

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“DISEÑO DE FORMULACIONES SURFACTANTE-POLÍMERO CON POTENCIAL EMPLEO EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO EXTRAPESADO DE UN YACIMIENTO PERTENECIENTE AL BLOQUE JUNIN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Jessica Josefina Guevara Salas, para optar al título de Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2016

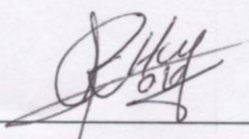
Yo Dr. Carlos Chinae, Investigador de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, y la Ing. Migdalia Carrasquero, Investigadora de la Gerencia de Estudios de Yacimientos de PDVSA-INTEVEP

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

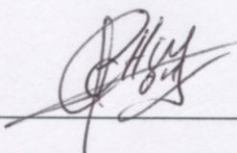
“DISEÑO DE FORMULACIONES SURFACTANTE-POLÍMERO CON POTENCIAL EMPLEO EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO EXTRAPESADO DE UN YACIMIENTO PERTENECIENTE AL BLOQUE JUNIN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO”

Que presenta la Br. Guevara S., Jessica J., C.I. 20.606.442, para aspirar al título de Licenciada en Química, se realizó en el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales de la Gerencia de Investigación Estratégica en Producción de PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2016


Dr. Carlos Chinae
Ing. Migdalia Carrasquero

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "DISEÑO DE FORMULACIONES SURFACTANTE-POLÍMERO CON POTENCIAL EMPLEO EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO EXTRAPESADO DE UN YACIMIENTO PERTENECIENTE AL BLOQUE JUNIN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO", presentado por la Br Jessica Josefina Guevara Salas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



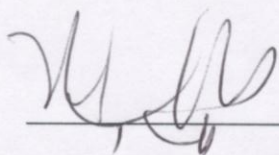
Dr. Carlos China (Química – UCV)

(Tutor)



Ing. Migdalia Carrasquero (PDVSA – Intevep)

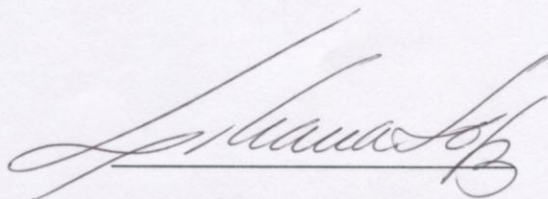
(Tutora)



Profa. María Antonieta Ranaudo

(Química – UCV)

(Jurado)



Profa. Liliana López

(Química – UCV)

(Jurado)

A mi bella hija Lili, gracias por enamorarme cada día más.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecerle a Dios por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida, por ayudarme a superar momentos difíciles y vivir momentos felices durante toda mi carrera universitaria.

Le doy gracias a mi familia por apoyarme y por darme la oportunidad de tener una excelente educación durante toda mi vida. A mi mamá Eda por ser tan fastidiosa y preguntarme todos los días por "la materia", por estar pendiente y por rezarle a todos los santos para que yo siguiera adelante. A mi papá Luis por hacerme reír tanto, por darme consejos, por subirme el autoestima siempre y por confiar en mí. A mis hermanitos Jorge y Luisito por siempre brindarme su apoyo en los momentos más difíciles, por abrazarme y amarme cuando más lo he necesitado. A mi tía Miriam por brindarme su apoyo y su confianza, por siempre darme consejos y hablarme bonito de la vida, por estar tan pendiente de mi salud y alimentación y por compartir conmigo experiencias de vida. A mis abuelos, Mamá y Papá Tulio, que desde el cielo sé que aún guían mis pasos, gracias por siempre brindarme su amor incondicional. Gracias a mi tío Freddy por ser tan lindo conmigo y a mi padrino Edgar por ayudarme sin pedir nada a cambio. Gracias a todos ellos, por todas las cosas buenas y malas, que con el tiempo se han traducido en aprendizajes, gracias por ser mi ejemplo a seguir.

Gracias a papi Jhonnito, por siempre estar conmigo apoyándome, guiándome, dándome consejos de vida. Gracias por consentirme siempre y compartir sus dulces conmigo. Gracias por compartir tantas experiencias bonitas conmigo, por haberme dado la fortaleza para seguir adelante en aquellos momentos de debilidad, por hacerme una mujer más fuerte y tolerante, con más autoestima y confianza. Gracias por haberme apoyado en las buenas y en las malas, por ayudarme siempre, por ser esa personita especial en mi vida al que siempre querré a pesar de todas nuestras dificultades. Gracias por sobre todas las cosas, por Liliana, por nuestra hija hermosa que cada día

nos enamora más y nos hace ser más dedicados y responsables para que en un futuro sea una niña de bien, con valores y un buen corazón. Gracias también por hacer de su familia, una familia para mí. Pass, gracias por haber creído en mí hasta el último momento. Siempre estarás en mi mente y corazón.

Gracias a la familia Martínez Figueroa y Martínez Orta por todo, no hay palabras suficientes para expresar lo agradecida que estoy con ustedes. Gracias por ayudarme y apoyarme cuando más lo necesité. Un especial agradecimiento a la Tía Gorda, gracias por cuidar a Lili de la manera más especial del mundo, gracias por alcahuetear mis momentos de recreación y farándula, sin su ayuda no pudiera estar donde estoy hoy. Gracias a todos por siempre estar pendiente de mí y por hacerme parte de su familia.

A mis amiguitos, Ivan, Génesis, Norge, Bárbara, Alejandro, Luz, Rosita, Luis, Ellana y Ana, que me acompañaron desde el inicio de la carrera y a Melanie, Joselin, Antonio, Luis Daniel y Salvador, que me acompañaron en el proceso de la tesis, gracias!. Gracias por ser tan especiales y únicos, por siempre apoyarme y darme consejos, por hacerme reír, y por brindarme esos momentos de diversión que nunca olvidaré. Muchos ya somos licenciados y los que faltan sé que muy pronto alcanzarán esa meta. Gracias especialmente a mis amiguitas Melanie, Joselin, Diana y Génesis, por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, por escuchar mis quejas y reclamos, por verme llorar sin juzgarme, por compartir mis tristezas y alegrías, por aconsejarme y por siempre estar ahí cuando más las necesité, y también a Ivancito, por ayudarme siempre sin pedir nada a cambio y tenerme paciencia cada vez que lo fastidiaba, Ivi eres el mejor. A todos ustedes les expreso mi amor sincero e incondicional.

Gracias a mi tutora Migdalia Carrasquero por darme la oportunidad de realizar la tesis en esa gran empresa como lo es PDVSA-Intevep y por brindarme nuevos conocimientos a lo largo del proceso de investigación. A mi tutor Carlos Chinaa, gracias por el apoyo brindado durante la realización de mi trabajo especial de grado.

Gracias a mi co-tutor Franklin Quintero, que con sus bromas me enseñó a ver los trabajos con el crudo desde otro punto de vista más ameno, gracias por brindarme los conocimientos necesarios para el desarrollo de la investigación, gracias por hacerme sentir a gusto en todo momento y hacerme reír cada día con sus ocurrencias, gracias por toda la ayuda brindada y por haberme tenido la paciencia necesaria en todo este tiempo. A José Miguel González y Jesús Arellano por darme su apoyo y siempre estar pendiente, por hacerme parte de su grupo y contarme anécdotas graciosas que siempre me divertían. A Omar Ocanto, por siempre brindarme su ayuda desinteresada. A todos ustedes gracias por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación, gracias por su comprensión y sobre todo amistad.

Gracias a todas las personas que han formado parte de mi vida, gracias por darme su apoyo, ánimo, consejos y su buena compañía en los momentos más difíciles, sin importar en donde estén les doy las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

RESUMEN

Esta investigación propone la formulación de una mezcla química compuesta por un polímero y un surfactante, con el fin de evaluar su factibilidad de empleo en los procesos de recuperación mejorada de crudo extrapesado en un yacimiento perteneciente al Bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco. Se evaluaron dos polímeros del tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada, denominados Flopaam y Kypam, y dos surfactantes aniónicos, uno de tipo éster de fosfato y otro de tipo alquil aril sulfonato de sodio. Para dar cumplimiento al objetivo planteado, mediante medidas de tensión interfacial (TIF) se determinó la concentración micelar crítica (CMC) de cada surfactante y también se establecieron las concentraciones óptimas de polímero a utilizar en las mezclas surfactante-polímero (SP), para posteriormente evaluar el comportamiento interfacial de las mezclas SP realizadas, con y sin presencia de sal (KCl) en las formulaciones. Por último se realizó un análisis de viscosidad de las soluciones acuosas de los polímeros, y las mezclas que contenían dicho aditivo, a través de mediciones reológicas. Los resultados evidenciaron que la mezcla con menor TIF, estaba compuesta por el surfactante éster de fosfato y el polímero Kypam con una concentración óptima de surfactante de 4800 ppm y de polímero igual a 1500 ppm, que combinados con 3% de KCl, arrojaron una TIF de $5,3 \times 10^{-3}$ mN/m, el cual es un valor ideal para vencer las fuerzas capilares responsables de mantener el crudo atrapado en los poros de la roca y aumentar el factor de recobro. La viscosidad de la formulación óptima es de 9,53 cP, la cual se considera baja en comparación a la recomendada en estos procesos (50-100 cP) para el control de movilidad del fluido en el yacimiento, lo que quiere decir que la mezcla SP con menor TIF no cumple con los requerimientos de viscosidad necesarios para estos procesos. En esta dirección se recomienda realizar las pruebas en el medio poroso con la inyección de la mezcla SP compuesta por 4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl, seguida de un tapón de 1500 ppm del polímero Kypam, cuya solución tiene una viscosidad óptima igual a 80,7 cP, con el fin de obtener

una mejor eficiencia de barrido y en consecuencia una mayor recuperación del crudo en el yacimiento.

Palabras claves: recuperación mejorada de crudo, mezclas surfactante-polímero, tensión interfacial, viscosidad.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	VIII
INDICE DE FIGURAS	XV
INDICE DE TABLAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	XVIII
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	3
MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Crudos pesados	3
2.2 Métodos de recuperación de petróleo.....	4
2.2.1 Métodos químicos de recuperación mejorada	5
2.3 Surfactantes	7
2.3.1 Clasificación de los surfactantes.....	8
2.3.2 Propiedades de las soluciones de surfactantes.....	9
2.3.3 Propiedades mejoradas en el yacimiento mediante la adición de surfactantes.	11
2.4 Polímeros	17
2.4.1 Tipos de polímeros empleados en la recuperación mejorada de petróleo..	18

2.4.2	Propiedades mejoradas en el yacimiento mediante la adición de polímero.....	22
2.5	Descripción del área de estudio	23
2.5.1	Faja Petrolífera del Orinoco	23
ANTECEDENTES		25
OBJETIVOS		29
	Objetivo General	29
	Objetivos Específicos.....	29
CAPÍTULO III		30
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		30
3.1	Materiales y equipos	30
3.1.1	Insumos	30
3.1.2	Equipos utilizados.....	32
3.2	Procedimientos de medición	38
3.2.1	Procedimiento para la medición de la densidad	38
3.2.2	Procedimiento para modificar el pH de las soluciones acuosas	38
3.2.3	Procedimiento para la medición de la tensión interfacial	39
3.2.4	Procedimiento para determinar la estabilidad de una emulsión o suspensión.....	39
3.2.5	Procedimiento para realizar las mediciones de viscosidad.....	40

3.3	Preparación de las soluciones acuosas	40
3.3.1	Preparación del agua de inyección.....	40
3.3.2	Preparación de las soluciones poliméricas	41
3.3.3	Preparación de las soluciones madre de surfactante	42
3.3.4	Preparación de las soluciones acuosas del surfactante para la determinación de la CMC	43
3.3.5	Preparación de las mezclas surfactante-polímero	44
3.3.6	Preparación de las soluciones acuosas de surfactante con KCl	44
3.3.7	Preparación de las mezclas surfactante-polímero-KCl	45
3.4	Evaluación experimental	45
3.4.1	Determinación de la CMC de los surfactantes.....	45
3.4.2	Determinación de la actividad interfacial de los polímeros	46
3.4.3	Determinación de la TIF de la mezcla polímero-surfactante.....	46
3.4.4	Determinación de la estabilidad de los surfactantes ante KCl	47
3.4.5	Determinación de la TIF de la mezcla polímero-surfactante-KCl.....	47
3.4.6	Medición de viscosidad.....	47
CAPÍTULO IV		49
RESULTADOS Y DISCUSIONES		49
4.1	Concentración Micelar Crítica (CMC) de los surfactantes éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio.....	49

4.2	Determinación de las concentraciones óptimas de los polímeros Flopaam y Kypam.....	53
4.2.1	Caracterización interfacial del sistema crudo/soluciones acuosas de los polímeros Flopaam y Kypam	53
4.2.2	Viscosidad de las soluciones acuosas de los polímeros Flopaam y Kypam	56
4.3	Mediciones de tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero	58
4.3.1	Tensión interfacial entre la mezcla EF+FI/crudo.....	59
4.3.2	Tensión interfacial entre la mezcla EF+Ky/crudo.....	62
4.3.3	Tensión interfacial entre la mezcla ASS+FI/crudo	65
4.3.4	Tensión interfacial entre la mezcla alquil aril sulfonato de sodio+kypam/crudo.....	67
4.3.5	Sinergia entre las mezclas surfactante-polímero	69
4.3.6	Viscosidad de las mezclas surfactante-polímero con menor tensión interfacial	71
4.4	Efecto de la salinidad (KCl) en la estabilidad de los surfactantes de tipo éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio	72
4.5	Mediciones de tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero combinadas con KCl	75
4.6	Viscosidad de las mezclas surfactante-polímero con KCl.....	77
	CONCLUSIONES.....	81

RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	86
APÉNDICES.....	93
ANEXOS	95

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de producción de un yacimiento y métodos de recuperación de petróleo	5
Figura 2. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase	10
Figura 3. CMC del surfactante.....	11
Figura 4. Posición de las moléculas con respecto a una superficie libre de un líquido .	12
Figura 5. Efecto de la velocidad de rotación en la geometría de una gota	16
Figura 6. Estructura de los polímeros.....	17
Figura 7. Estructura hidrolizada del HPAM.....	18
Figura 8. Efecto de la salinidad en la estructura de la HPAM.....	19
Figura 9. Estructura del AHPE.....	20
Figura 10. Estructura del KYPAM.....	20
Figura 11. Razón de Movilidad	23
Figura 12. Tensión superficial vs. La concentración de surfactante en ausencia y presencia de polímero	26
Figura 13. Estructura química del polímero Flopaam	31
Figura 14. Estructura química del polímero Kypam.....	31
Figura 15. Estructura química del surfactante éster de fosfato.....	31
Figura 16. Estructura química del surfactante alquil aril sulfonato de sodio	32
Figura 17. Funcionamiento de un densímetro digital	33
Figura 18. Partes de un Spinning Drop SVT 20	36
Figura 19. Esquematización general del procedimiento para medir la densidad	38
Figura 20. Esquematización general del procedimiento para modificar el pH	38
Figura 21. Esquematización general del procedimiento para medir TIF.....	39
Figura 22. Esquematización general del procedimiento para determinar la estabilidad de una emulsión o suspensión	39

Figura 23. Esquematización general del procedimiento para determinar la viscosidad de una solución	40
Figura 24. Gráfico de TIF vs. Concentración de surfactante (a 50 °C y pH=10).....	50
Figura 25. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de los Polímeros FI y Ky para el sistema crudo / SAP a 50°C	54
Figura 26. Viscosidad en función de la tasa de corte de las soluciones acuosas de los polímeros FI y Ky a sus concentraciones óptimas.....	57
Figura 27. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[EF]/[F]$ para el sistema crudo / EF / 3500 ppm de polímero FI a 50°C y pH=10.....	62
Figura 28. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[EF]/[Ky]$ para el sistema crudo / EF / 1500 ppm de polímero Ky a 50°C y pH=10	64
Figura 29. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[ASS]/[FI]$ para el sistema crudo / ASS / 3500 ppm de polímero FI a 50°C y pH=10	66
Figura 30. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[ASS]/[Ky]$ para el sistema crudo / ASS / 1500 ppm de polímero Ky a 50°C y pH=10.....	68
Figura 31. Sinergia observada en las mezclas con EF.....	69
Figura 32. Sinergia observada en las mezclas con ASS	70

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los crudos pesados y extrapesados	3
Tabla 2. Composición del agua de inyección	41
Tabla 3. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante EF para la determinación de la CMC a 50°C y pH=10.....	51
Tabla 4. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante ASS para la determinación de la CMC a 50°C	52
Tabla 5. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero FI a 50°C.....	54
Tabla 6. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero Ky a 50°C.....	55
Tabla 7. Valores de viscosidad para las soluciones acuosas de los polímeros FI y Ky a la concentración óptima	58
Tabla 8. Valores de tensión interfacial entre el EF+FI/crudo a 50°C.....	60
Tabla 9. Valores de tensión interfacial entre el EF+Ky/crudo a 50°C	63
Tabla 10. Valores de tensión interfacial entre el ASS+FI/crudo a 50°C	65
Tabla 11. Valores de tensión interfacial entre el ASS+Ky/crudo a 50°C	68
Tabla 12. Valores de viscosidad para los sistemas SP con menor tensión interfacial ...	71
Tabla 13. Valores de transmitancia para las soluciones de EF y ASS en función de la concentración de KCl	74
Tabla 14. Valores de tensión interfacial entre el EF+FI/KCl/crudo y el EF+Ky/KCl/crudo a 50°C	76
Tabla 15. Valores de viscosidad para los sistemas SP con KCl	77
Tabla 16. Tabla resumen	79

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

EOR	Enhanced Oil Recovery
F.P.O.	Faja Petrolífera del Orinoco
mN/m	miliNewton sobre metro
SP	Surfactante-Polímero
AS	Álcali-Surfactante
ASP	Álcali-Surfactante-Polímero
SAP	Solución acuosa de polímero
CMC	Concentración Micelar Crítica
CAC	Concentración de Asociación Crítica
TIF	Tensión Interfacial
Ppm	Partes por millón
API	American Petroleum Institute
°API	Gravedad API
Nc	Número Capilar
cP	Centipoise
Adim.	Adimensional
V	Velocidad
μ	Viscosidad
Σ	Tensión interfacial
R	Radio
P	Densidad

Ω	Velocidad angular
Rpm	Revoluciones por minuto
DE	Desviación estándar
MEA	Monoetanolamina
EF	Éster de fosfato (surfactante)
ASS	Alquil aril sulfonato de sodio (surfactante)
FI	Flopaam (polímero)
Ky	Kypam (polímero)
[Surfactante]	Concentración de surfactante
[Polímero]	Concentración de polímero
[Surfactante]/[Polímero]	Relación entre la concentración de surfactante y polímero
[EF]	Concentración de éster de fosfato
[ASS]	Concentración de alquil aril sulfonato de sodio
[FI]	Concentración de Flopaam
[Ky]	Concentración de Kypam
[EF]/[FI]	Relación éster de fosfato/Flopaam
[EF]/[Ky]	Relación éster de fosfato/Kypam
[ASS]/[FI]	Relación alquil aril sulfonato de sodio/Flopaam
[ASS]/[Ky]	Relación alquil aril sulfonato de sodio/Kypam

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la explotación de yacimientos de crudo pesado y extra-pesado ha tomado mucha importancia debido a la escasa disponibilidad de crudos livianos, que por lo general, son los más valiosos por su facilidad de producción en comparación a los hidrocarburos viscosos y pesados, los cuales son difíciles y costosos de producir y refinar. Tradicionalmente, parte de estos yacimientos son producidos mediante métodos convencionales, utilizando técnicas de recuperación primaria y secundaria, arrojando valores de recobro no mayores al 11% [1], dependiendo de las condiciones del yacimiento (presión, temperatura y viscosidad). Para recuperar parte del petróleo que no puede ser producido por medios usuales, existen tecnologías o procesos conocidos como Recuperación Terciaria o Mejorada de Petróleo (EOR, “Enhanced Oil Recovery”), cuyo empleo puede recuperar aproximadamente un 20% del petróleo original en sitio, siendo esto muy favorable para la industria petrolera [2].

La Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O.) es la mayor reserva de crudos pesados y extrapesados conocido en el mundo, manteniendo una producción de 838 mil barriles diarios, siendo de gran interés para las más importantes empresas de petróleo a nivel mundial por la rentabilidad de su negocio [3]. En los yacimientos de crudos pesados y extra-pesados ubicados en la F.P.O. el factor de recobro es muy bajo, promedio de 5%, debido a que el porcentaje de petróleo recuperado depende de la combinación de la eficiencia de desplazamiento microscópica y la eficiencia volumétrica de barrido. La eficiencia de desplazamiento microscópica es una medida de qué tan bien un fluido desplaza al crudo atrapado en los poros de la roca por las fuerzas capilares. Éstas pueden ser disminuidas mediante la adición de surfactantes y álcalis a las aguas de inyección, reduciendo así la tensión interfacial crudo/agua y por lo tanto la saturación residual del petróleo, haciendo que el crudo atrapado en los poros de la roca se libere y fluya más fácilmente. Adicionalmente, la eficiencia volumétrica de barrido se refiere al

volumen de fluido desplazante que ha entrado en contacto con el espacio poroso del yacimiento, ésta eficiencia puede ser mayor con la adición de polímeros, los cuales actúan incrementando la viscosidad del agua, cuyo mecanismo se fundamenta en el control de la movilidad de fluidos desplazado/desplazante en la formación o yacimiento, resultando en desplazamientos más homogéneos [4].

Debido a esto se propone la formulación de mezclas químicas compuestas por un polímero y un surfactante, evaluando sus interacciones mediante análisis de fenómenos interfaciales a través de medidas de tensión interfacial y realizando análisis de viscosidad de los polímeros, y las mezclas que los contienen, además de evaluar la estabilidad de las soluciones acuosas de surfactantes frente a la presencia de electrolitos en solución; todo esto con el fin de optimizar el proceso de inyección de agua para una mejor eficiencia de barrido y control de movilidad, para su posible empleo en la recuperación mejorada de crudo extrapesado de un yacimiento perteneciente al Bloque Junín en la Faja Petrolífera del Orinoco, orientado a obtener un mayor factor de recobro con el agua formulada en comparación a la inyección de agua sin aditivos.

En la presente investigación se evaluaron dos polímeros del tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada (Flopaam y Kypam), los cuales varían en el peso molecular y en el grado de hidrólisis. Igualmente, se utilizaron dos surfactantes aniónicos, el primero de tipo éster de fosfato y el segundo de tipo alquil aril sulfonato de sodio, a través de los cuales se esperan obtener tensiones interfaciales bajas (10^{-2} mN/m) o ultra-bajas ($\leq 10^{-3}$ mN/m), para ser empleados en un sistema SP (Surfactante-Polímero) en la recuperación de crudo extrapesado de un yacimiento perteneciente al Bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Crudos pesados

El crudo pesado o crudo extra-pesado es cualquier crudo que no fluye fácilmente. Se conoce como “pesado” debido a que su densidad o peso específico es mayor que el del crudo liviano. El crudo pesado se puede definir como cualquier licuado de petróleo con una gravedad API por debajo de 10° [5]. La gravedad API, o grados API, es una escala de gravedad específica desarrollada por el Instituto Estadounidense del Petróleo (American Petroleum Institute, API) para medir la densidad relativa de diversos líquidos de petróleo, expresada en grados [6]. En general, si se tiene una gravedad API de 10, el crudo tendrá la misma densidad que el agua. Si la gravedad API es mayor a 10, el crudo es más liviano y flota en el agua; si es menor a 10, es más pesado y se hunde [7].

La clasificación de los crudos está relacionada con la gravedad específica o índice de grados API de cada crudo. Según su densidad, viscosidad o fluidez, los crudos se clasifican como livianos, medianos, pesados o extrapesados, tal como se muestra en la tabla 1 [8].

