

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POLÍMERO-SURFACTANTE, PARA LA RECUPERACIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO EN YACIMIENTO DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Aguirre A., Naylet N.
Para optar al Título de
Ingeniera de Petróleo

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POLÍMERO-SURFACTANTE, PARA LA RECUPERACIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO EN YACIMIENTO DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

TUTOR ACADÉMICO: Ing. Carlos Gil.

TUTORES INDUSTRIALES: Ing. Migdalia Carrasquero.

Ing. Franklin Quintero.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Aguirre A., Naylet N.

Para optar al Título de
Ingeniera de Petróleo

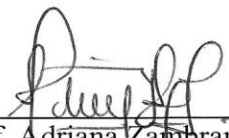
Caracas, 2013

Caracas, junio de 2013

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Naylet N, Aguirre A., titulado:

**“ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POLÍMERO-SURFACTANTE, PARA
LA RECUPERACIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO EN YACIMIENTO DE
LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Petróleo, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el (los) autor (es), lo declaran APROBADO.


Prof. Adriana Zambrano
Jurado


Prof. Edgar Cotte
Jurado


Prof. Carlos Gil
Tutor Académico



DEDICATORIA

Este Trabajo Especial de Grado se lo dedico con todo mi amor y mi esfuerzo a mis padres Nery Alcalá y José Alberto Aguirre quienes han sido mi guía, mi apoyo y a quienes debo principalmente este gran logro, no lo hubiese podido lograr sin ustedes. Gracias a Dios por tenerlos junto a mí. Aquí está parte de su sacrificio, de su apoyo, de su confianza, de su esfuerzo, sé que nunca me alcanzará la vida para pagarles todo lo que me han dado, el sólo hecho de darme la vida ya es algo incalculable, cada paso de mi vida se lo debo a ustedes. Fueron muchas las dificultades pero siempre han estado ahí para apoyarme y darme el ánimo para levantarme LOS AMO PAPÁS.... Les debo tanto a ambos que no alcanzarían las páginas de este TEG para expresar su dedicación, su amor y su apoyo para conmigo.

A mi Mami Fina (mi abuela bella te extraño) que sé que si en estos momentos estuvieras con nosotros tú alegría también fuera inmensa como la mía. Te amo y te amaré toda la vida, le doy gracias a dios por haberme permitido compartir 13 años de mi vida junto a ti, fueron maravillosos. Gracias por tu amor, por tu cariño, como desearía que estuvieras conmigo en estos momentos tan importantes. Tus recuerdos permanecen imborrables en mi mente. Gracias por darme el padre que tengo. Eres mi angelito.

También les dedico esta meta a mis hermanos Naybert, Naysober, Nayret y Jhoan José, los adoro inmensamente y a mis sobrinos Jesús Alberto, Darnaivis, Paola y Sophia por convertir esos momentos de preocupación y estrés en momentos de alegría y risas con sus ocurrencias. Espero todos se sientan muy orgullosos de mí.

A mi novio José Luis Basurto quién durante diez años ha compartido mis alegrías, mis tristezas, los obstáculos y las metas logradas. Gracias por estar siempre a mi lado, por correr conmigo, por soportarme, por quererme. Te amo eres también parte importante de este logro, muchas veces tu apoyo fue decisivo en muchas de las metas que me plantee. Gracias por ser el equilibrio de mi vida. Te amo.

A toda la familia Aguirre mis tíos, tías, primos, primas, y conocidos que también fueron parte de este logro.

A mis compañeros de clases Ingenieros Cristóbal Armas, Omar Zabaleta y Aníbal (Q.E.P.D) con quienes compartí parte de esta carrera, pero debieron partir un poco antes a su encuentro con Dios. Donde quiera que estén les dedico este logro Ingenieros y Ucevistas por siempre.

*“Cuando todos te abandonan, Dios se queda contigo.”
(Mahatma Gandhi)*

Naylet N, Aguirre

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco a Dios mi creador quién siempre me ha cuidado y bendecido en cada uno de los pasos que he dado, por guiarme en esta etapa tan importante de mi vida y protegerme en los momentos cuando me sentía desalentada. Por escuchar siempre mis ruegos. Te amo Dios eres el ser más importante en mi vida.

A mi querida e ilustre Universidad Central de Venezuela (Núcleo básico de Cagua y escuela de petróleo), la casa donde logré vencer las sombras de lo desconocido. En sus aulas descubrí la verdadera amistad, gracias magna UCV por darme las bases para formarme como ser humano y como profesional. Orgullosa de ser ucevista, orgullosa de formar parte de la mejor universidad del país. También agradezco a todos los profesores del núcleo de ingeniería UCV-Cagua y Caracas quienes con su empeño y dedicación compartieron sus conocimientos y día a día se esforzaban por hacer de sus estudiantes los mejores profesionales de este país. Mil Gracias.

A mi tutor académico Profesor Carlos Gil, gracias por haber aceptado apoyarme en la ejecución de este Trabajo, por las experiencias y conocimientos compartidos. Gracias también por influir en mi formación durante la carrera.

A PDVSA-Intevep por haberme abierto sus puertas, en esta empresa logré poner en práctica los conocimientos adquiridos durante la carrera, y donde tuve la oportunidad de palpar la realidad del mundo petrolero. El aprendizaje adquirido dentro de los laboratorios de Intevep es incalculable y el apoyo de sus trabajadores sin comparación. Aquí me di cuenta que elegí la carrera correcta, ser ingeniera de petróleo es lo que amo y deseo hacer siempre.

A mi tutora Industrial Migdalia Carrasquero (PDVSA-Intevep), por haberme dado la oportunidad de realizar esta investigación. Por haber compartido su experiencia y conocimientos conmigo. Muchas gracias.

A mi co-tutor industrial Franklin Quintero (PDVSA-Intevep), por haberme acompañado a lo largo de toda esta experiencia, fue parte esencial en el logro de este trabajo, miles de gracias porque este logro en gran parte es gracias a ti. Tus enseñanzas, tus regaños y tu experiencia se traducen en la finalización de este trabajo y también en mi formación como profesional.

A José Miguel, Jesús Arellano, Sergio Rosales por hacer más agradable mi permanencia en Intevep, con sus conocimientos, su ayuda y sus locuras en los momentos de estrés. A Edward Martínez, Romer Salas, Daniela Rodríguez por su colaboración para realizar parte de las pruebas en sus laboratorios. Gracias por su apoyo.

A la Señora Boni en Caracas quién me abrió las puertas de su casa, fue como una madre mientras estuve allá, gracias por brindarme su apoyo, su ayuda y sus consejos. No me alcanzará la vida para agradecerle su colaboración y sus atenciones conmigo. También miles de gracias a toda su familia Mery, Yolanda, Yoel, Cheo, Lenis, Alexandra, Denis.

A mis amigos y compañeros de estudio Cinthia Hernández, Andrés Ortega, Miguel García, César Briceño, Marcos Colina, Dione Añez, Michael Monsalve, Maholi Matera con ustedes compartí los momentos difíciles pero también de alegrías de esta carrera, no los cambiaría por nada amigos. También a mis compañeros Robersy Hernández, Diego Cortés, Xavier Perozo (UNEFA-Intevep) y Yino Useche, gracias por su amistad. A Carlos muchas gracias por compartir tus conocimientos y tu experiencia académica conmigo, tu ayuda también fue muy valiosa, deberían haber muchas personas como tú dispuestas a ayudar a los demás en todo momento.

A la señora María Elena, Señor Marcos Colina, Señora Miriam por sus consejos, por abrirme las puertas de su casa y ser parte esencial en los momentos difíciles de la carrera.

“Si difícil es perder luchando, más aún lo es perder sin haberlo intentado”

SSaalluuuaa HHaaajj...

Aguirre A., Naylet N.

**“ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES
POLÍMERO-SURFACTANTE, PARA LA RECUPERACIÓN DE
CRUDO EXTRAPESADO EN YACIMIENTO
DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO”**

**Tutor Académico: Prof. Carlos Gil. Tutor Industrial: Migdalia Carrasquero.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo. Año 2013,
194 p.**

Palabras clave: polímero, surfactante, interacción polímero-surfactante, crudo extrapesado, recuperación mejorada, Faja Petrolífera del Orinoco.

Resumen. Este proyecto de investigación propone la formulación de una mezcla polímero-surfactante a partir del estudio de las interacciones físico-químicas de sus componentes con el propósito de evaluar su factibilidad como método químico de recuperación de crudo extrapesado en un yacimiento de la Faja Petrolífera del Orinoco. Los sistemas polímero-surfactante pueden establecer una sinergia como fluido externo al yacimiento en la recuperación de crudo, debido al efecto viscoso que aporta el polímero a la solución acuosa y por otra parte la disminución de la tensión interfacial por parte del surfactante, lo cual contribuye a vencer las fuerzas capilares responsables de mantener el crudo entrampado en el yacimiento, reduciendo la saturación de petróleo y mejorando el barrido en el yacimiento. Para el logro de los objetivos planteados se procedió a determinar la concentración micelar crítica del surfactante (CMC) a través de medidas de TIF, estudiar el comportamiento de fases de la solución acuosa de surfactante en presencia de crudo a una relación agua/crudo 50/50, medición de ángulo de contacto, y por último cuantificar la recuperación de crudo producto de la inyección del sistema surfactante y polímero-surfactante a través de pruebas de desplazamiento. La investigación fue de tipo explicativa con un diseño experimental, donde el crudo de 8°API, el polímero comercial Flopaam 3630s a una concentración de 3000 ppm, el surfactante, la sal monovalente KCl, la monoetanolamina (MEA) como modificador de pH y la arena lavada proveniente de un yacimiento de la faja en la zona del deltaico constituyen las unidades en las cuales se fundamenta el estudio. La evaluación del sistema crudo/surfactante/aditivos/agua, a través de las pruebas de comportamiento de fases y tensión interfacial arrojaron que la concentración óptima de surfactante para la formulación es 1000 ppm; con tensión interfacial baja de 0,0402 mN/m. Cuando 3000 ppm de polímero fue combinado con la concentración óptima de surfactante obtenida anteriormente se obtuvieron valores de tensión interfacial ultra bajos de $2,09 \times 10^{-4}$ mN/m. A través de la prueba de desplazamiento, aplicando los fluidos surfactante/aditivos/agua y 3000 ppm polímero/surfactante/aditivos/agua se obtuvo una recuperación del petróleo originalmente en sitio de 19,77% y 51,04 % respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	xiv
LISTA DE TABLAS.....	xvi
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE ECUACIONES.....	xxv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	4
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.1 Planteamiento del problema	4
1.2 Objetivos de la investigación	6
1.2.1 Objetivo General	6
1.2.2 Objetivos Específicos.....	6
1.3 Alcance de la investigación.....	7
1.4 Justificación.....	7
1.5 Limitaciones	9
CAPÍTULO II	10
MARCO TEÓRICO	10
2.1 Antecedentes de la investigación.....	10

2.2. Recuperación mejorada de petróleo	19
2.3. Recuperación mejorada mediante aditivos químicos	21
2.3.1. Inyección de polímeros	21
2.3.2. Inyección de Surfactantes.....	22
2.3.3. Inyección de Soluciones Alcalinas.....	23
2.3.4. Inyección de mezclas de aditivos químicos	24
2.4. Polímeros.....	25
2.4.1. Clasificación de los polímeros.....	26
2.4.2. Polímeros usados en recuperación mejorada	26
2.4.3. Propiedades y características de las soluciones de polímero en el medio poroso.....	28
2.4.4. Propiedades mejoradas mediante la adición de polímeros	29
2.4.5. Factores que afectan el comportamiento de las soluciones acuosas de polímero en el medio poroso ^[17]	31
2.5. Surfactantes	36
2.5.1. Clasificación de los surfactantes.....	37
2.5.2. Propiedades de los surfactantes	38
2.5.3. Concentración Micelar Crítica (CMC)	39
2.5.4. Propiedades mejoradas mediante la adición de surfactantes	41
2.6. Tensión interfacial (TIF)	42
2.6.1. Técnica de la gota giratoria para medir tensión interfacial (Spinning Drop tensiometer).	44
2.7. Mojabilidad	47
2.8. Número capilar (Fuerzas capilares vs. Fuerzas viscosas)	49

2.9. Las emulsiones	52
2.9.1. Clasificación de las Emulsiones	53
2.9.2. Estabilidad de las emulsiones	54
2.10. Comportamiento de fase	55
2.11. Aminas como co-surfactantes	57
2.12. Barridos de formulación	58
2.12. Formulación óptima.....	58
2.13. Pruebas de desplazamiento.....	58
2.14. Interacciones polímero-surfactante	59
2.14.1. Regiones de interacción polímero-surfactante	59
2.14.2. Viscosidad de una solución polímero-surfactante.....	61
2.14.3. Tensión superficial en las interacciones polímero-surfactante	62
CAPÍTULO III	66
DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	66
3.1. Faja Petrolífera Del Orinoco (F.P.O)	66
3.2. Propiedades del yacimiento en estudio	69
CAPÍTULO IV	70
MARCO METODOLÓGICO	70
4.1. Tipo de investigación	70
4.2. Diseño de la investigación.....	71
4.3. Materiales y equipos.....	72
4.3.1. Insumos.....	72
4.3.2. Equipos utilizados	75

4.4. Metodología de la investigación.....	87
CAPÍTULO V	116
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	116
5.1. Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) de la solución acuosa de <i>surfactante</i> a través de medidas de tensión interfacial.	116
5.1.1. Tensión interfacial agua destilada-crudo (BLANCO)	117
5.2. Determinar la concentración óptima de <i>surfactante</i> a emplear en la formulación polímero-surfactante, en función de su comportamiento interfacial.	121
5.2.1. Comportamiento de fases del sistema crudo/agua/ <i>surfactante</i>	122
5.2.2. Tensión Interfacial crudo-solución acuosa de Surfactante/3% KCL, (pH=10).....	129
5.2.3. Evaluación del ángulo de contacto crudo/sólido/agua destilada (Blanco)	132
5.2.4. Evaluación del ángulo de contacto crudo/sólido/1000 ppm solución acuosa de surfactante (3%KCl, pH=10)	134
5.3. Caracterizar la solución acuosa de polímero Flopaam 3630s desde el punto de vista de los fenómenos interfaciales a través de medidas de tensión interfacial (TIF) y mediante medidas de ángulo de contacto.	136
5.3.1. Caracterización interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero	136
5.3.2. Ángulo de contacto de la solución acuosa de polímero (3000 ppm)	139
5.3.3. Viscosidad de la solución acuosa de polímero	141
5.3.4. Efecto de la sal (KCl) en la viscosidad del polímero.....	143
5.4. Proponer y caracterizar la formulación polímero-surfactante, en función de las condiciones físico-químicas óptimas de interacción entre ambos aditivos.	145

5.4.1. Tensión interfacial de la Formulación polímero-surfactante/aditivos	145
5.4.2. Comportamiento de la viscosidad de la formulación óptima en función de la tasa de corte.....	149
5.4.3. Comportamiento de fases de la formulación polímero-surfactante a diferentes relaciones crudo/agua.....	151
5.4.4. Estabilidad térmica de solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10).....	152
5.4.5. Tensión interfacial en función de la interacción del polímero con otros aditivos químicos	153
5.5. Cuantificar y comparar el factor de recuperación de crudo extrapesado obtenido con la formulación polímero-surfactante y solución acuosa de surfactante óptimas, mediante pruebas de desplazamiento.	155
CONCLUSIONES	160
RECOMENDACIONES	162
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
APÉNDICE A	170
APÉNDICE B	173
APÉNDICE C	176
APÉNDICE D	181
APÉNDICE E	185
APÉNDICE F.....	191

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ_s	Tensión superficial
σ_i	Tensión interfacial
SAS	Solución Acuosa de Surfactante
θ	ángulo de contacto
ΔP	diferencial de presión
Ppm	partes por millón
% p/p	porcentaje peso sobre peso
% p/v	porcentaje peso sobre volumen
[Álcali]	concentración de álcali
[Sal]	concentración de sal
[Surfactante]	concentración de surfactante
API	American Petroleum Institute
° API	gravedad API
adim.	Adimensional
cm³	centímetro cúbico
Cp	Centipoise
dyn/cm	dina sobre centímetro
g/cm³	gramo sobre centímetro cúbico (densidad)
mD	Milidarcy
ml	Mililitro
MMBN	millón de barriles normales
MBPD	miles de barriles por día
mN/m.	miliNewton sobre metro
POE	Polióxido de etileno
SDS	dodecil sulfato de sodio (surfactante)
CMC	concentración micelar crítica
CAC	concentración de agregación crítica

P	densidad del fluido
P	Presión
P_c	Presión Capilar
S_{oil}	Saturación de petróleo
S_{wi}	Saturación de agua irreducible
T	Temperatura
TIF	Tensión interfacial
TSF	Tensión superficial
V	Volumen
SN	Surfactantes Naturales
MEA	Monoetanolamina
rpm	Revoluciones por minuto
PVT	Presión, Volumen, Temperatura
mg KOH/g	Miligramos de hidróxido de potasio por gramo de crudo
DE	Desviación Estándar

LISTA DE TABLAS

Tabla 2. 1. Estructuras de los polímeros.....	25
Tabla 4. 1. Propiedades fisicoquímicas del crudo extrapesado.....	72
Tabla 4. 2. Propiedades fisicoquímicas de la monoetanolamina y el cloruro de potasio.....	74
Tabla 4. 3. Cantidad de surfactante para la preparación de la solución madre (1% p/v).....	97
Tabla 4. 4. Volumen de solución madre (V_c) en función de la concentración de las soluciones de surfactante	99
Tabla 4. 5. Rango de concentraciones de surfactante para determinar la CMC	104
Tabla 4. 6. Matriz Experimental de las soluciones acuosas de polímero	108
Tabla 5. 1. Valores de tensión interfacial para el sistema crudo-agua (Blanco).....	118
Tabla 5. 2. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante para la determinación de las CMC (50°C).....	120
Tabla 5. 3. Matriz experimental para determinar la concentración óptima de surfactante.....	121
Tabla 5. 4. Valores de tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10) a 50°C.....	131
Tabla 5. 5. Valores de ángulo de contacto crudo/sólido/agua (BLANCO).....	133
Tabla 5. 6. Ángulo de Contacto y estado de mojabilidad del sistema cuarzo/crudo/1000 ppm solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10).....	135
Tabla 5. 7. Valores de TIF crudo/solución acuosa de polímero a diferentes concentraciones de polímero (50 °C).....	137
Tabla 5. 8. Valor de tensión interfacial para el sistema crudo/3000 ppm de solución acuosa de polímero.....	139
Tabla 5. 9. Valores de ángulo de contacto para el sistema crudo/sólido/3000 ppm de solución acuosa de polímero (50° C).....	140

Tabla 5. 10. Comparación de los valores de ángulo de contacto para el sistema crudo/sólido/agua y crudo/sólido/ 3000 ppm de solución acuosa de polímero (50°C).....	141
Tabla 5. 11. Valores de viscosidad para diferentes concentraciones de polímero en solución acuosa (50°C).....	143
Tabla 5. 12. Valores de viscosidad para la solución acuosa de polímero (3000 ppm) en función de la concentración de KCl (50°C).....	145
Tabla 5. 13. Tensión interfacial de la formulación 3000 ppm de polímero-surfactante en solución acuosa (50°C).....	147
Tabla 5. 14. Valores de viscosidad de la formulación polímero-surfactante en función del tiempo de evaluación (Tasa de corte= 10 seg ⁻¹).....	150
Tabla 5. 15. Estabilidad térmica de la concentración óptima del surfactante (1000 ppm/3% KCl/pH=10) en función de medidas de tensión interfacial a varios días de evaluación.....	152
Tabla 5. 16. Valores de TIF por efecto de la incorporación de los aditivos químicos en el sistema polímero-crudo.....	153
Tabla 5. 17. Formulaciones del fluido de inyección en función de las condiciones óptimas de interacción del polímero y el surfactante.....	156
Tabla 5. 18. Condiciones operacionales de las pruebas de desplazamiento roca-fluido, empleando las formulaciones óptimas.....	157
Tabla A. 1. Características del polímero Flopaam 3630s.....	171
Tabla E. 1. Ángulo de contacto 70 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10).....	186
Tabla E. 2. Ángulo de contacto 500 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10).....	187
Tabla E. 3. Ángulo de contacto 800 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10).....	188
Tabla E. 4. Ángulo de contacto 2000 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10).....	189
Tabla E. 5. Ángulo de contacto 5000 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10).....	190
Tabla F. 1. Densidad e índice de refracción de las soluciones de surfactante (pH=10) para determinación de la CMC.....	192

Tabla F. 2. pH y cantidad de MEA de las soluciones de surfactante a pH=10, 0% KCl	192
Tabla F. 3. Densidad e índice de refracción de las soluciones de surfactante (pH=10)/3% KCl para determinación de la concentración óptima de surfactante... 193	193
Tabla F. 4. pH y cantidad de MEA de las soluciones de surfactante a pH=10, 3% KCl.....	193
Tabla F. 5. Ajuste de pH y cantidad de MEA del sistema 3000 ppm Polímero + [ppm Surfactante]/ (3%KCl-pH=10).....	194
Tabla F. 6. Densidad e índice de refracción de la solución acuosa de polímero a diferentes concentraciones.....	194
Tabla F. 7. Densidad e índice de refracción del agua destilada.....	194

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. Representación esquemática del complejo polímero-surfactante	11
Figura 2. 2. Tensión superficial como función de la concentración de surfactante en presencia y ausencia de polímero	14
Figura 2. 3. Etapas de producción de un yacimiento y procesos de recuperación mejorada.	20
Figura 2. 4. Proceso de inyección de polímeros	22
Figura 2. 5. Proceso de inyección de surfactantes	23
Figura 2. 6. Proceso de inyección de soluciones alcalinas	24
Figura 2. 7. Proceso de Inyección ASP	25
Figura 2. 8. Estructura química del Xantano	27
Figura 2. 9. Estructura química del HPAM	27
Figura 2. 10. (a) Movilidad desfavorable en un proceso de inyección de agua ($M > 1$). (b) Movilidad favorable al inyectar una solución polimérica ($M \leq 1$).	31
Figura 2. 11. Comportamiento reológico típico de los fluidos.	32
Figura 2. 12. Esquema del efecto de la salinidad en la estructura de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada	34
Figura 2. 13. Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de la Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada en Sílica	35
Figura 2. 14. Representación de una molécula de surfactante y su ubicación en la interfase	36
Figura 2. 15. Propiedades de los surfactantes: (A) adsorción y (B) asociación.....	39
Figura 2. 16. Estructura de las micelas	40
Figura 2. 17. Concentración Micelar Crítica CMC del surfactante	41
Figura 2. 18. Fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas en la interfase entre dos líquidos inmiscibles.	43

Figura 2. 19. Gota de crudo sumergida en un líquido más denso dentro un capilar y el efecto de la velocidad de rotación en la geometría de una gota.	44
Figura 2. 20. Geometría de la gota por el método de la gota giratoria (Spinning Drop)	45
Figura 2. 21. Mojabilidad a través del ángulo de contacto en un sistema sólido/líquido/líquido	48
Figura 2. 22. Clásicos de mojado: a) gota sésil b) burbuja cautiva y c) meniscos líquidos	49
Figura 2. 23. Gota de petróleo atrapada por fuerzas capilares.	50
Figura 2. 24. Relación entre el número capilar y recuperación de crudo	52
Figura 2. 25. Clasificación de las emulsiones según la naturaleza de la fase continúa	54
Figura 2. 26. Comportamiento de fases en sistemas ternarios Agua/crudo/surfactante	57
Figura 2. 27. Diagrama de fases de una solución acuosa de polímero-surfactante.....	60
Figura 2. 28. Curva de tensión superficial del sistema SDS-(2% p/p) PVP	63
Figura 2. 29. Modelo de formación del complejo SDS-PVP	65
Figura 3. 1. Localización de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	66
Figura 3. 2. Distribución de los bloques en la F.P.O.....	67
Figura 3. 3. Distribución del Bloque Junín.....	69
Figura 4. 1. Viscosidad del crudo diluido en función de la tasa de corte (50 °C)....	73
Figura 4. 2. Balanzas analíticas.....	75
Figura 4. 3. Densímetro DMA 4500.....	76
Figura 4. 4. Refractómetro RF M800.....	77
Figura 4. 5. Agitador Magnético y barras magnéticas.....	78

Figura 4. 6. Agitador eléctrico digital marca CAFRAMO	79
Figura 4. 7. Partes de un equipo de tensión interfacial (Spinning Drop SVT 20)....	80
Figura 4. 8. Tensiómetro de la gota giratoria “ <i>Spinning Drop SVT 20</i> ”	81
Figura 4. 9. Tubo Capilar del Spinning Drop SVT 20.....	81
Figura 4. 10. pH-metro.....	82
Figura 4. 11. Horno.....	83
Figura 4. 12. Viscosímetro HAKKE.....	84
Figura 4. 13. Camisa y rotor del viscosímetro HAKKE (Geometría).....	84
Figura 4. 14. Equipo de medición de ángulo de contacto Dataphysics OCA 20.....	85
Figura 4. 15. Esquema de un equipo de desplazamiento usando químicos.....	86
Figura 4. 16. Esquema metodológico de la investigación.....	88
Figura 4. 17. Familiarización con los equipos de laboratorio.....	89
Figura 4. 18. Procedimiento para la preparación de la solución madre de <i>surfactante</i>	98
Figura 4. 19. Procedimiento experimental para obtener la formulación óptima 3000 ppm polímero/ [ppm surfactante]/aditivos.....	102
Figura 4. 20. Etapas de la Fase IV.1.....	103
Figura 4. 21. Procedimiento para determinar CMC del surfactante.....	104
Figura 4. 22. Etapas de la Fase VI.2.....	105
Figura 4. 23. Etapas de la Fase IV.3.....	107
Figura 4. 24. Procedimiento para la medición de TIF solución acuosa de polímero-crudo.....	109
Figura 4. 25. Procedimiento para la determinación del ángulo de contacto en sistemas sólido/solución acuosa de polímero-crudo.....	110

Figura 4. 26. Etapas de la Fase VI.4.....	111
Figura 4. 27. Sentido de flujo establecido durante la prueba de desplazamiento....	112
Figura 4. 28. Procedimiento experimental de la prueba de desplazamiento.....	113
Figura 4. 29. Prueba de desplazamiento, (a) celda de desplazamiento y arena de formación; (b) celda dentro del horno (c) sistema de inyección de fluidos.....	114
Figura 4. 30. Representación esquemática del equipo de desplazamiento empleado para cuantificar el factor de recobro de la Formulaci3n pol3mero-surfactante.....	114
Figura 5. 1. Variaci3n de la tensi3n interfacial en funci3n del tiempo para el sistema agua destilada-crudo.....	117
Figura 5. 2. Concentraci3n Micelar Cr3tica del surfactante (CMC).....	120
Figura 5. 3. Comportamiento de fases del sistema crudo/soluci3n acuosa de surfactante (70,1000,2000,5000 y 10000 ppm)/0% p/p KCl, (pH=10).....	124
Figura 5. 4. Comportamiento de fases del sistema crudo/soluci3n acuosa de surfactante (70,1000,2000,5000 y 10000 ppm)/ 1.5% p/p KCl (pH=10).....	125
Figura 5. 5. Comportamiento de fases del sistema crudo/soluci3n acuosa de surfactante (70,1000,2000,5000 y 10000 ppm)/3% p/p KCl (pH=10).....	127
Figura 5. 6. Comportamiento del sistema crudo/ soluci3n acuosa de surfactante (70, 1000, 2000 y 5000 ppm) en funci3n de la variaci3n de pH.....	128
Figura 5. 7. Variaci3n de la tensi3n interfacial en funci3n de la concentraci3n de surfactante para el sistema crudo/soluci3n acuosa de surfactante/3%KCl(pH=10)..	130
Figura 5. 8. Variaci3n de la Tensi3n interfacial en funci3n de la concentraci3n del pol3mero para el sistema crudo/soluci3n acuosa de pol3mero.....	136
Figura 5. 9. Variaci3n de la Tensi3n interfacial en funci3n del tiempo, para el sistema crudo-3000 ppm pol3mero en agua destilada.....	138
Figura 5. 10. Viscosidad en funci3n de la tasa de corte, para la soluci3n acuosa de pol3mero en agua destilada a diferentes concentraciones.....	142

