin de evaluar la estabilidad térmica de los surfactantes y los polímeros utilizados.
- Evaluar el efecto del pH y la presencia de sales sobre la estabilidad de las espumas mejoradas con polímeros.
- Evaluar el efecto de la configuración del equipo sobre el patrón de flujo en el micromodelo, sobre todo en el punto de coinyección líquido-gas.
- Evaluar el efecto de la permeabilidad del medio sobre la reología de las espumas convencionales y mejoradas, utilizando para ello micromodelos de diferentes permeabilidades.
- Mejorar el sistema de captación de imágenes en el micromodelo, adaptando a la cámara un microscopio que permita hacer tomas mas definidas cuando las dimensiones son del orden de micras de tamaño.
- Colocar un separador de flujo a la salida del micromodelo para evitar las fluctuaciones cuando el flujo multifásico pasa a través de la válvula de contrapresión.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. Moritis, G. *EOR Oil Production Up Slightly*. Oil and Gas Journal, Abril 1998, p. 49-51.
2. Romero, C. *Flujo de Espumas Mejoradas con Polímeros a través de Medios Porosos Ideales*. Tesis de Maestría, Universidad Simón Bolívar (2001).
3. Bernard, G.G. y L.W. Holms. *Effect of Foam on Trapped Gas Saturation and on Permeability of Porous Media to Water*. SPE 1204, SPEJ, pág. 295-300 (Diciembre 1965).
4. Aarra, M.G. y A. Skauge. *A Foam Pilot in a North Sea Oil Reservoir: Preparation for a Production Well Treatment*. SPE 28599 (1994)
5. Kantzas, A., K. Allsopp y D. Manrette. *Utilization of Polymer Gels and Polymer Enhanced Foams for Improving Reservoir Conformance*. 48th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society in Calgary, Alberta, Canada, Junio 8 – 11 (1997).
6. Dauben, D.L. *Increasing Foam Stability in Earth Formation*. US Patent 3530940 (1970).
7. Minssieux, L. *Oil Displacement by Foams in Relation to their Physical Properties in Porous Media*. JPT, p. 100 – 108, (Enero 1974).
8. Sarma, S.R., J. Pandit y K.C. Khilar. *Enhancement of Stability of Aqueous Foam by Addition of Water Soluble Polymers, Measurements and Analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 124:1, 339 – 347 (1988).
9. Alvarez, J.M. y H. Rivas. *Foams and their Applications in the Oil Industry. Part I: Stability of Standing Foams*. Visión Tecnológica, 6, 25 (1998).

10. Kornev, K.G., A.V. Neimark y A.N. Rozhkov. *Foam in Porous Media: Thermodynamic and Hydrodynamic Peculiarities*. Advances in Colloid and Interface Science, 82, 127 – 187 (1999).
11. Huang, D.D, A. Nikolov y D.T. Wasan. *Foam Basic Properties with Applications to Porous Media*. Langmuir, Vol. 2, 5, 672 - 677 (1986).
12. Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed, John Wylen & Sons, Inc., New York.
13. Lake, L.W. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, Englewood Clifss, NJ (1989).
14. Fried, A.N. *The Foam – Drive Process for Increasing the Recovery of Oil*. USBM 5866 (1961).
15. Falls, A.H., G.J. Hirasaki, T.W. Patzek, P.A. Gauglitz, D.D. Miller y T. Ratulowski. *Development of a Mechanistic Foam Simulator: The Population Balance and Generation by Snapp-Off*. SPE Reservoir Engineering, 3, 884 – 892 (1989).
16. Rodriguez, S., C. Romero, M.L. Sargenti, A.J. Muller, A.E. Saéz y J.A. Odell. *Flow of Polymer Solutions through Porous Media*. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, 49:1, 63 – 85 (1993).
17. Milind, S., Prandhan y K.C. Khilar. *Stability of Aqueous Foams with Polymer Additives*. Journal of Colloid and Interface Science, 168, 333 – 338 (1994).
18. Sydansk, R.D. *Polymer Enhanced Foam: Laboratory Development and Evaluation*. SPE 25168 (1993).
19. Rossen, J.M. *Surfactants and Interface Phenomena*. John Wiley and Sons, 2nd ed, New York (1989).
20. Ross, S. y I.D. Morrison. *Colloidal Systems and Interfaces*. Wiley, New York (1988).