Tabla 1. Clasificación de los crudos pesados y extrapesados

Tipos de Crudos	API
Livianos	30-40°
Medianos	22-29.9°
Pesados	10-21.9°
Extrapesados	<10°

En Venezuela se encuentra la mayor reserva de crudos pesados y extrapesados, conocido como la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O.), con una producción de 838 mil barriles diarios y reservas probadas estimadas en 153 mil millones de barriles. Cuenta con 61 campos operativos y 2 mil 606 pozos activos [3]. Sin embargo, la baja gravedad API y las altas viscosidades de los crudos presentes en los yacimientos de la F.P.O. dificultan su extracción, aumentando su costo de producción, debido a esto por mucho tiempo no se les dio la importancia adecuada. En la actualidad, el aumento de las demandas de crudo, los precios del petróleo y la existencia de nuevas tecnologías representan una gran oportunidad para desarrollar métodos de recuperación que pudiesen ser aplicables a crudos pesados, permitiendo aumentar el escaso 10-12% de factor de recobro primario de estos yacimientos.

2.2 Métodos de recuperación de petróleo

El proceso de producción de un yacimiento de petróleo está dividido en varias etapas, tal como se muestra en la figura 1. En la primera etapa, la energía natural del yacimiento es aprovechada para expulsar los fluidos a través del pozo. En la segunda etapa, la presión del yacimiento se mantiene por inyección de agua o gas. Luego de estas etapas de recuperación, se logra producir sólo el 30-35% del petróleo originalmente en sitio, mientras aproximadamente el 70% queda atrapado en los poros de la roca [9]. Por esto, es necesario aplicar una última etapa denominada Recuperación Terciaria o Mejorada, la cual se define como el conjunto de técnicas que emplean materiales que no se encuentran naturalmente en el yacimiento, para recuperar parte del crudo que no puede ser producido por los métodos convencionales [10]. Las técnicas empleadas en la recuperación terciaria modifican las propiedades fisicoquímicas de los fluidos y/o roca presentes en el yacimiento, que unido con su energía natural, logran desplazar mayor cantidad de petróleo hasta el pozo productor,

todo esto con el fin de aumentar los valores de recobro obtenidos en la recuperación primaria y secundaria [11].

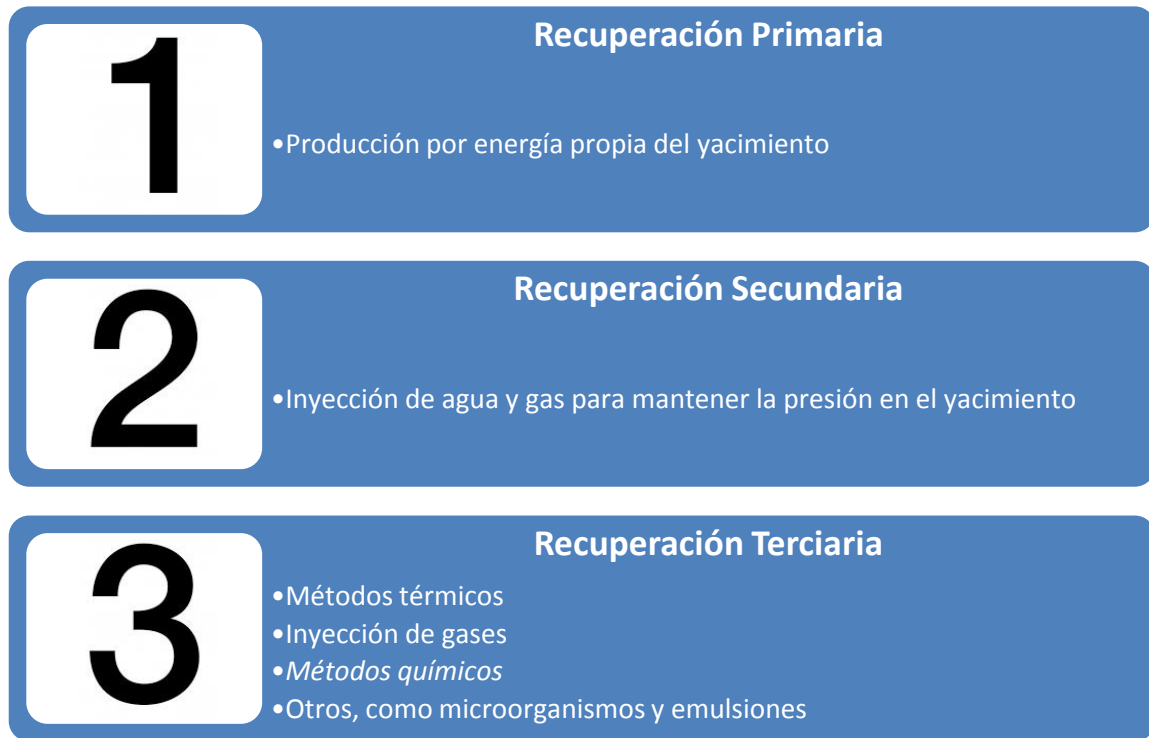


Figura 1. Etapas de producción de un yacimiento y métodos de recuperación de petróleo [12]

2.2.1 Métodos químicos de recuperación mejorada

Algunas sustancias químicas especiales son inyectadas con el propósito de minimizar la tensión interfacial, mediante una reducción de las fuerzas capilares, y disminuir la relación de movilidad para así mejorar el control sobre la misma, es decir, minimizar la canalización del fluido inyectado. Los métodos químicos de recuperación incluyen la inyección de surfactantes, polímeros y álcalis o una mezcla entre ellos, las cuales pueden ser mezclas surfactante-polímero (SP), álcali-surfactante (AS) o álcali-surfactante-polímero (ASP) [12].

- **Inyección de polímeros**

La inyección de polímeros se realiza añadiendo un polímero al agua de inyección reduciendo así su movilidad. El incremento de la viscosidad mediante la adición de polímeros hidrosolubles, favorece la razón de movilidad, lo que resulta en un mejor desplazamiento en comparación con la inyección de agua convencional. Para tener éxito en la inyección de polímeros se debe realizar un estudio previo para seleccionar de manera correcta la concentración del polímero a utilizar [13].

- **Inyección de surfactantes**

Uno de los métodos utilizados para aumentar la recuperación de petróleo se realiza inyectando surfactante, reduciendo así la tensión interfacial entre el crudo y el agua [14], lo cual es esencial para la recuperación de petróleo. El surfactante puede desarrollar tensiones interfaciales ultra-bajas para superar las fuerzas capilares que mantienen al crudo atrapado al medio poroso, haciendo que el petróleo fluya más fácilmente.

- **Inyección de álcalis**

Las sustancias alcalinas se inyectan cuando el crudo del yacimiento presenta ácidos orgánicos, los cuales reaccionan con el álcali produciendo surfactantes naturales en la interfase crudo-agua, reduciendo así la tensión interfacial y facilitando el movimiento del crudo hacia el pozo productor [12].

- **Inyección de mezclas SP, AS o ASP**

Con el fin de mejorar las deficiencias de las técnicas anteriores, se propone realizar mezclas entre los aditivos químicos ya mencionados, para optimizar el proceso de recuperación de crudo en un yacimiento. Éste método tiene como propósito principal mejorar el desplazamiento del crudo a través de la disminución de la tensión interfacial

entre el agua y el crudo e incrementar la viscosidad del agua modificando así la relación de las fuerzas viscosas y capilares [15].

Una baja tensión interfacial es esencial para la recuperación de petróleo. La tensión interfacial incide en lo que se llama número capilar (N_c), el cual es una magnitud escalar adimensional que relaciona las fuerzas viscosas y capilares. A medida que aumenta el número capilar, el porcentaje de recuperación de crudo aumenta y por esta razón, los métodos de recuperación mejorada tienen como objeto aumentar el número capilar, siendo la opción más viable para este fin, reducir la tensión interfacial agua/crudo de 30-40 mN/m hasta 0,001-0,0001 mN/m (formulación óptima) con el uso de surfactantes [16]. Por otro lado, en los procesos de recuperación mejorada, es imprescindible disponer de un fluido de viscosidad de por lo menos 50-100 cP para evitar inestabilidades de tipo digitación producidas por una relación desfavorable de las movilidades; ésta función la realizan las soluciones de polímeros hidrosolubles, generalmente de tipo poliacrilamida [17].

Un proceso de inyección ASP consta de varias etapas. A veces se utiliza un colchón de prelavado de salmuera para cambiar la salinidad de la roca y de los fluidos. El primer tapón químico inyectado es una combinación de álcali y surfactante, el cual se mezcla con el petróleo y modifica sus propiedades, reduciendo la tensión interfacial, lo cual produce la movilización de más petróleo. Luego se inyecta un tapón de polímero para mejorar dicha movilización, seguido de un tapón de agua dulce para optimizar la recuperación de los químicos, y luego por un proceso de inundación con agua de empuje [18].

2.3 Surfactantes

Los surfactantes son moléculas que se caracterizan por tener en su estructura grupos polares o hidrofílicos, cuyas cadenas generalmente contienen heteroátomos (O, S, N,

P), y grupos no polares o hidrofóbicos [19], que en la mayoría de los casos son cadenas largas hidrocarbonadas del tipo alquilo o alquil-arilo con 12 a 20 carbonos aproximadamente. El término surfactante generalmente se utiliza para designar a los “compuestos con actividad interfacial” [20].

Los surfactantes son de gran uso en la industria petrolera, ya que el mismo se adsorbe en la interfase que se presenta en el sistema agua/crudo, disminuyendo la energía libre interfacial de dicho sistema.

2.3.1 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a su ionización en el medio acuoso en: surfactantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros [21].

Los **surfactantes aniónicos** son aquellos que se disocian en un ión cargado negativamente y un catión, que generalmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario. Este tipo de surfactantes se consideran los más importantes, ya que representan un 50% de la producción total. Dentro de esta categoría se encuentran los jabones o carboxilatos, los alquilbenceno sulfonatos (detergentes en polvo), el sulfato (agente espumante) y los xantatos (agentes colectores para flotación de minerales).

Los **surfactantes no-iónicos** son los más importantes, luego de los aniónicos, con un poco menos del 40% de la producción total. En solución acuosa no se ionizan debido a que los grupos hidrófilos presentes en estos surfactantes son de tipo alcohol, fenol, éter o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno.

Los **surfactantes catiónicos** se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. Usualmente estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Poseen propiedades bactericidas y de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa, lo que los hace excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, inhibidores de corrosión y pueden ser usados en productos industriales y domésticos. A pesar de

su utilidad, este tipo de surfactantes son muy costosos, por lo que no se utilizan comúnmente.

Los **surfactantes anfóteros** presentan a la vez una carga positiva y una carga negativa. Dentro de este grupo se encuentran los aminoácidos, betaínas y fosfolípidos, los cuales actúan dependiendo del pH del medio, favoreciendo un tipo de disociación. Al igual que los surfactantes catiónicos, los surfactantes anfóteros se utilizan exclusivamente en aplicaciones especiales que justifiquen su costo.

Los surfactantes también pueden clasificarse de acuerdo a su origen, como surfactantes naturales y sintéticos. Los **surfactantes naturales** son aquellos que se encuentran en la mayoría de los crudos pesados, extrapesados y bitúmenes, están compuestos de ácidos carboxílicos, fenoles, ésteres y aminas, producen emulsiones muy estables y pueden ocasionar tensiones interfaciales muy bajas. En cambio, los **surfactantes sintéticos**, son aquellos que se obtienen mediante reacciones químicas [19].

2.3.2 Propiedades de las soluciones de surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Tienen la capacidad de adsorberse en una interfase y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación denominados micelas.

2.3.2.1 Carácter anfífilo

Los surfactantes poseen un grupo polar y un grupo apolar. Este tipo de sustancias se denominan anfífilas. Un anfífilo es una sustancia química que posee una afinidad por las sustancias polares y apolares al mismo tiempo. Los surfactantes se ubican en una superficie o en una interfase con el fin de satisfacer su doble afinidad (grupo hidrofílicos-agua y grupo apolar-aceite) tal como se visualiza en la figura 2.

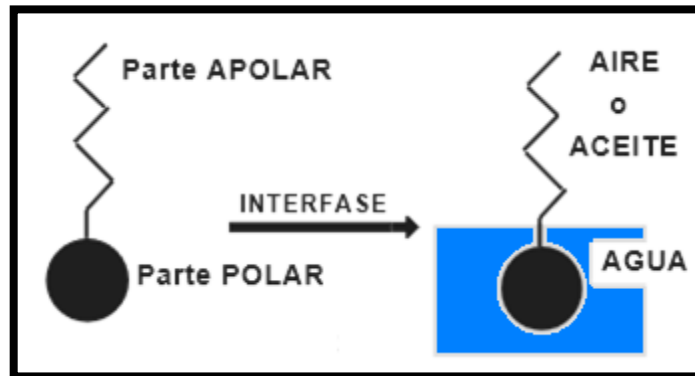


Figura 2. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase [19]

2.3.2.2 Adsorción

Una característica fundamental de los surfactantes es su tendencia a adsorberse en una interfase con orientación definida [22]. La adsorción es un fenómeno espontáneo que ocurre cuando un surfactante se ubica en una interfase, satisfaciendo parcial o totalmente su doble afinidad, ocasionando una disminución de la energía libre del sistema. Éste fenómeno produce una disminución de la tensión interfacial o superficial, lo cual favorece la deformación y ruptura de la interfase, causando la formación de sistemas dispersos, es por esto que los surfactantes se denominan sustancias tensoactivas [23].

2.3.2.3 Asociación

Otra característica de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. Los surfactantes producen estructuras poliméricas de asociación, denominadas micelas, a partir de una determinada concentración, llamada concentración micelar crítica o CMC [23].

La **CMC** es la concentración de surfactante en medio acuoso a partir de la cual ocurre la formación de las micelas. Las micelas tienen forma esférica y generalmente se orientan de manera que sus cabezas polares estén hacia la fase acuosa mientras que

las cadenas hidrofóbicas se ubican en el interior de la estructura. Una vez alcanzada la CMC, la cantidad adicional de surfactante se integrará dentro de las micelas, manteniendo la tensión interfacial prácticamente constante, tal como se muestra en la figura 3 [19].

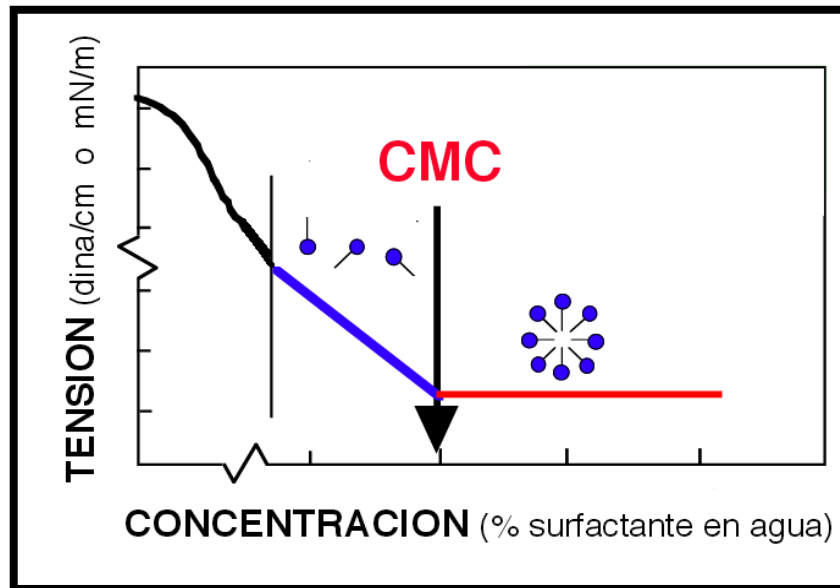


Figura 3. CMC del surfactante [19]

2.3.3 Propiedades mejoradas en el yacimiento mediante la adición de surfactantes.

- **Eficiencia de desplazamiento total:** la eficiencia de desplazamiento total de cualquier proceso de recobro de petróleo se considera que es igual al producto de las eficiencias microscópicas y macroscópicas de desplazamiento. Esto, expresado en forma de ecuación es:

$$E = E_D * E_v$$

Ecuación 1

Donde “ E_D ” es la eficiencia de desplazamiento microscópica y “ E_v ”, la eficiencia de desplazamiento macroscópica. La eficiencia microscópica, E_D , se relaciona con el desplazamiento o movilización del petróleo a escala de poros y es una medida de la

efectividad del fluido desplazante para mover el petróleo residual una vez que dicho fluido ha entrado en contacto con el crudo.

“ E_v ” se relaciona con la efectividad del fluido desplazante en contacto con el yacimiento en un sentido volumétrico. Es una medida de cómo el fluido desplazante barre efectivamente el volumen del yacimiento, así como que tan efectivamente el fluido desplazante mueve el crudo hacia los pozos productores. La E_v se ve reflejada en la magnitud de la saturación residual de petróleo, el cual se define como el volumen del crudo que queda en el yacimiento luego de un proceso de recuperación [24].

- **Tensión superficial e interfacial:** una superficie libre de un líquido se ilustra en la figura 4, donde A, B y C representan moléculas de líquido. Las moléculas como A, que se encuentran en la parte más baja de la superficie, en promedio, se encuentran rodeadas por moléculas iguales y por lo tanto la fuerza resultante sobre la molécula es igual a cero. En cambio, las moléculas B y C, que se encuentran en la interfase agua-aire, o cerca de ella, tienen una fuerza hacia arriba (F_1), producto de la atracción de las moléculas de petróleo, y una fuerza que tiende a bajar las moléculas (F_2) y a que se mantengan dentro del líquido. Dichas fuerzas, F_1 y F_2 , no se encuentran balanceadas, originando una superficie parecida a una membrana o menisco y por ende producen la tensión interfacial [15].

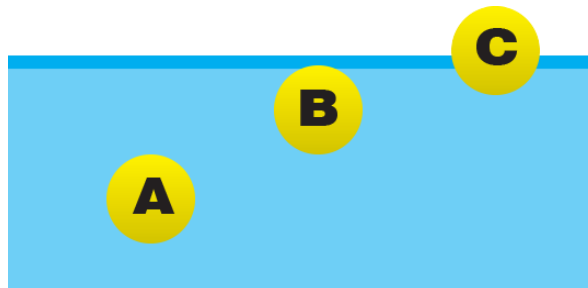


Figura 4. Posición de las moléculas con respecto a una superficie libre de un líquido
(Elaboración propia)

Esta fuerza se denomina tensión superficial, y es la fuerza que actúa en el plano de la superficie por unidad de longitud, la cual se expresa usualmente en dinas/cm, lo que es equivalente a mN/m. El término tensión superficial se utiliza usualmente para el caso específico donde la superficie de contacto es entre un líquido y su vapor o aire. Si la superficie es entre dos líquidos inmiscibles, se usa la expresión tensión interfacial (TIF) [19]. La TIF se conoce, también, como el desbalance de fuerzas moleculares en la interfase de dos fluidos inmiscibles, debido a la atracción física de las moléculas [15]. Ambas tensiones varían considerablemente según la temperatura.

Los surfactantes son capaces de formar una tercera fase de micro-emulsión, la cual favorece la interacción entre la fase acuosa y el aceite. Para que la recuperación de crudo sea exitosa, se requiere un valor de tensión interfacial bajo o ultra-bajo, entre el crudo y la solución acuosa, el cual debe ser menor o igual a 10^{-2} mN/m. Tensiones ultra-bajas dan a entender que la naturaleza entre ambas fases es muy similar, sin embargo, el crudo y el agua tienen diferencias muy marcadas, pero una gran interacción entre ambos componentes puede ser obtenida si el surfactante se encuentra en ambos lados de la interfase [19].

Un término muy relacionado con la tensión interfacial fluido-fluido es la presión capilar, la cual se define como la diferencia de presión existente entre la interfase de dos fluidos inmiscibles [19].

Las fuerzas capilares, en medios porosos, son las responsables del fenómeno denominado bloqueo capilar, el cual hace que la movilidad de los fluidos dentro del medio permeable disminuya, bien sea el agua o el crudo, además, son las principales responsables de la saturación residual de petróleo presente en zonas barridas por agua [19].

La tensión interfacial incide en lo que se llama **Número Capilar**, el cual se define como la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares. Se usa para expresar las fuerzas que actúan sobre una gota de petróleo atrapada en el medio poroso en función

de la velocidad del fluido desplazante (v), la viscosidad del fluido desplazante (μ) y la tensión interfacial existente entre la fase desplazada y la fase desplazante (σ) [15]. El número capilar (N_c) se representa mediante la ecuación 2.

$$N_c = v \cdot \mu / \sigma$$

Ecuación 2

Dónde:

N_c : Número capilar (adim)

v : Velocidad del fluido de empuje (pie/día)

μ : Viscosidad del fluido de empuje (cP)

σ : Tensión interfacial entre la fase desplazada y la fase desplazante (mN/m)

El aumento del N_c puede lograrse por diversas formas, una de ellas es incrementando la velocidad de la fase acuosa, requiriendo un aumento de la presión de inyección y un costo adicional, además el aumento de la velocidad tiende a favorecer la producción de caminos preferenciales (inestabilidades del tipo digitación) y daño a la formación. Como segunda alternativa, se podría modificar la viscosidad de la fase acuosa, lo cual es favorable para controlar las inestabilidades como la digitación y por lo tanto mejorar la eficiencia de barrido, sin embargo, un aumento de la viscosidad en la fase acuosa implica que se necesitará un gradiente de presión mayor para mantener la velocidad del fluido constante. Así el aumento del número capilar por el aumento de la velocidad y/o de la viscosidad de la fase acuosa está limitado a un orden de magnitud, siendo necesario el uso de surfactantes (tensoactivo) para lograr órdenes de magnitud superiores, los cuales reducirán la tensión interfacial en el orden de $10^{-2} - 10^{-4}$ dina/cm para poder producir un número capilar en el intervalo requerido para movilizar el petróleo y así lograr una saturación residual de petróleo cercana a cero [23].

Existen diferentes métodos para medir tensión superficial e interfacial, entre los cuales se encuentran:

- Método de la placa de Wilhelmy
- Método del anillo de Du Nouy
- Método de la máxima presión de burbuja
- Método de la gota colgante
- Método de la gota giratoria

Siendo el **método de la gota giratoria** el empleado en esta investigación. El uso de la técnica de la gota giratoria es adecuado para medir tensiones interfaciales ultra-bajas, entre 10^{-2} mN/m hasta 10^{-4} mN/m, y normalmente se utiliza para medir las tensiones interfaciales entre líquidos inmiscibles. Básicamente las mediciones se llevan a cabo en un tubo horizontal que contiene dos líquidos inmiscibles entre sí, una fase externa con mayor densidad y una fase interna, constituida por una gota de un líquido de menor densidad la cual se coloca dentro del líquido más denso. El tubo es sometido a una rotación continua de alta velocidad angular con lo cual se genera una fuerza centrífuga hacia las paredes del tubo. La gota del líquido menos denso comienza a alargarse hasta que exista un equilibrio entre la tensión interfacial y las fuerzas centrífugas, tal como se muestra en la figura 5 [25].

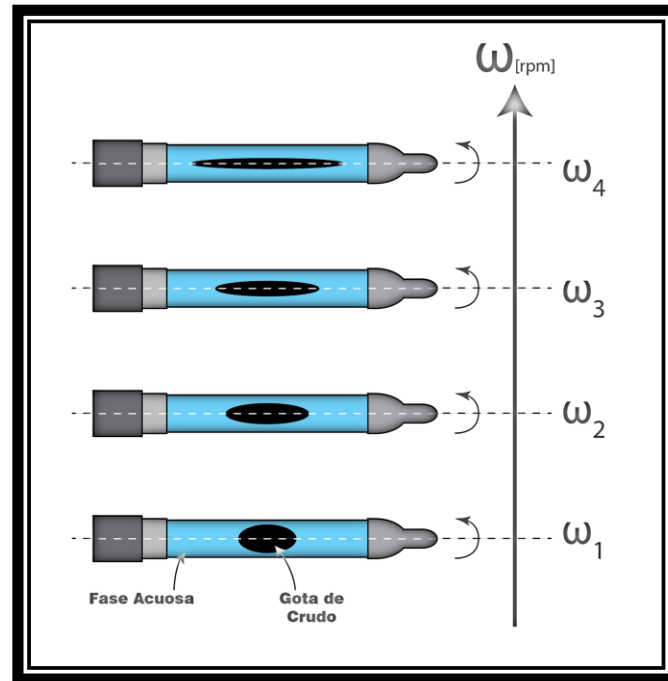


Figura 5. Efecto de la velocidad de rotación en la geometría de una gota (Elaboración propia)

Los parámetros de radio de la gota menos densa, velocidad angular y diferencia de densidades obtenidos en este punto de equilibrio se utilizan para calcular el valor de tensión interfacial existente en el sistema líquido/líquido en estudio. La técnica requiere conocer las densidades de cada fase a la temperatura de estudio, siendo inadecuado su uso para diferencias de densidad entre las fases menores a 0,05 g/mL [26].