Figura 5. 11. Efecto de la sal (KCl) en la viscosidad de 3000 ppm de solución acuosa de polímero.....	144
Figura 5. 12. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de surfactante para el sistema crudo/3000 ppm polímero- [ppm surfactante]/3%KCl (pH=10)] en solución acuosa.....	146
Figura 5. 13. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de surfactante en presencia y ausencia de 3000 ppm de polímero.....	148
Figura 5. 14. Comportamiento viscoso de la formulación óptima polímero-surfactante a diferentes tiempos de observación (Tasa de Corte =10 Seg ⁻¹).....	150
Figura 5. 15. Formulación 3000 ppm de polímero-1000 ppm de surfactante/3%KCl (pH=10) a diferentes relaciones crudo/agua: 70/30, 50/50 y 30/70.....	151
Figura 5. 16. Variación de la tensión interfacial en función del tiempo a la concentración óptima de surfactante (1000 ppm/3%KCl/pH=10).....	152
Figura 5. 17. Variación de la tensión interfacial en función del efecto que cada aditivo proporciona a nivel de la interfase.....	155
Figura 5. 18. Factor de recuperación de crudo en función de los sistemas de formulación óptima.....	158
Figura 5. 19. Factor de recuperación de crudo al inyectar la formulación óptima polímero-surfactante y saturación de crudo dentro de la celda de desplazamiento en función del volumen de fluido inyectado	159
Figura A. 1. Reporte de datos técnicos del polímero Flopaam 3630s (1).....	171
Figura A. 2. Reporte de datos técnicos del polímero Flopaam 3630s (2).....	172
Figura C. 1. Elongación de la gota de crudo en el tiempo, a la concentración óptima de surfactante [1000 ppm surfactante/3% KCl/pH=10] en solución acuosa.....	177
Figura C. 2. Elongación de la gota de crudo en el tiempo en presencia de la formulación óptima polímero-surfactante [3000 ppm polímero/1000 ppm surfactante/3%KCl/pH=10].....	177

Figura C. 3. Reporte de medición de tensión interfacial con el tensiómetro de la gota giratoria SVT-20. Gota cilíndrica.....	178
Figura C. 4. Reporte de medición de tensión interfacial con el tensiómetro de la gota giratoria SVT-20. Gota esférica.....	179
Figura C. 5. Reporte de medición de viscosidad con el viscosímetro Haake.....	180
Figura D. 1. Comportamiento de fases del sistema crudo/ agua destilada (Blanco), luego de 24 horas de evaluación, a una temperatura de 50°C.....	182
Figura D. 2. Comportamiento de fases del sistema crudo/3000 ppm solución acuosa de polímero, luego de 24 horas de evaluación a una temperatura de 50°C...	182
Figura D. 3. Comportamiento de fases para cada una de las concentraciones de surfactante a 0%, 1.5 % y 3% KCl, a 50°C. (Luego de Agitación).....	183
Figura D. 4. Comportamiento de fases para cada una de las concentraciones de surfactante evaluadas en función de la variación del % KCL a 0%, 1.5 % y 3%. (50°C).....	184

LISTA DE ECUACIONES

<i>Ecuación 2.1</i>	Factor de Resistencia “R”	28
<i>Ecuación 2.2</i>	Eficiencia volumétrica de barrido (EV).....	29
<i>Ecuación 2.3</i>	Razón de movilidad (M).....	30
<i>Ecuación 2.4</i>	Eficiencia microscópica de desplazamiento (E_d).....	41
<i>Ecuación 2.5</i>	Variación de Energía Libre de Gibbs (ΔG).....	43
<i>Ecuación 2.6</i>	Tensión interfacial (σ).....	46
<i>Ecuación 2.7</i>	Modelo Young-Laplace (condición esférica).....	47
<i>Ecuación 2.8</i>	Modelo Young-Laplace (condición no esférica).....	47
<i>Ecuación 2.9</i>	Número Capilar (N_c).....	50
<i>Ecuación 2.10</i>	Relación de comportamiento de fases.....	55
<i>Ecuación 4.1</i>	Concentración de la solución (%p/v).....	97
<i>Ecuación 4.2</i>	Concentración de una solución concentrada (ppm).....	98

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los precios del petróleo representan una gran oportunidad para la masificación de los métodos de recuperación mejorada (EOR, del inglés "Enhanced Oil Recovery"), convirtiéndose en la mejor alternativa para un mayor aprovechamiento de los recursos disponibles en el país y más aún en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), considerada la mayor reserva de crudos pesados y extrapesados (CP/XP) del mundo, las cuales han contribuido a ratificar a Venezuela como el país con las mayores reservas certificadas de petróleo, con 297mil 571 millones de barriles, de acuerdo con el boletín estadístico anual de la OPEP al cierre de 2011 ^[1]. El crudo proveniente de la FPO es producido mediante métodos primarios con valores de recobro muy bajos, debido a su elevada viscosidad, lo que impide el flujo espontáneo hacia los pozos productores. Por esta razón en los últimos años muchas tecnologías EOR se han estado desarrollado para alcanzar la manera eficiente de aumentar su movilidad y producción.

En los procesos EOR se inyectan fluidos, que no se encuentran normalmente en el yacimiento, para extraer la mayor cantidad de crudo posible cuando la presión del yacimiento ha disminuido, hasta el punto que no es capaz de producir de manera natural ^[2]. Actualmente un yacimiento de petróleo produce sólo 30% del Petróleo Original En Sitio (POES) mediante la aplicación de métodos convencionales, quedando atrapado cerca de un 70% del crudo original en los poros de la estructura debido a fuerzas viscosas y capilares ^[3]. Para los yacimientos de CP y XP como los de la F.P.O, a condiciones naturales del yacimiento, se estima una producción no mayor del 10% del POES, esto se debe a que el factor de recobro está dominado por el efecto combinado de la eficiencia de desplazamiento microscópica y la eficiencia volumétrica de barrido. La eficiencia de desplazamiento microscópica, se refiere a la habilidad del fluido desplazante para movilizar el crudo atrapado por fuerzas capilares en los poros de la roca; sin embargo éstas pueden ser disminuidas al reducir la tensión interfacial (TIF) entre el crudo y la fase desplazante, lo cual se logra

mediante la adición de surfactantes y álcalis a las aguas de inyección. Por otro lado la eficiencia volumétrica de barrido, se refiere a la porción del volumen total del yacimiento que es contactada por el fluido desplazante, esta variable está íntimamente relacionada con la movilidad de los fluidos en el medio poroso, la cual a su vez depende de las permeabilidades efectivas a cada fluido y de su viscosidad ^[4].

PDVSA-Intevep (Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo) brazo tecnológico de PDVSA, en la búsqueda de incorporar nuevas técnicas que mejoren la producción de CP/XP y alcanzar un factor de recobro mínimo de 20% del POES en la Faja Petrolífera del Orinoco, ha planteado a través de la Gerencia General de Exploración de Yacimientos y Esquemas de Explotación (EYEE), la formulación de una mezcla química que combine las propiedades de un polímero y un surfactante, a través del estudio de sus interacciones de tal forma que contribuya a optimizar el proceso de inyección de agua a través de una mejor eficiencia de barrido y control de movilidad, para su potencial empleo en la recuperación de crudo extrapesado en la FPO. Este tipo de tecnología busca aprovechar las bondades fisicoquímicas de cada uno de sus componentes y así obtener un mayor factor de recobro que el que se obtiene en los procesos de inyección de agua sin aditivos. La adición del polímero actúa incrementando la viscosidad del agua que resulta en barridos y desplazamientos más homogéneos y completos. El surfactante por su parte actúa reduciendo la TIF del sistema crudo-agua y así la saturación residual del petróleo, permitiendo que el crudo atrapado en los poros de la roca se libere facilitando su flujo a través de las gargantas porales ^[5].

El polímero a emplear es una poliacrilamida parcialmente hidrolizada (Flopaam 3630s) cuya concentración en esta investigación ha sido fijada en 3000ppm en base a resultados del proyecto 5708 “Desarrollo de tecnologías para recuperación de crudos de la F.P.O ^[6].” gerencia EYEE de PDVSA –INTEVEP y referencia de inyección de soluciones acuosa de este polímero en aplicaciones a nivel mundial. El *surfactante* es producto de un desarrollo de Intevep y ha sido aplicado exitosamente en el desarrollo

de tecnologías relacionadas con fluidos de perforación y completación de pozos en PDVSA.

Por lo expuesto anteriormente la presente investigación se fundamenta en evaluar el efecto de las interacciones entre estos componentes químicos en la recuperación de crudo extrapesado del bloque Junín 10 de la F.P.O., mediante pruebas de laboratorio que involucran; análisis de fenómenos interfaciales a través de medidas de tensión interfacial, pruebas de comportamiento de fases, ángulo de contacto y análisis de viscosidad entre otras, que permitirán generar la información necesaria para definir y racionalizar los sistemas surfactante y surfactante/polímero que se usarán en las pruebas de desplazamiento para determinar su efecto en la recuperación de crudo.

Capítulo I

Fundamentos de la investigación

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La producción de crudos pesados y extrapesados en la Faja Petrolífera del Orinoco mediante la recuperación primaria genera valores de recobro bajos, debido a que los crudos asociados a estos yacimientos se caracterizan por poseer viscosidades mayores a 2000 cPs y gravedades entre 6 y 12° API. Además que la inyección de agua convencional como recuperación secundaria resulta ineficiente, debido a la alta movilidad del agua que tiende a rebasar el petróleo originando un desplazamiento inestable que genera bajas eficiencias de barrido volumétrico y una saturación residual de petróleo en el orden de 40 a 60% el cual puede ser aún mayor en el caso de los crudos extrapesados. Esto se debe principalmente a los efectos viscosos que impiden la fluidez del petróleo y a las fuerzas capilares que por efectos microscópicos retienen al crudo en el medio poroso.

El crudo proveniente del yacimiento en estudio se caracteriza por ser un crudo extrapesado (XP) con una gravedad API entre 7,5 a 8,5 y una viscosidad entre 2000 y 7000 cPs a una temperatura de 50 °C. El método de producción primaria de este yacimiento es debido al desplazamiento por gas en solución, y con la producción de crudo la presión de yacimiento ha ido en decaimiento y de acuerdo a las últimas proyecciones estaría próxima a la presión de burbuja (P_b) en el mediano plazo, por lo cual amerita la aplicación de métodos de recuperación adicionales, dado el importante POES que este yacimiento tiene asociado.

De acuerdo con lo expuesto, se hace necesario plantear una estrategia que logre recuperar la máxima cantidad de petróleo asociado a este yacimiento del bloque Junín en el cual se ha estimado que 35% de su POES no es factible de recuperar mediante la aplicación de métodos térmicos debido a las características del yacimiento como por ejemplo el espesor de la arena. Por lo tanto frente al importante POES en esta área, el bajo recobro con no más del 10% de su POES y el reto del plan de producción nacional que demanda un factor de recobro de al menos 20%, PDVSA-Intevep realiza investigación y desarrollo en el área de métodos de recuperación mediante químicos para determinar la factibilidad de su aplicación en esta área y optimicen la producción de dichos crudos. Por lo que el presente trabajo de grado está orientado a determinar las condiciones óptimas de interacción entre el polímero Flopaam 3630s y un *surfactante* en solución acuosa, a través del estudio de sus fenómenos interfaciales que disminuyan las fuerzas capilares, mejoren la movilidad del crudo extrapesado y permitan determinar su factibilidad como alternativa para la recuperación del crudo asociado a este yacimiento de la F.P.O.

En base a lo expresado anteriormente surgen las siguientes interrogantes:

¿Es posible desarrollar una formulación polímero-surfactante que en base a sus condiciones óptimas de interacción pueda ser aplicado como método de recuperación de crudo extrapesado en un yacimiento de la Faja Petrolífera del Orinoco? ¿Qué cantidad del crudo originalmente en sitio es capaz de recuperar mediante su aplicación?

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 Objetivo General

Estudiar las interacciones entre el polímero *Flopaam 3630s* y un *surfactante* en solución acuosa, para determinar su efecto en la recuperación de crudo extrapesado de un yacimiento de la Faja Petrolífera del Orinoco.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) de la solución acuosa de surfactante a través de medidas de tensión interfacial.
- Determinar la concentración óptima de surfactante a emplear en la formulación polímero-surfactante, en función de su comportamiento interfacial.
- Caracterizar la solución acuosa de polímero Flopaam 3630s desde el punto de vista de los fenómenos interfaciales a través de medidas de tensión interfacial (TIF) y ángulo de contacto.
- Proponer y caracterizar la formulación polímero-surfactante, en función de las condiciones físico-químicas óptimas de interacción entre ambos aditivos.
- Cuantificar y comparar el factor de recuperación de crudo extrapesado obtenido con la formulación polímero-surfactante y solución acuosa de surfactante óptimas, mediante pruebas de desplazamiento.

1.3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

De acuerdo a los planteamientos anteriores, este estudio tiene como alcance, determinar el efecto de sinergia del *surfactante* y el *polímero Flopaam 3630s*, con el propósito de desarrollar una mezcla polímero-surfactante con potencial aplicación en la recuperación del crudo del bloque Junín 10 de la F.P.O. El desarrollo y análisis de los resultados obtenidos permitirán definir y diseñar las condiciones óptimas para la formulación del sistema polímero/surfactante en estudio, evaluando los mecanismos que aportan cada uno de estos componentes para dominar las fuerzas viscosas y capilares responsables de mantener fracciones importantes de estos crudos atrapados en el medio poroso y mejorar la recuperación del crudo en estudio, en al menos 20% de factor recobro.

1.4. JUSTIFICACIÓN

La Faja Petrolífera del Orinoco es la acumulación de crudo pesado y extrapesado más grande que existe en el mundo, y por sus características es difícil de producir mediante métodos convencionales por lo cual requiere del desarrollo e implementación de nuevas de tecnologías EOR para recuperar la gran cantidad de crudo que queda atrapado en los yacimientos luego de haber sido sometidos a procesos de recuperación primaria y secundaria. Esto constituye un reto para PDVSA en miras de aumentar el factor de recobro a 20%, por lo que la inyección de químicos representa una de las alternativas que pudiesen permitir el desplazamiento eficiente del petróleo entrampado en la roca y por ende garantizar la máxima extracción de crudo.

Las reservas de crudo asociado al área de estudio, representan aproximadamente el 35% del POES; lo cual conduce a PDVSA a la incógnita de saber que método será viable, en el marco del plan de explotación de la industria petrolera, para recuperar el máximo de petróleo en sitio. Debido al impulso para la valorización de tan importantes reservas localizadas en la F.P.O, en el marco de la investigación y

desarrollo del proyecto desarrollo de tecnologías para recuperación de crudos pesados y extrapesados, adscrito a la gerencia de esquemas de explotación de PDVSA-Intevep, surge la idea de estudiar las interacciones entre el polímero Flopaam 3630s y un Surfactante para determinar su factibilidad en la recuperación de este tipo de crudos.

Los métodos de recuperación mejorada tienen como propósito incrementar el factor de recobro mediante el aumento del número capilar (N_c), este relaciona las fuerzas viscosas y capilares a escala de poro donde la tensión interfacial, la viscosidad y velocidad de la fase acuosa, son las variables involucradas. Mediante un aumento de la viscosidad o velocidad de inyección de la fase acuosa mediante el polímero y una disminución de la tensión interfacial gracias al surfactante puede incrementarse el factor de recuperación de crudo. Sin embargo la velocidad de inyección es un parámetro que implica un aumento de la presión de inyección estando limitado debido a que no se puede aumentar la presión más allá de la presión de fractura además que por otra parte favorece la producción de caminos preferenciales^[3].

La inyección de polímeros solubles en agua incrementa la viscosidad del agua inyectada, conduciendo a un desplazamiento más eficiente de crudos moderadamente viscosos y por lo tanto mejorando la eficiencia de barrido. La adición de surfactante puede en condiciones muy específicas, reducir la tensión interfacial crudo-agua a casi cero, por el desplazamiento del petróleo residual atrapado^[3]. Rivas y Gutiérrez (1999) señalan en sus investigaciones con crudos medianos y livianos que el desplazamiento del petróleo residual solo se logra cuando se aumenta el valor del número capilar disminuyendo la tensión interfacial (crudo-agua) a valores ultra bajos del orden de 10^{-3} o 10^{-4} , por lo que la adición de surfactantes, bajo las condiciones físico-químicas apropiadas permite lograr las tensiones requeridas.

Los objetivos planteados en este trabajo son de gran interés para comprender los mecanismos involucrados en éste tipo de formulación, por lo que se llevará a cabo una caracterización en cuanto a fenómenos interfaciales del sistema a ser inyectado.

Este tipo de evaluaciones son necesarias debido a que muchos de los componentes que se incorporan a estas formulaciones, pueden mostrar comportamientos anómalos frente a los fluidos en yacimiento bajo las condiciones de temperatura y presión que predominen en el área.

Dentro de este orden de ideas, es de suma importancia resaltar el gran valor científico para la industria petrolera y en especial para los proyectos de desarrollo que adelanta PDVSA-INTEVEP, en conjunto con las empresas mixtas que administran la explotación de los yacimientos de la F.P.O., determinar la viabilidad de la inyección de esta formulación polímero-surfactante como método de recuperación, que conlleven a un incremento de la producción de la FPO, al mismo tiempo que representa la consolidación de los conocimientos teóricos adquiridos por el investigador a lo largo de la carrera y la oportunidad de adquirir experiencia dentro del campo científico e investigativo en un área tan importante actualmente como lo es la recuperación mejorada del petróleo.

1.5. LIMITACIONES

La confidencialidad de algunos datos referentes al área de estudio y el surfactante empleado.

Capítulo II

Marco Teórico

En este capítulo se presentan los antecedentes relacionados con la investigación, así como las definiciones y los elementos teóricos necesarios para la presentación y el seguimiento del trabajo realizado.

2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

- Poleo C, R (2004) en su trabajo titulado “Estudio De Las Interacciones Polímero/Surfactante En El Flujo De Espumas Mejoradas con Polímeros En Medios Porosos Ideales”^[8], cita a varios autores comenzando por Jones (1967) quién propuso el primer modelo que explicaba la interacción entre polímeros no iónicos y surfactantes aniónicos en el cual estudió la mezcla POE-SDS (Polióxido de etileno-Dodecil Sulfato de Sodio) y reportó que las moléculas de surfactante se adsorbían individualmente sobre la cadena de polímero, sin embargo este modelo no explicaba la falta de interacción entre el surfactante y POE de pesos moleculares inferiores a 1000. Posteriormente, Cabane (1977) reporta que cuando el surfactante es añadido a la solución que contiene el polímero, la formación del complejo comienza cuando la concentración de surfactante alcanza un valor X_1 , menor que la CMC del surfactante, y posteriormente el polímero es saturado cuando la concentración de surfactante alcanza un valor X_2 , lo cual coincide con los resultados presentados por Jones en 1967. Luego en 1982, Cabane y Duplessix

presentaron el modelo completo que explicaba cómo se formaba el complejo POE-SDS. Este modelo explica que a medida que se incrementa la concentración de surfactante en la solución se forman agregados micelares (micelas), los cuales se adsorben a la cadena polimérica cuando se alcanza la concentración de agregación crítica (CAC). A medida que las micelas se adsorben al polímero, la interacción electrostática entre ellas se hace más fuerte dando lugar a la expansión del ovillo, lo cual origina el aumento de la viscosidad de la solución. Esto puede verse de manera esquemática en la Figura 2.1, en la cual se presentan las micelas de surfactante adsorbidas en la cadena polimérica.

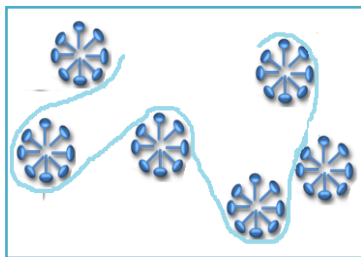


Figura 2. 1. Representación esquemática del complejo polímero-surfactante ^[8]

- **French, T. R. y C. B. Josephson (1993).** En su artículo titulado **“The Effect of Polymer-Surfactant interaction on the Rheological Properties of Surfactant Enhanced Alkaline Flooding Formulations.”**^[9], presentaron un estudio que se basaba en la complejidad de las interacciones polímero- surfactante que pueden ocurrir durante la recuperación mejorada mediante la inyección de un sistema álcali-surfactante. Donde algunos de los parámetros que influenciaban esas interacciones eran el nivel de pH, la carga iónica, las propiedades del polímero, co-surfactantes (alcoholes) y surfactantes. La reología y pH de las mezclas fueron monitoreadas periódicamente por períodos de tiempo prolongados y evaluadas a pH 7.04 y 10.70 respectivamente, con 0,4% de NaCl. La viscosidad a un pH=7.04

decreció bruscamente durante los primeros 50 días de 60 a 19 cPs a baja tasa de corte lo que representaba una disminución de 68%. Para pH=10.7 el comportamiento fue muy similar, la viscosidad decreció bruscamente durante los primeros 40 días, disminuyendo de 58 a 27 cPs, representando una disminución de 54%. Las interacciones polímero- surfactante fueron observadas a la salinidad óptima y por debajo de la misma. La estabilización de las propiedades reológicas del polímero ocurrió con incremento de pH entre 7 y 9.5; con la adición de pequeñas cantidades de crudo.

En las pruebas de desplazamiento se usaron las formulaciones álcali/surfactante/ polímero que exhibieron separación de fase y menor pérdida de viscosidad con el tiempo, arrojando los siguientes resultados: la recuperación de crudo fue mucho mayor cuando el álcali/surfactante fue seguido por el polímero. Una recuperación ligeramente mayor fue observada cuando el álcali, surfactante y polímero fue inyectado como un solo tapón. El crudo fue producido más rápidamente, lo cual representa una ventaja económica para el proceso. Cierta movilidad en el tapón de surfactante puede ser mayor que las desventajas adversas de la interacción polímero-surfactante. La recuperación de crudo fue más baja cuando el surfactante fue seguido por polímero, y no había álcali en solución.

- **Svante, N., Arild L., y Kirsti V (1997). “Effect of polymer on Surfactant Floodings of Oil Reservoirs”** ^[10]. Estos autores señalan que la inyección de surfactante para la recuperación de crudo atrapado por efectos capilares es un método muy eficiente, pero cuando se añade polímero a la solución de surfactante, algunas de las propiedades de la solución pueden cambiar. Aunque tanto el polímero como el surfactante podrían estar cargados negativamente para minimizar la adsorción sobre minerales de arcilla, una interacción adversa se puede presentar entre ambos químicos. Para llevar a cabo los estudios utilizaron Xantano Xc 85-II y Poliacrilamida AF 395 como polímeros, y los surfactantes Sulfonato RL3011 y Etoxy-propoxy sulfonato

RFEOPO. En las pruebas de desplazamiento con soluciones de surfactante a las cuales añadieron polímero, encontraron algunos efectos en la recuperación de crudo que asociaron a la carga iónica del surfactante. Con el surfactante RL3011 la recuperación de crudo fue reducida por la adición del polímero, mientras que con el surfactante RFEOPO se incrementó la recuperación de crudo, por lo que estos efectos en la recuperación comprueban la retención del surfactante la cual incrementa para el surfactante RL3011 y disminuye para RFEOPO al añadir el polímero. Las mediciones de TIF con las soluciones de surfactante RL3011 y REOPO como función de la salinidad con y sin polímero, no fueron afectadas por la adición de polímero. Tampoco observaron ningún efecto por adición de polímero en la TIF en las mediciones donde mantuvieron constante la salinidad con variación de la concentración de surfactante, concluyendo que en las mezclas de polímero-surfactante, el efecto sobre la CMC era prácticamente indetectable.

Las propiedades dinámicas como la difusión de surfactante no son afectadas por la adición de polímero a menos que ocurra una separación de fases. En algunos casos, la adición de polímero puede reducir los valores de saturación por adsorción del surfactante. En una escala mayor el polímero proporciona control de movilidad y un alto número capilar debido al incremento de la viscosidad. Concluyeron que los efectos observados del polímero en la inyección de surfactante a escala de laboratorio se deben a efectos secundarios que tienen poca relevancia a escala de reservorio. Esto significa que en aplicaciones en campo puede existir libertad en la elección de la combinación surfactante-polímero.

- **Touhami, Y., Rana, D., Neale, G.H., y Hornof, V. (2001).** En su artículo titulado: **“Study of Polymer Surfactant interactions via surface tension measurements”** ^[11], estudiaron las interacciones entre un polímero y un surfactante a través de medidas de tensión superficial, usando Poly (etileno glicol) y Dodecil Sulfato de Sodio (DSS), como polímero y surfactante

respectivamente. Dichas mediciones fueron realizadas a 25°C y presión atmosférica, mediante el método de la Placa de Wilhelmy, incluyendo el surfactante en presencia y ausencia del polímero, observando que la concentración del surfactante debe ser mayor en ausencia del polímero, y que la tensión superficial decrece a cierta concentración de surfactante y que después de eso permanece constante, que corresponde a la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante, pero en presencia del polímero la CMC es desplazada a la región de mayor concentración. Entonces en la mezcla polímero- surfactante la tensión superficial inicialmente decrece y luego se incrementa de nuevo. Después que la tensión superficial decrecía con el incremento de la concentración de surfactante, el primer quiebre es llamado concentración de asociación crítica (CAC) del polímero y el segundo punto de transición es debido al desplazamiento del valor de la CMC. La tensión superficial incrementa ligeramente en la región intermedia debido a la formación de complejos. Como el polímero está también envuelto en la estructura de las micelas, la pendiente de la curva es diferente de la del surfactante solamente, estos efectos de la interacción entre polímero y surfactante se muestran en la Figura 2.2.

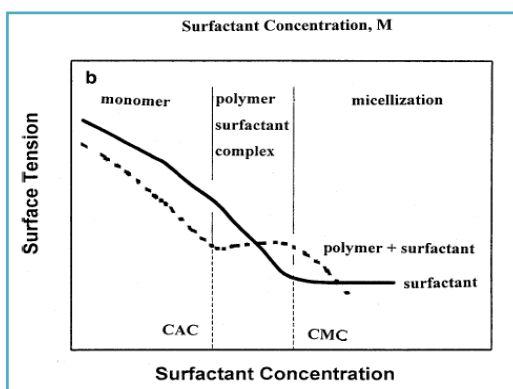


Figura 2. 2. Tensión superficial como función de la concentración de surfactante en presencia y ausencia de polímero ^[8].

Concluyeron que la adición del polímero afecta la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante, de tal manera que incrementó con el aumento de la concentración del polímero.

- **Mohanty, K. y Gabitto, J. (2003). “Surfactant-Polymer Interaction in Enhanced Oil Recovery”** ^[12]. El objetivo de esta investigación se basó en diseñar una mezcla surfactante-polímero que permitiera optimizar la recuperación mejorada de crudo a un bajo costo, para así evitar la degradación del tapón de surfactante, la alta adsorción y la digitación viscosa. Debido a que la integridad del tapón de surfactante es crítica para el éxito económico de una inyección polímero-surfactante, para las pruebas de laboratorio se usaron dos muestras de sulfonato de petróleo disponibles comercialmente (WITCO Corp. And Oil Chem Technologies, Inc. ORS surfactantes) y varias muestras de surfactantes etoxilado y propoxilado (XEPS). Con estas se midió la TIF a través del método de la gota giratoria utilizando como fase interna aceite de motor y una mezcla crudo/decano. Examinaron la formación de emulsiones mediante pruebas de comportamiento de fases a una proporción 50/50, y variando la salinidad de las soluciones de surfactantes de 0 a 7% NaCl (% p/p) para determinar las condiciones de máxima actividad, y procedieron a medir la TIF de las soluciones que mostraron mayor actividad. Los valores de mínima TIF fueron obtenidos para las soluciones de surfactantes etoxilado y aceite de motor con un valor de 0.0054 mN/m, y salinidad de 6.7 %p/p. Sin embargo al combinar el aceite de motor con 1% de decano el valor de TIF disminuía ligeramente a 0.0032 mN/m, a la misma condición de salinidad. De los resultados obtenidos observaron que los tensoactivos etoxilados (no iónicos y aniónicos) por lo general tienen una mayor tolerancia a la salinidad que los sulfonatos de petróleo. Además, que la salinidad tiene un impacto significativo sobre las propiedades del polímero, la adsorción de surfactante, y el comportamiento de fase.