21. Schramm, L.L. y F. Wassmuth. *Foams: Basic Principles, Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, L.L. Schramm (ed.), Advances in Chemistry Series 242, American Chemical Society, Washington DC, 3 - 45 (1994).
22. Jönsson, B., B. Lindman, K. Holdberg y B. Kromberg. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Inglaterra (1998).
23. Derjaguin, B.V. y M.M Kussakov. *Acta Physicochimica*, 10, 25 (1939).
24. Holt, T. *Effects of Pressure on Foam Stability; Implications for Foam Screening*. SPE 35398 (1996).
25. Derjaguin, B.V. y L. Landau. *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*. *Acta Physicochimica USSR*, 14, 633 – 662 (1941).
26. Khatib, Z.I., G.J. Hirasaki y A.H. Falls. *Effects of Capillary Pressure on Coalescence and Phase Mobilities in Foams Flowing Through Porous Media*. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 3, 919 - 926 (1988).
27. Sydansk, R. *Reservoir Engineering Chapter: Polymer, Gels, Foams and Resins*. SPE Petroleum Engineering Handbook (2002).
28. Rossen, W.R. *Foams: Theory, Measurements and Applications*. Surfactants Science Series, Prud'homme, R.K., Khan, SA (eds), Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
29. Persoff, P., C.J. Radke, K. Pruess, S.M. Benson y P.A. Witherspoon. *A Laboratory Investigation of Foam Flow in Sandstone at Elevated Pressure*. SPE Reservoir Engineering, 6, 365 (1991).
30. Bernard, G.G., L.W. Holm y W.L. Jacobs. *Effect of Foam on Trapped Gas Saturation and on Permeability of Porous Media to Water*. SPE 1204, SPEJ, 295 – 300 (1965).

31. Falls, A.H., J.J. Musters y J. Ratulowski. *The Apparent Viscosity of Foams in Homogeneous Bed Packs*. SPE Reservoir Eng., 4, 155 - 164 (1989).
32. Osterloh, W.T. y M. Jante. *Effects of Gas and Liquid Velocity on Steady-State Foam Flow at High Temperature*. SPE 24179, presentado en el SPE/DOE Symposium on EOR, Tulsa (1992).
33. Heller, J.P. y M.S. Kuntamukkula. *Critical Review of the Foam Rheology Literature*. Ind. Eng. Chem Res, 26, 318 - 325 (1987).
34. Ettinger, R.A. y C.J. Radke. *Influence of Texture on Steady Flow in Berea Sandstone*. SPE Reservoir Engineering, 7, 83 - 90 (1992).
35. Rossen, W.R. y M.W. Wang. *Modeling Foams for Acid Diversion*. SPE 38200, presentado en el SPE European Formation Damage (1997).
36. Hirasaki, G.J. y J.B. Lawson. *Mechanisms of Foam Flow in Porous Media: Apparent Viscosity in Smooth Capillaries*. SPEJ, 25, 2, 176 - 190 (1985).
37. Friedmann, F. W.H. Chen y P.A. Gauglitz. *Experimental and Simulation Study of High Temperature Foam Displacement in Porous Media*. SPE Reservoir Engineering, 6, 37 - 45 (1991).
38. Patzek, T.W. y M.T. Koinis. *Kern River Steam-Foams Pilots*. JPT, 496 - 503 (1990).
39. De Vries, A.S. y K. Wit. *Rheology of Gas/Water Foam in the Quality Range Relevant to Steam Foam*. SPE 18075, presentado en el 63th Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX (1988).
40. Marfoe, C.H. y H. Kazemi. *Numerical Simulation of Foam Flow in Porous Media*. SPE 16709, presentado en la SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas TX (1987).