El equipo se basa en diferentes modelos para calcular la tensión interfacial del sistema, dichos modelos se basan en la geometría de la gota inyectada. El modelo de Young-Laplace se utiliza para gotas esféricas y elípticas, representándose por la ecuación 3 y 4 respectivamente, y el modelo Vonnegut el cual es válido cuando la elongación de la gota es por lo menos 4 veces mayor que el diámetro de la misma, éste modelo está basado en la ecuación 5 [19].

$$\Delta\rho = 2\sigma/R_0$$

Ecuación 3

$$\Delta\rho = \sigma (1/R_1 + 1/R_2)$$

Ecuación 4

$$\sigma = (\Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot R^3)/4$$

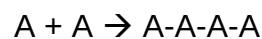
Ecuación 5

Dónde:

- σ = Tensión interfacial (N/m)
- R_0 = Radio de la esfera (cm)
- $\Delta\rho$ = Diferencia de densidad entre las fases (Kg/cm³)
- ω = Velocidad angular (rad/s)
- R = Radio de la zona central de la gota alongada (cilindro) (m)

2.4 Polímeros

Un polímero es una macromolécula constituida por pequeñas unidades químicas simples llamadas monómeros. La reacción por la cual ellos se unen se denomina polimerización. Un ejemplo de ésta reacción se visualiza a continuación, donde un monómero A se une con otro igual para formar el polímero [13].



La repetición puede ser de forma lineal, ramificada o entrecruzada.

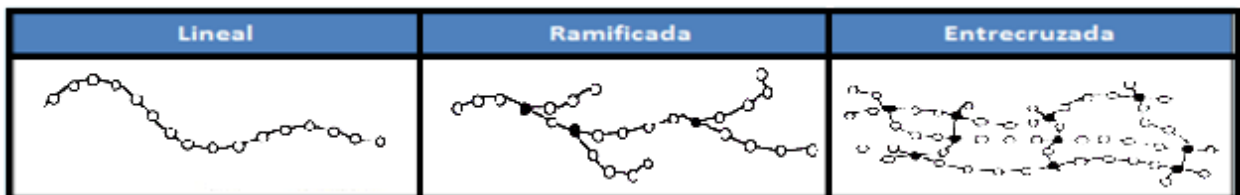


Figura 6. Estructura de los polímeros [27]

Los polímeros poseen características anfifílicas, es decir que presentan afinidad por las sustancias polares y las no polares. Además, los polímeros que son solubles en agua, tienen la capacidad de aumentar la viscosidad de las soluciones acuosas que los contienen [27].

2.4.1 Tipos de polímeros empleados en la recuperación mejorada de petróleo

Los polímeros más comunes son los polímeros sintéticos, tales como la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) y los biopolímeros tales como la goma de xantano.

- **Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)**

El polímero comúnmente utilizado en los procesos de recuperación mejorada es el HPAM. Las soluciones de HPAM presentan mayor viscosidad que las soluciones de xantano. La poliacrilamida es principalmente aniónica y los pesos moleculares del HPAM reportados en un proceso de recuperación mejorada son superiores a 20×10^6 Da. Este tipo de polímero se adsorbe fuertemente sobre superficies minerales, por lo tanto, el polímero es parcialmente hidrolizado para reducir la adsorción sobre la superficie rocosa, por medio de la reacción de la poliacrilamida con una base, tal como hidróxido de potasio o sodio o carbonato de sodio. La hidrólisis convierte parte de los grupos amida (CONH_2) en grupos carboxilato (COO^-), como se muestra en la figura 7 [28].

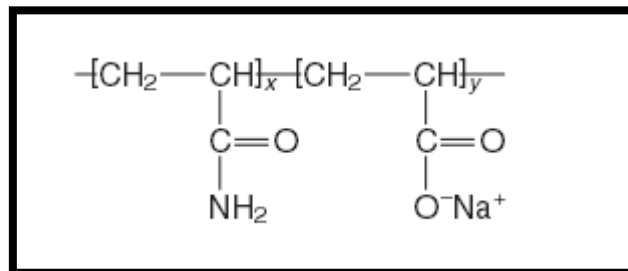


Figura 7. Estructura hidrolizada del HPAM [28]

La hidrólisis de la poliacrilamida introduce cargas negativas en las cadenas del polímero, las cuales tienen un gran efecto sobre las propiedades reológicas de la solución de polímero. En salinidades bajas, las cargas negativas en el polímero se repelen entre sí y causan que las cadenas poliméricas se estiren. Cuando se añade un electrolito a una solución de polímero, tal como NaCl, las fuerzas repulsivas están protegidas por una doble capa de electrolitos, por lo tanto, el estiramiento se reduce [28].

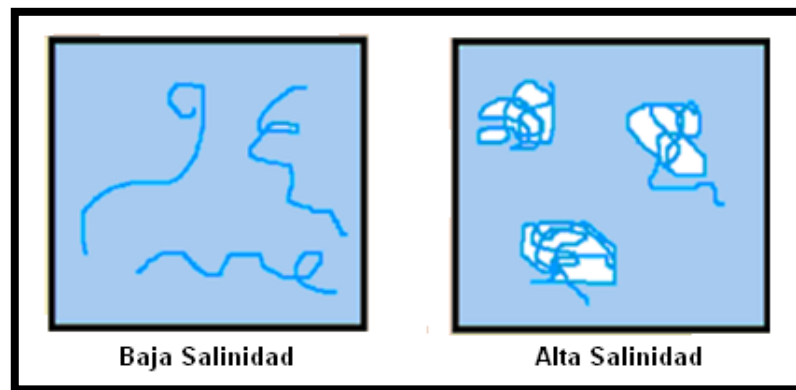


Figura 8. Efecto de la salinidad en la estructura de la HPAM [22]

En agua dulce, debido a la repulsión de las cargas del grupo carboxílico, la estructura de la cadena flexible de HPAM se estira de manera que la viscosidad es alta. En contraste, en agua salina, la carga se neutraliza, haciendo que las cadenas flexibles se compriman, lo que resulta en una solución de baja viscosidad. Cuando la hidrólisis es mayor, es decir, que existen más grupos carboxilo en la molécula, la adsorción se reduce y la viscosidad se incrementa, pero la estabilidad química disminuye con la reducción de los grupos amida. Una baja hidrólisis y más grupos amida incrementan la estabilidad química pero la adsorción también aumenta.

Es importante que el polímero sea estable en el tiempo debido a que los procesos de recuperación mejorada son extensos. Generalmente se requiere un porcentaje de hidrólisis menor a 40%. Sin embargo, la hidrólisis de la poliacrilamida ocurre rápidamente en condiciones ácidas y básicas. Además, cuando la temperatura a la que

se somete el polímero es alta, la hidrólisis también es rápida, incluso bajo condiciones neutras. En otras palabras, HPAM no es estable a altas temperaturas ni a alta salinidad [28].

- **Poliacrilamida KYPAM**

KYPAM es el nombre comercial de un nuevo producto chino utilizado en los procesos de recuperación mejorada, denominado “Salinity-Tolerant Polyacrylamide-KYPAM”. Este nuevo copolímero incorpora una pequeña fracción de monómeros funcionales con acrilamida para formar los copolímeros tipo peine [28]. La estructura del monómero funcional, hidrocarburo aromático con etileno (AHPE), es:

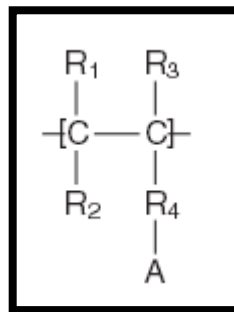


Figura 9. Estructura del AHPE [28]

Y la estructura del KYPAM es:

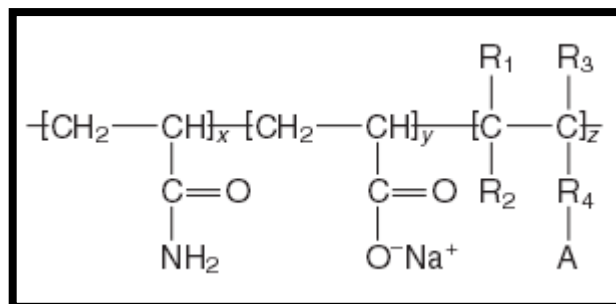


Figura 10. Estructura del KYPAM [28]

Donde “R₁”, “R₂” y “R₃” pueden ser hidrógenos o grupos alquilo hasta 12 carbonos (C₁–C₁₂). “A” representa un grupo funcional iónico que es tolerante a Ca²⁺ o Mg²⁺. A medida que aumenta el número de carbonos en las cadenas “R₁”, “R₂” y “R₃”, la elasticidad también aumenta y, cuando el número de carbonos de la cadena “R₄” es mayor, la tolerancia a la salinidad mejora.

Como se discutió anteriormente, una cadena flexible de HPAM se comprime en agua salina, dando lugar a una baja viscosidad. Cuando la hidrólisis es mayor, el efecto de la fuerza iónica se vuelve más fuerte. En KYPAM, como se introduce el nuevo monómero funcional AHPE, las cadenas laterales de HPAM tienen ambos grupos hidrófilos e hidrófobos. Debido a la repulsión entre los grupos hidrófilos y los grupos hidrófobos, las cadenas laterales están dispuestas en forma de peine. Por lo tanto, las cadenas flexibles se estiran y la viscosidad de las soluciones de KYPAM es relativamente mayor a la viscosidad de las soluciones de HPAM en aguas más salinas. Mediciones de laboratorio muestran que KYPAM es más tolerante a la temperatura en relación a HPAM [28].

- **Goma de xantano**

Los biopolímeros son aquellos que son producidos o derivados de organismos vivos, como las plantas y los microbios [29]. El biopolímero que generalmente se encuentra es la Goma Xántica. La principal ventaja de este tipo de polímeros es que es bastante resistente a la degradación mecánica. En general, en agua dulce, las soluciones de poliacrilamida son mucho más viscosas que las soluciones de éste biopolímero a concentraciones equivalentes, pero los polímeros de tipo poliacrilamida son mucho más sensibles al agua salina en comparación a los biopolímeros. En los procesos de recuperación mejorada de petróleo, el HPAM es más ampliamente utilizado [28].

2.4.2 Propiedades mejoradas en el yacimiento mediante la adición de polímero

2.4.2.1 Eficiencia de barrido volumétrico (E_v):

Es una medida de la efectividad del fluido desplazante para contactar el yacimiento volumétricamente y mover el petróleo desplazado hacia los pozos productores [24]. La eficiencia de barrido volumétrico está representada por la siguiente ecuación:

$$E_v = E_A * E_v \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde:

E_A = eficiencia de barrido areal

E_v = eficiencia de barrido vertical

2.4.2.2 Razón de movilidad (M):

Indica la facilidad con la cual un fluido se desplaza en el yacimiento [13]. La ecuación se representa de la siguiente manera:

$$M = \lambda_D / \lambda_d \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde:

M = Movilidad

λ_D = Movilidad de la fase desplazante

λ_d = Movilidad de la fase desplazante

Como se observa en la figura 11, si $M > 1$, el proceso resulta desfavorable, debido a que el fluido desplazante sobrepasa al fluido desplazado, como ejemplo de esto se tiene el proceso de inyección de agua, la cual se mueve más rápido que el crudo, sobrepasando al petróleo y trayendo como consecuencia un desplazamiento ineficiente.

Para que ocurra un desplazamiento óptimo debe darse $M < 1$. El proceso de inyección de polímero es una alternativa para alcanzar un desplazamiento óptimo, ya que incrementa la viscosidad de la solución acuosa, haciendo que el contacto con el crudo sea mayor [30].

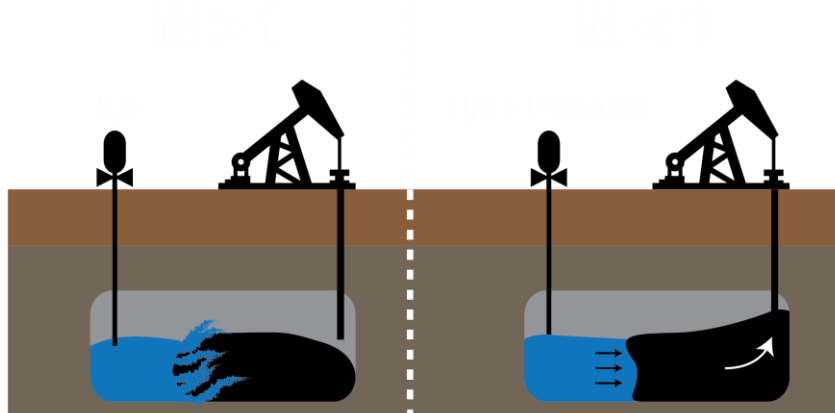


Figura 11. Razón de Movilidad **(a)** Movilidad desfavorable al inyectar agua ($M > 1$)

(b) Movilidad favorable al inyectar una solución polimérica ($M \leq 1$) (Elaboración propia)

2.5 Descripción del área de estudio

2.5.1 Faja Petrolífera del Orinoco

La Faja Petrolífera del Orinoco es la mayor reserva de crudos conocida en el mundo. Tiene un área geográfica de más de 55 mil Km^2 de los cuales aproximadamente 18 mil Km^2 corresponden al área total de reservas probadas. Abarca los estados Monagas, Anzoátegui y Guárico. Los yacimientos que conforman la F.P.O. se encuentran mayormente a profundidades someras [19].

Esta gran reserva está dividida en dirección oeste-este en cuatro bloques denominados: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo.

Siendo el yacimiento en estudio el área Junín (anteriormente conocida como Zuata), la cual está ubicada en el oriente de Venezuela en un área de 14.580 Km² enmarcada dentro de los estados Anzoátegui y Guárico. Está conformada por 14 bloques, los cuales producen un crudo extrapesado de aproximadamente 8° API en promedio. El crudo proveniente del yacimiento en estudio presenta una viscosidad entre 2000-7000 cP, una presión de 400 psi y una temperatura de 50°C [19].

Generalmente es necesario el uso de sales para disminuir el hinchamiento de las arcillas del yacimiento en estudio. A medida que aumenta la salinidad, disminuye el potencial de hinchamiento de las mismas. Entre los cationes monovalentes, dicho hinchamiento disminuye en el orden $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, $\text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+$. Esta es la razón por la cual se utiliza KCl y sales de amonio para reducir en mayor proporción la magnitud de la hinchazón de la arcilla, siendo el cloruro de potasio la sal más utilizada en la industria petrolera.

ANTECEDENTES

- **Touhami, Y., Rana, D., Neale, G.H., y Hornof, V.** en el año 2001 publicaron un artículo titulado: “Study of Polymer-Surfactant Interactions Vía Surface Tension Measurements” [31], donde realizan un estudio de las interacciones entre el polímero Poly (etilenglicol) y el surfactante Dodecil Sulfato de Sodio (DASS), mediante mediciones de tensión superficial, haciendo uso del método de la placa de Wihelmy, a 25°C y presión atmosférica. Dichos análisis se realizaron en ausencia y en presencia de polímero. Observaron una disminución de la tensión superficial, en ausencia de polímero, hasta una cierta concentración donde la tensión superficial permanece constante, llamando a ese punto de quiebre concentración micelar crítica (CMC) del tensoactivo. En presencia de polímero, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de tensoactivo, hallándose un primer punto de quiebre denominado concentración de asociación crítica (CAC) del polímero y el segundo punto de transición se debe al valor desplazado de la CMC. El comportamiento de la tensión superficial del sistema polímero-surfactante se puede dividir en tres regiones, de acuerdo a la concentración de tensoactivo que prevalece: la región de monómero, la región complejo-polímero, donde la tensión superficial aumenta ligeramente debido a la formación de complejos, y la región de formación de micelas, donde también interviene el polímero, por lo que la pendiente de la curva es diferente a la del tensoactivo solo. Concluyeron que la adición de polímero afecta la CMC del surfactante, ya que ésta incrementa a medida que la concentración de polímero va aumentando. Estos efectos de la interacción entre el polímero y surfactante se muestran en la figura 12.

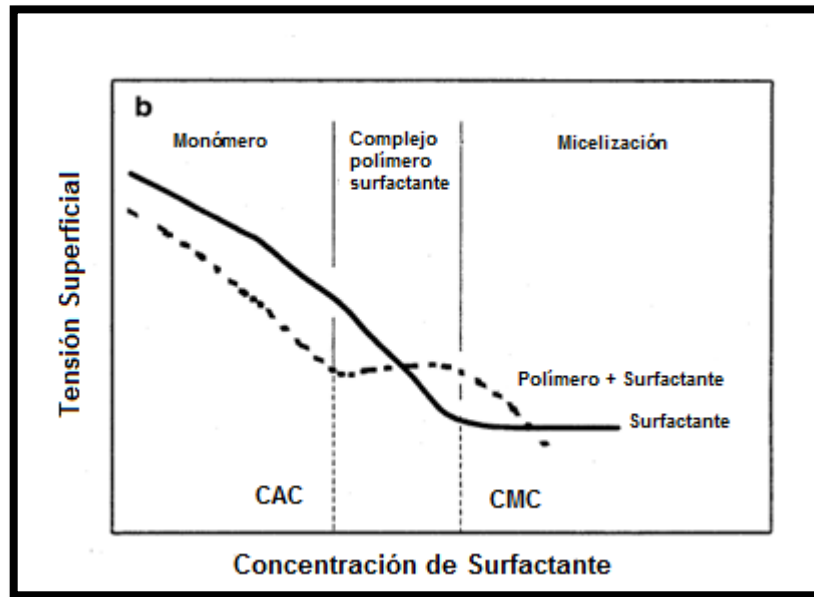


Figura 12. Tensión superficial vs. La concentración de surfactante en ausencia y presencia de polímero [22]

- **Canache, M.** en el año 2006, en su trabajo titulado “Estudio sobre la Aplicabilidad de la Inyección ASP (Alcalino-Surfactante-Polímero) para el Mejoramiento de la Producción de Crudos Pesados” [15], estudió teóricamente la aplicabilidad de la inyección ASP para el mejoramiento de la producción de los crudos pesados, para lo cual fue necesario definir los componentes básicos del sistema ASP y su interacción, explicar el proceso y los factores que lo afectan, además de analizar las características de los yacimientos de crudos pesados de acuerdo a los factores que afectan el sistema, y por último, establecer la factibilidad de la aplicación de la inyección ASP en los yacimientos de crudos pesados. A partir de los análisis realizados a distintos campos, se observó un sinergismo entre álcali, el surfactante y el polímero, lo que hace que disminuya la TIF y aumente el número capilar, mejorando el radio de movilidad para que el desplazamiento sea óptimo, y así obtener un buen recobro de petróleo.

Concluyendo que la inyección ASP es factible para ser aplicada en los yacimientos de crudos pesados, ya que son pocos los factores que afectan el desempeño del proceso.

- **Guerrero, A.** en el año 2010, realizó una investigación titulada “Evaluación de Inyección de Álcali y Polímero para Recuperación Mejorada de Crudo Pesado en el Área de Occidente, Campo Urdaneta” [32], en donde se estudió la razón de movilidad a través de pruebas de desplazamientos en medios porosos, utilizando núcleos de arena sintética (SiO_2) y núcleos de arena real del yacimiento del Campo Urdaneta. Para efectos de estos desplazamientos se trabajó a condiciones de yacimiento, presiones de confinamiento y yacimiento de 2500 psi y 1100 psi respectivamente, con temperatura de 180°F (82°C). Se inyectó una solución alcalina con concentraciones de álcali de 2000 ppm y el polímero utilizado fue una solución acuosa de Am/AMPS (Poliacrilamidometil propano sulfonato) con una concentración de 2500 ppm. Luego de las pruebas de desplazamiento en medio poroso, el factor de recobro obtenido con la inyección única de polímero fue de 35%, en cambio, con la inyección de álcali-polímero se obtuvo un factor de recobro de 59%., concluyéndose que mediante la inyección de álcali-polímero se logra aumentar el factor de recobro en comparación con la inyección única de polímero, realizando los desplazamientos en núcleos reales con arena de yacimiento y en presencia de agua de formación.
- **Cardozo, K.** realizó una investigación en el año 2013, titulada “Desarrollo de una Formulación de Mezclas ASP (Álcali Orgánico, Nueva Generación de Surfactantes y Polímero), para ser aplicada durante la Recuperación de Crudo Pesado en el Yacimiento LL-03, ubicado en Cabimas, Estado Zulia” [33]. En esta

investigación se desarrolló una formulación ASP, con álcali orgánico, una nueva generación de surfactantes y polímero, con la finalidad de ser aplicada en recuperación mejorada de crudo en un pozo ubicado en el estado Zulia, realizando evaluaciones fuera del medio poroso. El propósito de ésta investigación fue desarrollar una formulación de mezclas ASP compuesta por álcali orgánico y una nueva generación de surfactantes y polímero, para ser aplicada en la recuperación mejorada de crudo en el pozo. Como resultado se obtuvo un desempeño eficaz de varios de los sistemas ASP evaluados; las mezclas realizadas con los surfactantes de nueva generación y álcali orgánico permitieron obtener valores de tensión interfacial ultra-bajos, lo cual es lo esperado en los procesos de recuperación. Además el polímero no se vio afectado por la presencia de iones divalentes, arrojando valores óptimos de viscosidad.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Diseñar formulaciones de mezclas surfactante-polímero (SP) con potencial empleo en la recuperación mejorada de crudo extrapesado en un yacimiento perteneciente al Bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O.).

Objetivos Específicos

- Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) de los surfactantes éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio a través de medidas de tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y la solución acuosa de cada surfactante.
- Determinar las concentraciones óptimas de los polímeros Flopaam y Kypam, a emplear en las formulaciones SP, en función de su comportamiento interfacial.
- Medir la tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero.
- Evaluar a través del método de dispersión múltiple de luz, el efecto de la salinidad (KCl) en la estabilidad de los surfactantes de tipo éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio.
- Medir la tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero combinadas con KCl.
- Caracterizar las soluciones acuosas de los polímeros Flopaam y Kypam, y las mezclas SP con y sin KCl, a través de medidas de viscosidad.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y equipos

A continuación se presentan los materiales y equipos empleados en el desarrollo de la investigación.

3.1.1 Insumos

- **Crudo:** proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, específicamente del Bloque Junín, con una gravedad API igual a 8°. El crudo fue diluido a una relación 5% tolueno / 95% crudo, con el fin de reducir su gravedad API y así obtener una densidad del crudo menor a la del agua, para que pueda flotar en la misma y llevar a cabo las medidas de tensión interfacial. La densidad del crudo diluido fue de 0,9812 g/mL.
- **Agua de inyección:** para la preparación de todas las soluciones acuosas de surfactante y polímero realizadas en esta investigación se empleó agua de inyección, la cual consta de distintas sales, en diferentes proporciones, disueltas en agua destilada (ver tabla 2). Ésta agua de inyección fue preparada a escala de laboratorio.
- **Polímeros:** los polímeros empleados son del tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada, cuyos nombres comerciales son Flopaam y Kypam. Sus estructuras se muestran en las figuras 13 y 14.

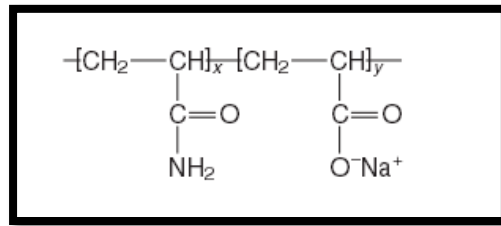


Figura 13. Estructura química del polímero Flopaam

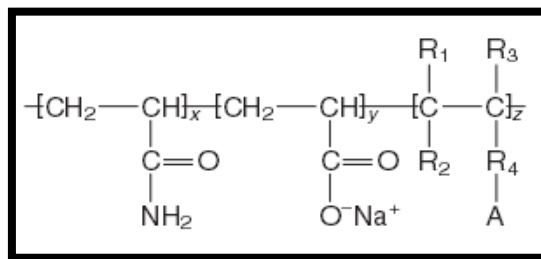


Figura 14. Estructura química del polímero Kypam

- **Surfactantes:** los surfactantes empleados son del tipo éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio, ambos aniónicos, cuyas estructuras se muestran a continuación en las figuras 15 y 16.