- **Gao P., y Towler B. (2011) en su artículo titulado “Investigation of Polymer and Surfactant-Polymer injections in South Slattery Minnelusa Reservoir, Wyoming”^[13].** Este artículo se basó en investigar la eficiencia de la inyección de polímero y la mezcla polímero-surfactante, como método potencial de recuperación en el Campo Sur Slattery, el cual tiene asociado una baja permeabilidad y alta salinidad, además que ha entrado en los límites económicos de la recuperación por inyección de agua. El corte de agua fue incrementando y la tasa de producción de crudo en decaimiento. Se empleó 1200 ppm de polímero, un surfactante aniónico que fue preparado con una concentración de sal de 3.2% p/p, arenisca de Berea para la medición de adsorción y crudo de otro campo con propiedades similares. Fijaron el volumen de inyección en 0.7 VP, de acuerdo con el volumen de inyección de químicos en Daqing China. Dado que la opción de incrementar la concentración del polímero tiene una implicación económica, se eligió variar el peso molecular que se asocia más a factibilidad técnica del proceso, seleccionando tres tipos de polímeros a la concentración de 1200 ppm para mantener viscosidad efectiva, pero variando el peso molecular (4,6 y 9 millones de HPAM) para estimar sus efectos en este campo. El polímero de 6 millones en peso molecular resultó ser el más adecuado logrando un incremento en el recobro de 24.74%. Mientras el factor de recobro para 9 millones en peso molecular fue 22.01%, y por último un 23.59% para un peso molecular de 4 millones. Al comparar con el recobro por inyección de agua, observaron que el incremento en el factor de recobro fue de 8.80 %, inyectando el polímero a 6 millones en peso molecular. La alta salinidad presente en el reservorio provocó pérdida de viscosidad y aceleración e incremento de la adsorción del polímero.

En la segunda etapa se planteó la inyección de un sistema surfactante-polímero (S-P), el cual comparado con la inyección de polímero, se sabe en base a la literatura que el uso de surfactante hace más complicado la inyección debido que el diseño del tapón juega un rol importante. Por lo tanto se

llevaron a cabo dos procesos de inyección. El primero proceso involucró un pre-lavado inyectando agua (0.3 VP) durante 6 meses. Luego un pre-polímero (0.15 VP) a una concentración de 1000 ppm para minimizar efectos de canalización. Seguidamente un tapón S-P (0.45 VP), con 1200 ppm de polímero y 1200 ppm de surfactante. Luego 600 ppm de polímero (0.10 VP) para empujar el tapón S-P. Y por último este fue seguido por agua para reducir costos de la inyección continua de polímero. En el segundo proceso, se eliminó el tapón de pre-polímero y se aumentó en tamaño del tapón surfactante-polímero a 0,6 VP. Resultando el primer proceso como óptimo en la inyección S-P con un factor de recobro en 63.27% que representó un incremento de 2.49% comparado con la inyección de polímero a 0.70 VP de inyección y un 11,29% con respecto a la inyección de agua. Por lo tanto el uso de un tapón pre-polímero mejora la eficiencia del proceso.

- **Abhijit, S., Ojha K., Sarkar A., y MandalAjay (2011).** En su investigación titulada: “**Surfactant and Surfactant-Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery**” ^[14]. Llevaron a cabo estudios para caracterizar la solución de surfactante en términos de su habilidad para reducir la tensión superficial y la interacción entre surfactante y polímero en solución acuosa. Para ello prepararon un rango amplio de concentraciones de Dodecil sulfato de sodio (SDS) (0.1-0.3 %p/p) y concentraciones de 1500,2000, 2500 y 5000 ppm de polímero (Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada).

Para observar el efecto del polímero en las propiedades superficiales, realizaron medidas de tensión superficial de las soluciones acuosas de surfactante en presencia de polímero, donde evidenciaron un incremento de la tensión de las soluciones como resultado de la adición del polímero. La elevación de la viscosidad del sistema, provoca una disminución en la difusión del surfactante a la interfase crudo/agua, extendiendo el tiempo para alcanzar el nivel más bajo de tensión interfacial.

Presentaron dos sistemas de inyección de surfactantes. En un primer sistema estudiaron la recuperación mejorada sobre la inyección de agua usando diferentes concentraciones de surfactantes. Y en otro sistema inyectaron una combinación surfactante y polímero después de la inyección de agua. Aproximadamente 0.5 VP de Dodecil Sulfato de Sodio fue inyectado de acuerdo al primer sistema, mientras que para el segundo sistema añadieron un tapón de 0.3% VP en surfactante y 0.2 VP de polímero.

Para determinar los efectos de la concentración de surfactante en el recobro adicional de crudo usaron tres muestras de arena, variando la concentración de surfactante entre 0.1 y 0.3%. Las mismas se mantuvieron por encima de la CMC, considerando la pérdida de surfactante por adsorción durante la inyección. Los tapones de surfactante fueron inyectados cuando el corte de agua alcanzó 95% durante la inyección de agua. El uso de surfactantes mostró un recobro adicional significativo después de la inyección de agua debido a la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y el fluido desplazante.

En el caso de la inyección de surfactante se obtuvo un recobro del POES de 17.955%, 20.29% y 21.565%, para 0.1 %, 0.2% y 0.3% de concentración del surfactante respectivamente, lo cual representó un recobro adicional al petróleo recuperado después de la inyección de agua. Mientras que para el caso de inyección surfactante-polímero la recuperación adicional fue de 20.997%, 23.068% y 23.15% del POES. Por lo tanto el recobro adicional por inyección surfactante-polímero fue efectivamente más alta que cuando se inyecta surfactante únicamente. Esto es debido a los efectos de sinergia entre ambos químicos como la reducción de la tensión interfacial por parte del surfactante y mejora del radio de movilidad por la solución de polímero.

2.2. RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

En la extracción o recuperación del petróleo el período de producción de un yacimiento de petróleo está dividido en varias etapas. Una etapa primaria en la cual la energía natural contenida en el yacimiento es aprovechada para expulsar los fluidos a través del pozo. Una etapa secundaria de producción donde la presión del yacimiento es mantenida por inyección de agua o gas. Y por último la etapa terciaria que se lleva a cabo debido a que sólo aproximadamente 30-35% del petróleo originalmente en sitio es producido en las dos primeras etapas, mientras casi 70% del petróleo queda bajo superficie ^[15]. En este sentido juega vital importancia aplicar una técnica que mejore estas condiciones y entonces debe aplicarse la tercera o última etapa conocida como *Recuperación Terciaria o Mejorada*, para recuperar el petróleo que no puede ser producido por medios convencionales, tal como se puede observar esquemáticamente en la Figura 2.3.

La recuperación mejorada de petróleo (por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”, EOR o “Improved Oil Recovery”, IOR), se define como la recuperación del petróleo por la inyección de materiales que normalmente no se encuentran en el yacimiento ^[2]. Estas técnicas son capaces de modificar las propiedades de los fluidos que están presentes en el yacimiento para alcanzar valores mayores de recobro que los conseguidos con la recuperación primaria y secundaria. Su aplicación puede ayudar a recuperar entre un 10 a 20 por ciento del POES, lo cual podría parecer poco, pero resulta increíble para la industria petrolera de acuerdo con las tasas de recuperación y producción actuales ^[16].

Los fluidos inyectados y los procesos de inyección complementan la energía natural del yacimiento para desplazar petróleo hasta el pozo productor. Además que interactúan con el sistema roca/fluido, creando condiciones favorables para la recuperación del petróleo. Tales interacciones pueden dar lugar a una disminución de tensión interfacial, reducción de la viscosidad, modificación de la humectabilidad o comportamiento favorable de fases ^[4].

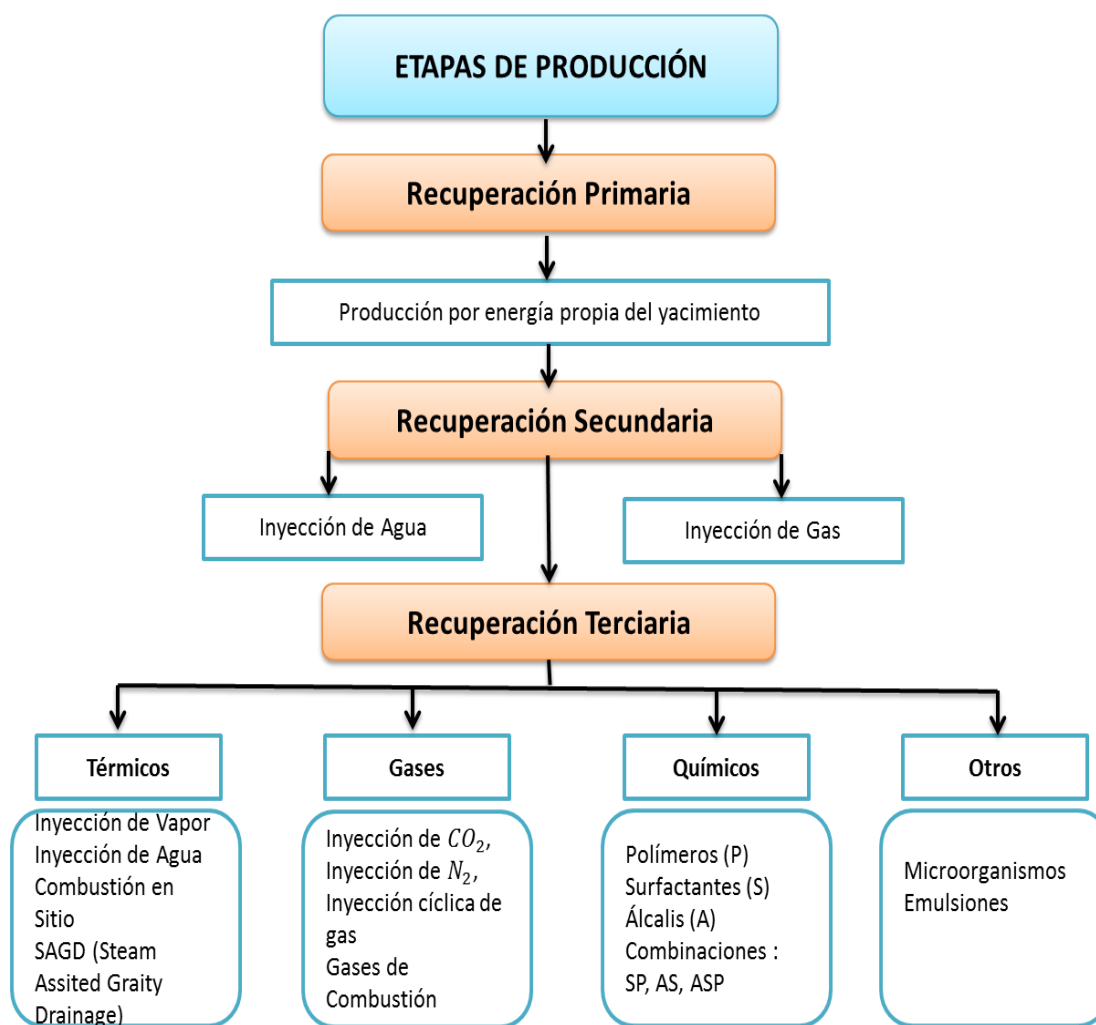


Figura 2. 3. Etapas de producción de un yacimiento y procesos de recuperación mejorada.^[17]
(Mod. Aguirre, 2013)

Estos métodos actúan bajo cambios realizados a las propiedades fisicoquímicas de los fluidos y/o roca del yacimiento para reducir las fuerzas capilares y viscosas que causan el entrapamiento del crudo en el medio poroso y de esta manera optimizar la razón de movilidad de los fluidos, con el fin de aumentar el factor de recobro del yacimiento. Aun cuando el 100% de la recuperación de petróleo es inconcebible, el objetivo potencial de la recuperación mejorada es mayor a las reservas producidas por métodos convencionales.

2.3. RECUPERACIÓN MEJORADA MEDIANTE ADITIVOS QUÍMICOS

Debido a que cada yacimiento es único en lo que se refiere a las propiedades de los crudos y del medio poroso, se deben diseñar sistemas químicos característicos para cada aplicación. Los reactivos químicos empleados, sus concentraciones en los procesos de inyección y el tamaño de los mismos, dependerán de las propiedades de los fluidos y del medio poroso de la formación, así como, de las consideraciones económicas correspondientes. Los procesos químicos para recuperación mejorada de petróleo están referidos a algunos aditivos (álcali, surfactante, polímero o combinados) que al agregarse al agua o gas de inyección disminuyen la saturación residual de petróleo. Lo anterior es alcanzado ya sea mejorando la razón de movilidad, disminuyendo las fuerzas capilares y viscosas o combinando las anteriores.

2.3.1. Inyección de polímeros ^[17]

La inyección de polímeros resulta de la adición de un polímero al agua para disminuir su movilidad (Lake, 1989). Mediante la adición de polímero al agua, el aumento de la viscosidad de la solución de polímero conduce a una disminución significativa en la relación de movilidad de la inyección de agua (Pancharoen, 2009). El principio fisicoquímico de este método consiste en que el agua inyectada puede incrementar su viscosidad a partir de la adición de polímeros hidrosolubles, de esta manera la razón de movilidad puede verse favorecida, lo cual da como resultado un mejor desplazamiento y un barrido más completo del yacimiento que en la invasión con agua convencional. El proceso de inyección es engañosamente simple y tanto la selección del polímero como la concentración son los pasos cruciales en el diseño.



Figura 2. 4. Proceso de inyección de polímeros ^[18]

(Mod. Aguirre, 2013)

2.3.2. Inyección de Surfactantes

Emegwalu, C (2010) señala que la inyección de surfactante es un proceso en el cual el surfactante se introduce en el reservorio para aumentar la recuperación de petróleo mediante la reducción de la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, reduciendo así la cantidad de crudo atrapado en los poros de la roca por las fuerzas capilares. El surfactante puede ser capaz de desarrollar tensiones interfaciales ultra bajas, para encontrar un número capilar lo suficientemente grande como para superar las fuerzas capilares y hacer que el petróleo fluya.

El método consiste en una inyección de un tapón de surfactante, que fluye detrás del banco de petróleo, ayudando a evitar que el petróleo movilizado vuelva a ser atrapado, como se muestra en la Figura 2.5. El petróleo residual se determinará por la TIF entre el crudo y la solución de surfactante.

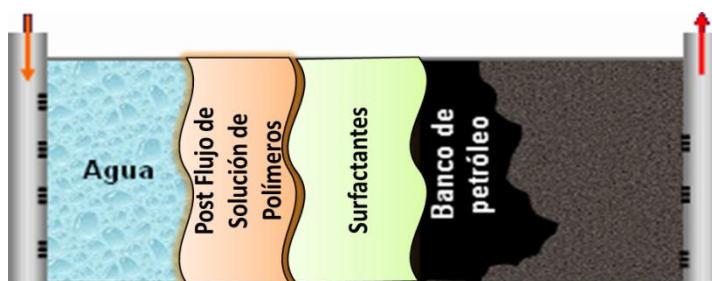


Figura 2. 5. Proceso de inyección de surfactantes^[18]

(Mod. Aguirre, 2013)

2.3.3. Inyección de Soluciones Alcalinas

Consiste en la inyección de soluciones acuosas alcalinas en la formación; se basa en la reacción de sustancias alcalinas como Hidróxido de Sodio (NaOH), Carbonato de Sodio (NaCO₃), Silicato de Sodio (Na₂SiO₃), entre otros, con los ácidos del petróleo (ácidos nafténicos) en el yacimiento, para producir surfactantes naturales in situ; esta reacción provoca reducción en la tensión interfacial, emulsificación espontánea y cambio en la mojabilidad de la roca, para facilitar el movimiento de crudo a través del yacimiento hacia los pozos productores.

La Figura 2.6 muestra los distintos tipos de tapones o “batch” en el proceso de inyección de estas soluciones, donde un “*preflush*” es realizado para disminuir la concentración de sales en el medio poroso; luego del tapón de álcali, un banco de polímeros de mayor viscosidad otorga un barrido más eficiente y uniforme en la formación, lo que resulta en un aumento en el Número Capilar y el Factor de Recobro^[18].

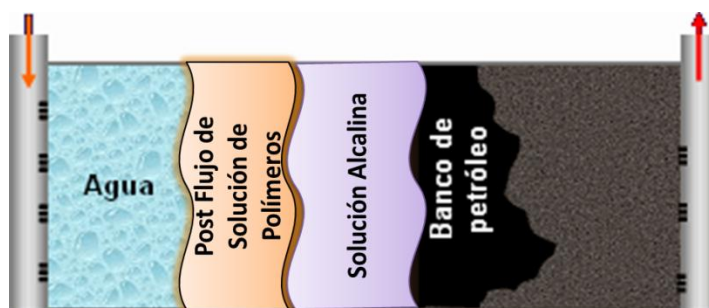


Figura 2. 6. Proceso de inyección de soluciones alcalinas ^[18]

(Mod. Aguirre, 2013)

2.3.4. Inyección de mezclas de aditivos químicos

Con el propósito de superar las deficiencias de los métodos anteriores, surge la posibilidad de plantear la combinación de dos o más de estos aditivos a fin de aprovechar las bondades fisicoquímicas que cada uno de estos ofrece por separado, para obtener una mayor eficiencia en la recuperación de los crudos.

Entre dichas combinaciones se encuentran los siguientes procesos:

- Inyección de polímeros micelares o mezcla de polímero-surfactante.
- Inyección de mezclas álcali-surfactantes (AS).
- Inyección de sistemas álcali-surfactante-polímero (ASP).

La Inyección de álcali-surfactante-polímero conocido como ASP, combina las ventajas de la inyección de soluciones poliméricas con la inyección de soluciones alcalinas y surfactante, aprovechando su economía y ventajas que presentan con respecto a las características del crudo^[18]. La esencia del método consiste en que el agente alcalino reacciona con los ácidos orgánicos presentes naturalmente en los crudos para formar surfactantes naturales in situ, los cuales interactúan con los surfactantes inyectados para generar reducciones de las tensiones interfaciales a valores ultra bajos ($\sigma_i < 10^{-3}$ dinas/cm) y que aumentan el número capilar significativamente.

Figura 2. 7. Proceso de Inyección ASP ^[18]

(Mod. Aguirre, 2013)

2.4. POLÍMEROS

Un polímero es una molécula de gran tamaño que se compone de pequeñas unidades repetidas idénticas llamadas monómeros. Los polímeros poseen características anfífilas, es decir poseen afinidad por sustancias polares y no polares. Los polímeros solubles en agua contienen grupos hidrofílicos, segregados en bloques o insertados a lo largo de una cadena hidrofóbica y tienen la capacidad de formar soluciones acuosas aumentando al mismo tiempo la viscosidad de la solución. Las estructuras de los polímeros se clasifican como estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas, como se muestra en la Tabla 2.1. ^[17].

Tabla 2. 1. Estructuras de los polímeros. (Aguirre, 2013)

Lineal	Ramificada	Entrecruzada
		
Ejemplo: Carboxilmetilcelulosa, Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada	Ejemplo: almidón y goma xantano	Ejemplo: Goma xantano entrecruzada

2.4.1. Clasificación de los polímeros

- **Polímeros Naturales o Biopolímeros**

Son aquellos que se encuentran en la naturaleza. Son susceptibles a la biodegradación, por lo que es necesario agregar químicos protectores a las soluciones para protegerlas contra el ataque de bacterias durante el almacenamiento y uso en el yacimiento ^[17].

- **Polímeros Semi-Sintéticos**

Son aquellos que se obtienen por el manejo químico de los biopolímeros, como la Carboximetilcelulosa (CMC) y la Hidroxietilcelulosa (HEC) ^[17].

- **Polímeros sintéticos o artificiales**

Son aquellos sintetizados en el laboratorio. Por ejemplo: la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM, por sus siglas en inglés). Actualmente, solo los polímeros orgánicos solubles en agua son los que se han estado usando para la aplicación en recuperación mejorada ^[17].

2.4.2. Polímeros usados en recuperación mejorada

Los dos tipos de polímeros más utilizados en los procesos EOR son un material sintético, poliacrilamida, en su forma parcialmente hidrolizada (HPAM) y los biopolímeros, goma de Xantano ^[17]. Estos tipos de polímeros son extensamente usados en varias industrias como agentes espesantes o como parte de los procesos de manufactura ^[15].

- **Xantano (Polisacáridos)**

Xantano, es un polisacárido que es muy sensible al ataque bacterial en superficie y después que ha sido inyectado en el yacimiento. La principal ventaja es que es menos sensible a la salinidad y dureza de la salmuera en comparación con el HPAM. El peso

molecular del Xantano es típicamente alrededor de 2×10^6 gr/mol. La estructura química del Xantano es como se muestra en la Figura 2.8.

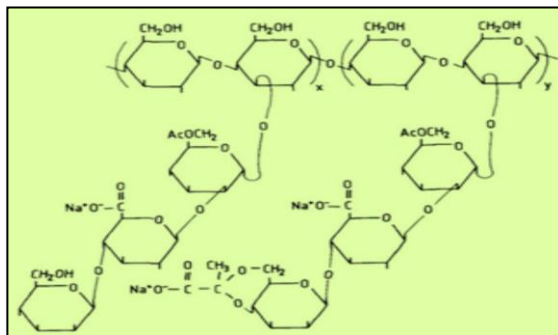


Figura 2. 8. Estructura química del Xantano ^[15].

▪ Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM)

La poliacrilamida más usada en la inyección de polímeros es en su forma hidrolizada (HPAM). Este polímero es muy sensible a la salinidad y a la dureza, con lo cual se ve afectada su viscosidad. Por otra parte es barato y relativamente resistente al ataque bacterial ^[15].

El peso molecular típico del HPAM usado en la inyección de polímeros está dentro del rango de $2 - 20 \times 10^6$ g/mol. La característica de aumento de viscosidad de los HPAM se debe a su gran peso molecular, derivado de la repulsión entre las moléculas de polímero y entre los segmentos de la misma molécula. En la Figura 2.9, se muestra la estructura química del HPAM.

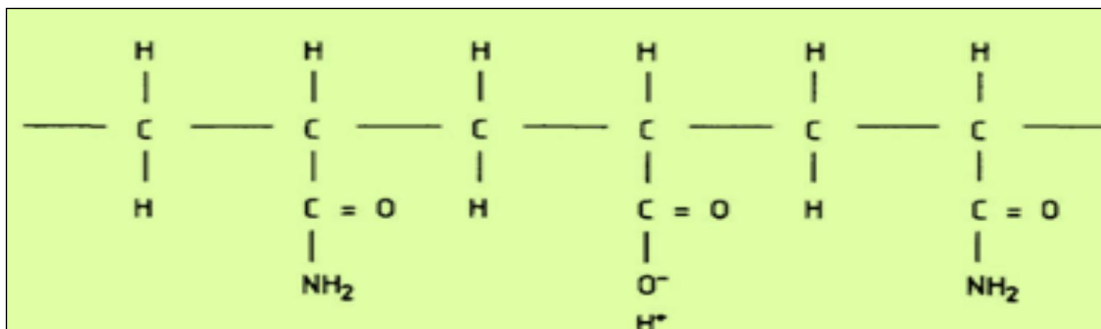


Figura 2. 9. Estructura química del HPAM ^[15].

2.4.3. Propiedades y características de las soluciones de polímero en el medio poroso

Retención de polímero. Cuando un polímero fluye a través de los poros de la roca, es medible la cantidad de polímero retenido. La retención es causada principalmente por adsorción sobre la superficie del material poroso y el entrapamiento mecánico en poros que son relativamente pequeños en comparación con la molécula de polímero en solución.

Volumen Poroso inaccesible. La fracción del espacio poroso que no está en contacto con la solución polimérica se denomina *Volumen Poroso inaccesible* y ha sido observado en todos los tipos de medio poroso tanto para poliacrilamidas como para biopolímeros y es considerado una característica general del flujo de polímeros.

Reducción de la permeabilidad: Los polímeros reducen la permeabilidad aparente de la roca. La reducción de la permeabilidad depende del tipo de polímero, la cantidad de polímero retenido, la distribución del tamaño de poro, y el tamaño promedio del polímero con relación a los poros de la roca. En la práctica es conveniente describir la reducción de la permeabilidad en términos de la permeabilidad de la salmuera, esto se hace mediante la definición de **factor de resistencia**.

El factor de resistencia es definido como la relación entre la movilidad del agua antes y después del flujo de polímero y es usado solamente para cuantificar el efecto de la reducción de permeabilidad causada por la retención de un cierto monto de polímero en el medio poroso. Pye (1964) ha expresado la efectividad de estos polímeros en términos de un factor de resistencia “*R*” como se muestra:

$$R = \frac{\lambda_w/\lambda_o}{\lambda_p/\lambda_o} = \frac{\lambda_w}{\lambda_p} \quad \text{Ecuación 2. 1}$$

Dónde:

$$\lambda = \text{Movilidad} = \frac{k}{\mu}$$

k = Permeabilidad efectiva

μ = Viscosidad

Mientras que o , w , p , se refieren al petróleo, agua y solución de polímero respectivamente. Al incrementar el factor de resistencia (R), aumenta la recuperación de petróleo, conforme la movilidad de la solución de polímero se aproxima a la movilidad del petróleo desplazado.

2.4.4. Propiedades mejoradas mediante la adición de polímeros

El efecto de la inyección de polímeros es mejorar la eficiencia de barrido volumétrico (eficiencia de barrido vertical y areal), reduciendo así la relación de movilidad del agua-crudo, y desviar el fluido inyectado hacia sectores del yacimiento más amplio. El proceso no mejora la eficiencia de desplazamiento, ya que no tiene efectos en las fuerzas capilares existentes y en tensiones interfaciales.

- **Eficiencia de barrido volumétrico (EV)**

También llamada eficiencia macroscópica, se relaciona con la efectividad del fluido desplazante para contactar el yacimiento volumétricamente. Es una medida de la efectividad del fluido desplazante para barrer, tanto areal como verticalmente, el volumen de un yacimiento y para mover el petróleo desplazado hacia los pozos productores^[19]. La eficiencia volumétrica de barrido está representada a través de la siguiente ecuación:

$$EV = E_A * E_v$$

Ecuación 2. 2

Dónde:

E_A = eficiencia de barrido areal

E_v = eficiencia de barrido vertical

▪ **Razón de movilidad (M)**

Se define como la movilidad de la fase desplazante (λ_D) dividida entre la movilidad de la fase desplazada (λ_d). También podemos definirla como la relación que existe entre la permeabilidad efectiva y la viscosidad de un fluido; indica la facilidad con la cual un fluido se mueve en el yacimiento ^[17]. En consecuencia la ecuación se representa de la siguiente manera:

$$M = \frac{\lambda_D}{\lambda_d} = \frac{\frac{KrD}{\mu D}}{\frac{Krd}{\mu d}} \quad \text{Ecuación 2. 3}$$

Dónde:

M : Movilidad.

KrD : Permeabilidad efectiva de la fase desplazante

μD : Viscosidad de la fase desplazante

Krd : Permeabilidad efectiva de la fase desplazada

μd : Viscosidad de la fase desplazada

En efecto, si $M > 1$, el fluido desplazante se mueve más fácil que el fluido desplazado, lo cual hace que dicho proceso sea desfavorable debido a que el fluido desplazante sobrepasa al fluido desplazado y, como consecuencia, producirá un desplazamiento ineficiente, fenómeno conocido como *canalización viscosa*. Para que ocurra un desplazamiento óptimo debe darse $M < 1$, relación definida generalmente como razón de movilidad favorable debido a lo expuesto anteriormente.

El proceso de inyección de agua, como se puede observar en la Figura 2.10, presenta una razón de movilidad mayor a uno ($M > 1$), debido a que el agua se mueve más rápido que el petróleo. Esto no es deseable debido a que el agua fluiría sobrepasando al petróleo, y como consecuencia producirá un desplazamiento ineficiente. Para que ocurra un desplazamiento óptimo debe darse una relación de movilidad menor que uno ($M < 1$), por esta razón se considera al proceso de inyección de polímero como una alternativa para disminuir la movilidad del agua, ya que el polímero, por tener una viscosidad superior a la del agua, tiene la capacidad de incrementar la viscosidad de la misma^[20].