41. Coombe, D. V. Oballa y L. Buchanan. *Foam Modeling Based on Lamella as a Dispersed Component*. CMG, reporte 9008T (1990).
42. Patzek, T.W. *Description of Foam Flow in Porous Media by the Population Balance Method*. Surfactant Based Mobility Control Progress in Miscible Flood Enhanced Oil Recovery. D.H. Smith (ed.), ACS Symposium Series 373, 326 – 341 (1988).
43. Bertin, H.J., M.Y. Quintard y L.M. Castanier. *Development of a Bubble-Population Correlation for Foam-Flow Modeling in Porous Media*. SPE Journal, 356 – 362 (Diciembre 1988).
44. Rossen, W.R. y Z.H. Zhou. *Modeling Foam Mobility at the Limiting Capillary Pressure*. SPE Advance Technology Series, 3 (1), 146 – 153 (1995).
45. Alvarez, J.M. y H. Rivas. *Unified Model for Steady-State Foam Behavior at High and Low Foam Qualities*. SPE 56825, presentado en la SPE Annual Technical Conference and Exhibition en Houston, Texas (1999).
46. Schramm, L.L. y W.H.F. Green. *The Influence of Marangoni Surface Elasticity on Gas Mobility Reduction by Foams in Porous Media*. Colloids and Surfaces, 94, 13 – 28 (1995).
47. Seright, R.S. *Improved Techniques for Fluid Diversion in Oil Recovery*. 2nd Annual Report, New Mexico Institute of Mining and Technology (1995).
48. Turta, A. *Field Foam Applications in EOR Projects: Screening and Designing Aspects*. SPE 48895, presentado en la SPE International Conference and Exhibition en Beijing, China (1988).
49. Dalland, M., J.E. Hanssen. *Enhanced Foams for Efficient Gas Influx Control*. SPE 37217, presentado en la SPE International Symposium on Oil Field Chemistry en Houston, Texas (1996).

50. Zhu, T., A. Strycker, C.J. Raible y K. Vineyard. *Foams for Mobility Control and Improved Sweep Efficiency in Gas Flooding*. SPE 39680, presentado en la SPE/DOE Improve Oil Recovery Symposium en Tulsa, Oklahoma (1998).
51. Zhukvo, I.N., T.I. Polozova y O.S. Shatava. *Study of Surfactant Foam Forming Capacity in the Presence of Polyacrylic Acid*. Kolloidn. Zh, 49, 4, 758 – 762 (1987).
52. Romero, C., J.M. Alvarez y A. Müller. *Micromodel Studies of Polymer-Enhanced Foams Flow Through Porous Media*. SPE 75179, presentado en el SPE/DOE Thirteenth Symposium on Improved Oil Recovery en Tulsa, Oklahoma (2002).
53. Müller, A.J. y A.E. Sáez. *The Rheology of Polymer Solutions in Porous Media, in Flexible Polymer Chains in Elongational Flow*, Nguyen, Q. y Kausch, H.H. (eds), Springer, pp 335-393 (1999).
54. Jennings, R.R, J.H. Rogers y T.J. West. *J. Petroleum Tech*, 391 (1971).
55. Sorbie, K.S. *Polymer Improved Oil Recovery*, CRC Press, Boca Raton (1991).
56. Slater, G.E., Farouq Ali. *Prod Monthly*, 32, 22 (1968).
57. Da Rocha, C.M., L.G. Patruyo, N.E. Ramírez, A.J. Müller y A. E. Sáez. *Porous Media Flow of Poly(ethylene oxide)/Sodium Dodecyl Sulfate Mixtures*. *Polymer Bulletin*, 42, 109 – 116 (1999).
58. Macdonald, I.G., M.S. El-Sayed, K. Mow y F. Dullien. *Ind. Chem. Eng. Fundam.*, 18, 199 (1979).
59. Dauben, D.L. y D.E. Menzie. *J. Petroleum Tech*, 19, 1065 (1967).
60. James, D.F. y D.R. McLaren. *J. Fluid Mech*, 70, 733 (1975).
61. Jonnes, W.M. y J.L Maddock. *British J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, 2, 797 (1969).