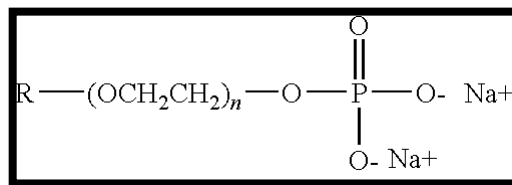


Figura 15. Estructura química del surfactante éster de fosfato

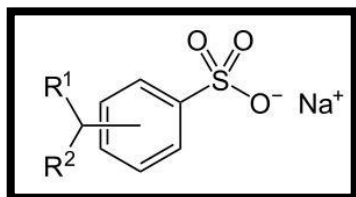


Figura 16. Estructura química del surfactante alquil aril sulfonato de sodio

- **Modificador de pH:** la monoetanolamina (MEA), es un compuesto químico orgánico compuesto por una amina primaria y por un alcohol primario, y actúa como una base débil soluble en agua. Dicho compuesto fue empleado como solución buffer para ajustar el pH de las soluciones acuosas de surfactante y las mezclas SP. Además, dicho aditivo puede activar las moléculas ácidas del crudo para crear surfactantes naturales que ayuden a mejorar el comportamiento interfacial.
- **Cloruro de potasio (KCl):** se emplea como un agente inhibidor de arcilla altamente efectivo. Generalmente, se utiliza en concentraciones del orden de 3% en peso. Además, la presencia de sales también ayuda a reducir la TIF.

3.1.2 Equipos utilizados

- **Balanza analítica**

Este instrumento es utilizado para medir la masa de las soluciones y reactivos. Se empleó una balanza digital marca AND, modelo GP 300, con apreciación de $\pm 0,0001$ g, y una balanza con apreciación de $\pm 0,01$ g, marca Mettler – Toledo PB-3002.

- **Densímetro digital**

Un densímetro es un instrumento que se utiliza para medir la densidad de algún elemento. El dispositivo utilizado en este proyecto es de la marca Anton Paar modelo DMA 4500 y se trata de un densímetro digital de soluciones acuosas que utiliza el

principio de funcionamiento del tubo de vidrio en forma de U oscilatorio y se vale de transductores electromagnéticos, sensores de temperatura (PT 100) y elementos digitales para calcular la densidad del líquido.

Los densímetros digitales basan su funcionamiento en la medición de la frecuencia natural de vibración del tubo en U, la cual varía dependiendo de la densidad del líquido que circula en su interior. Los modelos matemáticos desarrollados indican que existe una relación cuadrática entre la densidad y el periodo de oscilación asociado a la frecuencia de vibración mencionada [34] tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B$$

Ecuación 8

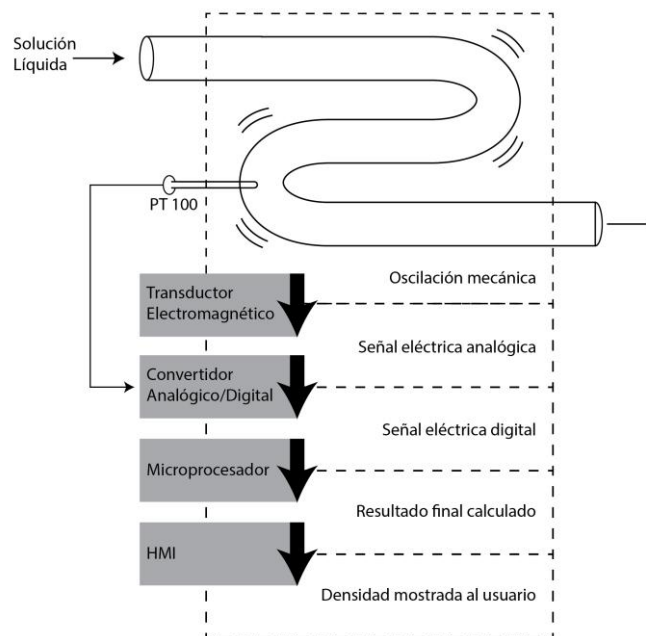


Figura 17. Funcionamiento de un densímetro digital (Elaboración propia)

- **Agitador magnético**

Este instrumento es empleado para preparar las soluciones acuosas requeridas en esta investigación, además de ser utilizado para la modificación del pH de las soluciones de

surfactante y las mezclas SP. Un agitador magnético es un equipo electrónico que gira en un rango de rpm y viene provisto de unas bobinas eléctricas que al ser activadas producen un campo electromagnético, el cual hace que la barra magnética que se sumerge en la solución se mueva en sentido giratorio a una velocidad determinada. Las barras de agitación se utilizan para cantidades de líquidos relativamente pequeños y que no sean muy viscosos [19].

- **pH-metro**

Es un instrumento que tiene un sistema electroquímico de dos electrodos, un electrodo selectivo a iones (membrana de vidrio) y un electrodo de referencia de calomel saturado, para medir el potencial que se desarrolla a través de la membrana que separa dos soluciones con diferente concentración de protones y así generar la medida de pH. En esencia, se trata de un voltímetro que mide el potencial de la celda (técnica potenciométrica), formada por los electrodos. Uno de los electrodos es sensible a la concentración de protones del medio en el que se sumerge, de manera que el voltaje que suministra los electrodos depende del pH del medio [35]. En esta investigación se empleó un pH-metro modelo Orion 4 Star.

- **Tensiómetro de la gota giratoria (Spinning Drop)**

Este equipo se utilizó para realizar las mediciones de tensión interfacial, la marca es Dataphysics y el modelo SVT20, cuyas partes se muestran en la figura 18 y está constituido principalmente por:

- ✓ Sistema de video con cámara CCD con una resolución máxima de 168 x 576 pixeles.
- ✓ Controlador de temperaturas entre -30°C hasta 130°C.
- ✓ Velocidad de rotación máxima de 20000 rpm.

Este método se basa en el equilibrio que existe entre las fuerzas de deformación que actúan sobre una gota de líquido sometida a rotación e inmersa en un fluido de mayor densidad y las fuerzas interfaciales entre la gota y el medio que se opone a la deformación [36].

El equipo puede llegar a medir tensiones de 10^{-6} mN/m. Cuenta con un software que permite la presentación de los valores de medición, la inclinación de la base giratoria con la celda de medida y la posición de la cámara. El tensiómetro SVT 20 trabaja con un capilar hecho de vidrio de borosilicato de 120 mm de largo y un diámetro interno de 4 mm, dicho capilar soporta temperaturas máximas de 90°C [36].

Según la forma de la gota (esférica o elongada), se utilizó el método de Young Laplace y Vonnegut, para realizar el cálculo de la tensión interfacial. Dichos métodos requieren la velocidad de rotación del capilar, los diámetros de la gota resultante luego de tener un equilibrio girostático y las densidades de los fluidos; éstos resultados son plasmados en un cuadro de tabulación y a su vez un gráfico donde se especifica el tiempo de deformación de la gota y el valor de la tensión registrado [37].

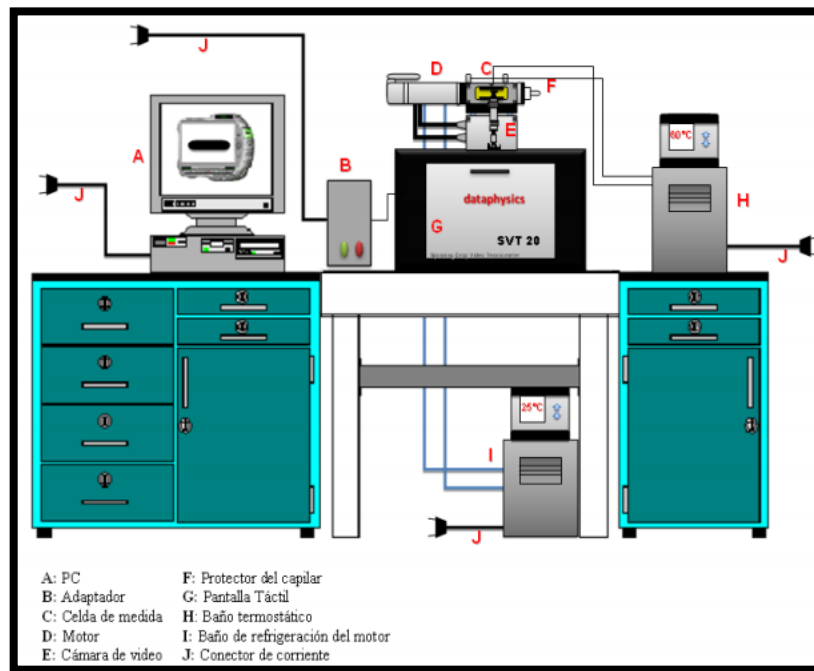


Figura 18. Partes de un Spinning Drop SVT 20 [19]

- **Turbiscan**

El equipo Turbiscan ha sido diseñado para el análisis de dispersiones concentradas y en particular de la estabilidad y/o inestabilidad de emulsiones o suspensiones. El equipo utiliza el método de dispersión múltiple de luz para realizar el análisis, dicho método se basa en el envío de fotones (luz) sobre la muestra desde una fuente de luz infrarroja. Estos fotones, después de haber sido dispersados por las partículas o gotas que conforman la emulsión o suspensión, emergen de la muestra y son observados por dos detectores situados en el cabezal óptico del equipo (detector de transmisión y detector de backscattering). El detector de transmisión generalmente se usa para muestras no opacas o transparentes y el detector de backscattering se emplea para muestras opacas [38]. El equipo puede ser configurado para “n” exploraciones en un lapso de tiempo determinado (en esta investigación el equipo se configuró para realizar las mediciones cada 5 minutos por un lapso de tiempo de 1 hora por cada muestra), además, posee un controlador de temperatura. La frase backscattering se refiere al

porcentaje de luz refractada o desviada una vez que la luz incidente pase a través de un medio disperso. El método permite visualizar que tan rápido ocurren los fenómenos de desestabilización en una solución, de manera más rápida y precisa que con el ojo humano [25].

- **Viscosímetro**

La caracterización reológica de las soluciones poliméricas y las mezclas SP con y sin sal (KCl), se realizó a través de un viscosímetro marca Anton Paar, modelo Physica. Un viscosímetro es un equipo empleado para medir la viscosidad y otros parámetros de flujo de un fluido. Básicamente, una pequeña cantidad de fluido está atrapado entre dos superficies geométricas, una superficie se mantiene estática y la otra en movimiento a velocidad constante [39]. Esto define la velocidad de cizallamiento, la cual está relacionada con la velocidad relativa de movimiento y la distancia entre la superficie móvil y la estática [40]. El equipo se encuentra conectado a una computadora que contiene un software, del cual se obtienen los valores de viscosidad en función de la tasa de corte o cizalla. El equipo consta de un baño térmico que permite ajustar la temperatura a un valor deseado.

Se empleó la geometría DG41 para realizar las medidas de viscosidad de los sistemas planteados. Las mediciones se realizaron a una temperatura de 50°C que corresponde a la temperatura del yacimiento, y a una tasa de corte fija de 10 s⁻¹.

3.2 Procedimientos de medición

3.2.1 Procedimiento para la medición de la densidad

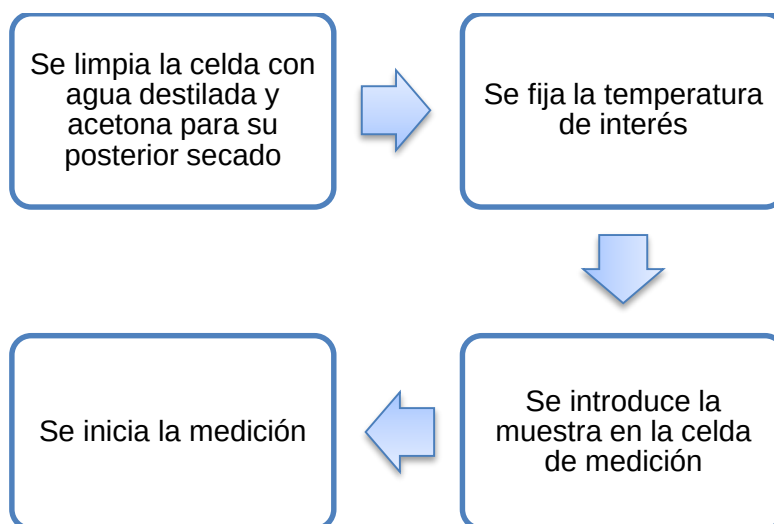


Figura 19. Esquematización general del procedimiento para medir la densidad

3.2.2 Procedimiento para modificar el pH de las soluciones acuosas

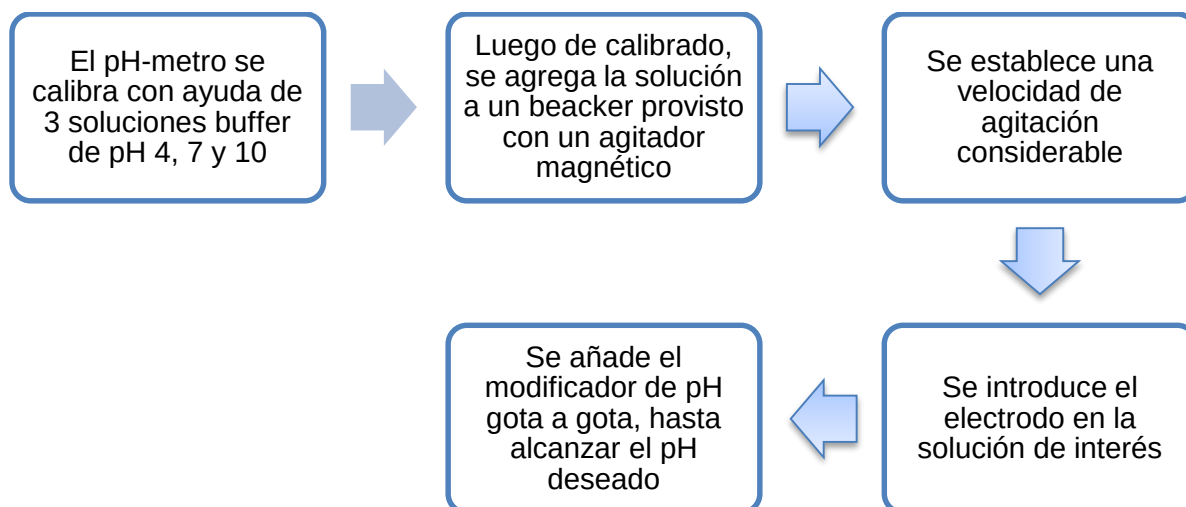


Figura 20. Esquematización general del procedimiento para modificar el pH

3.2.3 Procedimiento para la medición de la tensión interfacial

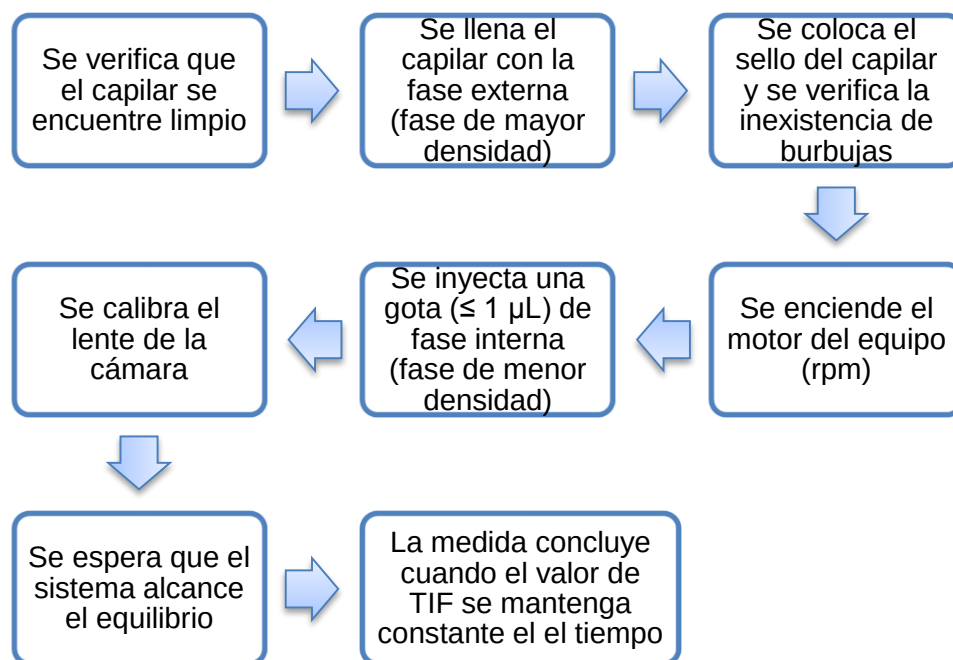


Figura 21. Esquematzación general del procedimiento para medir TIF

3.2.4 Procedimiento para determinar la estabilidad de una emulsión o suspensión

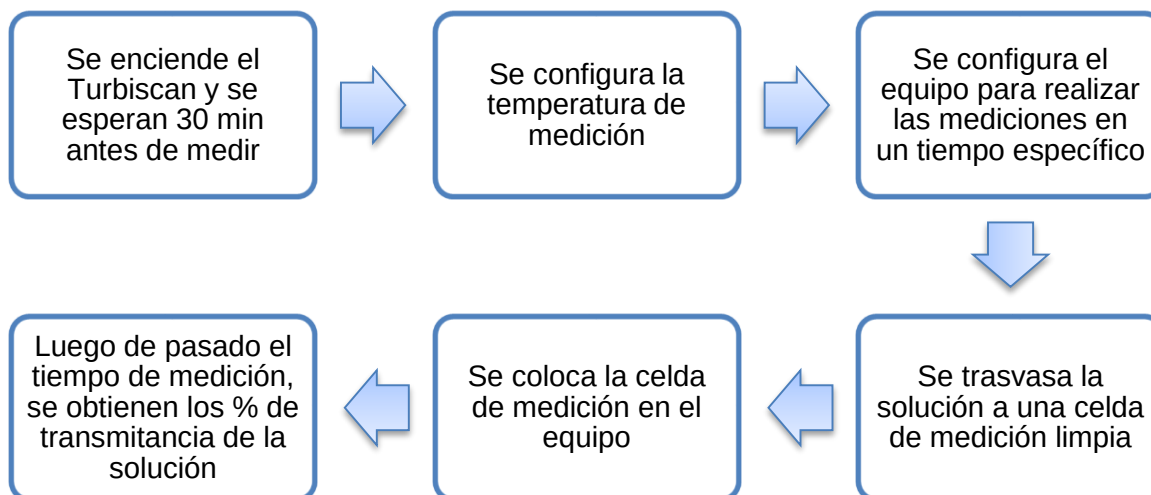


Figura 22. Esquematzación general del procedimiento para determinar la estabilidad de una emulsión o suspensión

3.2.5 Procedimiento para realizar las mediciones de viscosidad

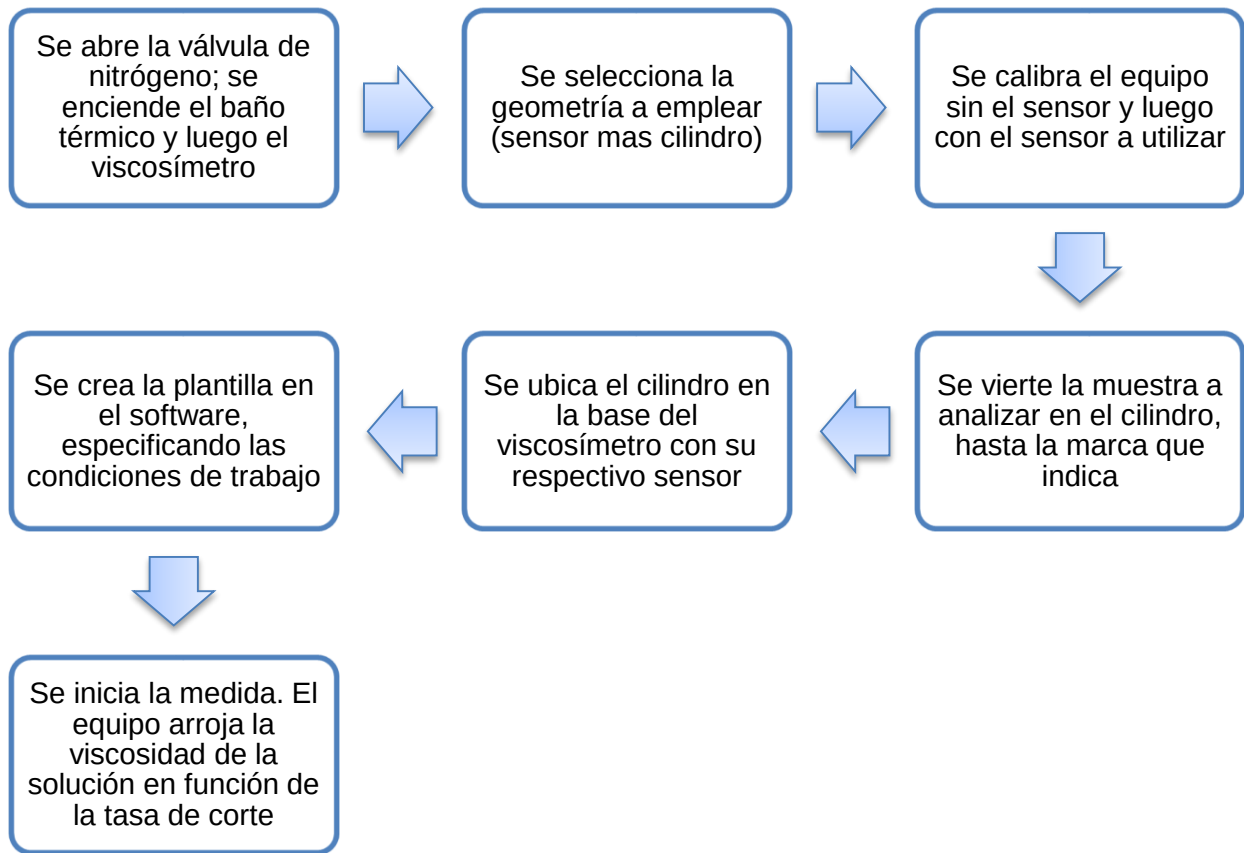


Figura 23. Esquematzación general del procedimiento para determinar la viscosidad de una solución

3.3 Preparación de las soluciones acuosas

3.3.1 Preparación del agua de inyección

Todas las soluciones realizadas en esta investigación fueron elaboradas con agua de inyección. La misma se preparó a escala de laboratorio y consta de distintas sales disueltas en agua destilada en diferentes proporciones, las cuales fueron verificadas

mediante un análisis del agua de inyección proveniente de uno de los yacimientos del Bloque Junín, realizado por el departamento de Química Analítica de PDVSA-Intevep. En la tabla 2 se muestran las sales utilizadas para la preparación del agua de inyección, así como su orden de agregado, para un volumen total de 2 litros. El agua de inyección se prepara con ayuda de un agitador magnético para la disolución total de las sales.

Tabla 2. Composición del agua de inyección (Fuente: Gerencia de Química Analítica Intevep, 2012)

Nombre de la sal	Fórmula	Concentración (ppm)	Cantidad de sal para 2 L de solución (g)
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	7,39	0,0148
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	315,28	0,6306
Cloruro de sodio	NaCl	12,26	0,0245
Cloruro de potasio	KCl	9,11	0,0183
Cloruro de calcio di-hidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	10,97	0,0219
Cloruro de magnesio hexa-hidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	22,75	0,0455

3.3.2 Preparación de las soluciones poliméricas

Se preparan soluciones de cada polímero a concentraciones que varían desde 500-4500 ppm, con agua de inyección, siguiendo la ecuación 9.

$$\text{g de polímero} = \text{ppm de polímero (mg/L)} * \text{Vol. total (L)} * 1 \text{ g/1000 mg} \quad \text{Ecuación 9}$$

Las soluciones de polímero se preparan en vasos de precipitado de 100 mL, previamente lavados con acetona y agua destilada. Se procedió de la siguiente manera:

- Se pesa en una balanza analítica la cantidad de agua necesaria en función de la concentración a preparar, para una masa total de solución de 100 g.
- Se pesa la cantidad de polímero en base a la concentración deseada.
- Con un agitador magnético se inicia una vigorosa agitación del agua.
- Una vez que se forme un vórtice profundo y estable se agrega 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 disminuye la velocidad de agitación para evitar la degradación mecánica de las macromoléculas. Esta solución se continuó agitando por 3 horas aproximadamente. A este tiempo se considera que el polímero se disuelve e hidrata completamente.
- Los vasos se tapan con papel de aluminio para evitar la contaminación por agentes extraños y su degradación.