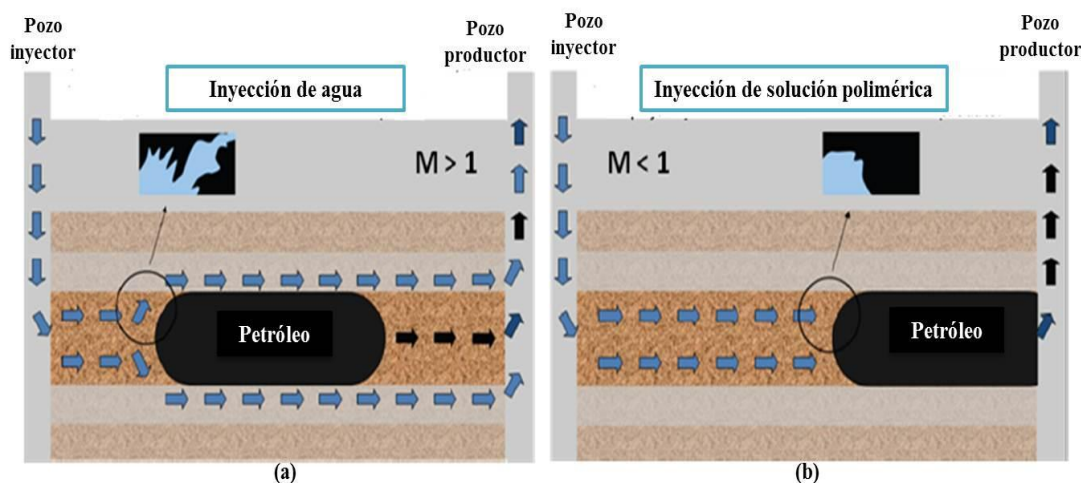


Figura 2. 10. (a) Movilidad desfavorable en un proceso de inyección de agua ($M > 1$).

(b) Movilidad favorable al inyectar una solución polimérica ($M \leq 1$).^[21]

(Mod. Aguirre, 2013)

2.4.5. Factores que afectan el comportamiento de las soluciones acuosas de polímero en el medio poroso^[17].

Las soluciones poliméricas deben permanecer estables a condiciones de yacimiento por cierto tiempo para que puedan ser efectivas. Son muchos los factores que pueden afectar las propiedades de las soluciones poliméricas y algunas de ellas, en casos extremos, pueden llegar a degradarlas. Entre las más importantes se encuentran:

▪ Tasa de Corte

Las soluciones poliméricas utilizadas en la recuperación mejorada de crudo están expuestas a deformaciones severas debido a la tasa de corte a la que se ven sometidas durante su preparación (agitación), transporte (tuberías, bombas, válvulas), inyección (a través de perforaciones de la tuberías del pozo) y flujo a través del medio poroso. Cuando estas deformaciones son lo suficientemente grandes como para romper las cadenas de polímeros sucede la degradación mecánica de las mismas. Estos rompimientos causan una disminución de la viscosidad, la cual resulta incontrolable y se debe evitar.

Los fluidos han sido clasificados en dos categorías generales: Newtonianos y no Newtonianos. Los fluidos newtonianos son aquellos en los que el esfuerzo de corte (τ) es directamente proporcional a la tasa de corte o gradiente de velocidad (γ). Para fluidos no-newtonianos la relación esfuerzo de corte a tasa de corte no es constante, pues varía con la tasa de corte. Los fluidos no-newtonianos a su vez han sido subdivididos en plásticos de Bingham, pseudoplásticos, dilatantes y tixotrópicos, así como se observa en la Figura 2.11.

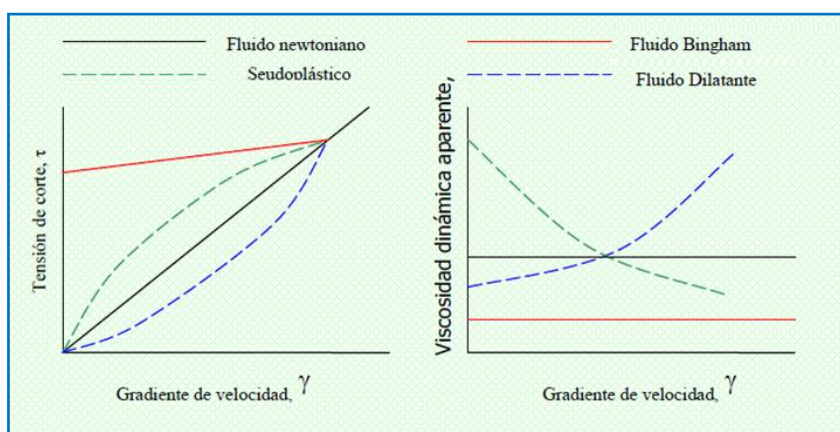


Figura 2. 11. Comportamiento reológico típico de los fluidos. ^[17]

En general se ha encontrado un comportamiento pseudoplástico para las soluciones poliméricas de poliacrilamidas y goma Xantano a concentraciones bajas y a bajas velocidades de deformación (1-10 seg⁻¹)^[22]. Sin embargo, a altas velocidades de deformación, algunos investigadores han indicado un comportamiento dilatante de las soluciones poliméricas a través del medio poroso.

Un incremento en la concentración de polímero aumentará la viscosidad aparente de la solución. Sin embargo, el incremento de la viscosidad aparente puede no ser proporcional al incremento en la concentración a baja velocidad de corte. Esto se traduce en incrementos de la velocidad de corte y en un pronunciamiento del comportamiento pseudo-plástico. Contrariamente, a concentraciones muy bajas de polímeros (<50 ppm), la oportunidad de interactuar de los polímeros disminuye drásticamente. No sólo disminuye la viscosidad aparente, sino que la solución se acerca al comportamiento de flujo Newtoniano.

▪ Efecto Salino

La salinidad del agua afecta en gran medida las características de movilidad, adsorción y reducción de permeabilidad de las soluciones poliméricas cuando se utilizan poliacrilamidas, mientras que los biopolímeros son más resistentes a condiciones severas.

Efecto de la sal en la viscosidad. Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas poseen grupos carboxil que se disocian en solución acuosa y las cargas negativas de los grupos COOH⁺ disociados interactúan en solución de agua pura y destilada, de forma tal que la repulsión de las cargas que tienen la misma polaridad mantiene a la molécula de una forma más o menos tensa. Esto produce una molécula enrollada con el mayor volumen posible en solución, junto con el solvente que se encuentra confinado dentro de la molécula, lo que se traduce en una solución de alta viscosidad. Al añadirse sal a la solución polimérica se altera la forma de las moléculas de alargados a más esféricos, como se observa en la Figura 2.12. Por lo que se pierde

más del 90% de la viscosidad de la poliacrilamida y la razón de movilidad de la solución de polímero decrece significativamente con el incremento de la salinidad del agua. Debido a esta sensibilidad, exige que se proteja la solución polimérica de las sales si éstas están presentes en el yacimiento.

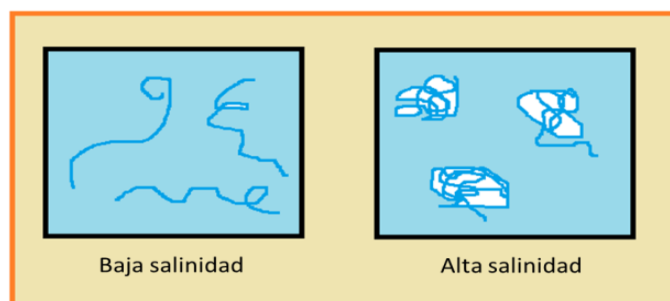


Figura 2. 12. Esquema del efecto de la salinidad en la estructura de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada ^[17]
(Mod. Aguirre, 2013)

Los cationes divalentes, como el calcio, tienen un efecto más pronunciado que los monovalentes, como el sodio, sobre la reducción de la viscosidad. Al estar presentes grandes cantidades de cationes divalentes, las moléculas se pueden entrecruzar a través de este mecanismo, de tal modo que se puede formar un gel si la concentración de polímero es suficiente o se forman agregados moleculares que precipitan si esta no lo es ^[23]. Maerker J (1975) demostró que la degradación mecánica de soluciones de poliacrilamidas es más severa en agua de alta salinidad y que la presencia de iones Ca^{++} afecta en mayor grado que la de iones Na^{+} . Así pues, para la preparación de soluciones poliméricas es necesario utilizar agua libre de iones.

Efecto de la sal sobre la adsorción del polímero. La cantidad de polímero adsorbido depende de la naturaleza de éste y de la superficie de la roca. Se ha observado, entre otras cosas, que la presencia de sales también afecta directamente la extensión de la adsorción, como se observa en la Figura 2.13.

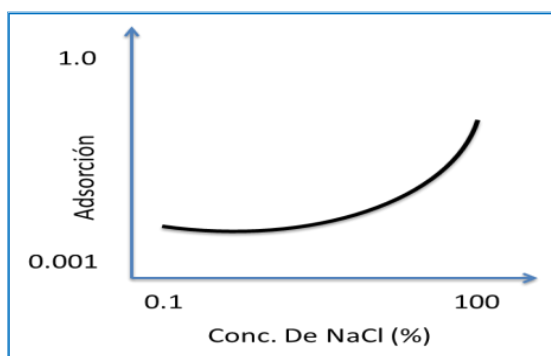


Figura 2. 13. Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de la Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada en Sílica ^[17]
(Mod. Aguirre, 2013)

Existe una cierta cantidad de rocas que poseen una superficie cargada negativamente. También es conocido que los cationes mono o divalentes pueden cambiar esto totalmente, por lo que una solución polimérica aniónica puede adsorberse sobre la superficie de la roca a través de un puente formado por superficie de la roca catión-polímero aniónico. En términos generales, el grado de adsorción de moléculas sobre una superficie depende de dos factores básicos: la naturaleza química, tanto de las moléculas como de la superficie de la roca, y la proximidad de las moléculas a la superficie. Si el concepto es aplicado en condiciones de flujo, el grado de adsorción dependerá de la naturaleza química del polímero, de la matriz porosa y además del tamaño de la molécula del polímero. Cuanto más grande es la concentración, mayor es el grado de adsorción ^[17].

Efecto de la sal en la reducción de la permeabilidad. La reducción de la permeabilidad no se ve tan influenciada por la concentración salina como la viscosidad.

- **Influencia de la temperatura**

En relación con este aspecto, hay dos factores que deben ser considerados (a) la temperatura a la que se somete el polímero, y (b) el período de tiempo que se mantenga esta condición. En general, las soluciones poliméricas pierden viscosidad con el incremento de la temperatura; por otro lado, cuando las soluciones de

polímeros pasan períodos de tiempo prolongados a elevadas temperaturas, ocurre degradación de las cadenas poliméricas, lo cual también afecta la viscosidad de la solución ^[25].

2.5. SURFACTANTES

“Surfactante” es un término que normalmente se utiliza para designar en forma abreviada los “compuestos con actividad interfacial” ^[26]. Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo polar o hidrofílico (soluble en agua) y un grupo no polar o hidrofóbico (soluble en aceite) ^[27], como se muestra en la Figura 2.14.

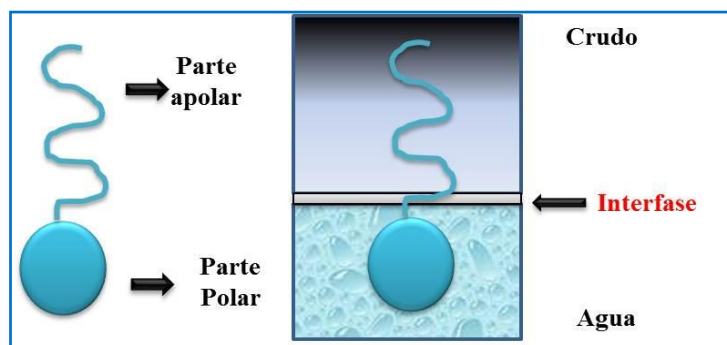


Figura 2. 14. Representación de una molécula de surfactante y su ubicación en la interfase ^[27]
(Mod. Aguirre, 2013)

El grupo polar en un surfactante es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos (O, S, N, P), mientras que el grupo no polar es en la mayoría de los casos una larga cadena hidrocarbonada (C_8 - C_{18}), la cual puede o no estar ramificada.

En un sistema surfactante/agua/crudo, el surfactante se adsorbe en la interfase crudo-agua, disminuyendo la energía libre interfacial del sistema. Por tal razón los surfactantes son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera.

2.5.1. Clasificación de los surfactantes

Desde el punto de vista comercial, los surfactantes se clasifican según su aplicación; sin embargo, se observa que muchos de estos surfactantes son susceptibles a cambios al ser utilizados en aplicaciones diferentes, es por ello que se prefiere clasificarlos de acuerdo a su forma de disociación en el agua en: surfactantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros ^[28].

- **Los surfactantes aniónicos** son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. Los surfactantes aniónicos se utilizan comúnmente en la inyección de polímero micelar porque son estables, relativamente resistentes a la retención y son generalmente buenos ^[28].
- **Los surfactantes no-iónicos** son los que en medio acuoso no producen iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Los surfactantes no-iónicos más utilizados en la industria petrolera son los de tipos alcoholes polietoxilados (APE) y alquifenoles polietoxilados, siendo los nonil fenol polietoxilados (NPE) los preferidos para emulsionar crudo. Este tipo de surfactantes compone la formulación de Orimulsión® y está presente en casi todas las aplicaciones de emulsión de crudo, ya que producen emulsiones altamente estables ^[29].
- **Los surfactantes catiónicos** son aquellos que se disocian en un catión anfifilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Se emplean solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfifilo produce ventajas, como enjuagues o emulsiones asfálticas, debido a su elevado costo de producción. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario. Los surfactantes catiónicos se usan poco en inyección de polímero micelar, ya que son altamente absorbida por las superficies de las arcillas aniónicas intersticiales ^[28].
- **Los surfactantes anfóteros** presentan la combinación de un grupo de tendencia aniónica con otro de tendencia catiónica. Este es el caso de los

aminoácidos, betaínas y fosfolípidos que actúan en función del pH del medio favoreciendo una u otra de las posibles disociaciones. Algunos son insensibles al pH, otros son catiónicos a pH ácido y aniónicos a pH básico^[28].

En los procesos de emulsión de crudo en agua, los surfactantes más utilizados son los no-iónicos, seguidos de los surfactantes aniónicos. Los surfactantes catiónicos han quedado a un lado en este tipo de formulaciones, debido a que sus costos son elevados^[30].

De acuerdo a su origen los surfactantes pueden clasificarse en:

- **Surfactantes Naturales:** Son compuestos que están presentes en la mayoría de los crudos pesados, extrapesados y bitúmenes que poseen propiedades tensoactivas. Su composición consta de ácidos carboxílicos, fenoles, esterres y aminos de diferentes pesos moleculares. Los compuestos ácidos en su mayoría ácidos carboxílicos, cuando están en contacto con una fase acuosa alcalina, producen sales (jabones) con una alta actividad interfacial. Los surfactantes naturales son altamente versátiles (producen emulsiones tipo aceite en agua y agua en aceite, así como microemulsiones), generan una película interfacial altamente compacta (producen emulsiones muy estables), y ocasionan tensiones interfaciales muy bajas y ultra bajas alrededor de 10^{-3} ^[31].
- **Surfactantes sintéticos:** Son aquellos surfactantes que se obtienen mediante reacciones químicas.

2.5.2. Propiedades de los surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales derivadas de su estructura: de una parte, su capacidad de “adsorberse” en la interfase y de otra parte su tendencia a “asociarse” para formar estructuras organizadas conocidas como micelas^[32] (Figura 2.15).

- **La adsorción** es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o

totalmente su doble afinidad. La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial de donde proviene el nombre de “tensoactivo”. La disminución de la tensión favorece la deformación y ruptura de la interfase, originando la formación de sistemas dispersos ^[32].

- **La Asociación** fenómeno impulsado por efectos hidrófobos cuando se añade más surfactante a una solución acuosa, lo cual provoca que se formen micelas a partir de una cierta concentración la llamada “concentración micelar crítica” (CMC) ^[32].

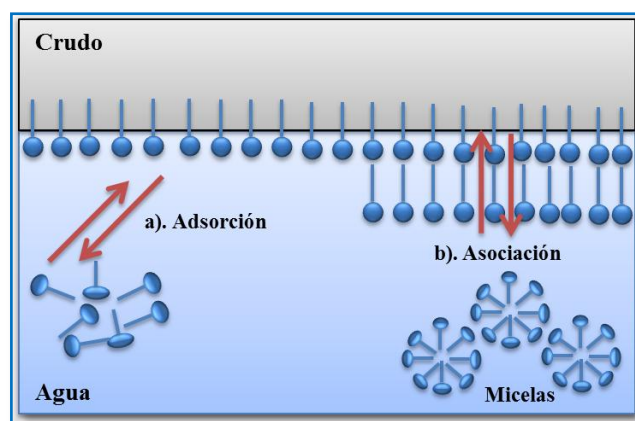


Figura 2. 15. Propiedades de los surfactantes: (A) adsorción y (B) asociación ^[32]

(Mod. Aguirre 2013)

2.5.3. Concentración Micelar Crítica (CMC)

La CMC es la concentración de surfactante en medio acuoso a partir de la cual se forman los agregados moleculares conocidos como **micelas**. Las micelas generalmente presentan forma esférica y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que sus cabezas polares estén hacia la fase acuosa mientras que las cadenas hidrofóbicas se ubican en el interior de la estructura, alejadas del agua (Figura 2.16). En la CMC se presentan cambios bruscos en las propiedades de la solución, tales como: detergencia, conductividad, presión osmótica, tensión interfacial ^[32].

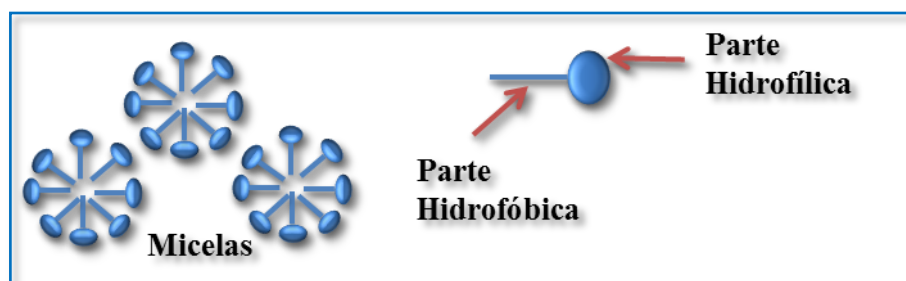


Figura 2. 16. Estructura de las micelas (Elaboración propia)

Algunas características relacionadas con la concentración micelar crítica se mencionan a continuación:

- Una vez alcanzada la CMC, toda cantidad adicional de surfactante se incorporará dentro de las micelas, manteniendo la concentración de surfactante no-asociado en la interfase prácticamente constante.
- La dimensión de las micelas y el número de moléculas por micelas o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente físico-químico.
- En un surfactante puro concentraciones superiores a la CMC, no cambian la actividad superficial o la interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar pueden variar considerablemente con la cantidad de micelas.
- A concentraciones menores que la CMC las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, entre otras.) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. En contra parte, por encima de la CMC las soluciones presentan un comportamiento fuertemente no-ideal.

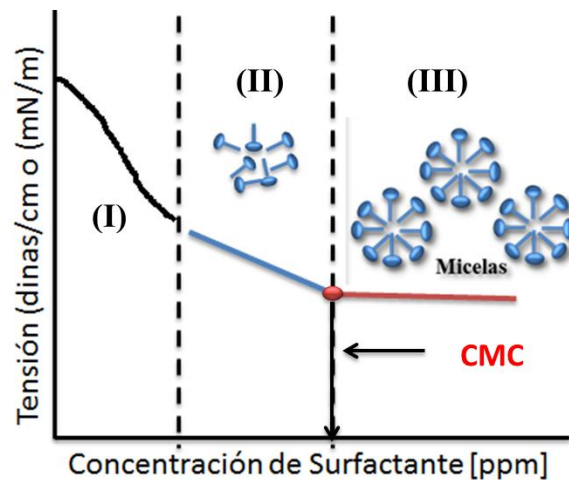


Figura 2. 17. Concentración Micelar Crítica CMC del surfactante (Elaboración propia)

2.5.4. Propiedades mejoradas mediante la adición de surfactantes^[19].

- **Eficiencia microscópica de desplazamiento (Ed)**

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 en aquellos lugares de la roca donde dicho fluido contacta el petróleo. Entonces refleja la magnitud de la saturación del petróleo residual, S_{or} , en las regiones contactadas por el fluido desplazante.

$$E_d = \frac{\text{Volumen de petróleo contactado movilizado}}{\text{Volumen de petróleo contactado}}$$

Ecuación 2. 4

- **Saturación de petróleo residual**

La saturación residual de petróleo, generalmente expresada como S_{or} corresponde a la saturación de dicha fase que queda en el yacimiento en la zona barrida, después de un proceso de desplazamiento.

- **Tensión interfacial:** Es la fuerza por unidad de longitud que existe en la interface entre dos fluidos inmiscibles. La tensión interfacial actúa para mantener el área interfacial a un mínimo. Comúnmente es medida en dinas o

mili-dinas por centímetro. Los surfactantes disminuyen la tensión interfacial entre los líquidos.

2.6. Tensión Interfacial (TIF)

La tensión interfacial entre dos líquidos depende de la fuerza de cohesión entre las moléculas de cada líquido y de la fuerza de adhesión entre las moléculas de un líquido y el otro, de esta manera, la tensión interfacial entre dos líquidos está relacionada con la tensión superficial de cada líquido saturado en el otro. Para disminuir la TIF, los surfactantes actúan como un “puente” formando una tercera fase de “microemulsión” que favorece la interacción entre la fase acuosa y la del hidrocarburo ^[17].

La tensión interfacial se origina cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto formando una interfase, como consecuencia de un desequilibrio de fuerzas de atracción de tipo Van der Waals, pero de magnitudes diferentes, y cuyo valor se encuentra dentro de las tensiones superficiales individuales de cada líquido. Existe una región finita que se extiende a ambos lados de la interfase, dentro de la cual las propiedades de las moléculas son diferentes a las que presentan en el interior de sus respectivas fases. Esta región cuyo espesor es del orden de unos cuantos diámetros moleculares, es conocida como capa o película interfacial. La región interfacial está caracterizada por la existencia de un desbalance de fuerzas entre las moléculas presentes (Ver Figura 2.18) y además, en algunos casos, por cambios de orientación molecular en la interfase cuya manifestación física la constituyen los llamados fenómenos interfaciales, los cuales pueden ser estáticos o dinámicos ^[34].

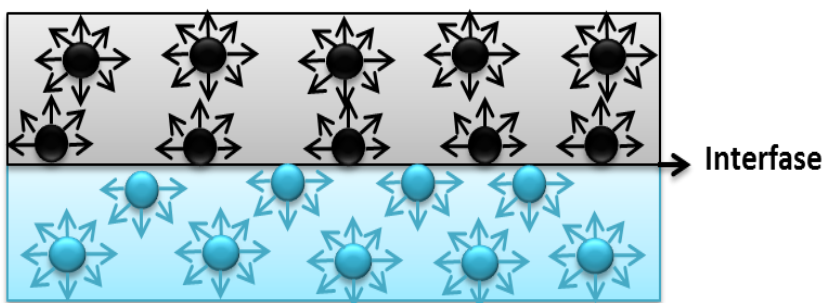


Figura 2. 18. Fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas en la interfase entre dos líquidos inmiscibles.^[35]
(Mod. Aguirre, 2013)

La tensión interfacial es la energía libre de Gibbs (Ver Ecuación 2.5) por unidad de longitud (miliNewton por metro, mN/m) necesaria para aumentar el área de la interfase, y depende de las interacciones que se realicen entre las moléculas que conforman el sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ecuación 2. 5

En donde:

ΔG = Variación de Energía Libre de Gibbs (kJ/mol o kcal/mol)

ΔH = Variación de Entalpía en el Sistema, (kJ/mol o kcal/mol).

T = Temperatura, (° C).

ΔS = Variación de Entropía en el Sistema, (kJ/mol o kcal/mol).

Para la recuperación de residual, contenido en la matriz poral del yacimiento, se requiere una tensión interfacial crudo-solución acuosa con valores $\leq 10^{-3}$ mN/m consideradas tensiones ultra bajas. Esto quiere decir que la naturaleza de los componentes del sistema en ambos lados de la interfase debe ser muy similar, y debido a que el crudo y el agua tienen diferencias muy marcadas, lo cual puede ser obtenido si el surfactante se encuentra presente en ambos lados de la interfase^[42].

2.6.1. Técnica de la gota giratoria para medir tensión interfacial (Spinning Drop tensiometer).

La técnica de la gota giratoria es uno de los métodos que se utiliza para medir la tensión interfacial. Básicamente, las mediciones se llevan a cabo en un tubo horizontal con rotación que contiene un líquido, una gota de un líquido de menor densidad se coloca dentro del líquido más denso. Dado que la rotación del tubo horizontal crea una fuerza centrífuga hacia las paredes del tubo, la caída de líquido menos denso comienza a ser alargada y esta elongación se detiene cuando se equilibran la tensión interfacial y las fuerzas centrífugas como se muestra en la Figura 2.19.

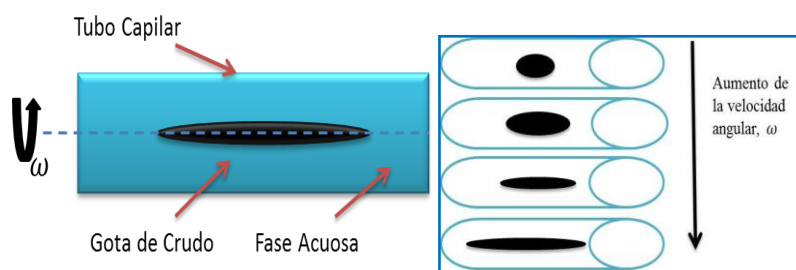


Figura 2. 19. Gota de crudo sumergida en un líquido más denso dentro un capilar y el efecto de la velocidad de rotación en la geometría de una gota. ^[34]

(Mod. Aguirre, 2013)

Los valores (radio de la gota menos densa, velocidad angular y diferencia de densidades) obtenidos en este punto de equilibrio se utilizan para calcular la tensión interfacial existente de un sistema líquido-líquido particular. Este método depende del equilibrio girostático y no debe existir movimiento relativo entre las superficie de los fluidos. Para asegurar el equilibrio girostático es necesario alcanzar velocidades altas (mayores a 6000 rpm). El tubo capilar se llena con el líquido más denso y la fase menos denso se inyecta con una jeringa. El equipo de tensión interfacial por el método de la gota giratoria se basa en diferentes modelos para calcular dicho valor, estos modelos se basan en la geometría de la gota (fase interna) como se muestra en la Figura 2.20.

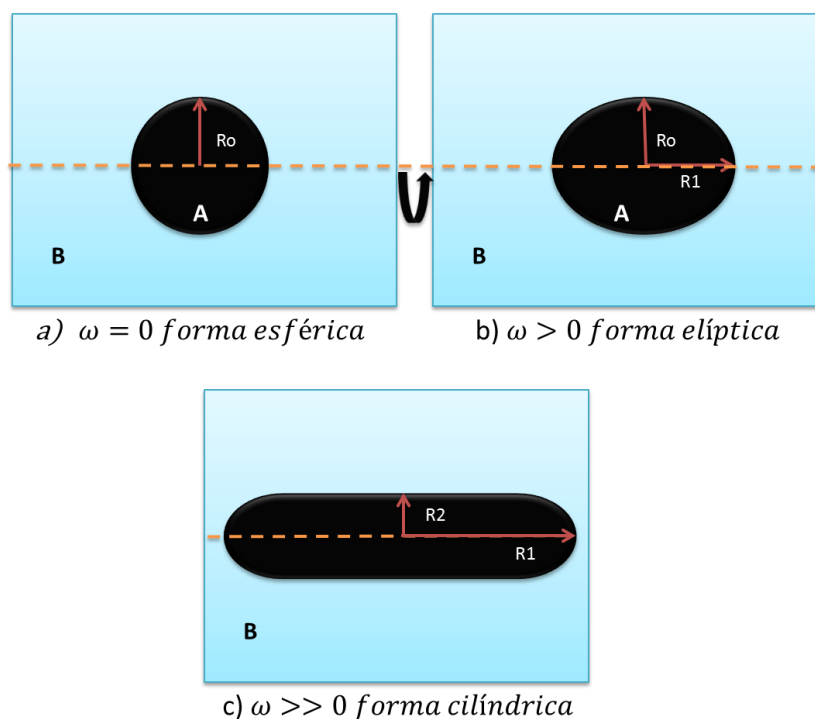


Figura 2. 20. Geometría de la gota por el método de la gota giratoria (Spinning Drop).^[42]
(Mod. Aguirre, 2013)

- **Modelo Vonnegut (geometría c)**

En 1942, Bernard Vonnegut propuso el método de la gota giratoria (del *inglés Spinning Drop Method*) para medir tensiones interfaciales. Princen, 1995; Vonnegut 1942, Adamson *et al.*, 1997 interpretaron este método de la siguiente manera: una gota pequeña de líquido inmiscible “A” sumergida en un líquido “B” es puesta en rotación sobre su eje horizontal (Ver Figura 2.20), a fin de que la fuerza centrífuga en “A” haga que la gota de la fase menos densa, migre hacia el centro del tubo formando una gota en el eje de giro^[42].