62. De Gennes, P.G. *J. Chem. Phys.*, 60, 5030 (1974).
63. Odell, J.A., A.J. Müller y A. Keller. *Polymer*, 29, 1179 (1988).
64. Smmitter, L.M., J.C. Ruiz, M.E. Torres, A.J. Müller y A.E. Sáez. *Elongational Flow of Solutions of Poly(ethylene oxide) and Sulfonated Surfactants*. *Journal of Colloid and Interfaces Sciences*, 251, 388 – 397 (2002).
65. Goddard, E.D. *Polymer/Surfactant Interaction – Its Relevance to Detergent Systems*. *JAOCs*, 71 (1), 1 -16 (1994).
66. Goddard, E.D. *Polymer-Surfactant Interaction. Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge*. *Colloids and Surfaces*, 19, 301 – 329 (1986).
67. Jones, M. *The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23, 36 – 42 (1967).
68. Cabane, B. *Structure of Some Polymer-Detergent Aggregates in Water*. *The Journal of Physical Chemistry*, 81 (17), 1639 – 1645 (1977).
69. Cabane, B. y R. Duplessix. *J. Physique*, 43, 1529 (1982).
70. Fang, L. y L. Ganzuo. *Colloid and Polymer Science*, 3, 276 (1998).
71. La Mesa, C. *Binding of Surfactants onto Polymers: A Kinetic Model*. *Colloids and Surfaces*, 160, 37 – 46 (1999).
72. Schwuger, M.J. *Mechanism of Interaction between Ionic Surfactants and Polyglycol Ethers in Water*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43(2), 491 – 498 (1973).
73. Saito, S. *Journal of Biochem.*, 19, 154 (1957).
74. Brackman, J. *Sodium Dodecyl Sulfate Induce Enhancement of the Viscosity and Viscoelasticity of Aqueous Solutions of Poly(ethylene*

- oxide*). *A Rheological Study on Polymer-Micelle Interaction*. Langmuir, 7, 469 – 472 (1991).
75. Chari, K., B. Antalek, M.Y. Lin y K. Sinha. *The Viscosity of Polymer-Surfactant Mixtures in Water*. Journal of Chemical Physics, 100(7), 5294 – 5300 (1994).
76. Müller, A.J., Y. Garcés, M. Torres, B. Scharifker y A.E. Sáez. *Interactions between High Molecular Weight Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate*. Aceptado en Progress in Colloid and Polymer Science (2002).
77. Folmer, B. y B. Kronberg. *Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone)*. Langmuir, 16, 5987 - 5992 (2000).
78. Romero C., E. Valero, J.M. Alvarez y O.M. Romero. *Designing a Mobility Control Foam for Western Venezuela Reservoirs: Experimental Studies*. Seventh SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. SPE 69543, Buenos Aires, Argentina (2001).
79. Cooke, D.J., C.C Dong, J.R. Lu, R.K. Thomas, E.A. Simister y J. Penfold. *Interaction between Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate Studied by Neutron Reflection*. J. Phys. Chem, 102 (25), 4912 – 4917 (1998).
80. Gjerde, M.I., W. Nerdal y H. Hoiland. *Interactions between Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl sulfate as Studied by NMR, Conductivity and Viscosity at 283.1 – 298.1 K*. Journal of Colloid and Interface Science, 197, 191 – 197 (1998).
81. Hou, Z. y Z. Li. *Interaction between Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfonate as Studied by Surface Tension, Conductivity, Viscosity, Electron Spin Resonance and Nuclear Magnetic Resonance*. Colloid Polym. Sci., 277, 1011-1018 (1999).

82. Lissi, E.A. y E. Abuin. *J. Colloid Interface Sci.*, 105, 1 (1985).
83. Rodriguez, S., C. Romero, M.L. Sargenti, A.J. Muller y A.E. Sáez. *Flow of Polymer Solutions through Porous Media*. *J. Non New Fluid Mech*, 49, 63 – 85 (1993).
84. Suri, S.K., M.S. Thakur y S. Bharadwaj. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 59 (1993).
85. Bharadwaj, S. y J.C. Ahluwalia. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73, 39 (1993).