3.3.3 Preparación de las soluciones madre de surfactante

Se preparan 500 mL de una solución madre de cada surfactante a una concentración de 1000 ppm. El procedimiento detallado es el siguiente:

- En un vaso de precipitado de 250 mL, previamente lavado con acetona y agua destilada, se pesa la cantidad de surfactante necesaria para alcanzar la concentración de 1000 ppm, tal como se describe en la ecuación 10.

$$\text{g de surf.} = \text{ppm de surfactante (mg/L)} \times \text{Vol. total (L)} \times 1 \text{ g/1000 mg} \quad \textbf{Ecuación 10}$$

- Se añade agua de inyección en el vaso de precipitado que contenía la masa de surfactante, y se somete a agitación con un agitador magnético hasta que el surfactante se solubiliza completamente.

- Una vez disuelto el surfactante se coloca la solución en un balón aforado de 1 L y se afora con agua de inyección, realizando movimientos lentos de mezclado para homogenizar la solución.

3.3.4 Preparación de las soluciones acuosas del surfactante para la determinación de la CMC

Se preparan soluciones a diferentes concentraciones en vasos de precipitado de 100 mL (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ppm) pesando alícuotas correspondientes de la solución madre y completando con la masa de agua necesaria para alcanzar 100 g en total. Haciendo uso de la ecuación 11 se determina el volumen de solución madre necesaria para preparar los patrones, luego con la densidad del agua ($\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/mL}$) se calculan los gramos necesarios para la solución diluida, haciendo uso de la ecuación 12.

$$V_d * C_d = V_c * C_c \quad \text{Ecuación 11}$$

$$g_c = \rho * V_c \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

V_d = volumen de la solución diluida (mL)

C_d = concentración de la solución diluida (ppm)

V_c = volumen de la solución concentrada (mL)

C_c = concentración de la solución concentrada (ppm)

g_c = gramos de la solución concentrada (g)

ρ = densidad del agua (g/mL)

Las soluciones se mantienen en agitación por aproximadamente 5 minutos para homogenizarlas correctamente.

Para realizar las mediciones de tensión interfacial entre el crudo y la solución acuosa de surfactante, las mismas deben tener un pH igual a 10, debido a que a este pH los surfactantes utilizados muestran un mejor desempeño con respecto a la reducción de la TIF, además que de esta manera se obtienen las mediciones de TIF a una misma condición de pH. Como modificador de pH se utiliza la monoetanolamina (MEA), empleándose un pH-metro para el ajuste correcto del pH de las soluciones.

3.3.5 Preparación de las mezclas surfactante-polímero

- Se prepara la solución acuosa de surfactante y se ajusta el pH como se explica en el paso anterior, realizando los cálculos correspondientes en base al volumen total de solución a preparar.
- Luego de homogenizada la solución, la agitación se lleva al valor máximo para formar el vórtice y agregar el polímero lentamente.
- Una vez agregado el polímero se baja la velocidad de agitación y se mantiene agitando por 3 horas aproximadamente.
- Se verifica el pH de la solución, ajustándose nuevamente a la condición deseada (pH=10) en caso de que el pH cambie.
- La solución se deja reposar por 24 horas en una nevera para evitar su degradación y ataque bacterial.

3.3.6 Preparación de las soluciones acuosas de surfactante con KCl

- Se preparan las soluciones acuosas de cada surfactante, a una concentración igual a la CMC de cada uno.
- Luego de disuelto el surfactante, se ajusta el pH de la solución a 10 utilizando MEA.

- Se agrega el porcentaje requerido de KCl, sabiendo que 1% KCl = 10000 ppm, luego se utiliza la ecuación 10 para calcular la cantidad de sal a agregar en las soluciones.

3.3.7 Preparación de las mezclas surfactante-polímero-KCl

- Se prepara la solución acuosa de surfactante y se ajusta el pH a 10, realizando los cálculos correspondientes en base al volumen total de solución a preparar.
- Una vez disuelto el surfactante, se agrega 3% de KCl, agitando continuamente.
- Luego de homogenizada la solución, la agitación se lleva al valor máximo para formar el vórtice y agregar el polímero lentamente.
- Una vez agregado el polímero se baja la velocidad de agitación y se mantiene agitando por 3 horas aproximadamente.
- Se verifica el pH de la solución, ajustándose nuevamente a la condición deseada (pH=10) en caso de que el pH cambie.
- La solución se deja reposar por 24 horas en una nevera para evitar su degradación y ataque bacterial.

3.4 Evaluación experimental

3.4.1 Determinación de la CMC de los surfactantes

- Se prepara una solución madre de 1000 ppm del surfactante a utilizar, a partir de la cual se toman alícuotas con las cuales se prepara un barrido de concentraciones de 10 ppm a 100 ppm. Se mide la densidad de cada solución y del crudo diluido a 50°C según lo explicado en el punto 3.2.1.
- Se mide la TIF a 50°C entre cada una de las soluciones y el crudo, acatando los procedimientos explicados en el punto 3.2.3.

- Se grafican los valores de TIF obtenidos para cada una de las concentraciones en estudio.
- Se determina el valor de la CMC. Este valor corresponde a la concentración a partir de la cual la TIF se mantiene constante.

3.4.2 Determinación de la actividad interfacial de los polímeros

- Se preparan las soluciones poliméricas según lo explicado en el punto 3.3.2. Se mide la densidad de cada solución y el crudo diluido a 50°C.
- Se mide la TIF a 50°C entre cada una de las soluciones poliméricas y el crudo, acatando los procedimientos explicados en el punto 3.2.3.
- Se grafican los valores de TIF obtenidos para cada una de las concentraciones en estudio.
- Se determina la concentración óptima de polímero a utilizar en las mezclas SAP. Este valor corresponde a la concentración de polímero a partir de la cual la TIF se mantuvo constante.

3.4.3 Determinación de la TIF de la mezcla polímero-surfactante

- Se preparan las distintas mezclas según lo explicado en el punto 3.3.5. Se mide la densidad de cada solución y el crudo diluido a 50°C.
- Se mide la TIF a 50°C entre cada una de las mezclas preparadas y el crudo, atacando los procedimientos explicados en el punto 3.2.3.
- Se grafican los valores de TIF obtenidos para cada una de las mezclas en estudio.
- Se determina la relación polímero-surfactante más adecuada, de cada mezcla, para su posterior estudio con sal (KCl).

3.4.4 Determinación de la estabilidad de los surfactantes ante KCl

- Se preparan soluciones acuosas de cada surfactante según lo explicado en el punto 3.3.6, a una concentración de 10 veces su CMC.
- Las mediciones se realizan con 0% y 3% de KCl, según lo explicado en el punto 3.2.4.
- Finalmente se obtienen los valores promedios de transmitancia y se determina si los surfactantes en estudio son adecuados para realizar el análisis de las mezclas SP con KCl.

3.4.5 Determinación de la TIF de la mezcla polímero-surfactante-KCl

- Se preparan las 4 mezclas (EF-FI / EF-Ky / ASS-FI / ASS-Ky) que tienen un mejor desempeño en cuanto a su comportamiento interfacial y se mide la densidad de cada solución a 50°C.
- Se mide la TIF a 50°C entre cada mezcla y el crudo diluido, acatando el procedimiento explicado en el punto 3.2.3.
- Se evalúa cuál de estas mezclas da una TIF adecuada para su futura aplicación en los procesos de recuperación mejorada según su comportamiento interfacial ($\leq 10^{-2}$ mN/m).

3.4.6 Medición de viscosidad

- La caracterización reológica (medición de viscosidad) se le realiza a los polímeros Flopaam y Kypam en su concentración óptima, a los sistemas SP que tienen un mejor desempeño en cuanto a su comportamiento interfacial y por último a dichas mezclas SP con 3% de KCl.
- La viscosidad de dichas soluciones se mide a 50°C, siguiendo el procedimiento explicado en el punto 3.2.5.

- Se evalúa cual sistema tiene una viscosidad óptima para su futura aplicación en los procesos de recuperación mejorada (50-100 cP) [17].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusiones de las distintas pruebas de laboratorio realizadas para cumplir los objetivos planteados. Inicialmente se determinó la concentración micelar crítica de los surfactantes en estudio para establecer la mínima concentración que asegure la formación de micelas. Luego se determinó la concentración óptima de polímero a utilizar en las mezclas SP, para continuar con el estudio interfacial y evaluación del comportamiento reológico de las mezclas SP realizadas.

Por otra parte se evaluó la estabilidad de los surfactantes utilizados ante la presencia de un electrolito, con la finalidad de considerar la adición de sales a las mezclas SP realizadas anteriormente ya que existen antecedentes que arrojan que la TIF disminuye ante la presencia de sales, además que ayuda a evitar el hinchamiento de arcillas.

4.1 Concentración Micelar Crítica (CMC) de los surfactantes éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio.

Mediante la inyección de soluciones de surfactantes, el crudo residual puede ser movilizado debido a una dramática reducción de la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa, incrementando así el número capilar, lo cual es efectivo en los procesos de recuperación mejorada. El efecto de dos surfactantes aniónicos en la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa, fueron investigados a diferentes concentraciones de surfactante. Dichas soluciones fueron ajustadas a 10 unidades de pH usando monoetanolamina (MEA), cuya adición puede incidir directamente en el comportamiento interfacial de la solución acuosa-crudo, debido a que puede promover

la activación de las moléculas ácidas del crudo, las cuales actúan como surfactantes naturales, cambiando las propiedades a nivel interfacial.

En la figura 24 se muestra el comportamiento de la tensión interfacial, en cada surfactante, observándose que los valores de TIF disminuyen a medida que aumenta la concentración del surfactante, hasta llegar a un mínimo valor y finalmente permanecer prácticamente constante. A medida que la concentración de surfactante aumenta, dichas moléculas se adsorben en la interfase crudo/agua y debido a esto, la tensión interfacial empieza a decrecer rápidamente [41].

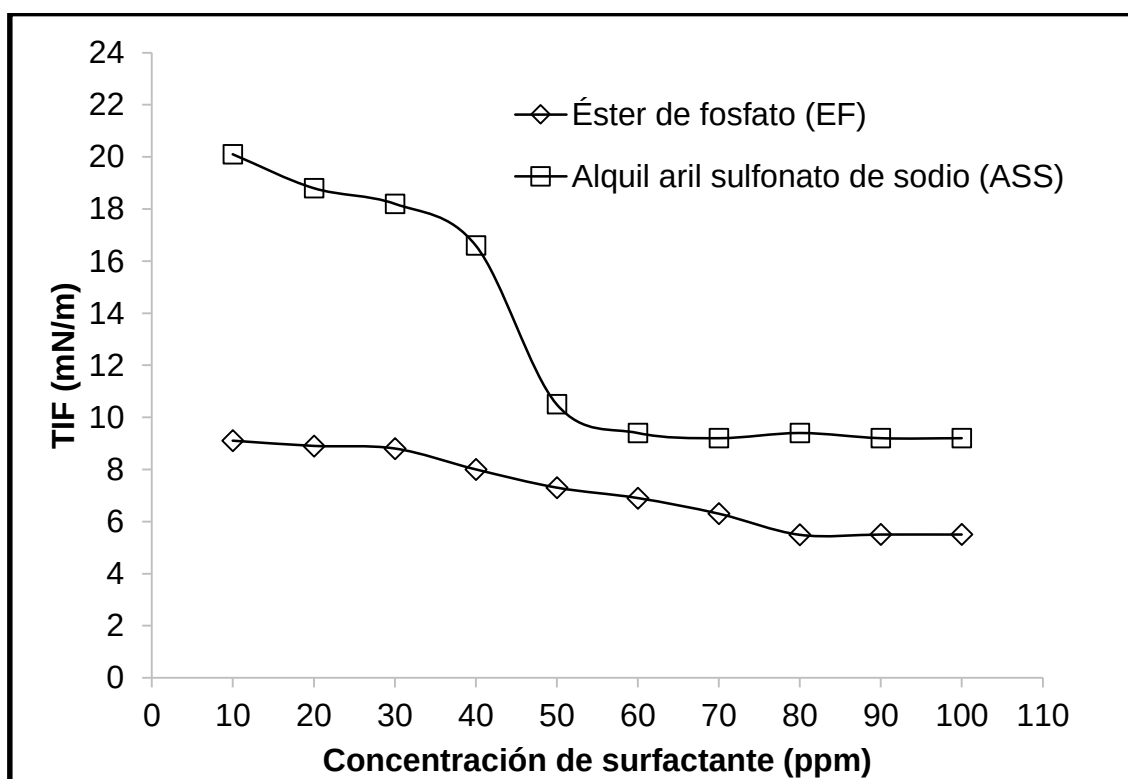


Figura 24. Gráfico de TIF vs. Concentración de surfactante (a 50 °C y pH=10)

El valor de la tensión interfacial pasa a través de un mínimo, en donde la interfase se satura con monómeros de surfactante y comienzan a formarse agregados entre ellos,

los cuales se conocen con el nombre de micelas. Esta concentración de surfactante corresponde al mínimo de tensión interfacial y es llamada concentración micelar crítica (CMC). Una vez llegada a esta concentración, cualquier cantidad adicional de surfactante no va a cambiar considerablemente los valores de tensión interfacial, manteniéndose prácticamente constante. Las concentraciones de 80 y 60 ppm de las soluciones acuosas del surfactante éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio respectivamente, corresponden a la CMC, donde a partir de estas concentraciones la tensión no varía significativamente, tal como se muestra en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante EF para la determinación de la CMC a 50°C y pH=10

[EF] (ppm)	TIF $\pm$ DE (mN/m)
10	9,1 $\pm$ 0,6
20	8,9 $\pm$ 0,5
30	8,8 $\pm$ 0,6
40	8,0 $\pm$ 0,5
50	7,3 $\pm$ 0,3
60	6,9 $\pm$ 0,3
70	6,3 $\pm$ 0,1
80	5,5 $\pm$ 0,1
90	5,5 $\pm$ 0,4
100	5,5 $\pm$ 0,1

Tabla 4. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante ASS para la determinación de la CMC a 50°C

[ASS] (ppm)	TIF $\pm$ DE (mN/m)
10	20,1 $\pm$ 0,8
20	18,8 $\pm$ 0,4
30	18,2 $\pm$ 0,6
40	16,6 $\pm$ 0,4
50	10,5 $\pm$ 0,4
60	9,4 $\pm$ 0,5
70	9,2 $\pm$ 0,2
80	9,4 $\pm$ 0,2
90	9,2 $\pm$ 0,2
100	9,2 $\pm$ 0,3

Al comparar el rendimiento de diferentes surfactantes en los fenómenos interfaciales en general, es necesario distinguir entre la cantidad de surfactante requerida para producir un cambio en la energía libre interfacial, lo cual se conoce como eficiencia, y el cambio máximo en el fenómeno que el surfactante puede producir independientemente de la cantidad utilizada, característica conocida como eficacia [22]. La CMC del surfactante éster de fosfato se encuentra en 80 ppm con un valor de TIF igual a 5,49 mN/m, mientras que la CMC del alquil aril sulfonato de sodio se encuentra en una concentración menor (60ppm) con una TIF igual a 9,4 mN/m, lo que quiere decir, en el

caso del alquil aril sulfonato de sodio, que se requiere de una menor cantidad de surfactante en solución acuosa para que se formen las micelas y la TIF permanezca prácticamente constante a partir de este punto, siendo éste surfactante más eficiente. En relación al éster de fosfato, se logran valores más bajos de TIF, independientemente de la cantidad de surfactante en solución acuosa, por lo que se puede afirmar que éste tensoactivo es más eficaz.

4.2 Determinación de las concentraciones óptimas de los polímeros Flopaam y Kypam

En los procesos de recuperación mejorada, los polímeros actúan incrementando la viscosidad del agua, con el fin de alcanzar una relación de movilidad cercana a la unidad, favoreciendo así un desplazamiento homogéneo, lo cual mejora la eficiencia volumétrica de barrido y el factor de recobro [42]. Para caracterizar la solución acuosa de cada polímero, se realizaron medidas de TIF entre el crudo y las soluciones poliméricas, y medidas de viscosidad de dichas soluciones. Los polímeros elegidos para la investigación son del tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada, llamados comercialmente Flopaam y Kypam. Los resultados obtenidos para dichos análisis se muestran a continuación.

4.2.1 Caracterización interfacial del sistema crudo/soluciones acuosas de los polímeros Flopaam y Kypam

Se realizaron soluciones acuosas de polímero en un rango de concentración de 500 a 4500 ppm. La figura 25 muestra los resultados obtenidos de la TIF para cada sistema estudiado.

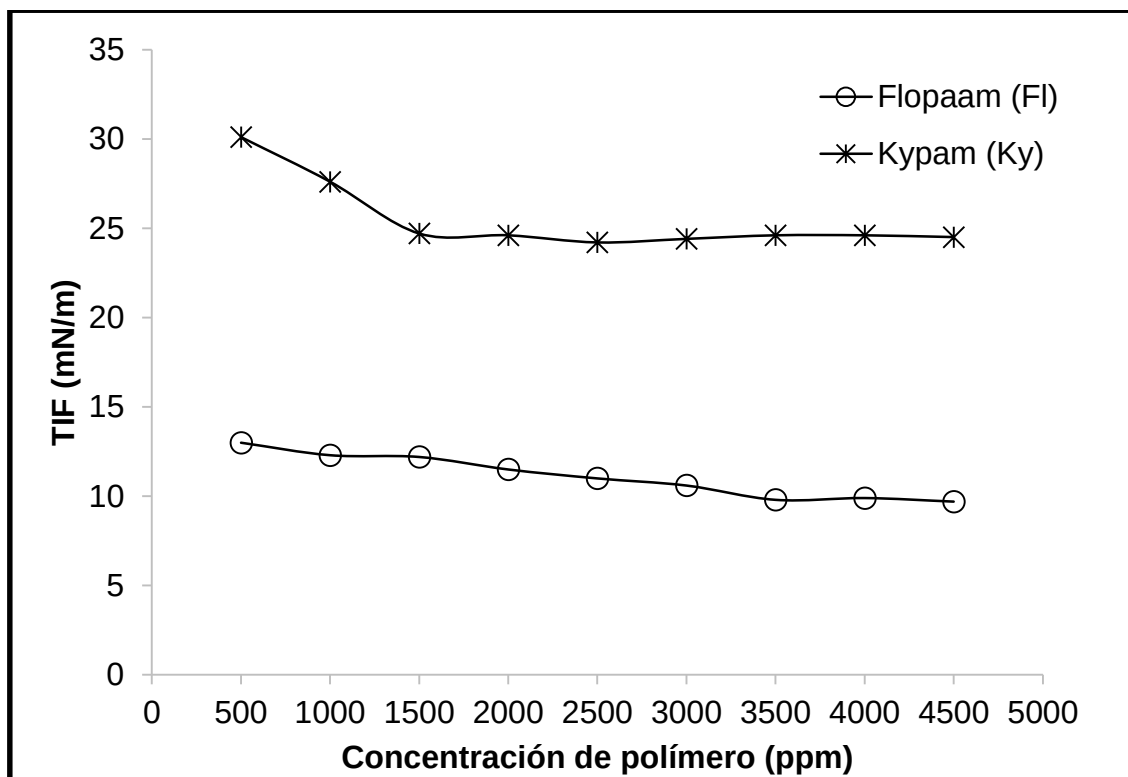


Figura 25. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de los Polímeros FI y Ky para el sistema crudo / SAP a 50°C

Las tablas 5 y 6, muestran los valores de TIF obtenidos para las soluciones acuosas de los polímeros FI y Ky, la variación observada es de 13,0 a 9,7 mN/m y de 30,1 a 24,5 mN/m respectivamente.

Tabla 5. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero FI a 50°C

[FI] (ppm)	TIF $\pm$ DE (mN/m)
500	13,0 $\pm$ 0,8
1000	12,3 $\pm$ 0,7
1500	12,2 $\pm$ 0,6

2000	$11,5 \pm 0,9$
2500	$11,0 \pm 0,8$
3000	$10,6 \pm 0,4$
3500	$9,8 \pm 0,3$
4000	$9,9 \pm 0,3$
4500	$9,7 \pm 0,3$

Tabla 6. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero Ky a 50°C

[Ky] (ppm)	TIF $\pm$ DE (mN/m)
500	$30,1 \pm 0,9$
1000	$27,6 \pm 0,8$
1500	$24,7 \pm 0,8$
2000	$24,6 \pm 0,5$
2500	$24,2 \pm 0,8$
3000	$24,4 \pm 0,9$
3500	$24,6 \pm 0,7$
4000	$24,6 \pm 0,8$
4500	$24,5 \pm 0,7$

Una sustancia puede tener propiedades tensoactivas si tiene una tensión superficial/interfacial 20 mN/m por debajo de la del agua [22]. Como se observa en las tablas 5 y 6, cada polímero reduce la TIF del agua, la cual es de 72 mN/m, por lo que se puede afirmar que los polímeros en estudio presentan propiedades tensoactivas. Las curvas representadas en la figura 25 presentan igualmente una concentración micelar crítica, donde se asume que ocurre la formación de micelas en el medio, llegando a una concentración donde los valores de TIF permanecen constantes, al igual que lo que ocurre con los tensoactivos convencionales.

En base a esto, se toman como concentraciones óptimas los valores de 1500 ppm para el polímero Kypam, con un valor de TIF igual a 24,7 mN/m (mayor eficiencia), y de 3500 ppm para el polímero Flopaam, con una TIF igual a 9,8 mN/m (mayor efectividad).

4.2.2 Viscosidad de las soluciones acuosas de los polímeros Flopaam y Kypam

En la figura 26 se observan los resultados de viscosidad obtenidos para los polímeros Flopaam (Fl) y Kypam (Ky) a su CMC, 3500 ppm y 1500 ppm respectivamente. El estudio reológico se realizó a 50°C y en un rango de tasa de corte entre 10 s⁻¹ y 645 s⁻¹, con el fin de observar el comportamiento de la viscosidad de la solución al momento de someterla a una acción mecánica.

La viscosidad de los polímeros se determinó a una temperatura fija de 50°C, ya que esta es la temperatura del yacimiento, además que la viscosidad de los polímeros varía con la temperatura.