La Ecuación 2.6, es sugerida para las siguientes condiciones: la elongación de la gota se detiene cuando las fuerzas centrífugas están balanceadas por las tensiones interfaciales, y se asume que la elongación de la gota es mayor comparada con el

radio ($L \gg R$), de esta manera puede ser interpretada como un cilindro con extremos semiesféricos y la fuerza de gravedad es despreciable a medida que se incrementa la velocidad de rotación. Para esta ecuación sólo se toma en cuenta el diámetro verdadero de la gota (no toma en cuenta la corrección por el índice de refracción del tubo capilar y la fase más densa), y aplica sólo cuando $R_1 > 4R_2$ ^[42].

$$\sigma = \frac{(\Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot R^3)}{4} \quad \text{Ecuación 2. 6}$$

Dónde:

$\Delta\rho$: Diferencia de densidades entre ambos líquidos no miscibles (Kg/m^3).

ω : Velocidad angular (rad/s).

R : Radio de la zona central de la gota Elongada (cilindro) (m)

σ : Tensión interfacial (N/m)

Para satisfacer la aproximación de Vonnegut (modelo cilindro) la gota debe ser alargada, es decir, la longitud debe ser mayor a cuatro veces el diámetro. Se ha demostrado que esta fórmula es válida con 0.1% de error si la longitud de la gota excede 4 veces su diámetro. En la práctica se utiliza una gota más alargada, la cual realmente se parece más a un cilindro, pero vale la pena comentar que en el hemisferio al extremo de la gota no se tiene el mismo radio que en el centro del cilindro. Esto es debido al hecho de que la aceleración centrífuga no es constante, pero aumenta con la distancia del eje. (Salager, 2005c)

La aproximación de Vonnegut indica que una tensión baja está asociada con un radio pequeño, es decir con una gota alargada y con una velocidad de rotación baja, mientras que una alta tensión requerirá una alta velocidad de rotación y la gota pudiera no ser bastante alargada para la aproximación del caso de la fórmula de Vonnegut.

Cuando la gota adopta una forma esférica, se interpreta con el siguiente modelo:

- **Modelo Young-Laplace (geometría a y b)**

La ecuación de Young-Laplace plantea la relación entre la curvatura, la energía libre y diferencia de presión entre dos fases; ha sido usada para describir las formas esféricas y no-esféricas ^[42]. La Ecuación 2.7 representa la expresión general para el mecanismo de equilibrio entre las fases separadas por una interfase esférica:

$$\Delta\rho = \frac{2\sigma}{R_o} \quad \text{Ecuación 2. 7}$$

Dónde:

R_o : Radio de la esfera (cm)

$\Delta\rho$: Diferencia de densidad entre las fases (gr/cm³)

Para cualquier otra forma que no presente condición esférica, se requieren al menos dos radios curvos ortogonales máximos R_i ($i= 1,2,\dots$). Bajo esta condición, la Ecuación 2.7 se convierte en:

$$\Delta\rho = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_2}\right) \quad \text{Ecuación 2. 8}$$

2.7. MOJABILIDAD

La mojabilidad es la preferencia de un sólido por estar en contacto con un fluido en lugar de otro. Una gota de un fluido preferentemente mojante va a desplazar a otro fluido dispersándose por la superficie, por el contrario un fluido no mojante formará gotas, disminuyendo su contacto con la superficie del sólido. El equilibrio de estos casos creará un ángulo de contacto θ entre los fluidos en la superficie, que está determinado por el equilibrio de fuerzas resultante de la interacción de las tensiones

interfaciales. Hay que tener en cuenta que la mojabilidad no es indicador del fluido que se encuentra alojado en el espacio poroso, es decir el estado de saturación de la roca; sino que determina cuál es la preferencia del sólido a ser mojado por cierto fluido cuando el fluido esté presente. Por lo tanto una superficie mojada por agua puede encontrarse en contacto con hidrocarburo gaseoso o líquido ^[36].

La mojabilidad se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido denominado **ángulo de contacto**. El ángulo de contacto es un valor que cuantifica la tendencia de un sólido a la hidrofobicidad/hidrofiliidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida ^[37].

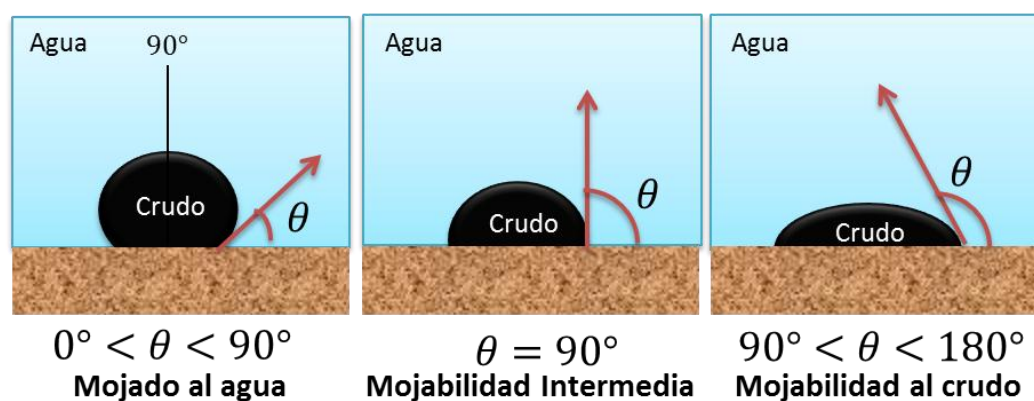


Figura 2. 21. Mojabilidad a través del ángulo de contacto en un sistema sólido/líquido/líquido. (Elaboración propia)

Las condiciones de mojado de una superficie se establecen en función del ángulo de contacto medido desde la superficie en base a las siguientes consideraciones:

- Si $\theta = 0^\circ$ la superficie es perfectamente mojada al agua
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ se dice que la superficie es de afinidad preferencial hacia el agua.
- $180^\circ > \theta > 90^\circ$, la superficie es preferencialmente mojada por el petróleo
- $\theta = 180^\circ$ es perfectamente mojada por petróleo.

- Finalmente para $\theta = 90^\circ$ se dice que la superficie presenta una mojabilidad neutral o intermedia y no tiene preferencia significativa por ningún líquido.

En los yacimientos de petróleo, la mojabilidad es una de las principales variables que afecta los valores de saturación de agua y de saturación de petróleo en el medio poroso que constituye el yacimiento dominando el comportamiento de dos parámetros petrofísicos fundamentales: la presión capilar P_c , y la permeabilidad relativa (K_{rw}/K_{ro}).

Los modelos interfaciales clásicos del mojado son la gota sésil, la burbuja cautiva y los meniscos líquidos (Figura 2.22). Estos modelos corresponden con los sistemas experimentales convencionales empleados para la medida de ángulo de contacto como son los goniométricos: gota sésil (GS) y burbuja cautiva (BC); y los tensiométricos como el método de la balanza de Wilhelmy.

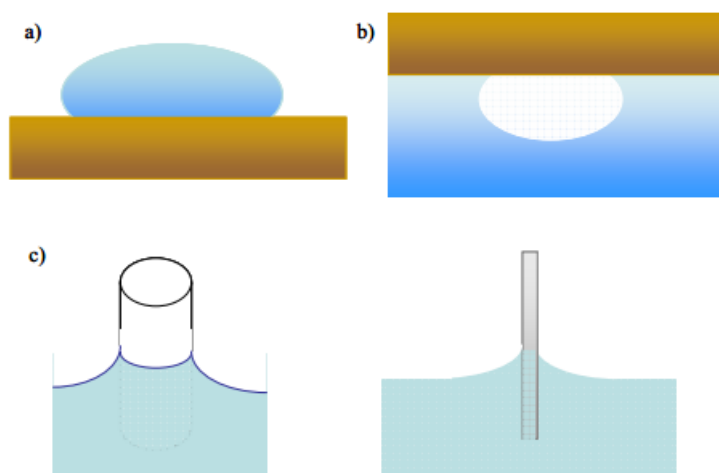


Figura 2. 22. Clásicos de mojado: a) gota sésil b) burbuja cautiva y c) meniscos líquidos ^[67]

2.8. NÚMERO CAPILAR (Fuerzas capilares vs. Fuerzas viscosas)

Las fuerzas capilares originan el fenómeno conocido como presión capilar, definida como la diferencia de presión existente a través de la interfase de dos fluidos

inmiscibles. La presión capilar es considerada como una interacción determinante y característica en el flujo de múltiples componentes en un medio poroso.

En medios porosos las fuerzas capilares son responsables del fenómeno denominado bloqueo capilar, que provoca una disminución de la movilidad de los fluidos dentro del medio permeable, bien sea el agua o el crudo. Esto puede explicarse al considerar de manera esquemática como una gota (crudo o agua) atraviesa la garganta de un poro de menor tamaño que la gota misma (Figura 2.23), esto implica que el radio de curvatura de la parte frontal de la gota de crudo (avance) debe reducirse, ocasionando que la presión capilar en esta sección sea mayor que la existente en la parte remanente fuera del poro. En otras palabras, para lograr que la gota atraviese totalmente la garganta del poro se requiere que la presión hidrostática (ΔP) sea mayor que la diferencia de presión capilar (ΔP_c) existente entre ambas secciones de la gota, lo cual puede llegar a ser un problema debido a que la presión dentro de un medio poroso puede ser incrementada sólo hasta ciertos límites, determinados principalmente por la estabilidad mecánica del medio.

Las fuerzas capilares son las principales responsables de la saturación residual de petróleo presente en zonas barridas por agua ^[32], como se observa en la Figura 2.23.

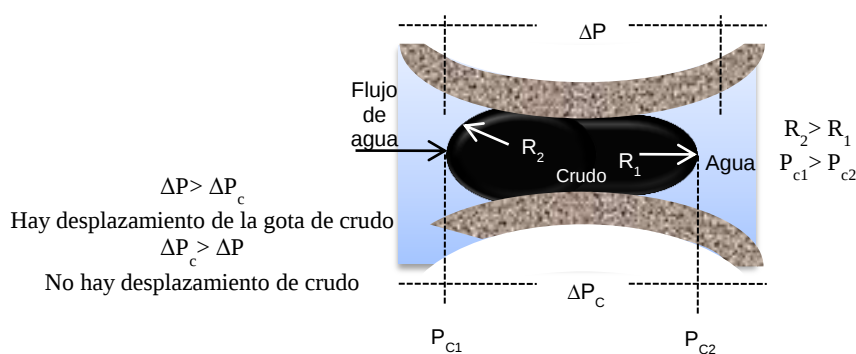


Figura 2. 23. Gota de petróleo atrapada por fuerzas capilares. ^[32]

(Mod. Aguirre, 2013).

Una baja tensión interfacial es esencial para la recuperación de petróleo. La tensión interfacial incide en lo que se llama el *Número Capilar*. El *número capilar* (N_c), es representado como una relación que se ha definido para describir la interdependencia entre las fuerzas viscosas y capilares así como la restricción al pasaje a través de un tubo capilar.

La relación entre fuerzas viscosas y fuerzas capilares está dada por el número Capilar, N_c ,

$$N_c = \frac{v \cdot \mu}{\sigma} \quad \text{Ecuación 2. 9}$$

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).

De acuerdo a la definición de número capilar, se podría pensar en aumentar la velocidad de flujo o en aumentar la viscosidad. La primera posibilidad está limitada por cuestiones de costo y también porque alcanzar altas velocidades puede resultar en la ruptura de la roca del yacimiento.

Al aumentar la viscosidad, mediante disolución de polímeros, solo se puede ganar un factor de 10. Por lo tanto la única posibilidad es disminuir drásticamente la tensión interfacial, y debido a que la tensión para combinaciones típicas de petróleo-agua está alrededor de 10 dinas/cm, reducir la tensión interfacial en el orden de $10^{-3} - 10^{-4}$ dina/cm producirá un número capilar en el intervalo requerido para movilizar el petróleo y eventualmente lograr saturaciones residuales de petróleo cercanas a cero. La recuperación de crudo comenzará a crecer a medida que el número capilar

aumente como se observa en la Figura 2.24 por lo tanto para recuperar cantidades significativas el número capilar debe crecer 3 o 4 órdenes de magnitud.



Figura 2. 24. Relación entre el número capilar y recuperación de crudo ^[39].

2.9. LAS EMULSIONES

Una emulsión es un sistema constituido por dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se encuentra dispersada en forma de pequeñas gotas dentro de la otra, y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante denominado emulsionante. Este tipo de sistema es termodinámicamente inestable dado que la energía libre interfacial es de tal magnitud que existe una fuerte tendencia a minimizar la superficie de contacto y, en consecuencia, a producir la separación de fases.

La presencia de un surfactante produce la reducción de la energía libre, lo que permite la estabilización de una extensa superficie de contacto. No obstante, estos sistemas siguen siendo termodinámicamente inestables y tienden eventualmente a separarse con el tiempo

Puede igualmente señalarse que estos sistemas consisten en una mezcla de dos líquidos inmiscibles, en la cual uno de ellos está disperso en el otro en forma de pequeñas gotas microscópicas cuya estructura está estabilizada por el surfactante. Al

líquido disperso se le denomina *fase interna o dispersa*, mientras que al otro se le denomina *fase continua o fase externa* de la emulsión ^[40].

Para formar una emulsión se requieren las siguientes condiciones:

- Que los líquidos sean inmiscibles.
- La presencia del surfactante, para estabilizar la fase dispersa al formar una película elástica que rodee la superficie de las gotas.
- La agitación por un determinado tiempo e intensidad para dispersar un líquido en el otro en forma de pequeñas gotas ^[40].

2.9.1. Clasificación de las Emulsiones

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceitosa u orgánica; se emplean las abreviaturas W (agua) y O (petróleo) para dichas fases. Bajo este principio se consideran dos tipos de emulsiones: Emulsiones de aceite en agua (O/W) donde el petróleo es la fase dispersa y emulsiones de agua en aceite (W/O) en las cuales, el agua es la fase dispersa y el petróleo es la fase continua ^[40].

- **Emulsiones de aceite en agua (O/W):** emulsión que contiene gotas de aceite dispersadas en agua. Esta es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.
- **Emulsiones de agua en aceite (W/O):** emulsión que contiene gotas de agua dispersadas en aceite. Esta es la emulsión normal para la ingeniería de petróleo e inversa para las demás aplicaciones.

En la Figura 2.25 se pueden observar los diferentes tipos de emulsiones de acuerdo a esta clasificación.

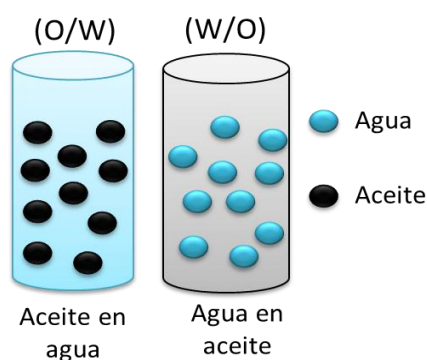


Figura 2. 25. Clasificación de las emulsiones según la naturaleza de la fase continúa
(Elaboración propia)

2.9.2. Estabilidad de las emulsiones

La estabilidad se refiere a la resistencia que presentan las emulsiones a la separación de sus fases acuosa y oleica. Esta puede medirse usando el tiempo requerido para observar la separación de las fases de la emulsión. Aquí la estabilidad de la emulsión se evalúa principalmente con respecto al tiempo que permanece sin mostrar separación de fases cuando está sometida a condiciones similares a las que estaría sujeta en su aplicación, lo cual se relaciona en general con el volumen de las fases separadas^[40].

Otro factor importante para la estabilidad de una emulsión es la proporción de fase interna. Una emulsión estable puede formarse para una gran cantidad de volumen de mezcla, pero la emulsión de máxima estabilidad ocurrirá a una WOR dada, dependiendo del tipo de crudo. En el caso de las emulsiones de crudo pesado en agua con alto contenido de fase interna, la proporción de crudo típica está entre 70-75 % v/v. A valores superiores de 75-80 % v/v de fase dispersa, la emulsión alcanza su punto de inversión.

2.10. COMPORTAMIENTO DE FASE

Los estudios de comportamiento de fases facilitan el estudio de sistemas de tensión interfacial ultra-baja y permiten la detección temprana de las tendencias de emulsificación que pueden generar problemas de formación de emulsiones y pudieran afectar negativamente la economía de los proyectos de métodos químicos de EOR.

El comportamiento de fase de sistemas crudo-agua-surfactante es el factor más crítico para determinar el éxito de un proceso de recuperación por inyección química, ya que nos permite adecuar dichos sistemas a una aplicación determinada. Cuando se mezclan estos tres fluidos y se permite que el sistema alcance el equilibrio, comúnmente se forman dos o tres fases, y en la mayoría de los casos casi todo el surfactante se disuelve en una de las fases (trifásico) junto con cantidades variables de crudo y agua ^[42].

La combinación de distintos aditivos es requerida para aportar el balance apropiado entre las propiedades hidrofílicas y lipofílicas del agua y del crudo bajo las condiciones de uso. Este balance puede ser determinado experimentalmente, mezclando el agua y el crudo a concentraciones dadas de surfactante y de esta manera se puede obtener un sistema Winsor I, II, y III. Winsor ^[41] (1954) estableció mediante la Ecuación 2.10., una relación entre las energías electrostáticas de interacción por unidad de área del surfactante con cada una de las fases presentes:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \text{Ecuación 2. 10}$$

Dónde:

A_{CO} = Interacción entre el surfactante y la fase oleosa.

A_{CW} = Interacción entre el surfactante y la fase acuosa.

Así es establecido que cuando predominan las interacciones del surfactante con la fase oleosa, $R > 1$, y por tanto, el comportamiento del surfactante es de carácter

lipofílico. Caso contrario, cuando $R < 1$, la afinidad del surfactante es acuosa y tienen carácter hidrofílico; cuando $R = 1$, se alcanza un equilibrio lipofílico-hidrofílico en el comportamiento del surfactante.

A partir de esta relación, Winsor (1954) definió distintos tipos de diagrama de fases en equilibrio (Ver Figura 2.26):

- **Winsor I (Tipo II⁻ ó 2₋)**: en este sistema el surfactante tiene afinidad por la fase acuosa, por tanto $R < 1$. En el equilibrio se observan dos fases, una microemulsión acuosa (a) y una fase aceite (o); se representa simbólicamente como $\underline{2}$ para expresar que el surfactante está en la fase acuosa.

- **Winsor II (Tipo II⁺ ó 2₊)**: aquí $R > 1$. Se forma una microemulsión en contacto con la fase acuosa. Aquí el surfactante es más afín al aceite que al agua, debido a que se puede observar que la fase oléica contiene gran parte del surfactante y cierta cantidad de agua disuelta, mientras que la fase acuosa en equilibrio posee únicamente una fracción muy pequeña de surfactante y una pequeña cantidad de aceite disuelto.

- **Winsor III (Tipo III ó 3)**: este comportamiento se obtiene al modificar la hidrofobicidad del surfactante, ya que se puede pasar de un sistema bifásico Winsor I a otro sistema bifásico Winsor II, a través de un sistema de tres fases, sistema Winsor III. La relación de interacciones se iguala ($R = 1$). En este sistema el surfactante tiene igual afinidad por el agua y el aceite, generando una tercera fase con una alta concentración de su molécula, la curvatura en el diagrama ternario es igual a 0^[42].

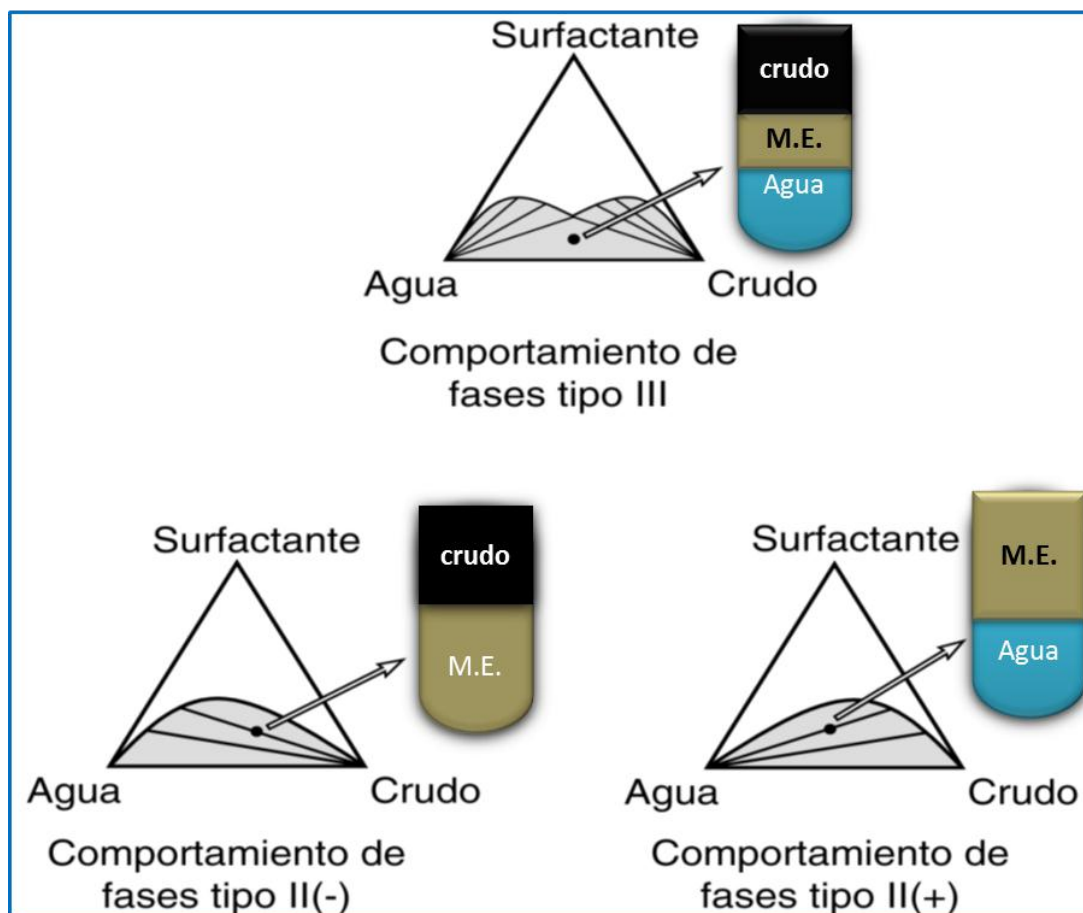


Figura 2. 26. Comportamiento de fases en sistemas ternarios Agua/crudo/surfactante ^[41]

(Mod. Aguirre, 2013).

2.11. AMINAS COMO CO-SURFACTANTES

En sistemas SOW, los co-surfactantes son moléculas cuya función es mejorar el comportamiento del surfactante, disminuyendo la tensión interfacial entre las fases acuosa y oleica, en comparación con el surfactante puro. Los co-surfactantes normalmente empleados son alcoholes de cadena media ^[44].

Los estudios indican que el efecto de aminas de cadena corta es activar los surfactantes naturales tipo ácidos carboxílicos presentes en el crudo, logrando así disminuir la tensión interfacial del sistema.

2.12. BARRIDOS DE FORMULACIÓN

Debido a la complejidad de los sistemas surfactante/agua/crudo (SOW), y a la gran cantidad de variables involucradas, es necesario fijar variables, de tal manera de moverse en una sola dimensión para identificar la naturaleza de los resultados obtenidos.

Mediante un barrido unidimensional, se puede estudiar la influencia de las diferentes variables de formulación sobre la fisicoquímica de los sistemas y sobre las propiedades de las emulsiones. El barrido consiste en la realización de una serie de sistemas en los cuales se va cambiando una sola variable capaz de modificar la afinidad del surfactante por las distintas fases, manteniendo constantes todas las demás variables involucradas ^[44].

2.12. FORMULACIÓN ÓPTIMA

El conjunto de valores de las variables de formulación que permite igualar las interacciones surfactante-agua y surfactante-aceite se denomina formulación óptima ^[44]. En este punto ($R=1$), el sistema SOW presenta un conjunto de propiedades características: sistema trifásico, tensión interfacial mínima y alta solubilidad tanto de agua como aceite en la microemulsión ^[43].

2.13. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO

Las pruebas de desplazamiento roca-fluido (core-flood) simulan el proceso de depletamiento de la presión similar al que ocurre durante la producción y predice los cambios en las propiedades del fluido asociadas a la evolución del gas en el aceite así como determinar el factor de recobro de un método de recuperación a escala de laboratorio. Consiste en determinar la cantidad de crudo que se puede recuperar, a través de la inyección de un fluido de prueba en un núcleo real o de arenisca de Berea, a condiciones de temperatura y presión similar a la del yacimiento en estudio. En general un equipo para pruebas de desplazamiento consiste de tres subsistemas básicos: inyección de fluidos, simulación de las condiciones del yacimiento, y medición del diferencial de presión, así como un equipo de apoyo complementario

Los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento consisten en información básica para los datos de entrada de estudios de simulación numérica a escala de laboratorio y yacimiento para el diseño final de proyectos y desarrollo de evaluaciones económicas.

2.14. INTERACCIONES POLÍMERO-SURFACTANTE

Los surfactantes y los polímeros solubles en agua tienen una gran cantidad de aplicaciones, es por ello que es frecuente encontrarlos en la composición química de productos que se emplean en la industria química, de alimentos, farmacéutica, cosmética y petrolera en aplicaciones que incluyen floculación, control reológico, liberación controlada de medicamentos, entre otras. Adicionalmente, cuando surfactantes y polímeros solubles en agua con cargas eléctricas opuestas son mezclados, se forman complejos altamente tensoactivos que producen efectos sinérgicos, los cuales modifican las características fisicoquímicas de la solución acuosa que los contiene, mejorando la capacidad para formar espumas y emulsiones estables ^[8].

Uno de los parámetros importantes que es necesario tomar en cuenta es la carga electrostática que tienen el surfactante y el polímero. Esto lleva a pensar que cuando las cargas eléctricas de las especies químicas son de signos iguales, se espera que la interacción entre ellos sea débil o quizás no se produzca. En el caso de polímeros y surfactantes de cargas opuestas, se observan marcadas interacciones entre ellos, ya que en el proceso se encuentran involucradas fuerzas de atracción eléctrica de magnitud considerable, de hecho, la asociación entre estas especies es considerada como un proceso de intercambio iónico, donde las fuerzas electrostáticas son reforzadas por un proceso cooperativo que toma en cuenta la agregación de las cadenas alquílicas de las moléculas de surfactante que se unen al polímero ^[8].

2.14.1. Regiones de interacción polímero-surfactante

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

surfactante. De acuerdo a evidencia experimental, las fases por las que pasa una solución acuosa de polímero y surfactante pueden ser divididas en tres regiones, tal como se ilustra en la Figura 2.27. Estas regiones son:

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

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

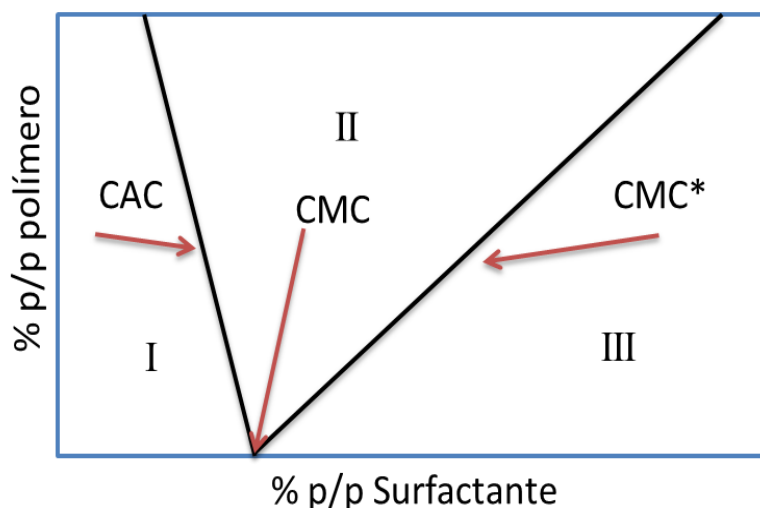


Figura 2. 27. Diagrama de fases de una solución acuosa de polímero-surfactante ^[8]

De acuerdo a la Figura 2.27, la CAC es poco sensible a la concentración de polímero, mientras que la CMC*, definida como la concentración micelar crítica en presencia

de polímero saturado, es altamente dependiente de la cantidad de polímero presente en la solución. Es evidente que la cantidad de surfactante controla la formación de complejos, por lo que los mecanismos de saturación que ocurren y la naturaleza del polímero, o del surfactante, controlan la amplitud de la zona de interacción (región II).

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

2.14.2. Viscosidad de una solución polímero-surfactante

Las interacciones polímero-surfactante modifican algunas de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones que las contienen, una de ellas es el incremento de la viscosidad de las soluciones, atribuido a los cambios conformacionales de la cadena polimérica por la formación del complejo. Adicionalmente, cambios en la tensión superficial y en la conductividad de la solución son otro indicativo de la interacción que se produce entre el polímero y el surfactante.

El pionero en hacer estudios reológicos de las soluciones polímero-surfactante fue Saito ^[45], quien en 1957 reportó un incremento en la viscosidad de una solución acuosa de PVP luego de la adición de SDS y explicó que este efecto se debía a la

adsorción de las micelas de surfactante, que se repelen entre sí, en la cadena del polímero. En 1991, Brackman^[46] reportó que agregar SDS a una solución de POE de alto peso molecular producía un incremento considerable de la viscosidad de la solución, observándose además que dicha solución se comportaba reológicamente como un fluido no newtoniano, cuando la concentración de surfactante era superior a aquella donde el polímero ya estaba saturado de micelas. Al igual que Saito^[45], Brackman^[46] también explica que este aumento de la viscosidad se debe a la expansión del ovillo debido a la repulsión electrostática de las micelas adsorbidas sobre la cadena polimérica. Posteriormente, Chari y colaboradores^[47] realizaron experimentos reológicos con la mezcla POE-SDS en régimen diluido y semi-diluido, observando que la curva de viscosidad en función de la concentración de SDS exhibía un máximo cuando el polímero es saturado por los agregados micelares.

Más recientemente, Müller y colaboradores^[48], también reportan que la viscosidad de la mezcla POE-SDS se incrementa, hasta alcanzar un punto máximo que corresponde a la saturación del polímero y explican que este efecto puede ser atribuido en primer lugar a la expansión del ovillo por repulsión de las micelas, como lo explica Saito^[45], y en segundo lugar al incremento de las interacciones entre cadenas poliméricas, dado que una micela puede adsorberse a dos moléculas de polímero a la vez produciendo un ligero entrecruzamiento. Cuando se agrega más surfactante a la solución, se produce un decremento de la viscosidad atribuido al apantallamiento que sufre la repulsión electrostática entre los agregados micelares adheridos a la cadena polimérica por el incremento de iones de sodio disueltos en la solución.

2.14.3. Tensión superficial en las interacciones polímero-surfactante

En todos los reportes de interacción polímero-surfactante que han sido estudiadas mediante las curvas de tensión superficial^[49, 50,51], se identifican cuatro regiones (Figura 2.28). Estas regiones están delimitadas por tres concentraciones que evidencian la formación de complejos en la solución. En la Figura 2.28 se observa que la primera región es aquella que se encuentra a concentraciones de surfactante

menores a T1, la cual corresponde a la concentración donde comienza la adsorción de las micelas en el polímero o concentración de agregación crítica (CAC).

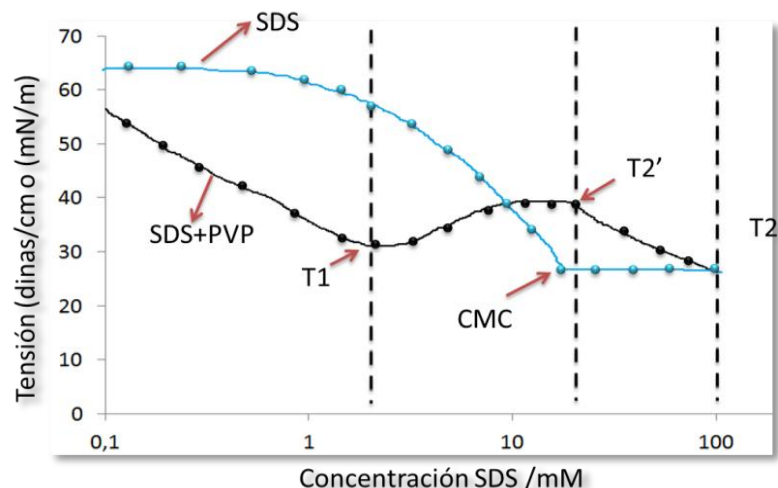


Figura 2. 28. Curva de tensión superficial del sistema SDS-(2% p/p) PVP ^[47]

El decremento de la tensión superficial que se produce en esta región, se debe a que las moléculas de surfactante presentes se encuentran libres en el seno del líquido y distribuidas en la interfase aire/agua, donde es posible que algunas cadenas de polímero se unan a las cabezas hidrofílicas del surfactante, mejorando las propiedades interfaciales de la solución (Figura 2.29 a) ^[47]. Adicionalmente, el polímero produce un apantallamiento de las cargas repulsivas entre las cabezas del surfactante, disminuyendo la energía libre de formación de una monocapa de surfactante en la superficie e incrementando el factor de empaquetamiento del surfactante y, como consecuencia de esto, se forma un complejo polímero-surfactante en la superficie que baja la tensión superficial a concentraciones menores a T1. Cuando la concentración es igual a T1, comienza la formación del complejo (Figura 2.29 b).

Entre T1 y T2' se encuentra la región donde la tensión superficial se mantiene constante debido a que las moléculas de surfactante que se agregan al sistema, se agrupan para formar micelas que se adhieren a la cadena polimérica en el seno de la solución y le dan un carácter polielectrolítico al polímero. Sin embargo, la unión de

las micelas al polímero produce la desorción de los complejos formados en la superficie, esto ocasiona que las moléculas de surfactante abandonen la interfase para agruparse y formar micelas en el seno del líquido produciendo el incremento de la tensión, tal como se observa en la Figura 2.28. Cuando la concentración alcanza el valor de T_2' , todo el polímero presente en la interfase ya se ha desorbido de las cabezas hidrofílicas del surfactante y migra hacia el seno de la solución, donde finalmente es saturado por los agregados micelares (Figura 2.29. d).

Entre T_2' y T_2 (Figura 2.29. e), el surfactante añadido se encuentra como moléculas simples en la solución y la cantidad de moléculas en la interfase aumenta, provocando el decremento de la tensión superficial nuevamente. Este proceso se detiene cuando la concentración es igual a T_2 y las moléculas simples comienzan a formar micelas en la solución. Por encima de T_2 (Figura 2.29. g) la adición de surfactante solo produce más micelas libres en la solución, las cuales se encuentran en equilibrio con los complejos polímero-surfactante formados y la tensión superficial se mantiene constante.

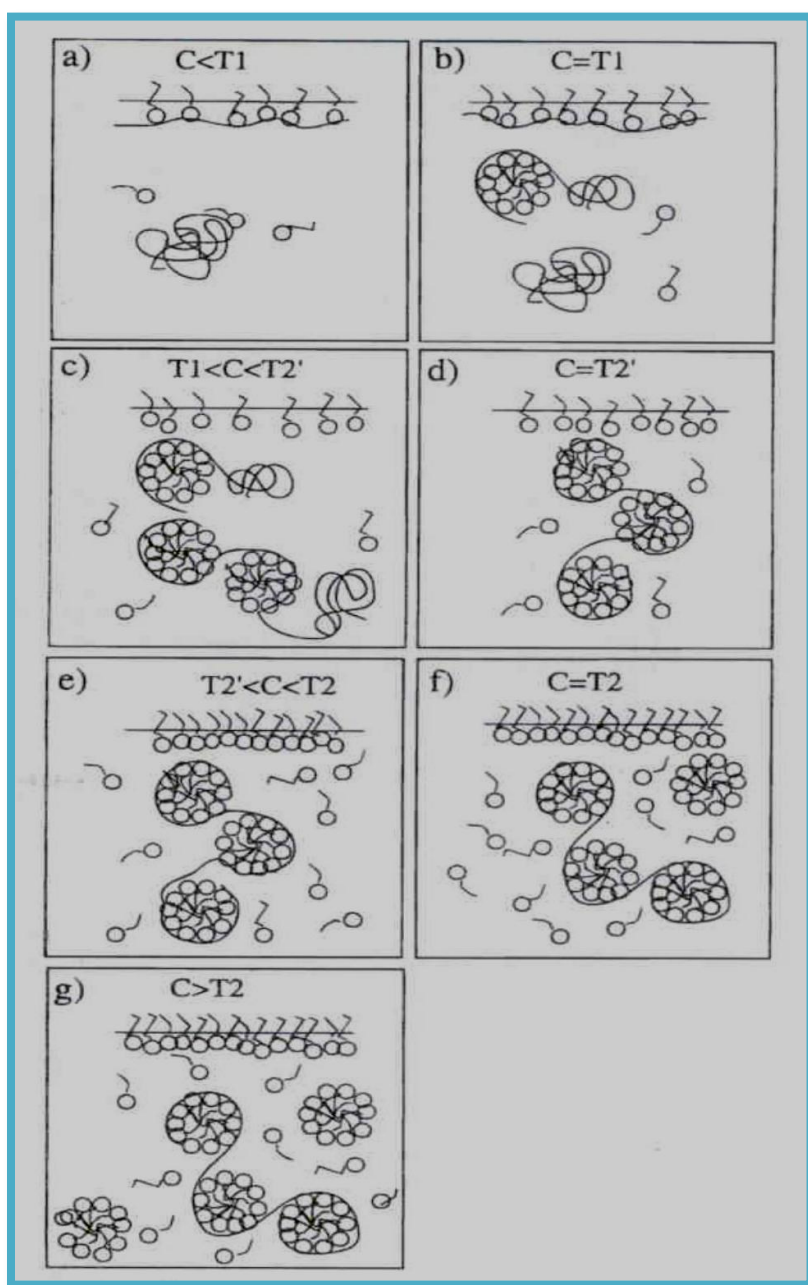


Figura 2. 29. Modelo de formación del complejo SDS-PVP^[47]

Capítulo III

Descripción del área de estudio

3.1. FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO (F.P.O)

La Faja Petrolífera del Orinoco tiene unos 700 kilómetros de largo y está ubicada al sur de los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, como se observa en la Figura 3.1; constituye un gigantesco reservorio que abarca un área geográfica de unos 55.314 kilómetros cuadrados de los cuales 18.220 kilómetros cuadrados corresponden al área total de reservas probadas. El Petróleo Original en Sitio (POES) cuantificado en la Faja Petrolífera del Orinoco de acuerdo con PDVSA, alcanza un volumen de 1.360 MMBbls.

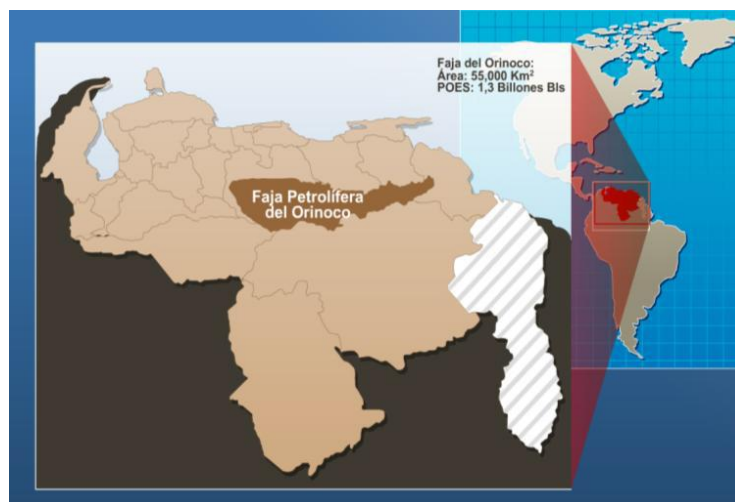


Figura 3. 1. Localización de la Faja Petrolífera del Orinoco ^[52].

Geológicamente la F.P.O., está ubicada al sur de la cuenca oriental de Venezuela, tuvo su afectación durante la colisión oblicua de la placa del Caribe y suramericana durante la era del Oligoceno; los procesos de erosión y formación de valles generó la depositación de sedimentos y los movimientos tectónicos fijaron las características geológicas para la conformación del sistema petrolero actual. Geológicamente la F.P.O. se define como una gran trampa estratigráfica con diferentes facies litológicas en toda su extensión ^[53]. Los yacimientos que conforman la F.P.O. se encuentran mayormente a profundidades someras.

En la F.P.O. se localizan las mayores reservas de crudo pesado a nivel mundial, este gran reservorio cuenta con aproximadamente 297.570.543 millones de barriles, donde de acuerdo a estudios realizados dentro del marco del Proyecto Socialista Orinoco Magna Reserva es posible extraer 20% del POES ^[53].

La Faja Petrolífera del Orinoco está dividida en dirección oeste-este en cuatro bloques denominados: Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antiguo Hamaca); y Carabobo (antes Cerro Negro), como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3. 2. Distribución de los bloques en la F.P.O ^[52].

BOYACÁ

El Área Boyacá (anteriormente conocida como Machete) corresponde a la parte más occidental de la Faja Petrolífera del Orinoco y está ubicada en la parte sur – central del estado Guárico con una extensión superficial de aproximadamente 23.610 Km². Ésta área limita al este con el área de Junín, al norte con las asignaciones del área mayor de las Mercedes, al sur con el río Orinoco y al oeste con Calabozo y San Fernando de Apure^[55].

JUNÍN

El área Junín (anteriormente conocida como Zuata) se encuentra ubicada en el Oriente de Venezuela en un área de 14.580 Km² enmarcada dentro de los estados Anzoátegui y Guárico. Por el Norte las ciudades más importantes son Barcelona y Puerto La Cruz, en el Estado Anzoátegui a unos 180 Km y por el Noroeste la ciudad de El Tigre a aproximadamente 120 Km. Está conformada por catorce (14) bloques y comprende las áreas operadas por PVDSA (Cabrutica) y Petrocedeno (PDVSA-TOTAL STATOIL), las cuales producen un crudo extrapesado con promedio de 8.5 °API y por mejoramiento se lleva a $\pm 32^{\circ}$ API.

AYACUCHO

El área de Ayacucho (anteriormente conocida como Hamaca) se encuentra en el flanco Sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, en la parte Sur de los estados Monagas y Anzoátegui. Está situada en la parte Oriental de la FPO, al norte del Río Orinoco y de Ciudad Bolívar y tiene una superficie aproximada de 11.300 Km². Actualmente el área de Ayacucho se encuentra dividida en 8 bloques. Al norte se encuentra el área desarrollada por la empresa Petropiar (Asociación entre Chevron y PDVSA) y las cuatro áreas tradicionales desarrolladas por PDVSA (Arecuna, Bare, Cariña y Dobokubi).

CARABOBO

El Área de Carabobo (anteriormente conocida como Cerro Negro) geológicamente está ubicada en el flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, al sur del Distrito Social de Morichal, con una extensión aproximada de 2311 Km². Actualmente el Área Carabobo comprende 3 bloques, Carabobo 1, Carabobo 2 y Carabobo 3 y dos empresas mixtas en operación: Petromonagas y Petrolera Sinovensa ^[55].

3.2. PROPIEDADES DE YACIMIENTO EN ESTUDIO

El presente trabajo de investigación se basó en las características de un yacimiento perteneciente al Bloque Junín 10. El crudo acumulado en este yacimiento es un crudo extrapesado de 8 °API, con una viscosidad entre 2000-7000 cPs a condiciones de yacimiento, una presión de 400 psi y una temperatura de 50°C. Por otra parte, el yacimiento posee una porosidad promedio entre un 35-40%, con permeabilidades que varían entre los 5 y 10 Darcys debido a que es un yacimiento de arenas no consolidadas. Las arenas productoras del Campo se encuentran en la formación Oficina y el sistema depositacional es de origen deltaico.

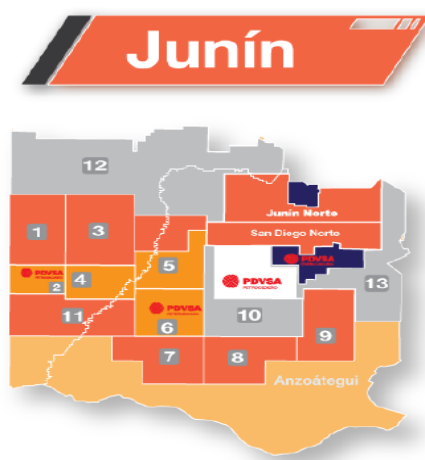


Figura 3. 3. Distribución del Bloque Junín ^[52]

Capítulo IV

Marco Metodológico

En este capítulo se presenta la metodología empleada para llevar a cabo el presente Trabajo Especial de Grado, la cual contiene el tipo y diseño de investigación, materiales, equipos y técnicas empleadas, así como los procedimientos a seguir para desarrollar los objetivos planteados inicialmente.

4.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

Considerando los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado esta investigación se considera una investigación explicativa. En cuanto a este tipo de investigación, Arias F. (2006) indica que:

“La investigación explicativa se encarga de buscar el porqué de los hechos mediante el establecimiento de relaciones causa-efecto. En este sentido, los estudios explicativos pueden ocuparse tanto de la determinación de las causas (investigación post facto), como de los efectos (investigación experimental), mediante la prueba de hipótesis. Sus resultados y conclusiones constituyen el nivel más profundo de conocimientos.”

Se considera explicativa ya que se plantea encontrar la mezcla de polímero-surfactante óptima en la cual tanto el polímero como el surfactante interactúen de tal manera que permita una mayor recuperación de crudo, esto se logra

estableciendo una relación y posterior explicación a los resultados referentes a tensión interfacial, ángulo de contacto, viscosidad y comportamiento de fases, por otra parte se evalúa su comportamiento por la variación de la concentración del surfactante, sal, pH, etc. En caso de haber cambio en algunas de las variables de estudio al momento de su evaluación se establecerán los fundamentos que expliquen estos fenómenos.

4.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

El diseño de la investigación es la estrategia que adopta el investigador para responder al problema planteado. Teniendo en cuenta esto Arias F. (2006) define que:

“La investigación experimental es un proceso que consiste en someter a un objeto o grupo de individuos, a determinadas condiciones, estímulos o tratamiento (variable independiente), para observar los efectos o reacciones que se producen (variable dependiente)”

Según la naturaleza de esta investigación el presente trabajo se enmarca dentro de la modalidad de un diseño experimental debido a que se manipulan diferentes variables (concentración del surfactante, pH, concentración de sal, etc.) mediante procedimientos de laboratorio con el fin de observar sus efectos en la tensión interfacial agua/crudo, cambio de mojabilidad (ángulo de contacto), viscosidad y comportamiento de fases. Este proceso permitirá encontrar la concentración óptima de surfactante necesaria para interactuar con 3000 ppm de polímero, que permita seleccionar una potencial formulación polímero-surfactante que sea aplicada como método de recuperación de crudo extrapesado en la F.P.O.

4.3. MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se presentan los materiales y equipos de trabajo empleados durante el desarrollo experimental del trabajo.

4.3.1. INSUMOS

- **Crudo.** El crudo empleado en el desarrollo de la matriz experimental proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco específicamente del Bloque Junín 10. El crudo fue sometido a un proceso de deshidratación por destilación en el cual se recuperó todos los componentes hidrocarburos livianos, y luego se reincorporaron a éste para mantener su composición y sus propiedades. Las especificaciones del crudo se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1. Propiedades fisicoquímicas del crudo extrapesado

Características físico-químicas del crudo	
Gravedad API, °API	8
N° ácido (mg KOH/gr)	3.14
Saturados (%)	4
Aromáticos (%)	34
Resinas (%)	56
Asfaltenos (%)	6

Fuente: Departamento de Química Analítica PDVSA-Intevep (2012)

El número ácido de este crudo indica un alto contenido de compuestos ácidos que pueden actuar como surfactantes naturales. Para llevar a cabo las medidas de TIF y alcanzar los valores de viscosidad en yacimiento, el crudo fue diluido a una relación 5 % tolueno/95% crudo. La densidad del crudo diluido es 0.98214 gr/cc. En la Figura 4.1., se muestra la viscosidad del crudo diluido a 50°C, la cual fue medida en el Laboratorio de Fisicoquímica de Producción I, obteniéndose un valor de 2346 cPs@10s⁻¹, el cual se encuentra cercano a los reportados de viscosidad del yacimiento.

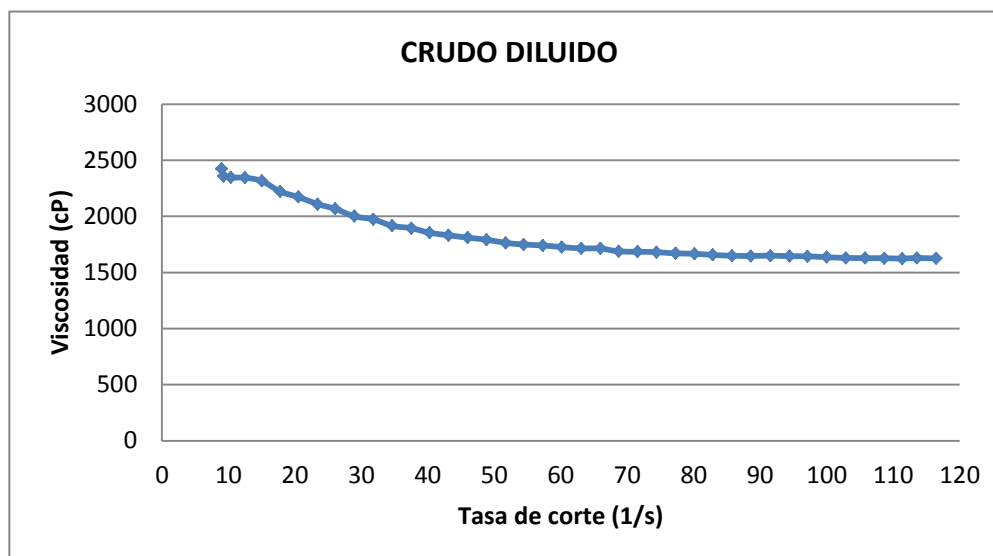


Figura 4. 1. Viscosidad del crudo diluido en función de la tasa de corte (50 °C).

(Aguirre, 2013)

- **Agua destilada.** Para la preparación de todas las soluciones acuosas de surfactante y polímero presentadas en este estudio se empleó agua destilada.
- **Polímero.** El polímero empleado es una poliacrilamida parcialmente hidrolizada cuyo nombre comercial es *Flopaam 3630s*, consiste en un co-polímero de acrilamida y acrilato de sodio. El mismo fue suministrado por la compañía SNF Floerger S.A.S (Ver características, Apéndice A).
- **Surfactante.** Fue utilizado una mezcla de surfactante constituida por surfactante aniónico tipo éster de fosfato y un surfactante no-iónico alcohol láurico etoxilado. Por razones de confidencialidad de la empresa no se revela su nombre comercial ni composición química, por lo tanto se identificará en el desarrollo del trabajo simplemente como “*Surfactante*”.

- **Modificador de pH.** La Monoetanolamina también llamada Etalonamina abreviado como MEA o ETA respectivamente, es un compuesto químico orgánico que es tanto una amina primaria (debido a un grupo amino en su molécula), como un alcohol primario (debido a un grupo hidroxilo) como en el caso de otras aminas actúa como una base débil soluble en agua ^[32]. Este compuesto fue empleado como solución buffer para ajustar el pH de las soluciones acuosas de surfactante y de la mezcla polímero-surfactante.
- **Cloruro de Potasio (KCl).** Es un agente inhibidor de arcilla altamente efectivo, debido al aporte del Ion potasio. Se le utiliza para preparar salmueras, solo o en combinación con otras sales, en fluidos de perforación, terminación y reparación de pozos. Es utilizado en concentraciones del orden de 3% en peso ^[55]. Las propiedades de esta sal empleada en la formulación de las soluciones de surfactante y en la formulación polímero- surfactante se muestra en la Tabla 4.2

Tabla 4. 2. Propiedades fisicoquímicas de la monoetanolamina y el cloruro de potasio

Nombre comercial	Fórmula química	Densidad (g/ml)	Solubilidad en agua (g/ml)	Pureza (%)
Monoetanolamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,06	Completa	99,5
Cloruro de potasio	KCl	1,987	0,334	99,0

4.3.2. EQUIPOS UTILIZADOS

- **Balanza analítica**

Instrumentos utilizados para medir la masa de las soluciones y reactivos. Para la preparación de las diferentes soluciones acuosas presentadas en este trabajo se empleó una balanza digital marca AND, modelo GP 300, con apreciación de ± 0.0001 g, y una balanza Marca Mettler - Toledo PB-3002, con apreciación de ± 0.01 g.



Figura 4. 2. Balanzas analíticas (Aguirre, 2013)

- **Densímetro digital**

Equipo empleado para medir las densidades de las soluciones acuosas. El densímetro empleado es modelo DMA-4500, marca Anton Paar. Este equipo está compuesto de una celda de medición hecha de vidrio borosilicato, con facilidad para operar con temperaturas de 0 hasta más de 90°C, pantalla LC de cristal líquido y una ventanilla para la celda de medición. La técnica se basa en que un tubo encorvado como un

diapasón oscilante es circulado constantemente por el líquido. Como medida para la densidad se utiliza la frecuencia del tubo oscilante cuya frecuencia propia es una función de la densidad del líquido a medir. Las oscilaciones son excitadas y exploradas por vía electromagnética y procesadas para mostrar el valor resultante de la densidad de la muestra en estudio. El objetivo de obtener esta medida es debido a que este parámetro es requerido por el software del equipo para medir tensión interfacial.



Figura 4. 3. Densímetro DMA 4500 (Aguirre, 2013)

- **Refractómetro digital**

El índice de refracción de las soluciones acuosas se determinó a través del refractómetro digital automático RF M800, Bellingham + Stanley Ltd., como se muestra en la Figura 4.4. El principio de medición del refractómetro se basa en el cambio de dirección que sufre el haz de luz al pasar de un medio a otro de distinta densidad, siempre que el segundo medio sea ópticamente más denso que el primero.



Figura 4. 4. Refractómetro RF M800 (Aguirre, 2013)

El equipo de gota giratoria requiere para realizar su cálculo de tensión, el índice de refracción del líquido más denso a utilizar, ya que a menudo el tubo capilar produce un efecto de lente de aumento encima del tamaño de la gota, y tiene que ser aplicada una corrección para estimar el radio verdadero.

- **Agitador magnético**

Es un equipo electrónico que gira en un rango de rpm (número de giros que puede dar en un minuto sobre su eje). Con este equipo se prepararon las soluciones de surfactante, con sal y modificación de pH. Éste tipo de agitadores marca Corning, vienen provistos de unas bobinas eléctricas que al ser activadas producen un campo electromagnético el cual hace que mueva en sentido giratorio la barra magnética que se sumerge en la solución. Para que pueda mantener el rango de rpm, el agitador cuenta con un dispositivo electrónico, el cual controla el movimiento giratorio y permite al usuario ajustarlo a una velocidad determinada.

En la Figura 4.5, se muestra una barra agitando una solución dispuesta sobre una parrilla calefactora con agitación magnética. La perilla de la izquierda controla la velocidad de rotación del agitador, la derecha controla la temperatura de calentamiento de la parrilla. Las barras de agitación trabajan mejor con cantidades de líquido relativamente pequeños (unos pocos litros de volumen como máximo) que no sean muy viscosos. Para volúmenes más grandes o líquidos más viscosos, suele ser necesaria alguna clase de agitación mecánica.



Figura 4. 5. Agitador Magnético y barras magnéticas (Aguirre, 2013)

- **Agitador eléctrico de propela**

El instrumento utilizado para preparar y mezclar las soluciones poliméricas es un mezclador dinámico con impeles helicoidal, marca CAFRAMO, modelo DHL, diseñado para su uso en altos volúmenes y altas viscosidades, con una capacidad de 40 a 6000 revoluciones por minuto.



Figura 4. 6. Agitador eléctrico digital marca CAFRAMO (Aguirre, 2013)

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

Para la determinación de la tensión interfacial se utilizó el método de la gota giratoria mejor conocida en inglés como Spinning Drop, este método se basa en el balance 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. El equipo utilizado es un tensiómetro comercial, marca Dataphysics, modelo SVT20 cuyas partes principales se muestran en la Figura 4.7 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 20000 r.p.m.