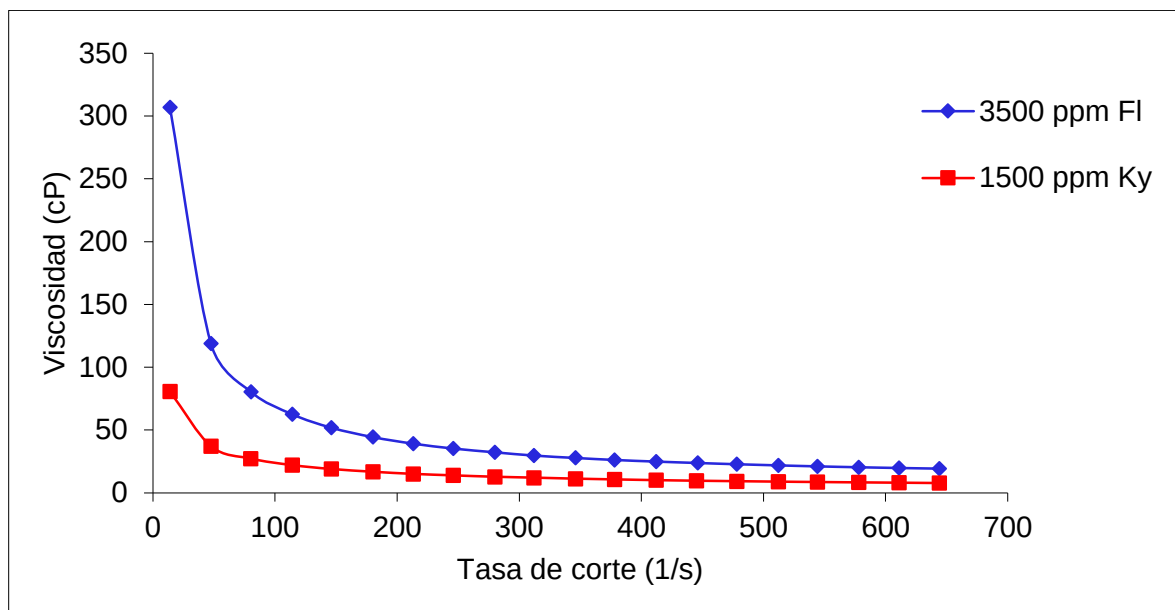


Figura 26. Viscosidad en función de la tasa de corte de las soluciones acuosas de los polímeros FI y Ky a sus concentraciones óptimas

Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas poseen grupos carboxilatos (COO^-), cuyas cargas negativas se repelen entre sí, manteniendo a la molécula tensa, lo que se traduce en una solución de alta viscosidad [28]. Según lo observado en la figura 26, se puede deducir que a medida que aumenta la concentración de un polímero, existe un incremento en la viscosidad, esto debido a la presencia de mayor cantidad de grupos carboxilatos en la solución con Flopaam, cuya repulsión hace que la estructura flexible del polímero se estire, lo cual se traduce en una solución de alta viscosidad, en comparación a las soluciones de Kypam, cuya concentración es menor y por lo tanto presenta una menor cantidad de estos grupos en solución.

A pesar de que el Kypam se considera un polímero que en solución acuosa presenta mayor viscosidad que el Flopaam, a las mismas condiciones [28], la CMC encontrada de dicho polímero (Kypam) es menor a la encontrada para el polímero Flopaam, y por ende presenta un menor poder viscosificante en solución, ya que existe una menor

repulsión entre las cargas negativas existentes en las cadenas poliméricas debido a que hay menor cantidad de polímero, y por ende menor cantidad de grupos carboxilo.

Por otro lado, se observa una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la tasa de corte, esto debido a la acción mecánica a la cual está siendo sometida la solución polimérica provocando su degradación, alineando la estructura del polímero a las líneas de flujo, y por lo tanto, disminuyendo su viscosidad. En la tabla 7, se muestran los resultados de la viscosidad de las soluciones de polímero a sus concentraciones óptimas, específicamente a 10 s^{-1} y 645 s^{-1} , con el fin de observar la drástica disminución de viscosidad, luego de que la solución fue sometida a una acción mecánica. Vale destacar que la velocidad promedio de los fluidos en el yacimiento en estudio es de 10 s^{-1} [42] y es por esto que los análisis de viscosidad subsecuentes se realizaron a esta tasa de corte específica.

Tabla 7. Valores de viscosidad para las soluciones acuosas de los polímeros FI y Ky a la concentración óptima

Tipo de polímero	Concentración óptima (ppm)	Viscosidad (cP) a 50°C	
		10 s^{-1}	645 s^{-1}
Flopaam	3500	307	19,3
Kypam	1500	80,7	7,68

4.3 Mediciones de tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero

En estudios anteriores [43], se observó que la tensión interfacial no varía significativamente cuando las concentraciones sobrepasan el valor de la CMC de un

surfactante aniónico, lo que quiere decir, que un exceso de micelas no cambia la actividad interfacial entre el crudo y el agua, por lo que se propuso realizar distintas mezclas compuestas por un surfactante y un polímero, donde se probó un rango de concentraciones de surfactante, a partir de la CMC correspondiente de cada uno, mezcladas con la concentración óptima de cada polímero determinada anteriormente, para luego seleccionar en cuál de estas mezclas se observa una mejor interacción, es decir cual genera menor tensión interfacial.

Otra razón importante por la cual se decidió realizar un barrido de concentraciones de surfactante por encima de la CMC de cada uno, es que en el yacimiento ocurren fenómenos de adsorción, generando pérdida del inventario de surfactante durante el desplazamiento de la solución inyectada. Dichas concentraciones de surfactante fueron mezcladas con la concentración óptima de cada polímero estudiadas anteriormente, resultando en cuatro mezclas principales. Además, se realizó una evaluación de la viscosidad de los sistemas que arrojaron mejor comportamiento interfacial. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.3.1 Tensión interfacial entre la mezcla EF+FI/crudo

La TIF de un sistema que contiene sólo surfactante, no varía cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC [44], en cambio cuando existe una mezcla de un surfactante con otro aditivo, este valor puede cambiar en función a las interacciones que prevalecen, variando la concentración micelar crítica. En la tabla 8 se muestran los valores de TIF entre el crudo y las diferentes relaciones éster de fosfato-flopaam (EF-FI), donde se observa que la formación de micelas ocurre en el Sistema E, arrojando un valor de TIF de 0,87 mN/m.

Tabla 8. Valores de tensión interfacial entre el EF+FI/crudo a 50°C

Sistema	Descripción	Relación [Surfactante] / [Polímero]	TIF ± DE (mN/m)
A	80 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,02	7,6 ± 0,2
B	800 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,23	4,6 ± 0,2
C	2400 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,69	4,1 ± 0,1
D	4800 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	1,37	1,74 ± 0,02
E	6400 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	1,83	0,87 ± 0,01
F	7200 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	2,06	0,84 ± 0,02
G	8000 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	2,29	0,830 ± 0,009

En esta mezcla, la concentración ideal de surfactante fue de 6400 ppm, que mezclados con la concentración óptima del polímero Flopaam, arrojó una tensión interfacial (TIF) baja, la cual se mantuvo prácticamente constante luego de seguir añadiendo surfactante al medio, tal como se observa en la figura 27. Evidentemente, cuando 6400 ppm del surfactante éster de fosfato se mezclan con 3500 ppm del polímero Flopaam, se genera una interacción positiva que permite obtener valores de TIF en el orden de 10^{-1} mN/m, sin embargo, el valor ideal de TIF esperado para los procesos de recuperación mejorada debe estar en el orden de 10^{-3} – 10^{-4} mN/m para poder producir un aumento en el número capilar de 3 o 4 órdenes de magnitud, y así lograr que la saturación residual de petróleo sea baja, lo que se traduce en un aumento del factor de recobro.

En la figura 27 se evidencia la existencia de cuatro regiones. En la primera región se observa un decremento de la TIF, debido a que una porción de las moléculas de surfactante se encuentra distribuida en la interfase agua/crudo; las cabezas hidrofílicas

de dicho surfactante pueden estar asociadas a algunas cadenas de polímero, mejorando las propiedades interfaciales de la solución, esto se debe a que el polímero reduce la repulsión existente entre las cabezas del surfactante, produciendo un apantallamiento, lo cual incrementa el factor de empaquetamiento del surfactante y permite formar un complejo polímero-surfactante en la interfase que baja la TIF [45]. A cierta concentración de surfactante, denominada concentración de asociación crítica (CAC) y denotada como T_1 , hay un inicio de la asociación del surfactante al polímero, debido a esto, luego de este punto, no se evidencia un incremento de la actividad de surfactante y por lo tanto la TIF no baja significativamente, lo cual se observa en la segunda región. Una vez que el polímero se encuentre saturado con moléculas de surfactante (punto T_2'), aumenta la concentración de los monómeros de surfactante y también su actividad interfacial, por lo que existe una disminución de la TIF (tercera región), hasta que la concentración de surfactante llega a la CMC (punto T_2), donde a partir de dicho punto comienza la formación de micelas de surfactante manteniéndose la TIF constante, lo cual se evidencia en la cuarta región [46].

A pesar de que no se obtuvo un valor de TIF bajo o ultra-bajo (10^{-3} mN/m o 10^{-4} mN/m) en las mezclas SP (EF+FI) estudiadas anteriormente, se logró una sinergia entre los componentes de la mezcla que logró reducir la TIF considerablemente.

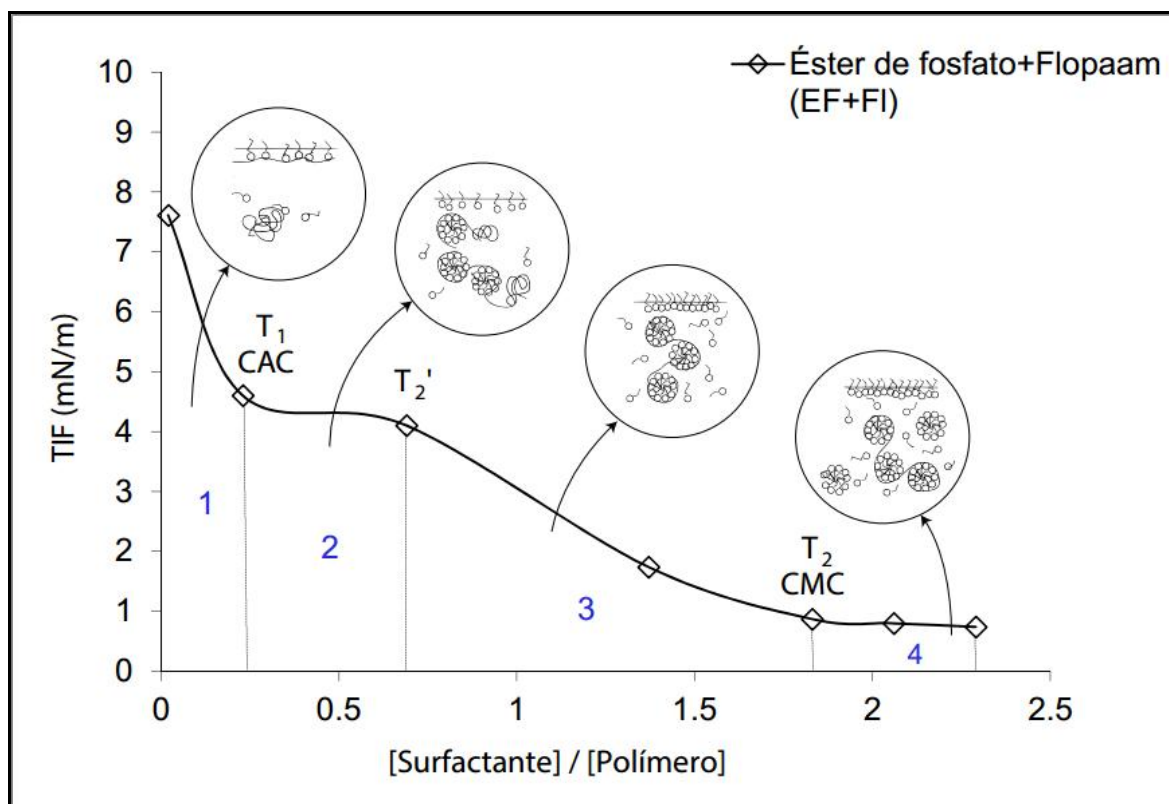


Figura 27. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[EF]/[F]$ para el sistema crudo / EF / 3500 ppm de polímero FI a 50°C y pH=10

4.3.2 Tensión interfacial entre la mezcla EF+Ky/crudo

En la tabla 9 se muestran los valores de TIF entre el crudo y las diferentes relaciones éster de fosfato-kypam (EF-Ky), observándose en este caso que la formación de micelas ocurre en el Sistema K, generando una TIF de 1,93 mN/m.

Tabla 9. Valores de tensión interfacial entre el EF+Ky/crudo a 50°C

Sistema	Descripción	Relación [Surfactante] / [Polímero]	TIF ± DE (mN/m)
H	80 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	0,05	12,3 ± 0,2
I	800 ppm EF / 1500ppm Ky / Crudo F.P.O.	0,53	5,9 ± 0,1
J	2400 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	1,60	5,2 ± 0,2
K	4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	3,20	1,93 ± 0,01
L	6400 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	4,27	1,89 ± 0,02
M	7200 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	4,80	1,83 ± 0,06

En esta mezcla, la formación de micelas ocurrió a una relación EF/Ky de 3,2 con una tensión interfacial de 1,93 mN/m, en otras palabras, a partir de esta relación la TIF se mantuvo constante tal como se muestra en la figura 28. Los valores de TIF obtenidos en este sistema no llegaron a ser bajos, pero es conveniente señalar que estas mezclas lograron reducir significativamente la tensión en comparación a sus componentes por individual.

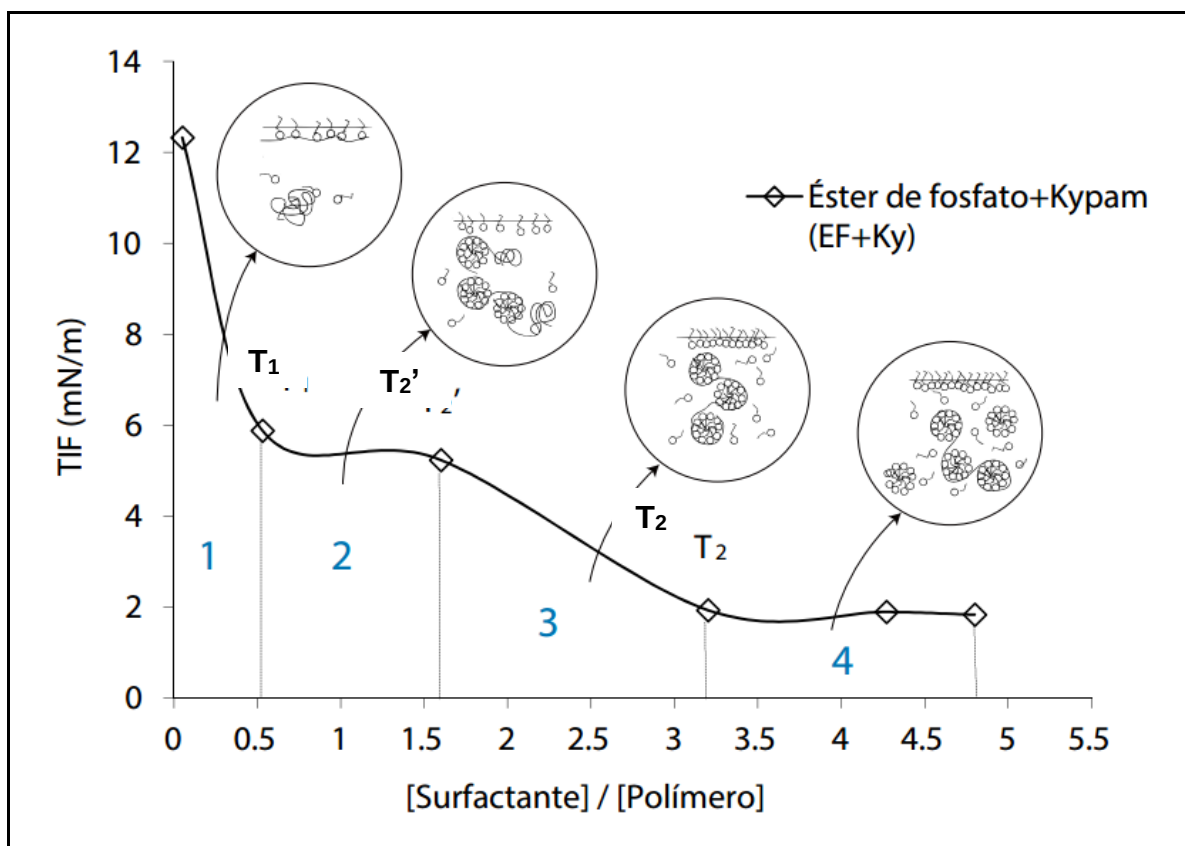


Figura 28. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[EF]/[Ky]$ para el sistema crudo / EF / 1500 ppm de polímero Ky a 50°C y pH=10

Igualmente que en la mezcla anterior, se observan cuatro regiones, la primera donde ocurre la formación del complejo polímero-surfactante en la interfase; la segunda donde la TIF no decrece significativamente debido a que inicia una asociación entre los monómeros de surfactante y las cadenas poliméricas; la tercera donde los valores de TIF disminuyen nuevamente por la adición de moléculas libres de surfactante que hacen que la actividad interfacial aumente, hasta que se llega a la cuarta región donde dichas moléculas forman micelas, manteniéndose la TIF constante desde este punto.

En esta mezcla también se observa una sinergia entre los componentes de la misma, ya que se reducen considerablemente los valores de TIF, en comparación a los obtenidos con los componentes individuales.

4.3.3 Tensión interfacial entre la mezcla ASS+FI/crudo

En la tabla 10 se observan los valores de TIF entre el crudo y las diferentes relaciones alquil aril sulfonato de sodio-Flopaam (ASS-FI). La formación de micelas ocurre en el Sistema P, arrojando un valor de TIF de 1,22 mN/m. En comparación al sistema EF-FI, se observa que se necesita una menor cantidad del surfactante ASS en la mezcla para que se formen las micelas, en cambio, para que ocurra la micelización en los sistemas con EF, la concentración de dicho surfactante debe ser mayor, pero a pesar de esto, los valores de TIF son más bajos que los obtenidos con ASS, lo que ratifica los conceptos de eficiencia y eficacia de un surfactante, siendo el ASS más eficiente, debido a que la formación de micelas ocurre a una menor concentración de dicho surfactante, en comparación al EF, donde la formación de micelas ocurre a una mayor concentración de surfactante pero reduce más la TIF, siendo más eficaz para los procesos de recuperación mejorada.

Tabla 10. Valores de tensión interfacial entre el ASS+FI/crudo a 50°C

Sistema	Descripción	Relación [Surfactante] / [Polímero]	TIF ± DE (mN/m)
N	60 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,02	5,3 ± 0,2
O	600 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,17	1,34 ± 0,03
P	1800 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,51	1,22 ± 0,01
Q	2400 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	0,69	1,17 ± 0,01
R	4800 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	1,37	1,150 ± 0,005

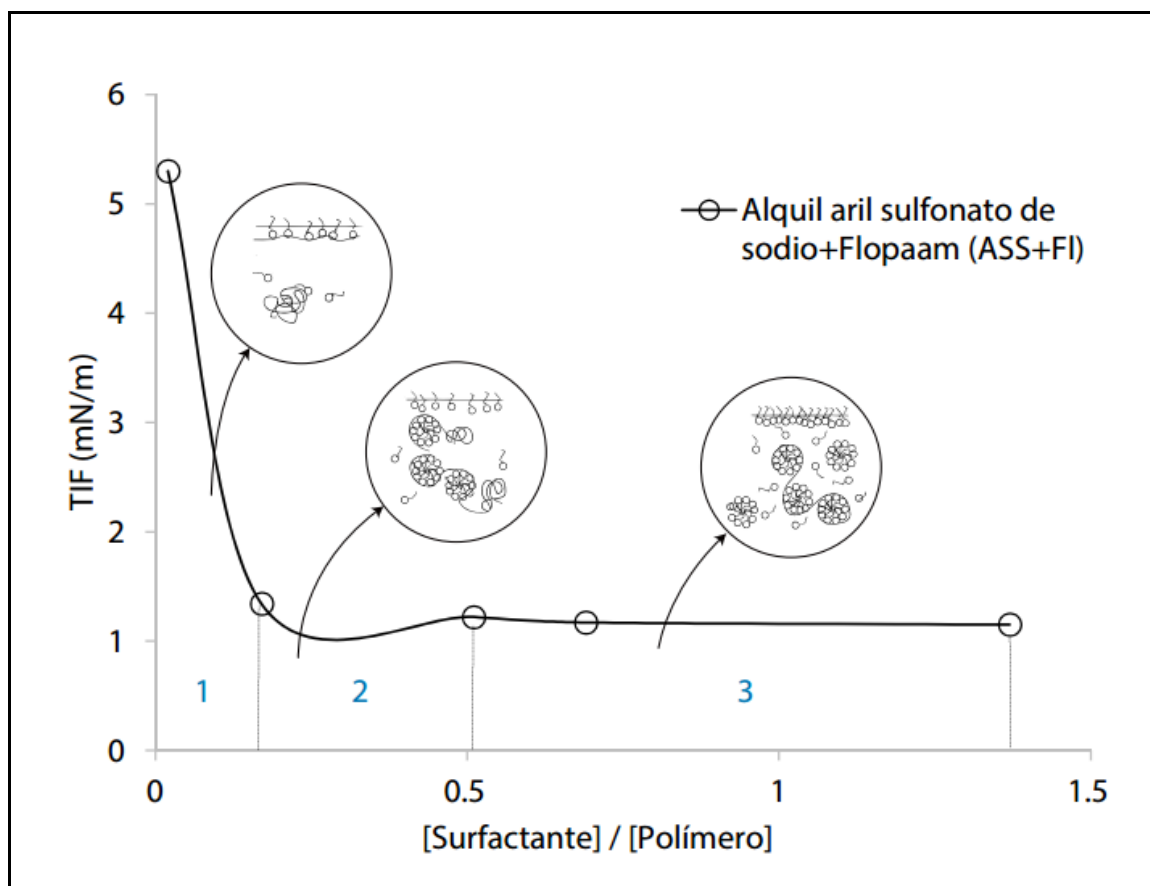


Figura 29. Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones $[ASS]/[FI]$ para el sistema crudo / ASS / 3500 ppm de polímero FI a 50°C y pH=10

En la figura 29 se muestra la tendencia de la TIF en la mezcla ASS+FI, observándose que existen tres regiones, en comparación a las mezclas con EF, donde en la primera región se evidencia una caída brusca de la TIF debido a la adición de moléculas de surfactante, las cuales se asocian a las cadenas poliméricas en la interfase, produciendo una disminución de la TIF. En la segunda región, la disminución de la tensión se hace menos brusca, debido a que los monómeros de surfactante se asocian a las cadenas de polímero presentes en el seno del líquido, pasando rápidamente a una tercera región, donde se forman las micelas del surfactante en el medio, una vez que ya todo el polímero se encuentra saturado de surfactante, manteniendo la TIF constante

desde este punto. En este caso, la tercera región observada en los sistemas con EF no se visualiza en esta mezcla, esto puede deberse a que este surfactante tiene un mejor empaquetamiento en la interfase lo que hace que la misma se sature de una forma más rápida y eficiente, generando que las micelas se formen rápidamente en el seno del líquido, ya que se necesita una menor cantidad de surfactante en solución para que ocurra dicho proceso, en comparación a las mezclas con EF.

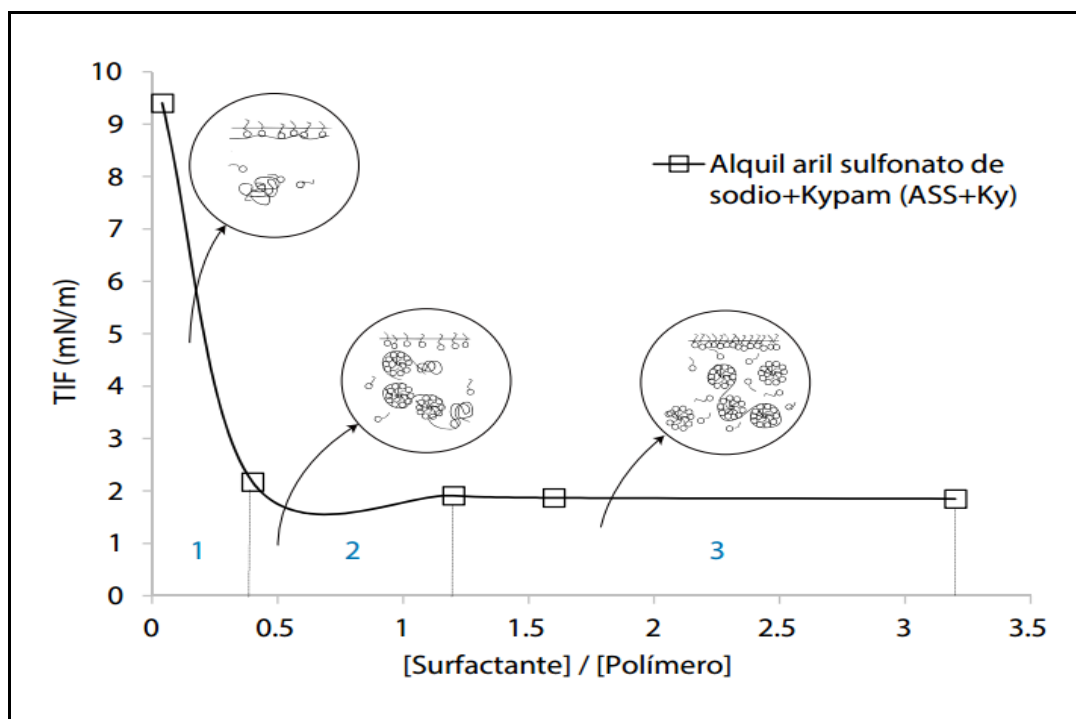
Al igual que las mezclas con EF, no se logró obtener una TIF baja, pero la misma se redujo considerablemente en comparación a los componentes individuales.