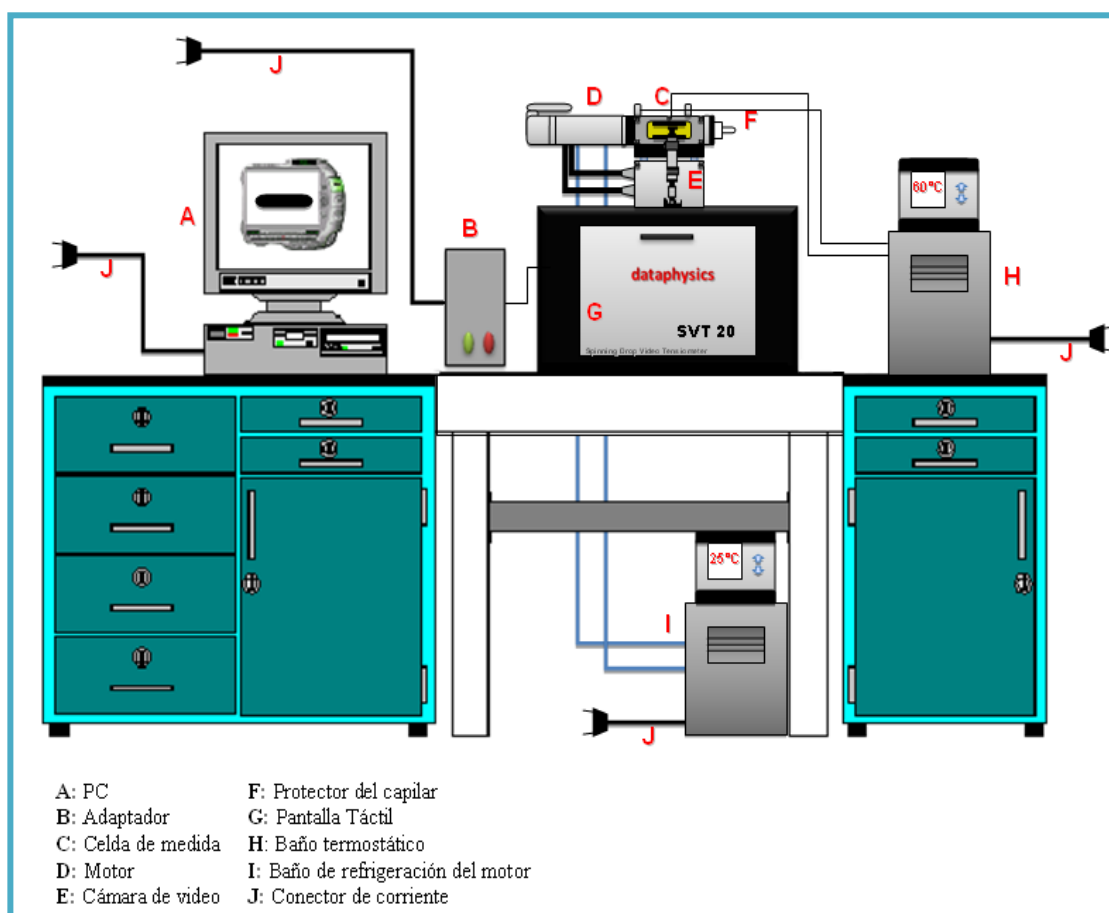


Figura 4. 7. Partes de un equipo de tensión interfacial (Spinning Drop SVT 20) ^[56]

Este equipo está capacitado para medir tensiones de hasta 10^{-6} mN/m. El equipo cuenta con un Software que permite la presentación de los valores de medición, así como el control de velocidad de giro, la inclinación de la base giratoria con la celda de medida y posición de la cámara, en la Figura 4.8 se observa el equipo de tensión interfacial utilizado en este Trabajo de investigación. El tensiómetro SVT 20N trabaja con un capilar hecho de vidrio de borosilicato de 120 mm de largo como el que se muestra en la Figura 4.9, este capilar tiene un diámetro interno de 4.0 mm, el cual soporta temperaturas máximas de 90 °C. Para el cálculo de la tensión interfacial se utilizó el método Laplace Young y Vonnegut, el cual requiere la medición de la velocidad de rotación del capilar, los diámetros de una gota de tamaño adecuado en condiciones de equilibrio girostático y las densidades de los fluidos, los resultados

obtenidos 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 registrada ^[56].



Figura 4. 8. Tensiómetro de la gota giratoria “*Spinning Drop SVT 20*”. (Aguirre, 2013)

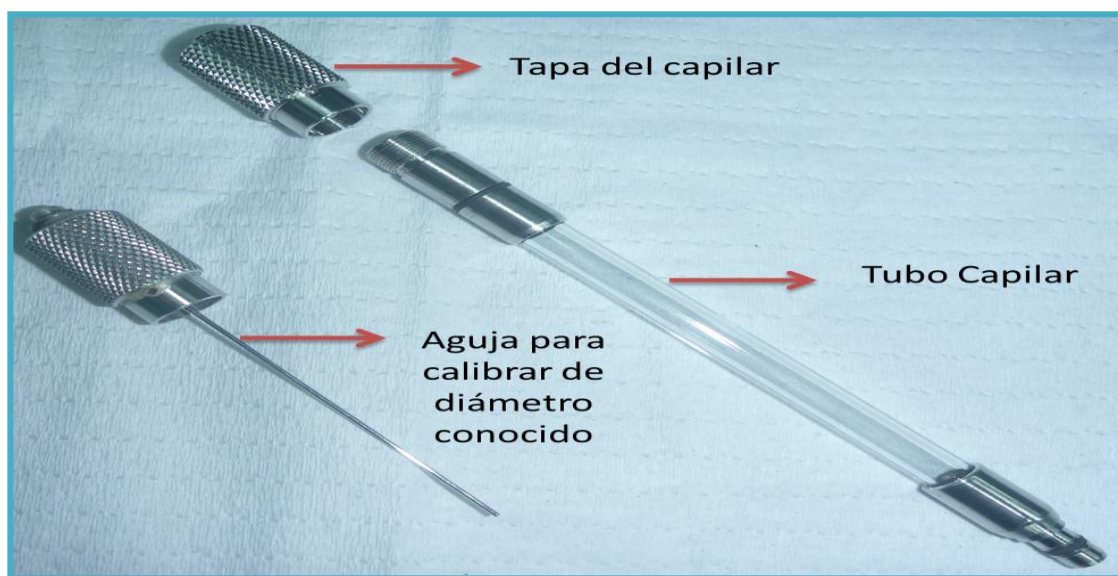


Figura 4. 9. Tubo Capilar del Spinning Drop SVT 20, (Aguirre, 2013)

- **pH-metro.**

Es un electrodo que se emplea para determinar el pH de una disolución. Los valores de pH reportados en este estudio se llevaron a cabo empleando un pH-metro modelo Orión 4 Star, como el que se muestra en la Figura 4.10.

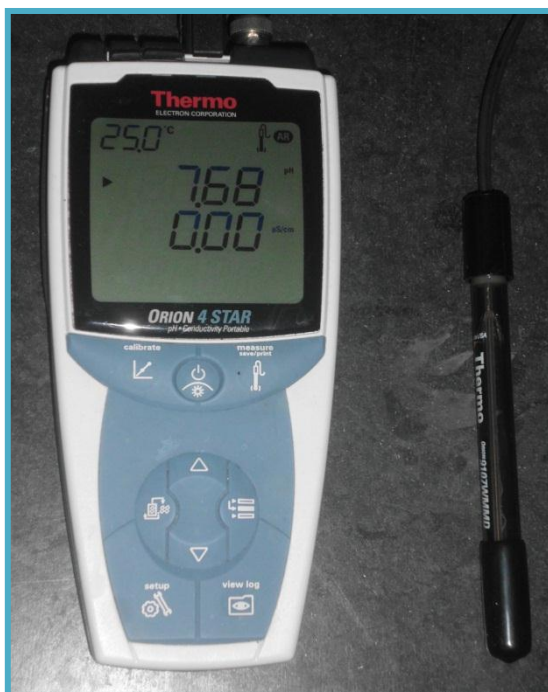


Figura 4. 10. pH-metro, (Aguirre, 2013)

- **Horno**

Las muestras estudiadas eran colocadas dentro de un horno para adaptarlas a las condiciones de temperatura del yacimiento (50°C) (Ver Figura 4.11). El horno posee un tablero de control digital con el cual se regula la temperatura y una ventanilla que muestra el punto de regulación y temperatura real dentro del horno.



Figura 4. 11. Horno, (Aguirre, 2013)

- **Viscosímetro**

La caracterización reológica de los sistemas planteados se realizó a través de un viscosímetro de cilindros concéntricos HAAKE RC-20: Reocontroller, RV-20: Rotovisco. El equipo se encuentra conectado a una computadora que contiene un programa (software), del cual se obtienen los valores de viscosidad en función de la tasa de corte y/o esfuerzo de corte. Además consta de un baño térmico que permite ajustar la temperatura a la que se desea realizar la medida de viscosidad.

La geometría del cilindro empleada para medir la viscosidad de los sistemas fue la geometría MV1. Se empleó la temperatura de 50°C que corresponde a la temperatura del yacimiento, y un rango de tasa de corte de 0 a 120 s⁻¹, durante un tiempo de 6 minutos para obtener cuarenta valores de viscosidad de los sistemas estudiados.



Figura 4. 12. Viscosímetro HAKKE, (Aguirre, 2013)



Figura 4. 13. Camisa y rotor del viscosímetro HAKKE (Geometría), (Aguirre, 2013)

- **Equipo de ángulo de contacto**

El equipo marca Dataphysics modelo OCA 20 consiste de un sistema óptico, una unidad de dosificación automática y un software que permiten medir ángulos de contacto (estáticos y dinámicos) entre líquidos y sólidos.

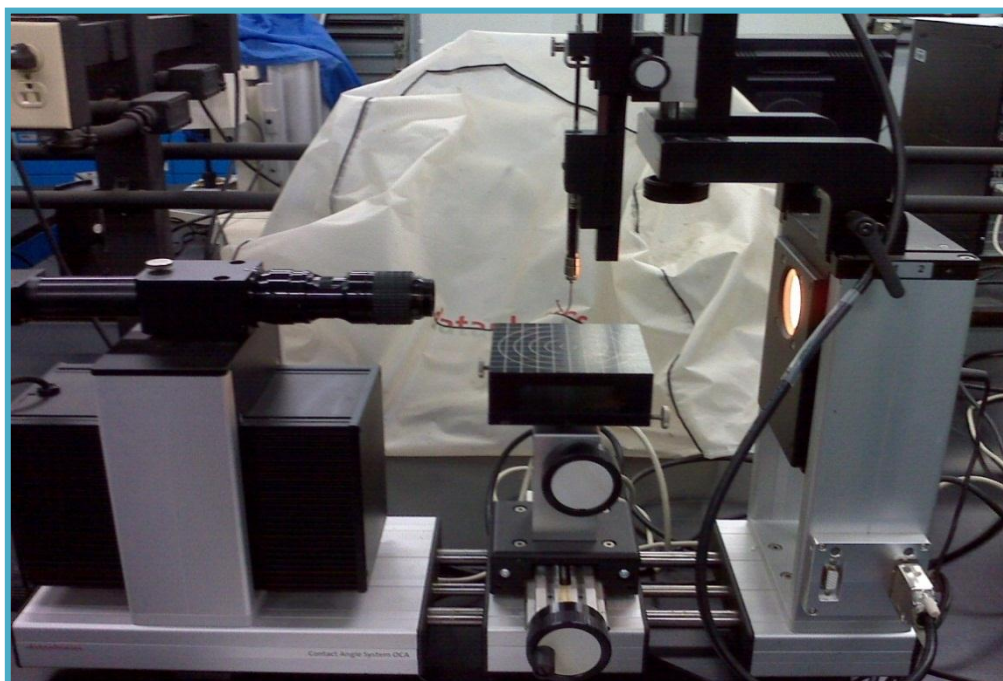


Figura 4. 14. Equipo de medición de ángulo de contacto Dataphysics OCA 20, (Aguirre, 2013)

- **Equipo para pruebas de desplazamiento**

El equipo de desplazamiento permite llevar a cabo la prueba de compatibilidad de los fluidos y por lo tanto cuantificar la cantidad de crudo recuperable por influencia de la inyección de los químicos en un núcleo real o sintético, a condiciones de temperatura y presión similar a la del yacimiento en estudio ^[57]. El montaje experimental de laboratorio típico se basa generalmente en cuatro secciones:

- **Inyección de fluidos:** Consta de los equipos y accesorios necesarios para inyectar los fluidos a presión y temperatura de trabajo, tales como bombas, cilindro de almacenamiento de los fluidos, hornos, líneas de acero inoxidable y válvulas.
- **Celda experimental:** en las pruebas con núcleos simples o compuestos se emplean una celda triaxial que permite mantener una presión de confinamiento dentro del sistema, se ubican manómetros para la lectura de la presión en el confinamiento, a la entrada y salida de las líneas de las tuberías.
- **Medición de diferencia de presión:** esta se comunica directamente con la entrada y la salida de la celda experimental y consiste en unos transductores que permiten medir diferenciales de presión entre la entrada y la salida del sistema o celda.
- **Producción:** está constituido por una válvula de contra presión cuya función es mantener la presión el sistema constante a las condiciones de las pruebas.

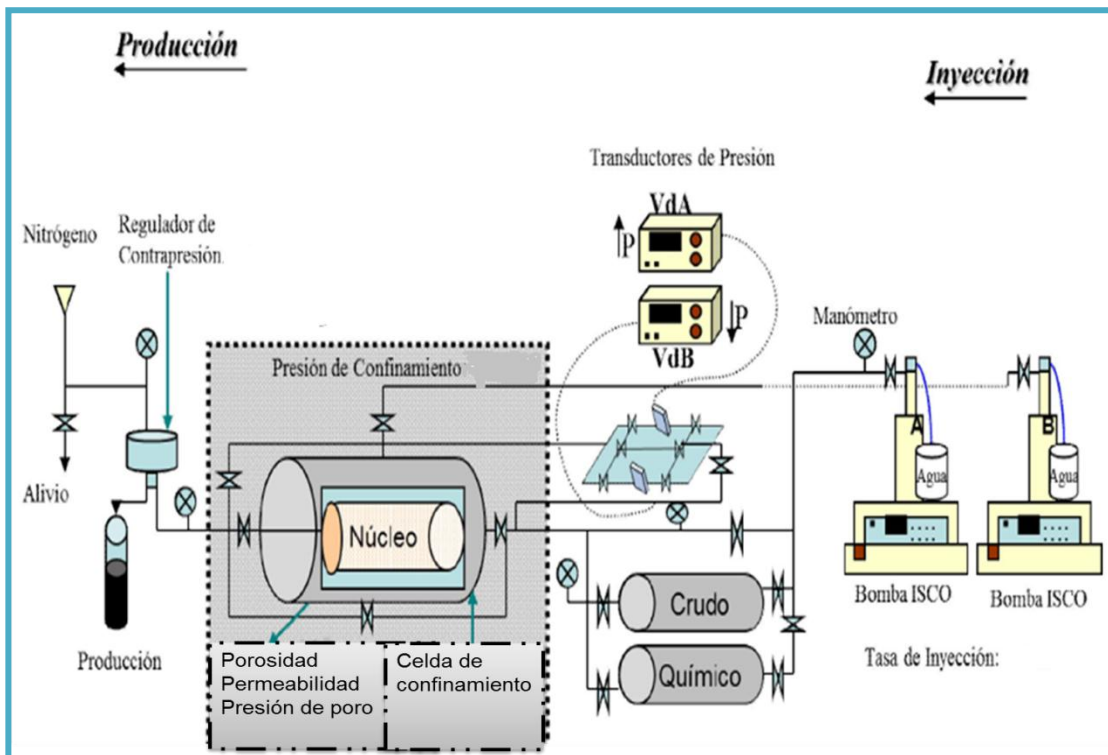


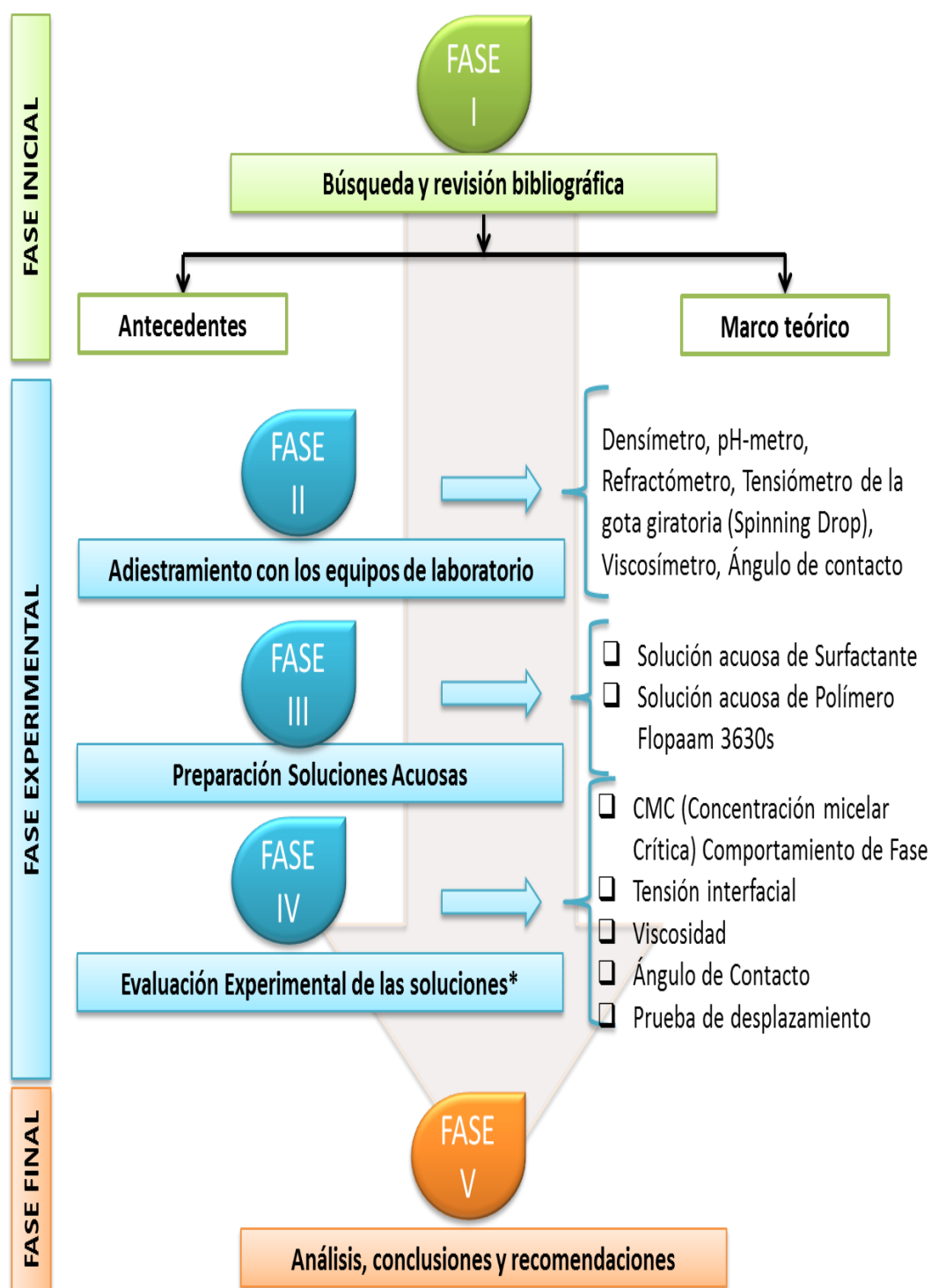
Figura 4. 15. Esquema de un equipo de desplazamiento usando químicos ^[42].

4.4. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

Para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se establecieron actividades organizadas cronológicamente que permitieron alcanzar los objetivos propuestos. Las diferentes variables de formulación en el sistema crudo extrapesado/agua/surfactante/aditivos, se analizan en base a un barrido de formulación unidimensional, en el cual cada uno de los sistemas se evalúa en función de la modificación de una de sus propiedades manteniendo constante las demás.

La metodología de esta investigación se dividió en cinco fases como se muestra en la Figura 4.16. La Fase I que corresponde a la búsqueda y revisión bibliográfica la cual permitió establecer una familiarización con el tema y con los objetivos planteados. La Fase II corresponde al adiestramiento con los equipos de laboratorio en el cual se llevó a cabo un reconocimiento y posterior manejo de los equipos a utilizar en el desarrollo experimental de la investigación. Una vez que se estableció la matriz experimental de la investigación se procedió a dar inicio a la Fase III en la cual se prepararon las soluciones acuosas de polímero y de surfactante con las cuales se daría inicio a los primeros ensayos. La Fase IV comprende la evaluación experimental de las soluciones preparadas iniciando con una prueba de comportamiento de fases del sistema crudo/agua/surfactante/aditivos en la cual se seleccionó el sistema que en base su comportamiento podía favorecer la reducción de la tensión interfacial. Posteriormente se evaluaron otras propiedades como tensión interfacial, viscosidad, ángulo de contacto, y prueba de desplazamiento del sistema crudo/agua/surfactante/aditivos y crudo-solución acuosa de polímero, que serán detalladas más adelante.

Finalmente en base a los resultados obtenidos a partir de la evaluación experimental se determinó la concentración óptima del surfactante a emplear en la formulación polímero-surfactante, lo que condujo al posterior análisis y conclusión de los resultados obtenidos.



*Ver esquema de las pruebas realizadas

Figura 4. 16. Esquema metodológico de la investigación, (Aguirre, 2013)

FASE I. BÚSQUEDA Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Con el propósito de alcanzar una mayor comprensión del tema fue necesario llevar a cabo una revisión bibliográfica de los diferentes aspectos relacionados con los objetivos planteados. Esta etapa comprendió la búsqueda de textos, Trabajos Especiales de Grado, publicaciones de la Sociedad de Ingenieros de Petróleo (SPE), artículos e informes técnicos tanto realizados dentro de la empresa como fuera de ella. Para la búsqueda de los informes técnicos de PDVSA-Intevep se hizo uso de la base de datos RIPPET, el cual es el buscador en línea de publicaciones y artículos disponibles en el Centro de Información Técnica de la empresa. En base a esta revisión se establecieron las bases teóricas, los antecedentes y demás aspectos que sustentan este Trabajo de Investigación.

FASE II. ADIESTRAMIENTO CON LOS EQUIPOS DE LABORATORIO

Para el ingreso al laboratorio y posterior manejo de los equipos se realizó inicialmente un curso básico de “Seguridad en Laboratorio”. Posteriormente el custodio procedió a plantear las normas de seguridad, riesgos asociados e instrucciones para el uso de los equipos que se detallan en la Figura 4.17.

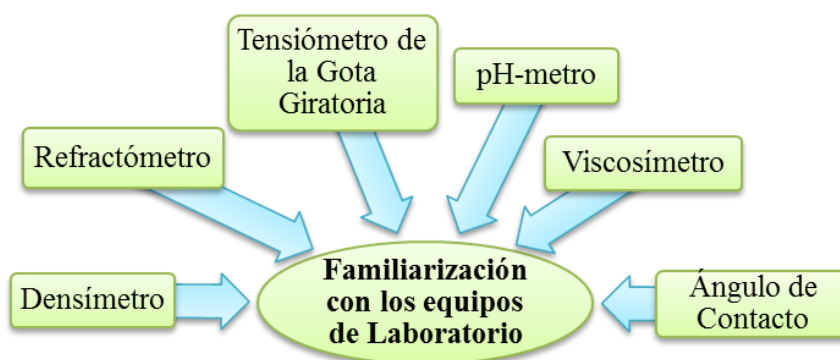


Figura 4. 17. Familiarización con los equipos de laboratorio. (Elaboración propia)

FASE II.1. Procedimiento para la medición de la densidad:

1. Antes de iniciar una medición la celda debe limpiarse, para obtener valores precisos. Generalmente se limpia con suficiente agua destilada y acetona para eliminar restos orgánicos y finalmente se deja secar mediante una bomba de secado que viene ensamblado al equipo.
2. Una vez limpio el equipo se debe establecer la temperatura a la cual se desea obtener el valor de densidad (Para nuestra investigación $T=50^{\circ}\text{C}$).
3. La muestra debe ser homogénea y estar libre de burbujas de aire, antes y después de haber sido introducida en la celda de medición.
4. La muestra a ser medida (solución acuosa de polímero, solución acuosa de surfactante o crudo) se introduce en la celda de medición usando una jeringa hipodérmica. Mediante una ventanilla situada en la parte delantera del equipo se puede visualizar el paso de la muestra y de esta manera asegurarnos que esté libre de burbujas de aire y al mismo tiempo verificar que la celda de medición está llena con la muestra.
5. Una vez que la muestra se encuentra dentro de la celda de medición se ajusta el equipo para que arroje un valor válido de densidad. El cual aparecerá en pantalla cuando la temperatura de la muestra se haya equilibrado en el valor establecido inicialmente.

FASE II.2. Procedimiento para la medición del índice de refracción:

Es necesario tener en cuenta que esta medición solo se realiza a las soluciones acuosas de polímero o la de surfactante, es decir a la fase externa que se va a inyectar en el capilar del tensiómetro de la gota giratoria. Para esta medición debemos llevar a cabo el siguiente procedimiento:

1. Verificar que el equipo esté completamente limpio antes de realizar las medidas, para ello se emplea un disolvente adecuado como agua, alcohol

metílico o acetona, utilizando para ello un papel adsorbente para superficies delicadas, y así evitar que el prisma sufra ralladuras.

2. Establecer la condición de temperatura (50°C).
3. Agregar aproximadamente 0.5 ml de la muestra sobre la placa del prisma y luego bajar el prensador.
4. Pulsar la tecla de configuración del lector y la lectura del índice de refracción se mostrará en pantalla, con la temperatura establecida.

FASE II.3. Procedimiento a seguir para la medición de la tensión interfacial:

1. Encender el baño térmico a 25 °C, y posteriormente el baño que le da temperatura a la cámara de medición (para nuestro caso a 50°C).
2. Encender el motor del equipo, utilizando la interfaz gráfica del programa. Fijar parámetros de temperatura y velocidad de rotación.
3. Calibrar el lente; esto debe realizarse cada vez que se enfoca el lente de la cámara o se cambia la fase externa. Para ello se utiliza una aguja de diámetro conocido. Se debe verificar que la aguja quede en el centro del cilindro. En la interfaz gráfica del programa computacional del SVT20 se verá la imagen de la aguja y haciendo uso del comando calibrar se dibuja exactamente sobre la aguja un rectángulo que tendrá dimensiones (X, Y), siendo Y la dimensión de interés. Conocido el diámetro de la aguja se puede obtener la relación píxeles/mm, ambos requeridos por el programa.
4. La técnica requiere conocer las densidades de cada fase a la temperatura de estudio. También es necesario introducir el valor de índice de refracción de la fase externa. Estas deben ser introducidas en el software antes de iniciar la medida.
5. Previo a realizar la medición, se debe verificar que el tubo capilar de vidrio esté totalmente limpio para garantizar que las paredes internas del mismo sean perfectamente mojadas a la solución externa. Es recomendable curar tres veces el capilar con la solución a medir.
6. Llenar el tubo capilar de vidrio con la solución a evaluar; para ello se emplea una inyectora con una aguja larga (10 cm). Se recomienda inyectar lentamente el

líquido para evitar la formación de burbujas y mantener el mismo en una posición que se produzca un ángulo aproximado de 10° a 20° .

7. Con una inyectora que contenga el crudo (fase interna, de menor densidad), se introduce dentro del capilar, se genera una gota y se retira rápidamente la aguja. El volumen recomendado dependerá de la tensión interfacial entre ambas fases, se recomienda para tensiones bajas (10^{-2} mN/m) un volumen menor a o igual a 1 μl .
8. Colocar cuidadosamente el sello del tubo capilar de vidrio y verificar la inexistencia de burbujas de aire dentro del mismo. En caso de haber burbujas dentro del capilar, se debe aflojar ligeramente el sello del mismo e inyectar lentamente la solución en estudio (fase externa) por el extremo superior con el fin de desplazar las burbujas; acto seguido se vuelve a apretar firmemente el sello y se retira la aguja lentamente.
9. Colocar el tubo capilar en su posición dentro del equipo. Se debe verificar que la palanca del seguro del motor se encuentre en posición cerrado.
10. Se recomienda iniciar a bajas revoluciones e ir incrementando 100 unidades a la vez. Para diferencias de densidades cercanas a 0,05 g/ml, se recomienda una velocidad de rotación entre 7000 y 9000 rpm. Se puede consultar el manual de operación del equipo para obtener el intervalo de velocidades apropiado. Las mediciones presentadas en este trabajo de investigación se realizaron a 8000 rpm.
11. Mantener nivelada la gota dentro del capilar ajustando la inclinación de la superficie del equipo.
12. La prueba finalizará cuando el sistema alcance el equilibrio, es decir, que la tensión se mantenga constante en el tiempo. Las medidas en este estudio se realizaron durante 45 minutos.