4.3.4 Tensión interfacial entre la mezcla alquil aril sulfonato de sodio+kypam/crudo

En la tabla 11 se observan los valores de TIF entre el crudo y las diferentes relaciones alquil aril sulfonato de sodio-Kypam (ASS-Ky). En este sistema, la formación de micelas ocurre en el Sistema U, arrojando un valor de TIF de 1,91 mN/m, en donde a partir de 1800 ppm de surfactante en solución la TIF se mantuvo constante, tal como se observa en la figura 30. La micelización ocurre cuando se tiene una menor concentración del surfactante ASS en solución en comparación a las mezclas compuestas con EF-Ky. Igualmente se observa la presencia de tres regiones, las cuales fueron explicadas anteriormente.

Tabla 11. Valores de tensión interfacial entre el ASS+Ky/crudo a 50°C

Sistema	Descripción	Relación [Surfactante] / [Polímero]	TIF $\pm$ DE (mN/m)
S	60 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	0,04	$9,4 \pm 0,1$
T	600 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	0,40	$2,17 \pm 0,05$
U	1800 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	1,20	$1,91 \pm 0,01$
V	2400 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	1,60	$1,87 \pm 0,02$
W	4800 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	3,20	$1,85 \pm 0,01$

**Figura 30.** Variación de la tensión interfacial en función de las relaciones [ASS]/[Ky] para el sistema crudo / ASS / 1500 ppm de polímero Ky a 50°C y pH=10

Los valores de TIF obtenidos en los sistemas ASS-Ky son menores a los obtenidos en los sistemas EF-Ky, debido a esto se puede decir que las interacciones del polímero Ky son mejores cuando éste se mezcla con ASS, ya que dichas mezclas presentan menor TIF. Pero a pesar de esto, no se lograron obtener los valores esperados, es decir una TIF baja o ultra-baja, lo cual es requerido para llevar a cabo un proceso óptimo de recuperación mejorada.

4.3.5 Sinergia entre las mezclas surfactante-polímero

Cuando diferentes tipos de tensoactivos se mezclan, lo que se busca es una sinergia positiva, definido como la condición en la que las propiedades de la mezcla son mejores que las alcanzables con los componentes individuales por sí mismos [22]. Las mezclas compuestas por EF-FI, EF-Ky, ASS-FI y ASS-Ky, tienen una sinergia positiva, ya que los valores de TIF de esos sistemas mejoran los obtenidos al evaluarse cada componente por separado, tal como se observa en las figuras 31 y 32.

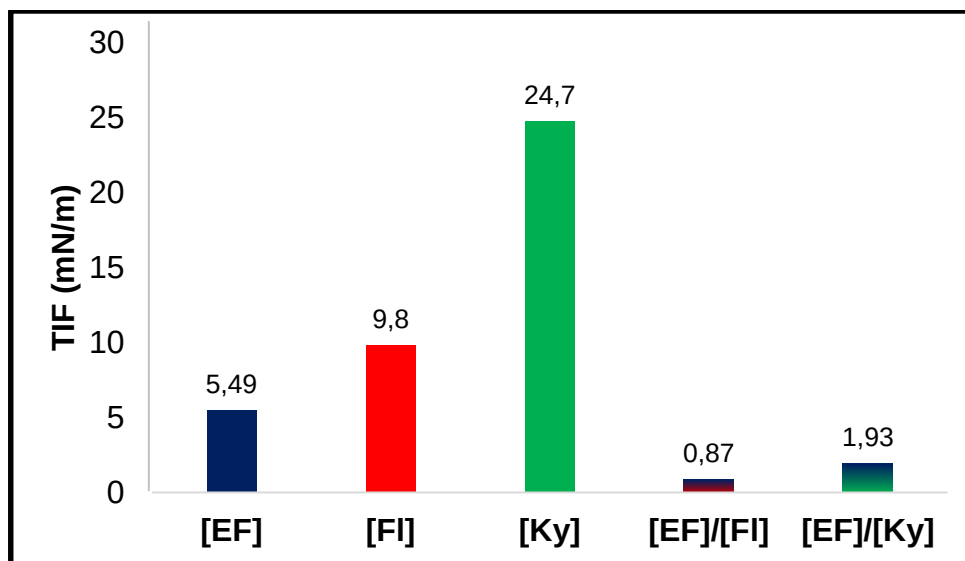


Figura 31. Sinergia observada en las mezclas con EF

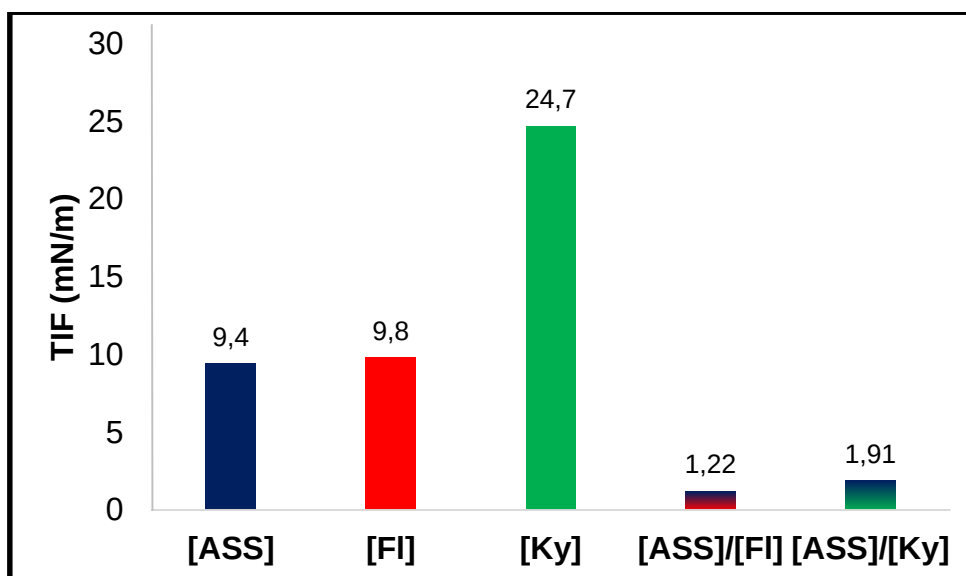


Figura 32. Sinergia observada en las mezclas con ASS

Al realizar una formulación surfactante-polímero se genera una interacción que permite reducir considerablemente la TIF del sistema, con respecto a los valores de tensión obtenidos al estudiar cada componente de la mezcla individualmente. Este comportamiento se puede atribuir a que una vez que el polímero entra en contacto con el surfactante en solución, éste produce un apantallamiento que reduce las repulsiones de tipo electrostáticas presentes en las cabezas hidrofílicas del surfactante, ocasionando que mayor cantidad de moléculas de tensoactivo se adsorban a la interfase (mejor empaquetamiento), reduciendo la TIF entre ambas fases.

En cuanto al álcali presente en las formulaciones, éste puede actuar como una capa protectora sobre las moléculas del polímero y del surfactante que se encuentran en la mezcla, promoviendo que se disminuya la adsorción de los mismos en los poros del yacimiento, una vez que la mezcla lo contacte. Esta disminución ocurre principalmente porque el álcali produce iones hidroxilo que cargan negativamente la roca, los cuales serán consumidos permitiendo que el polímero y el surfactante cumplan su función,

protegiéndolos de los iones divalentes presentes en la salmuera y en la superficie de la roca [15].

En los sistemas estudiados se genera un efecto que favorece el número capilar, al provocar una reducción significativa de la TIF, lo que se traduce en un aumento del factor de recobro, sin embargo, en las mezclas estudiadas no se obtuvo un valor de TIF ultrabajo, considerado óptimo para los procesos de recuperación mejorada de crudo.

4.3.6 Viscosidad de las mezclas surfactante-polímero con menor tensión interfacial

En la tabla 12 se observan los resultados de viscosidad obtenidos para los sistemas E, K, P y U, a una tasa de corte fija de 10 s^{-1} y una temperatura de 50°C . Como ya se explicó anteriormente, el comportamiento de la viscosidad de estas soluciones se evaluó a una tasa de corte fija debido a que esta tasa de corte corresponde a la velocidad promedio de los fluidos en el yacimiento en estudio.

Tabla 12. Valores de viscosidad para los sistemas SP con menor tensión interfacial

Sistema	Descripción	Viscosidad (cP)
E	6400 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	150,8
K	4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	42,2
P	1800 ppm ASS / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	254
U	1800 ppm ASS / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	66

En la tabla 12 se observa que la viscosidad de las mezclas SP son menores a la viscosidad obtenida con las soluciones poliméricas (307 cP y 80,7 cP para 3500 ppm de Flopaam y 1500 ppm de Kypam respectivamente, a 10 s^{-1}), lo que quiere decir que ocurrió una pérdida de viscosidad de los polímeros al momento de mezclarse con los surfactantes en estudio. Igualmente, se aprecia que el porcentaje de pérdida de

viscosidad fue mayor cuando la mezcla se realizó con EF (aproximadamente un 51% y 48% para las mezclas con Flopaam y Kypam respectivamente), en comparación a las mezclas realizadas con ASS (18% con FI y 18% con Ky), donde este porcentaje fue significativamente menor.

Un medio ácido puede afectar el grado de hidrólisis del polímero, ocasionando una disminución de su viscosidad [31]. Un estudio realizado por PDVSA-Intevep en el año 2015 [47] evidencian un porcentaje de pureza del surfactante éster de fosfato de 49% y del surfactante alquil aril sulfonato de sodio igual a 80%, cuyas síntesis se realizan con ácido fosfórico y ácido sulfúrico respectivamente [48], quedando un porcentaje de ácido libre de 51% para el EF, y de 20% para el ASS, lo que quiere decir que el surfactante EF afecta más al polímero por efecto del pH, ya que sus soluciones son más ácidas que las soluciones del ASS, debido a que presenta una mayor cantidad de ácido libre en solución, lo que incide en el grado de hidrólisis de los polímeros de tipo poliacrilamida ocasionando una pérdida en la viscosidad de la solución acuosa.

4.4 Efecto de la salinidad (KCl) en la estabilidad de los surfactantes de tipo éster de fosfato y alquil aril sulfonato de sodio

Cuando existe la concentración necesaria de cationes monovalentes en solución, es posible que ocurra la precipitación del surfactante aniónico. En los procesos de recuperación mejorada es muy importante este fenómeno ya que puede limitar la eficiencia del surfactante y perder así su capacidad de producir tensiones bajas o ultra-bajas [17]. Debido a esto se realizó un estudio de la estabilidad de los surfactantes utilizados ante la presencia de sal, en este caso, de cloruro de potasio (KCl).

En estudios anteriores [19] se comprobó que a una concentración de 3% de KCl, se obtiene una mayor actividad interfacial de un surfactante aniónico en fase acuosa, indicando una posible disminución de la TIF. Este estudio fue realizado mediante un

análisis de comportamiento de fases del sistema crudo/agua/surfactante/% KCl (pH=10), donde la concentración de KCl fue igual a 0; 1,5 y 3%. Comparando los tres sistemas evaluados, se observó que con la concentración de 3% de KCl se obtuvo un cambio de coloración más pronunciado en la fase acuosa, lo cual es un indicativo de que la TIF disminuyó. Por esta razón, se selecciona un porcentaje de sal igual a 3% para realizar los estudios de TIF y viscosidad, con las mezclas surfactante-polímero que tuvieron un mejor comportamiento interfacial. El análisis de estabilidad de los surfactantes ante la sal, se realizó con un barrido de concentraciones de este aditivo, desde 0% a 3%, con la finalidad de realizar una comparación entre los valores de transmitancia a medida que la concentración de KCl va aumentando en el medio.

Para el estudio se utilizó un equipo que analiza la estabilidad de distintas formulaciones a través de una medida de transmitancia, la cual se define como el porcentaje de luz que pasa a través de una muestra, a una longitud de onda específica. Inicialmente la solución del alquil aril sulfonato de sodio (ASS), sin la presencia de KCl, es incolora, en cambio la solución del éster de fosfato (EF) sin KCl no lo es, por lo que el porcentaje de transmitancia del blanco de ASS es alto, es decir pasa mucha luz a través de la celda contenedora de dicha solución, en cambio el blanco del EF presenta un valor menor de transmitancia, debido a que existe cierta turbidez en la solución, tal como se visualiza en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de transmitancia para las soluciones de EF y ASS en función de la concentración de KCl

Surfactante	Concentración de KCl (%)	Transmitancia promedio (%)
EF	0	64,63
EF	1	67,89
EF	2	68,99
EF	3	66,34
ASS	0	86,25
ASS	1	83,65
ASS	2	76,39
ASS	3	54,69

Los electrolitos presentes en una solución acuosa tienden a disminuir la solubilidad de varias sustancias en agua, pudiendo producir la precipitación de la parte hidrofílica del surfactante debido a que disminuye la solvatación de esta parte de la molécula [44].

En la tabla 13 se observa que el porcentaje promedio de transmitancia de las soluciones con EF a las concentraciones de sal en estudio, se mantiene prácticamente constante, lo que quiere decir que no ocurrió la precipitación del grupo hidrofílico de dicho surfactante, ya que el porcentaje de luz incidente fue prácticamente igual en las cuatro soluciones. En cambio, en el caso del ASS, se observa una disminución progresiva del porcentaje de luz incidente, es decir, una disminución del porcentaje de transmitancia, por lo que se puede decir que la solución se colocó más turbia a medida que la concentración de KCl aumentaba, siendo esto más notable al tener 2% de KCl en solución, por ende este surfactante no es estable luego del 2% de salinidad ya que ocurre la precipitación del grupo hidrofílico de la molécula.

Debido a esto, a los sistemas con ASS (P y U) no se les realizará la evaluación interfacial pertinente, ya que su inestabilidad ante la sal, hace que pierda su eficacia en los procesos de recuperación mejorada.

4.5 Mediciones de tensión interfacial entre el crudo de la F.P.O. y mezclas preparadas de surfactante-polímero combinadas con KCl

Para determinar el efecto de la sal (KCl), en las formulaciones surfactante-polímero, se evalúan los sistemas con menor tensión interfacial (sistemas E, K) en combinación con esta sal usada para inhibir el efecto de hinchamiento de las arcillas al contacto con el agua, además, las cargas positivas de K^+ pueden entrar en la interfase y disminuir las repulsiones electrostáticas de la parte hidrofílica del surfactante, generando saturación del surfactante en la interfase, reflejando una menor TIF [46].

La adición de electrolitos puede producir dos fenómenos, como ya se explicó anteriormente, las cargas positivas de dicho electrolito (K^+) entran en la interfase, reduciendo las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas negativamente, ocasionando que la agregación ocurra a una concentración de surfactante más baja, es decir que las micelas se formen más rápidamente y por lo tanto, la CMC del surfactante disminuya [46].

Por otro lado, como la carga eléctrica del anión de la sal adicionada es del mismo signo que la carga eléctrica del grupo polar del surfactante, ocurre un aumento de las repulsiones electrostáticas en el seno de la solución, que obliga al surfactante a migrar hacia la interfase agua-crudo rápidamente, aumentando la adsorción interfacial y la formación de micelas, por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de las sales en el medio acuoso, la repulsión electrostática entre el surfactante y el anión de la sal se hace mayor, y el surfactante pierde afinidad con la fase acuosa, migrando hacia la fase oleica, disminuyendo también la CMC del surfactante [49].

En la tabla 14 se observan los valores de TIF obtenidos al añadir sal (KCl) a los sistemas E y K estudiados anteriormente, lográndose una disminución significativa de la tensión a valores bajos y ultra-bajos.

Tabla 14. Valores de tensión interfacial entre el EF+FI/KCl/crudo y el EF+Ky/KCl/crudo a 50°C

Sistema	Descripción	Relación [S]/[P]	TIF $\pm$ DE (mN/m)
X	6400 ppm EF / 3500 ppm FI / 3% KCl / Crudo F.P.O.	1,83	$0,0871 \pm 0,0008$
Y	4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl / Crudo F.P.O.	3,20	$0,0053 \pm 0,0006$

Los resultados obtenidos evidencian una buena interacción entre la sal y los sistemas SP estudiados, ya que la TIF se redujo de 10^{-1} a 10^{-2} mN/m en el caso de EF-FI (un orden de magnitud), y de 10^0 a 10^{-3} mN/m en el caso de las mezclas con EF-Ky (tres órdenes de magnitud). El mejor sistema en relación a TIF, es el sistema Y, donde se realizó la mezcla con EF+Ky con la adición de 3% KCl, lo que quiere decir que los electrolitos influyen positivamente en la formulación, obteniéndose tensiones interfaciales ultra-bajas, condición requerida para los procesos de recuperación mejorada.

Como ya se explicó anteriormente, la sal añadida puede incidir directamente en el comportamiento interfacial de los sistemas estudiados, ocurriendo una repulsión electrostática en el seno del líquido debido a que las cargas del grupo hidrofílico del surfactante y el anión de la sal son iguales, obligando al surfactante a migrar hacia la interfase agua/crudo, en donde está ocurriendo otro fenómeno, debido a que el catión de la sal ayuda a reducir estas repulsiones, ayudando a que ocurra un mejor

empaquetamiento de los monómeros de surfactante en la interfase, y reduciendo así la TIF del sistema. En este caso, la mayor actividad interfacial se evidenció en el sistema Y, donde la mezcla fue realizada con el polímero Ky, en una relación de 3,20 con respecto al surfactante, en comparación al polímero FI, donde la relación es de 1,83; es decir, en el sistema Y hay mayor cantidad de surfactante disponible en el seno del líquido y menor cantidad de polímero que interactúe con estos monómeros de surfactante, en comparación al sistema X, donde esta relación $[S]/[P]$ es menor, por lo tanto, van a migrar hacia la interfase mayor cantidad de monómeros de surfactante, que ayudados con el efecto de la sal añadida en dicha interfase (reducción de las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas), produce un aumento del factor de empaquetamiento del surfactante, al igual que incrementa la actividad interfacial del mismo, ocasionando una disminución importante de la TIF.

4.6 Viscosidad de las mezclas surfactante-polímero con KCl

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de viscosidad de las soluciones SP con KCl estudiadas (sistemas X y Y). El comportamiento de la viscosidad de estas mezclas, se evaluó a una tasa de corte fija de 10 s^{-1} , debido a que esta tasa de corte corresponde a la velocidad promedio de los fluidos en el yacimiento. Igualmente, la temperatura a la cual se realizó el estudio fue de 50°C , ya que ésta es la temperatura dentro del yacimiento.

Tabla 15. Valores de viscosidad para los sistemas SP con KCl

Sistema	Descripción	Viscosidad (cP)
X	6400 ppm EF / 3500 ppm FI / 3% KCl / Crudo F.P.O.	56,2
Y	4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl / Crudo F.P.O.	9,53

Al añadir KCl a los sistemas SP, se altera la forma de las moléculas de alargadas a más esféricas, esto se debe a que ocurre una compresión de las cadenas poliméricas como consecuencia de una neutralización de las cargas negativas presentes en los grupos carboxilos de dichas moléculas, lo que ocasiona una disminución significativa de la viscosidad de los polímeros. La viscosidad de la mezcla EF con FI, varió desde 150,8 cP hasta 56,2 cP, con la adición de sal; al igual que la mezcla EF con Ky, donde la variación fue desde 42,2 cP hasta 9,53 cP con sal, para una tasa de corte de 10 s^{-1} , lo que quiere decir que el aumento de la salinidad en la solución provoca que el polímero soluble en agua disminuya su viscosidad.

Según Salager [17], es recomendable disponer de un fluido de viscosidad entre 50-100 cP, para evitar inestabilidades de tipo digitación producidas por una relación desfavorable de las movilidades. El fenómeno de inestabilidad por digitación viscosa se produce, cuando un fluido desplaza a otro de mayor viscosidad y se manifiesta por la aparición de “dedos” en el fluido desplazado, lo que indica la ineficiencia del proceso de desplazamiento. El fenómeno de digitación viscosa es de gran importancia en los procesos de recuperación mejorada de petróleo, ya que de la presencia y magnitud de esta digitación dependerá la eficiencia de recuperación [50].

Un resumen de los resultados más importantes obtenidos en esta investigación se muestran en la tabla 16, donde se observan los valores de TIF y viscosidad de las soluciones poliméricas y las mezclas SP con y sin KCl, que resultaron ser candidatas luego de realizar los análisis anteriores, con el fin de establecer la formulación óptima con potencial uso en los procesos de recuperación mejorada del Bloque Junín, perteneciente a la Faja Petrolífera del Orinoco.

Tabla 16. Tabla resumen

Descripción	TIF $\pm$ DE (mN/m)	Viscosidad (cP)
3500 ppm FI	$9,8 \pm 0,5$	307
1500 ppm Ky	$24,7 \pm 0,8$	80,7
6400 ppm EF / 3500 ppm FI / Crudo F.P.O.	$0,87 \pm 0,01$	150,8
4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / Crudo F.P.O.	$1,93 \pm 0,01$	42,2
6400 ppm EF / 3500 ppm FI / 3% KCl / Crudo F.P.O.	$0,0871 \pm 0,0008$	56,2
4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl / Crudo F.P.O.	$0,0053 \pm 0,0006$	9,53

Generalmente, un proceso de inyección SP o ASP (álcali-surfactante-polímero) se realiza luego de un proceso de inyección de agua, con el fin de acondicionar el yacimiento y ajustar su salinidad, para posteriormente inyectar la solución con tensoactivo, seguido por una solución de polímero, para desplazar el petróleo residual. Por último, se inyecta el agua de empuje para movilizar el petróleo hacia los pozos productores [18].

Como se visualiza en la tabla 16, a pesar de que los valores de TIF obtenidos con las mezclas SP sin KCl lograron disminuir considerablemente con respecto a sus componentes por individual, dichos valores no son los esperados para los procesos de recuperación mejorada, en cambio, al agregar sal al sistema, se logran obtener valores de TIF bajos y ultra-bajos, los cuales si se consideran óptimos para dichos procesos, siendo la mezcla con mejor desempeño, en cuanto a sus propiedades interfaciales, la compuesta por 4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl, arrojando un valor de TIF ultra-bajo en el orden de 10^{-3} mN/m, el cual se considera ideal en cuanto al incremento del recobro de petróleo, permitiendo en teoría, movilizar el crudo en el medio poroso. Por otro lado, la viscosidad de la mezcla anteriormente mencionada, es muy baja, en

comparación a la viscosidad recomendada de los fluidos inyectados, la cual debe estar entre los valores de 50-100 cP, esto para evitar la formación de adedamiento en el crudo a desplazar.

Dado lo anterior, y debido a que los procesos de inyección con aditivos químicos consisten en la inyección de agua, seguida por la inyección de la mezcla química, para posteriormente inyectar una solución polimérica y finalmente el agua de empuje, se propone la inyección del sistema Y, compuesto por 4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl, la cual reducirá la tensión interfacial crudo/agua, ayudando a la solubilización parcial del crudo, seguido de un post-flujo de 1500 ppm del polímero Kypam, debido a que dicha solución polimérica presenta una viscosidad óptima (80,7 cP), la cual se requiere para mejorar la eficiencia de barrido en el yacimiento y desplazar la mayor parte del crudo presente en el mismo.

CONCLUSIONES

- La CMC del surfactante éster de fosfato se alcanza a 80 ppm con un valor de tensión interfacial menor al arrojado con el surfactante alquil aril sulfonato de sodio, cuya CMC se alcanza a 60 ppm. El alquil aril sulfonato de sodio es el surfactante más eficiente y el éster de fosfato el más eficaz.
- El surfactante éster de fosfato es el más adecuado para ser utilizado en las mezclas SP en detrimento del alquil aril sulfonato de sodio, debido a que reduce más la tensión interfacial, lo cual es uno de los principales requerimientos en los procesos de recuperación mejorada de crudo utilizando métodos químicos.
- Los polímeros utilizados en la investigación presentan propiedades tensoactivas, ya que logran reducir en gran proporción la tensión interfacial del agua, llegando a una concentración micelar crítica, de 3500 ppm para el polímero Flopaam y 1500 ppm para el polímero Kypam, tomando dichas concentraciones como óptimas para ser utilizadas en las mezclas SP.
- El polímero Flopaam presenta mayor eficiencia ya que reduce en mayor proporción los valores de tensión interfacial, en comparación al polímero Kypam donde los valores de TIF son mayores pero se llega a la CMC a una concentración menor, por lo que se considera un polímero eficaz.
- La solución del polímero Flopaam presenta mayor viscosidad que la del polímero Kypam, ya que la concentración de monómeros de polímero es mayor. La mezcla con Flopaam contiene mayor cantidad de grupos carboxilatos en solución, lo que hace que la estructura flexible del polímero se estire debido a la repulsión existente entre dichos grupos, que se traduce en una solución de alta viscosidad.

- Las mezclas SP estudiadas presentaron una sinergia positiva, ya que los valores de tensión interfacial obtenidos en dichos sistemas mejoraron los conseguidos al evaluarse cada componente por separado. Sin embargo, no se lograron valores de TIF óptimos para los procesos de recuperación mejorada con métodos químicos.
- Las mezclas SP con éster de fosfato presentaron una viscosidad menor en comparación a las mezclas realizadas con alquil aril sulfonato de sodio, esto es debido a que el EF tiene un menor porcentaje de pureza que el ASS, por lo que dicho surfactante tiene una mayor cantidad de ácido libre en solución, lo que afecta en mayor proporción el grado de hidrólisis de los polímeros provocando una disminución de su viscosidad.
- El surfactante alquil aril sulfonato de sodio es inestable ante la presencia de electrolitos en solución, debido a que al agregar sal se disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante haciendo que disminuya su solubilidad en agua y precipite, lo que hace que pierda su eficacia en los procesos de recuperación mejorada, por lo que el surfactante adecuado para realizar los estudios con sal resultó ser el éster de fosfato.
- La adición de KCl a las formulaciones en estudio permitieron reducir la tensión interfacial a valores bajos y ultra-bajos con las mezclas EF/FI y EF/Ky respectivamente, debido a que dicho electrolito disminuye las repulsiones electrostáticas que existen entre las cabezas hidrofílicas del surfactante permitiendo que ocurra un mejor empaquetamiento en la interfase, formándose las micelas más rápidamente, lo que produce una disminución significativa de la TIF.

- Debido a que la relación EF/Ky es mayor a la relación EF/Fl, se considera que existe una mayor cantidad de monómeros de surfactante en solución cuando la mezcla se realiza con el polímero Ky, los cuales van a migrar en mayor proporción hacia la interfase agua/crudo, que ayudados con la sal añadida, van a tener un mejor empaquetamiento en la interfase, incrementando la actividad interfacial y ocasionando una mayor disminución de la tensión interfacial en comparación a las mezclas realizadas con Flopaam.
- La presencia de 3% de KCl en las mezclas SP genera un efecto negativo en la viscosidad de las mismas, debido a que la carga eléctrica de los polímeros se neutraliza ocasionando una compresión de las cadenas flexibles, lo que se traduce en una importante pérdida de viscosidad.
- El sistema Y (4800 ppm EF / 1500 ppm Ky / 3% KCl) resultó tener una tensión interfacial ultra-baja, lo cual es uno de los requerimientos principales en los procesos de recuperación mejorada. Sin embargo, la viscosidad de ésta solución no es óptima para dichos procesos.

RECOMENDACIONES

Basado en los resultados obtenidos se recomienda realizar:

1. Pruebas de desplazamiento con la formulación que redujo más la TIF, para estimar el factor de recobro obtenido a escala de laboratorio cuando se inyecta dicha mezcla.
2. Pruebas dentro del medio poroso, a escala banco, usando el sistema Surfactante/Polímero (EF/Ky) a la formulación optima, para determinar su desempeño en la extracción de crudo; a las condiciones de saturación inicial de petróleo y saturación residual producto de la inyección de agua.
3. También es recomendable determinar las condiciones para la realización de prueba dentro del medio poroso, con la inyección continua surfactante/polímero y banco de polímero.
4. Barridos de formulación realizando una serie de sistemas en los cuales se cambie la concentración de sal y se mantengan fijas las concentraciones de surfactantes utilizadas en esta investigación, con el fin de averiguar si a menores concentraciones de dicha sal se logra generar una actividad interfacial del surfactante éster de fosfato importante que permita reducir los costos.
5. Estudios de adsorción del surfactante, polímero y la mezcla surfactante/polímero.
6. La evaluación económica del proceso de inyección de la mezcla polímero-surfactante estudiada en el presente trabajo, seguida de un tapón de polímero, para evaluar la factibilidad económica del sistema propuesto.

7. El análisis conceptual mediante simulación numérica y determinar las variables de proceso que tienen mayor incidencia en la recuperación de crudo.
8. Medidas de TIF entre soluciones acuosas del surfactante éster de fosfato con KCl y el crudo, sin añadir polímero, con el fin de evaluar si existe una formulación reduzca la TIF a valores óptimos y que permita inyectar un primer tapón de surfactante que reduzca el costo de la inyección de la mezcla SP.
9. Verificar las características fisicoquímicas del crudo realizando sus correspondientes medidas de viscosidad y TIF para establecer, en consecuencia, las características de la mezcla química a emplear en la recuperación mejorada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] González, D.; (2008). *El futuro del petróleo en Venezuela*. Petróleo YV, Página 3.
- [2] Sánchez, J.; (2014). *El reto tecnológico de los crudos pesados*. Orinoco Magna Reserva, Página 18.
- [3] PDVSA; (2014). *Faja Petrolífera del Orinoco*. Obtenido de <http://www.pdvsa.com/interface.sp/database/fichero/free/5184/723.PDF>. [Consulta: noviembre de 2015]
- [4] Paris de Ferrer, M.; (2001). *Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos*. Capítulo 5 - *Arreglos de pozos y eficiencias de barrido*. 1era ed. Ediciones Astro Data S.A.
- [5] Index Mundi Glossary. *Light vs Heavy Crude Oil*. Disponible en: <http://www.indexmundi.com/commodities/glossary/light-vs-heavy-crude-oil>. [Consulta: agosto de 2016].
- [6] Schlumberger. Oilfield Glossary en Español. *Gravedad API*. Disponible en: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/a/api_gravity.aspx. [Consulta: agosto de 2016].
- [7] Petroleum.co.uk. *Heavy Crude Oil*. Disponible en: <http://www.petroleum.co.uk/heavy-crude-oil>. [Consulta: agosto de 2016].
- [8] PDVSA; (2009). *Clasificación del Crudo según API*. Obtenido de www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespe/aspectostecnicos/produccion/tipos_crudos.html. [Consulta: noviembre de 2015].
- [9] Pancharoen, M.; (2009). *Physical Properties of Associative Polymer Solutions*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Magíster Scientiarum en

Ingeniería de Petróleo]. Departamento de Ingeniería de Recursos Energéticos – Universidad de Stanford, California - Estados Unidos.

[10] Schobert, H.; (2013). *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Capítulo 25 – *Carbon Dioxide*. 1era ed. Cambridge University Press.

[11] Zapata, R.; (2005). *Recuperación Mejorada de Petróleo*. PetroQuiMex, Página 54.

[12] Espinosa, C., & Torres, K.; (2015). *Técnicas de Recobro y Recobro Mejorado en Yacimientos con Crudos Livianos, Pesados y Extrapesados*. [Artículo de revisión para optar por el título de Ingeniero Químico]. Programa de Ingeniería Química, Facultad de Arquitectura, Ingeniería, Artes y Diseño - Universidad de San Buenaventura, Cartagena – Colombia.

[13] Vera, H., & Loyo, J.; (2003). *Evaluación de la Opción "The Polymer Flood Model" del Eclipse 100*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. de Petróleo]. Escuela de Petróleo, Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela.

[14] Emegwalu, C.; (2010). *Enhanced Oil Recovery for Norne Field's E-Segment Using Surfactant Flooding*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Magíster Scientiarum en Ingeniería de Petróleo]. Departamento de Ingeniería de Petróleo y Geofísica Aplicada - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim – Noruega.

[15] Canache, M.; (2006). *Estudio sobre la aplicabilidad de la Inyección ASP (Alcalino-Surfactante-Polímero) para el Mejoramiento de la Producción de Crudos Pesados*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. de Petróleo]. Escuela de Petróleo, Facultad de Ingeniería – Universidad de Oriente, Maturín – Venezuela.

[16] González, E.; Abrigo, S.; Frigerio, M.; Chambi, D.; Montané, J.; Fernández, L.; Sánchez, M.; De la Cruz Vivanco, C.; (2013). *Ensayos Roca-Fluido para la Evaluación de la Tensión Interfacial Requerida para la Inyección de Surfactantes en un Proyecto de*

Recuperación Asistida. VII CAIQ 2013 y 2das JASP. Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires – Argentina.

[17] Salager, J.-L.; (2005). *Recuperación Mejorada del Petróleo*. Cuaderno FIRP S357-C. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.

[18] Al-Mjeni, R.; Arora, S.; Edwards, J.; Felber, B.; Gurpinar, O.; Hirasaki, G.; Jackson, C.; Kristensen, M.; Lim, F.; Ramamoorthy, R.; (2010). *¿Llegó el momento para la tecnología EOR?*. Traducción del artículo publicado en Oilfield Review: 22, N° 4.

[19] Aguirre, N.; (2013). *Estudio de las Interacciones Polímero-Surfactante, para la Recuperación de Crudo Extrapesado en Yacimiento de la Faja Petrolífera del Orinoco*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. De Petróleo]. Escuela de Petróleo, Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela.

[20] Rivas, H.; Gutiérrez, X.; (1999). *Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas de sus Aplicaciones en la Industria Petrolera*. PDVSA – Intevep. Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento No. 1, 54-65.

[21] Salager, J.-L.; (2002). *Surfactantes. Tipos y Usos*. Cuaderno FIRP S300-A. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.

[22] Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Capítulo 2 – *Adsorption of Surface-Active. Agents at Interfaces: The Electrical Double Layer*. 3era ed. John Wiley & Sons, inc.

[23] Quintero, F. (2010). *Diseño, Caracterización y Evaluación de Fluidos de Completación y Rehabilitación de Pozos Basados en Soluciones Acuosas de Surfactantes*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. en Procesos

Químicos]. Departamento de Procesos Químicos – Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacio, Los Teques – Venezuela.

[24] Ramírez, J.; (2008). *Pruebas de Trazadores en la Recuperación de Hidrocarburos*. [Trabajo de ingreso para optar a ser parte de la Academia de Ingeniería de México]. Academia de Ingeniería de México, Ciudad de México, México.

[25] Contreras, R., Quintero, F., & Rosales, S.; (2014). *Propuestas de tensoactivos alternativos al Z-trol para la formulación de emulsiones catalíticas empleadas en la tecnología HDH*. [Informe Técnico] PDVSA – Intevep, Los Teques – Venezuela.

[26] Arellano, J., & Quintero, F.; (2013). *Evaluación del Desempeño y Caracterización Interfacial del Producto L-1001R suministrado por LIPESA como Demulsificante para las Operaciones de Tratamiento de Crudo en el Distrito Punta de Mata*. [Informe Técnico] PDVSA – Intevep, Los Teques – Venezuela.

[27] Zerpa, L.; (2004). *Múltiples modelos sustitutos para la optimización de procesos de recuperación mejorada de petróleo por inyección de álcali, surfactante y polímero*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Magister Scientiarum en Ingeniería Mecánica]. Programa de Postgrado en Ingeniería Mecánica Mención Termociencias Computacional, Facultad de Ingeniería – Universidad del Zulia, Maracaibo – Venezuela.

[28] Sheng, J.; (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Capítulo 5 – *Polymer Flooding*. 1era ed. Elsevier Inc.

[29] Harries, K.A.; Sharma, B.; (2016). *Nonconventional and Vernacular Construction Materials*. Capítulo 5 – *Natural fibre-reinforced noncementitious composites (biocomposites)*. 1era ed. Elsevier.

[30] Ortiz, W.; (2014). *Formulación de una Solución Acuosa de Polímero para Mejorar la Relación de Movilidad en el Yacimiento Gobernador del Campo Páez-Mingo*. [Trabajo

Especial de Grado para optar por el título de Ing. de Petróleo]. Escuela de Petróleo, Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela.

[31] Touhami, Y., Rana, D., Neale, G., & Hornof, V.; (2001). *Study of polymer-surfactant interactions via surface tension measurements*. Colloid Polym Sci 279:297-300.

[32] Guerrero, A.; (2010). *Evaluación de Inyección de Álcali y Polímero para Recuperación Mejorada de Crudo Pesado en el Área de Occidente, Campo Urdaneta*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. Químico]. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas – Venezuela.

[33] Cardozo, K.; (2013). *Desarrollo de una Formulación de Mezclas ASP (Álcali Orgánico, Nueva Generación de Surfactantes y Polímero), para ser aplicada durante la Recuperación de Crudo Pesado en el Yacimiento LL-03, ubicado en Cabimas, Estado Zulia*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Ing. Petroquímico]. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Nacional, Valencia – Venezuela.

[34] Anton Paar. *Soluciones de Medición en Procesos*. Folleto sobre equipos de medición de Anton Paar para procesos industriales. Obtenido de <http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=53430&L=6>. [Consulta: septiembre de 2016].

[35] Martínez, J.; (2009). *Experimentación en Química General*. Capítulo 3 – *Valoraciones*. 1era ed. Paraninfo.

[36] Quintero, F.; (s/f). *Métodos y Técnicas para determinar Propiedades de Interfases*. [Curso dictado en PDVSA-Intevep]. Los Teques – Venezuela.

[37] Salager, J.-L.; (2005). *Principio del Tensiómetro de Gota Giratoria*. Cuaderno FIRP S705-A. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.

- [38] Tadros, T.; (2016). *Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications*. Capítulo 13 – *Characterization of emulsions and assessment of their stability*. 1era ed. De Gruyter.
- [39] Schaschke, C.; (2014). *A Dictionary of Chemical Engineering. Rheology*. Oxford University Press.
- [40] Salager, J.-L.; (1999). *Introducción a la Reología*. Cuaderno FIRP S520-B. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.
- [41] Kumar, S.; Mandal, A.; (2016). *Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery*. *Applied Surface Science* 372 (2016) 42-51.
- [42] Valero E.; (2008). *Evaluación reológica del polímero*. [Informe Técnico] PDVSA – Intevep, Los Teques – Venezuela.
- [43] Mendoza, K.; (2010). *Optimización de los Componentes de una Formulación Álcali, Surfactante y Polímero (ASP) con Potencial Empleo en Recuperación Mejorada de un Crudo del Occidente del País*. [Trabajo Especial de Grado para optar por el título de Licenciada en Química]. Escuela de Química, Facultad de Ciencias – UCV, Caracas – Venezuela.
- [44] Salager, J.-L.; (1993). *Surfactantes en Solución Acuosa*. Cuaderno FIRP S201-A. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.
- [45] Folmer, B.; Kronberg, B.; (2000). *Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone)*. *Langmuir* 2000, 16, 5987-5992.

- [46] Jonsson, B.; Lindman, B.; (1998). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Capítulo 11 – *Surfactant-Polymer Systems*. 1era ed. John Wiley & Sons Ltd.
- [47] Quintero, F.; González, J.; (2015). *Proyecto IBO en Producción, Productividad y Mejoramiento de Hidrocarburos*. [Reporte Técnico] PDVSA – Intevep, Los Teques – Venezuela.
- [48] Farn, R.; (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants*. Capítulo 4 – *Anionic Surfactants*. 1era ed. Blackwell Publishing Ltd.
- [49] Chávez, G.; Parra, I.; Luzardo, M.; Bravo, B.; Delgado, N.; Márquez, N.; (2013). *Influencia de Variables de Formulación en la Viscosidad de Emulsiones de Surfactante Aniónico-Aceite-Agua*. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 2, 200-208.
- [50] Onofrio, A., Obernauer, S., Temprano, N., Chertcoff, R., Rosen, M.; (1991). *Inestabilidades Viscosas entre Fluidos Miscibles en Medios Porosos Bidimensionales*. Tucuman-Argentina: ANALES AFA Vol. 3, Universidad de Buenos Aires.

APÉNDICES

Cálculos Tipo

- **Apéndice 1: Cálculos tipo para la preparación de las soluciones acuosas de polímero**

Para determinar la cantidad en gramos de aditivo empleados se realizaron los siguientes cálculos (para una concentración de 500 ppm [mg/L] y un volumen total de solución de 100 mL):

$$\text{Masa de polímero (g)} = 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 100 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,05 \text{ g}$$

Se calcula la masa de agua para completar el volumen deseado:

$$\text{Masa de agua (g)} = \text{masa de solución} - \text{masa de polímero}$$

$$\text{Masa de agua (g)} = 100 \text{ g} - 0,05 \text{ g} = 99,95 \text{ g}$$

- **Apéndice 2: Cálculos tipo para la preparación de las soluciones acuosas de surfactante**

Para determinar la CMC de los surfactantes se preparó una solución madre de 1000 ppm [mg/L] de concentración. El procedimiento de cálculo de las cantidades empleadas es el siguiente (para un volumen total de solución de 500 mL):

$$\text{Masa de surfactante (g)} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 500 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,5 \text{ g}$$

Se calcula la masa de agua para completar el volumen deseado:

$$\text{Masa de agua (g)} = \text{masa de solución} - \text{masa de surfactante}$$

$$\text{Masa de agua (g)} = 500 \text{ g} - 0,5 \text{ g} = 499,5 \text{ g}$$

A partir de dicha solución madre se realizaron las diluciones respectivas con la siguiente ecuación (para 100 mL de solución):

$$V_d * C_d = V_c * C_c$$

$$V_c (\text{alícuota de solución madre}) = \frac{100 \text{ mL} * 10 \text{ mg/L}}{1000 \text{ mg/L}} = 1 \text{ mL}$$

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ mg/L}$$

$$\text{Masa de solución madre} = 1 \text{ g en } 99 \text{ g de agua}$$

- **Apéndice 3: Preparación de las soluciones acuosas de surfactante + % KCl**

Concentración de surfactante= 80 ppm

% KCl= 3%= 30000 ppm= 30000 mg/L

Volumen de solución= 50 mL

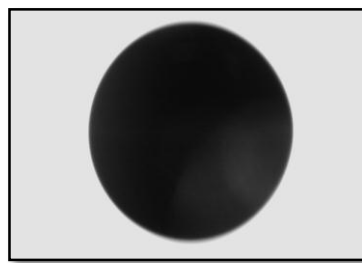
$$\text{Masa de KCl (g)} = 30000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 50 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1,5 \text{ g}$$

La solución de surfactante se realizó a partir de la solución madre de 1000 ppm, realizando la dilución respectiva para obtener una solución de surfactante de 80 ppm. A 50 mL de ésta solución se le agregaron 1,5 g de KCl para realizar la medición.

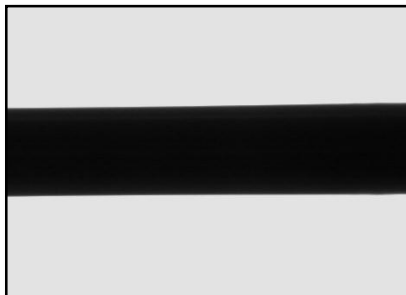
ANEXOS

Tensión Interfacial

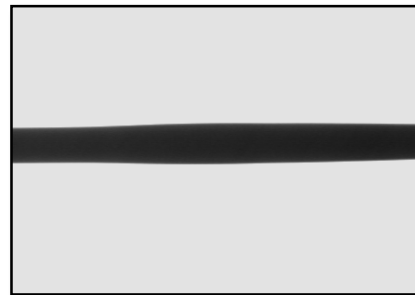
- Forma de la gota de crudo inmersa en solución acuosa dentro del capilar, de las soluciones óptimas



Blanco agua/crudo



6400 ppm EF/3500 ppm FI/3% KCl



4800 ppm EF/1500 ppm Ky/3% KCl

Anexo 1. Elongación de la gota de crudo para distintos sistemas

Valores de densidad y pH

Anexo 2. Densidad de las soluciones de surfactante (pH=10) para la determinación de la CMC a 50°C

[ppm]	Densidad del EF (g/mL)	Densidad del ASS (g/mL)
10	0,9884	0,9884
20	0,9884	0,9885
30	0,9885	0,9885
40	0,9884	0,9886
50	0,9885	0,9885
60	0,9886	0,9886
70	0,9886	0,9885
80	0,9885	0,9885
90	0,9886	0,9886
100	0,9886	0,9887

Anexo 3. pH de las soluciones de surfactante, 0% KCl

[ppm]	pH del EF		pH del ASS	
	Inicial	Ajustado	Inicial	Ajustado
10	6,99	9,93	8,37	10,03
20	6,57	9,94	8,22	10,05
30	6,45	9,93	8,15	10,01
40	6,32	9,93	8,04	9,97
50	6,22	9,95	7,93	10,00
60	6,15	9,97	7,86	9,97
70	5,95	9,97	7,79	9,96
80	5,86	9,97	7,71	10,05
90	5,79	10,00	7,63	9,97
100	5,71	9,96	7,52	10,00

Anexo 4. Densidad de las soluciones poliméricas

[ppm]	Densidad del FI (g/mL)	Densidad del Ky (g/mL)
500	0,9858	0,9897
1000	0,9861	0,9899
1500	0,9862	0,9900
2000	0,9867	0,9903
2500	0,9869	0,9905
3000	0,9871	0,9906
3500	0,9894	0,9908
4000	0,9904	0,9909
4500	0,9908	0,9911

Anexo 5. pH y densidad de las mezclas EF+FI con una concentración fija de FI de 3500 ppm

[ppm] de EF	pH inicial	pH ajustado	Densidad (g/mL)
80	7,99	9,95	0,9908
800	6,01	9,96	0,9909
2400	3,97	9,95	0,9911
4800	2,51	10,01	0,9916
6400	2,20	10,02	0,9921
7200	1,95	9,96	0,9922
8000	1,87	9,94	0,9926

Anexo 6. pH y densidad de las mezclas EF+Ky con una concentración fija de Ky de 1500 ppm

[ppm] de EF	pH inicial	pH ajustado	Densidad (g/mL)
80	7,61	9,94	0,9901
800	6,33	9,96	0,9902
2400	5,89	9,99	0,9906
4800	2,45	10,02	0,9914
6400	2,31	10,02	0,9915
7200	2,12	10,01	0,9917

Anexo 7. pH y densidad de las mezclas ASS+FI con una concentración fija de FI de 3500 ppm

[ppm] de ASS	pH inicial	pH ajustado	Densidad (g/mL)
60	8,55	9,94	0,9910
600	8,21	9,95	0,9911
1800	7,52	10,02	0,9913
3600	7,41	10,02	0,9915
4800	7,33	10,00	0,9916

Anexo 8. pH y densidad de las mezclas ASS+Ky con una concentración fija de Ky de 1500 ppm

[ppm] de ASS	pH inicial	pH ajustado	Densidad (g/mL)
60	8,31	9,96	0,9901
600	7,87	9,96	0,9903
1800	7,65	10,02	0,9904
3600	7,53	9,97	0,9906
4800	7,45	9,94	0,9907

Anexo 9. pH y densidad de las mezclas SP con 3% KCl

[ppm] de Surfactante	[ppm] de Polímero	pH inicial	pH ajustado	Densidad (g/mL)
6400 ppm EF	3500 ppm FI	1,62	10,02	0,9901
4800 ppm EF	1500 ppm Ky	1,79	10,00	0,9903