FASE II.4. Procedimiento para modificar el pH de las soluciones acuosas

1. Añadir la solución a la que se le va a modificar el pH en una Beaker, con una barra magnética.
2. Llevar la solución al agitador magnético, y encender a una velocidad de agitación considerable.

3. Encender el pH-metro e introducir el electrodo en la solución cuidadosamente. Presionar la tecla “Start” para iniciar la medición.
4. Añadir el modificador de pH (para nuestro caso MEA), con una pipeta graduada, hasta que se alcance el pH deseado.

FASE II.5. Procedimiento para determinar la viscosidad de las soluciones acuosas

1. Encender el baño térmico y ajustar a la temperatura de 50 °C.
2. Pesar directamente en el cilindro 40 g de muestra y posteriormente llevarlo al baño a temperar por un lapso de tiempo 10 minutos.
3. Encender el equipo HAAKE, seguidamente el computador e iniciar el programa de medición.
4. En el programa se deben introducir los parámetros requeridos por el mismo:
 - Identificación del operador.
 - Nombre de la muestra.
 - Temperatura.
 - Tasa de corte
 - Número de medidas a reportar y tiempo.
 - Geometría de la copa utilizada (en nuestro caso MV1)
5. Acoplar el rotor al sistema y luego colocar la copa con la muestra en la chaqueta termostatzada.
6. Una vez acoplada la muestra, en el menú del programa se selecciona la “execute”, con la cual se da la orden al programa de iniciar la medida, sin embargo es necesario realizar un “ajuste a cero” en primer lugar, para seguidamente dar inicio a la medición.
7. La prueba tardará el tiempo establecido por el operador (en nuestro caso se llevó a cabo durante seis minutos). A una tasa de corte entre $0^{s^{-1}}$ a $10^{s^{-1}}$ la medición tardó tres minutos. Y finalmente a una tasa de corte entre de $10^{s^{-1}}$ a $120^{s^{-1}}$ durante los últimos tres minutos.

8. Al finalizar la medida se imprimen los resultados obtenidos en la medición.
9. Por último se retira la copa, se desecha la muestra y se procede a la limpieza del mismo.

FASE II.6. Procedimiento para determinar el ángulo de contacto en sistemas sólido/agua/crudo

La metodología para realizar estas mediciones es la siguiente:

1. El proceso de evaluación inicia con la inmersión de la placa de cuarzo en la celda que contiene la solución acuosa a estudiar, que a su vez se encuentra colocada en una cámara ambiental con temperatura controlada por el baño térmico.
2. Posteriormente se llena la jeringa de 500 μl con el crudo. Para contar con un tamaño uniforme de la gota, el volumen máximo de ésta a inyectar por el equipo se fijó en 5 μl para todas las mediciones, a través del software.
3. Se introduce la aguja cuidadosamente en la celda que contiene la solución acuosa hasta una distancia aproximada de 3 mm de la placa de cuarzo. Con el software se procede a inyectar el volumen establecido sobre la superficie de cuarzo, sin retirar la aguja se realiza el ajuste de la cámara (distancia, foco, contraste, iluminación, zoom), y luego se retira muy lentamente la aguja.
4. Inmediatamente al retirar la aguja se captura una imagen de la gota para establecer condiciones iniciales.
5. Con el programa OCA 20, se toman imágenes cada 5 minutos durante 30 minutos en total y al mismo tiempo el programa toma medidas del ángulo de contacto en función del tiempo que reporta por medio de una gráfica y una hoja de Excel. El detalle técnico de la aplicación de este método se puede consultar en el manual del equipo ^[58].

FASE III. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE POLÍMERO Y SURFACTANTE

FASE III.1. Preparación de las soluciones poliméricas

Las soluciones de polímeros a evaluar fueron preparadas utilizando poliacrilamida parcialmente hidrolizada cuyo nombre comercial es FLOPAAM 3630s, la cual fue suministrada por la compañía SNF FLOEGER S.A.S. Las soluciones fueron preparadas de acuerdo a las prácticas recomendadas para la evaluación de polímeros usados en operaciones de recuperación mejorada, publicadas por American Petroleum Instituto (API) ^[59]

Se preparó una solución a una concentración de 3000 ppm en agua destilada, esta concentración fue determinada previamente en base a resultados del proyecto 5708 “Desarrollo de tecnologías para recuperación de crudos de la F.P.O ^[6].” gerencia EYEE de PDVSA –INTEVEP y referencias de inyección de soluciones acuosa de este polímero en aplicaciones a nivel mundial., siendo esta la concentración necesaria para lograr una relación de movilidad favorable a través del incremento de la viscosidad de la fase desplazante. Adicionalmente se prepararon soluciones de polímero a una concentración de 500 ppm, 1000 ppm y 2000 ppm con agua destilada y agua de inyección, las cuales fueron utilizadas para evaluar la influencia en la tensión interfacial y en la viscosidad en función de la concentración.

Para preparar las soluciones de polímero se utilizó un vaso de precipitado de 250 ml, previamente lavado con acetona y agua destilada para eliminar restos de materia orgánica. Posteriormente se procede de la siguiente manera:

1. Se pesa en una balanza analítica la cantidad de agua necesaria en función la concentración a preparar.
2. Pesar la cantidad de polímero en base a la concentración deseada.

3. Llevar el agua al mezclador Caframo y en base al procedimiento de laboratorio recomendado para la preparación de polímero ^[62], se procede a la preparación de las soluciones acuosas de polímero de la manera siguiente:
 - Con un agitador eléctrico marca Caframo se inicia una vigorosa agitación (se seleccionó 300 rpm para nuestro caso), para la dispersión inicial del polvo seco de poliacrilamida, ajustándose de modo que la parte inferior del vórtice de agua se extienda 75% en la solución.
 - Una vez que se logra formar un vórtice profundo y estable se agrega el polímero sobre el hombro del vórtice muy lentamente para evitar la formación de aglomerados (“ojos de pescado”), los cuales son difíciles de disolver.
 - Después de agregar completamente el polímero, se disminuye la velocidad de agitación al mínimo (70 rpm de acuerdo a normas API ^[59]) para evitar la degradación mecánica de las macromoléculas. Esta solución se continúa agitando por 3 horas, tiempo de mezclado en el cual se considera que el polímero se disuelve e hidrata completamente.
 - Una vez terminada la preparación del polímero los vasos se tapan con papel de aluminio para evitar la contaminación por agentes extraños y su degradación fotoquímica. (Ver cálculo tipo de este procedimiento, Apéndice B.1).

FASE III.2. Preparación de la Solución madre de *surfactante*.

Se preparó 1 litro de una solución madre de surfactante a una concentración de 1000 ppm (0.1% p/v). De esta solución madre se tomaron alícuotas con las que se prepararon un barrido de concentraciones con las cuales se realizaron las mediciones de tensión interfacial. El procedimiento detallado es el siguiente:

1. En un vaso de precipitado de 250 ml, previamente lavado con acetona, y agua destilada para eliminar restos de materia orgánica, se pesó la cantidad de surfactante necesaria para alcanzar la concentración de 1000 ppm.

Haciendo uso de la ecuación 4.1, se realizó el cálculo correspondiente a la masa de soluto que se agregará a esta solución.

$$\% \frac{p}{v} = \frac{gr. soluto}{Vol. Solución} * 100 \quad \text{Ecuación 4. 1}$$

Dónde:

$\% \frac{p}{v}$ = concentración de la solución (%)

gr. soluto = masa de soluto (gramos)

Vol. Solución = volumen de solución (ml)

Considerando la conversión que 1% p/v equivalen a 10000 ppm, la masa de soluto correspondiente a la solución madre de 1000 ppm, se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4. 3. Cantidad de surfactante para la preparación de la solución madre (1% p/v)

% Solución	Masa surfactante (gr)	Volumen (ml)
0.1% p/v	1	1000

2. Se añadió agua destilada en el beaker que contiene la masa de surfactante, y se sometió a agitación en el agitador magnético hasta que se solubilizó completamente el surfactante.
3. Una vez homogenizado se vertió esta solución en un balón aforado de 1L y con agua destilada se completó hasta el volumen final, es decir hasta alcanzar la marca del balón (1 L).
4. Para homogenizar la solución de surfactante se hicieron movimientos lentos de mezclado de aproximadamente 10 repeticiones.

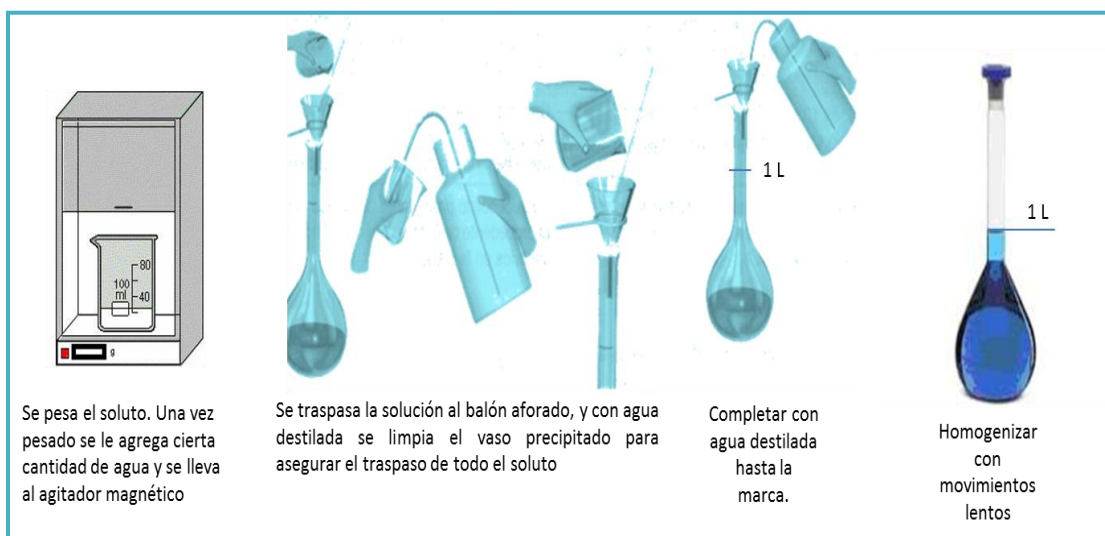


Figura 4. 18. Procedimiento para la preparación de la solución madre de *surfactante*, (Aguirre, 2013)

FASE III.3. Preparación de las soluciones acuosas de surfactante (SAS).

III.3.1. Para determinar la CMC del *surfactante*: Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones en balones aforados de 200 ml (para nuestro caso 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, y 100 ppm) tomando las alícuotas correspondientes de la solución madre y completando con la cantidad de agua destilada necesaria para alcanzar el volumen final. A partir de la concentración y volumen de la solución madre de surfactante preparada en la Fase III.2, y haciendo uso de la ecuación 4.2, se determina el volumen de solución madre para preparar 200 ml de solución diluida.

$$Vd * Cd = Vc * Cc$$

Ecuación 4. 2

Dónde:

Vd = Volumen de la solución diluida (ml)

Cd = Concentración de la solución diluida (ppm)

Vc = Volumen de la solución concentrada (ml)

C_c = Concentración de la solución concentrada (ppm)

En la Tabla 4.4 se muestra el volumen de concentrado (ml) a emplear para obtener las concentraciones de *surfactante* con las que se procederá a evaluar la tensión interfacial crudo/solución acuosa de surfactante que permita determinar la concentración micelar crítica del surfactante empleado. (Ver cálculo tipo de este procedimiento, Apéndice B.2.1)

Tabla 4. 4. Volumen de solución madre (V_c) en función de la concentración de las soluciones de surfactante (SAS)

Concentración de surfactante [ppm]	V_c (ml) (Solución madre)
10	2
20	4
30	6
40	8
50	10
60	12
70	14
80	16
90	18
100	20

*Nota: este volumen de concentrado es el requerido para preparar 200 ml de solución a cada una de las concentraciones estudiadas.

Al añadir el volumen de solución concentrada (vol. solución madre) se enrasó hasta la marca del balón de 200 ml, se agitaron con movimientos suaves y dejaron reposar por 24 horas.

Para medir tensión interfacial crudo/solución acuosa de surfactante con estas soluciones, las mismas requieren un ajuste de pH utilizando monoetanolamina (MEA) como modificador de pH, debido a que en base a investigaciones previas ^[32] donde se empleó este surfactante se obtuvo que la condición de pH igual a 10 unidades, es la condición bajo la cual el surfactante muestra un mejor desempeño con respecto a la reducción de la TIF y de esta manera las mediciones de TIF se obtendrán a una misma condición de pH. Por lo tanto tomando como referencia este estudio, la CMC de nuestra investigación se determinará en base a estas condiciones.

III.3.2. Para determinar la concentración óptima de surfactante. En base a la concentración micelar crítica del surfactante obtenida se prepararon concentraciones de surfactante por encima de la CMC. En esta etapa se incorporó una nueva variable de formulación al sistema surfactante como lo es el cloruro de potasio (KCl) para observar su efecto en el comportamiento interfacial del surfactante.

El procedimiento general es el siguiente:

1. De acuerdo con el volumen y concentración de solución a preparar, y haciendo uso nuevamente de la ecuación 4.1, se determina los gramos de surfactante y sal a emplear.
2. Primero se pesa la cantidad de surfactante, con el agua necesaria para la concentración a preparar, y se somete a agitación en el agitador magnético hasta que se solubilice completamente el surfactante.
1. Los gramos de sal (KCl) calculados para el volumen de solución acuosa de surfactante a preparar se le añade a la solución anterior, manteniendo la agitación.
5. Una vez que la sal se ha disuelto en la solución se procede a medir pH inicial de la solución y a ajustar al pH deseado (pH=10) utilizando MEA como modificador. (Ver cálculo tipo de este procedimiento, Apéndice B.2.2).

III.3.3. Preparación de la mezcla polímero-surfactante

1. El primer paso es preparar la solución acuosa de surfactante con la sal (KCl) y su respectivo ajuste de pH exactamente de la misma manera que en el paso anterior. Realizando los cálculos correspondientes en base al volumen total de solución a preparar.
2. Una vez que la solución acuosa de surfactante final se tiene preparada se lleva al agitador de propela y se somete a 300 r.p.m. de agitación para formar el vórtice y se agrega el polímero cuidadosamente.
3. Una vez que se ha agregado todo el polímero se cambia la velocidad de agitación a 70 r.p.m. y se mantiene agitando a esta velocidad por espacio de 3 horas o hasta que el polímero se haya hidratado completamente.
4. Finalmente se verifica el pH de la solución y de haber cambio se ajusta nuevamente a la condición deseada (pH=10).
5. Esta solución se deja reposar por espacio de 24 horas antes de ser usada.

FASE IV. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS SOLUCIONES

La Figura 4.19 muestra de forma esquematizada el procedimiento experimental realizado para obtener la formulación 3000 ppm polímero-[ppm surfactante]/aditivos:

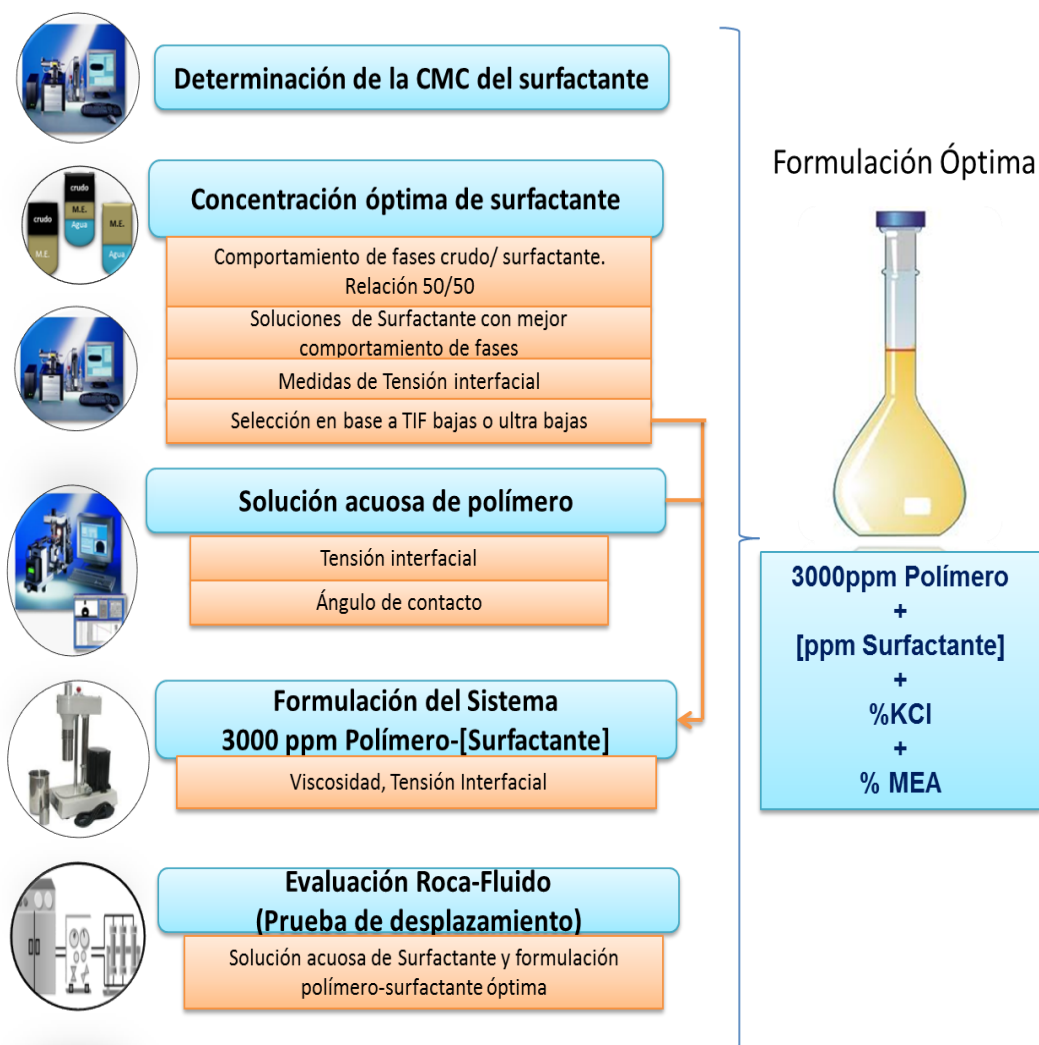


Figura 4. 19. Procedimiento experimental para obtener la formulación óptima 3000 ppm polímero/ [ppm surfactante]/aditivos, (Aguirre, 2013)

FASE IV.1. DETERMINACIÓN DE LA CMC DEL SURFACTANTE

En la Figura 4.20 se esquematiza el procedimiento para determinar la concentración micelar crítica del surfactante.



Figura 4. 20. Etapas de la Fase IV.1, (Aguirre, 2013)

IV.1.1. Preparación de la soluciones madre de surfactante

Con el propósito de encontrar la mínima concentración en la cual el surfactante comienza a formar micelas, se procedió a preparar la solución madre de surfactante en base al procedimiento descrito en la Fase III.3.1.

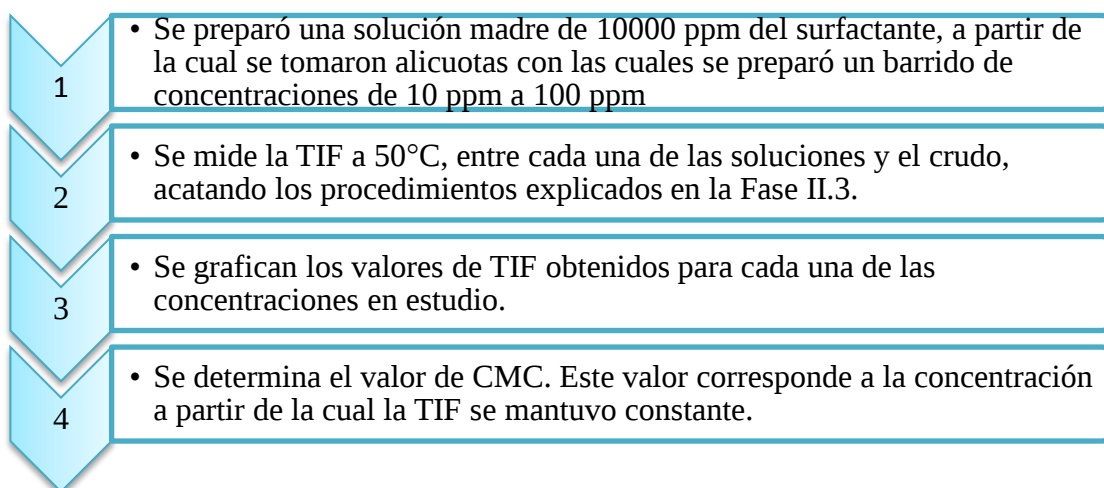
IV.1.2. Determinación de la CMC

Con las soluciones acuosas de surfactante preparadas en el punto anterior se realizaron mediciones de tensión interfacial a 50°C por el método de la gota giratoria, como se describe en la Fase II.3. En la Tabla 4.5, se muestra la matriz experimental empleada para determinar la CMC:

Tabla 4. 5. Rango de concentraciones de surfactante para determinar la CMC

Concentraciones de Surfactante [ppm]									
10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

A cada una de estas soluciones se les midió tensión interfacial a una velocidad de rotación de 8000 rpm, por un tiempo de aproximadamente 45 minutos. Este tiempo va a depender de la concentración y de la velocidad de difusión del surfactante. En la Figura 4.21 se describe la metodología empleada para obtener el valor de CMC:

**Figura 4. 21.** Procedimiento para determinar CMC del surfactante, (Aguirre, 2013)

FASE VI.2. CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE SURFACTANTE

Para determinar la concentración óptima de surfactante a combinar con 3000 ppm de polímero se llevó a cabo el procedimiento descrito en la Figura 4.22.

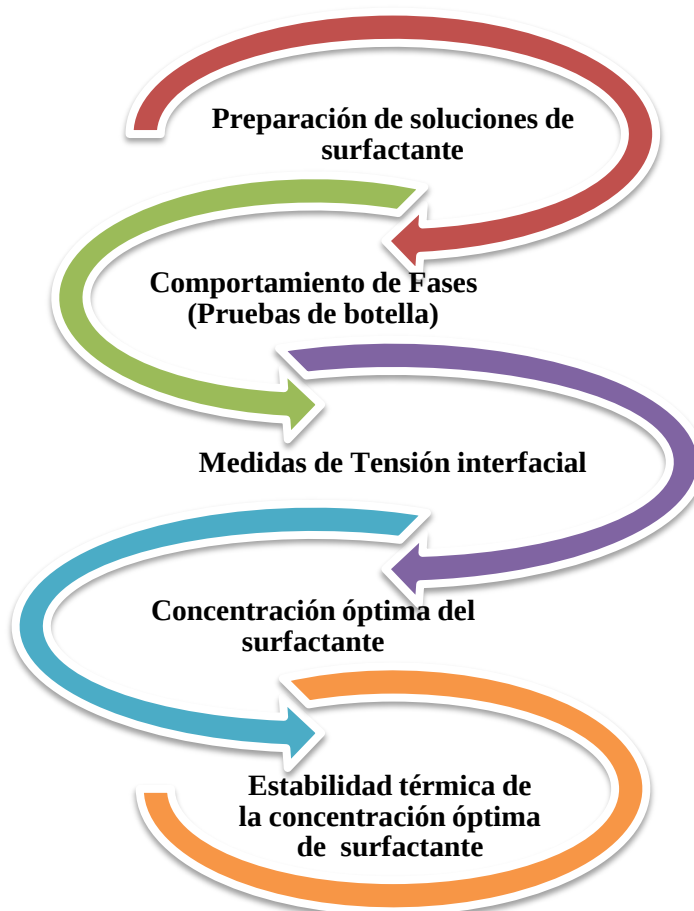


Figura 4. 22. Etapas de la Fase VI.2, (Aguirre, 2013)

VI.2.1. Preparación de las soluciones acuosas de surfactante (SAS).

La preparación de estas soluciones se hace de acuerdo al procedimiento descrito en la Fase III.2.2, considerando que se incorporan nuevas variables de formulación al sistema surfactante como la sal monovalente KCl y una variación de pH para observar su efecto en el comportamiento del surfactante.

VI.2.2. Comportamiento de fases

Se emplearon tubos de ensayo graduados de 30 ml. La relación crudo/agua se mantuvo en 50/50. El procedimiento es el siguiente:

1. Se añade la cantidad de crudo (15 ml) y solución acuosa de surfactante (15 ml) en el tubo de ensayo.
2. Se colocan los tubos de ensayos en la estufa a 50°C por 24 horas.
3. Transcurridas las 24 horas, se observa el comportamiento y se hacen las anotaciones respectivas. La observación se realiza en base a coloración, aspecto, y formación de una zona trifásica en la fase acuosa.
4. Por último se realizaron tres giros de aproximadamente 180°, para asegurar las mismas condiciones de agitación en todas las muestras.

Las pruebas de comportamiento de fase se realizan variando los siguientes parámetros de formulación:

- Concentración de surfactante
- Variación de pH (utilizando Monoetanolamina)
- Salinidad de la fase acuosa. Se utilizó el KCL a 1,5 y 3 (%p/p)

VI.2.3. Medidas de tensión interfacial

En base a los sistemas que presentaron el comportamiento de fases más representativo en cuanto a coloración de la fase acuosa, se procedió a realizar medidas de tensión interfacial a cada formulación. Se midió índice de refracción y densidad de la fase externa como se explica en la Fase II.2, y se procede a ingresar estos datos en el software de TIF. La velocidad de rotación se mantiene en 8000 rpm y la medición se realiza por un tiempo aproximado de 45 minutos.

VI.2.4. Concentración óptima de Surfactante

La concentración óptima de surfactante a emplear en la formulación polímero-surfactante se selecciona en base al comportamiento observado en las

pruebas de comportamiento de fases y en las los resultados de las pruebas de tensión interfacial (Tensiones bajas 10^{-1} - 10^{-2} mN/m o ultra-bajas 10^{-3} - 10^{-4} mN/m).

V.5. Prueba de estabilidad térmica del surfactante

La concentración óptima de surfactante obtenida fue almacenada en un recipiente de vidrio herméticamente cerrado, para evitar evaporación y colocadas en un horno a 50 °C. Posteriormente y a intervalos regulares de tiempo, durante un mes, se tomaron muestras para ser analizadas en base a tensión interfacial.

FASE IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE POLÍMERO

Para el alcance de este objetivo es necesario considerar las etapas descritas en la Figura 4.23.



Figura 4. 23. Etapas de la Fase IV.3, (Aguirre, 2013)

IV.3.1. Preparación de las soluciones poliméricas

Para evaluar la tensión interfacial de la solución acuosa de polímero se prepararon soluciones a 500, 1000, 2000 y 3000 ppm, en base al procedimiento descrito en la Fase III.1.

IV.3.2. Tensión interfacial de las soluciones poliméricas

Las pruebas de tensión interfacial de las soluciones poliméricas se realizaron a 50°C, que corresponde a la temperatura del yacimiento en estudio. Las concentraciones de polímero utilizadas en este ensayo fue 500, 1000, 2000 y 3000 ppm. Estas concentraciones se prepararon usando agua destilada. La matriz experimental para el desarrollo de este objetivo se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4. 6. Matriz Experimental de las soluciones acuosas de polímero

Agua Destilada
Concentración de Polímero [ppm]
500
1000
2000
3000

El tiempo de medición fue de 45 minutos aproximadamente. Las mediciones realizadas en este trabajo se realizaron a 8000 rpm. Antes de realizar la medida de tensión interfacial es necesario conocer las densidades y el índice de refracción de las soluciones poliméricas. También es necesario conocer la densidad del crudo extrapesado debido a que estos datos son requeridos por el software SVT 20 del tensiómetro de la gota giratoria. Para conocer estos datos se llevan a cabo los procedimientos de medición descritos en la Fase II.3. En el siguiente esquema se muestra el procedimiento general para la obtención de la tensión interfacial:

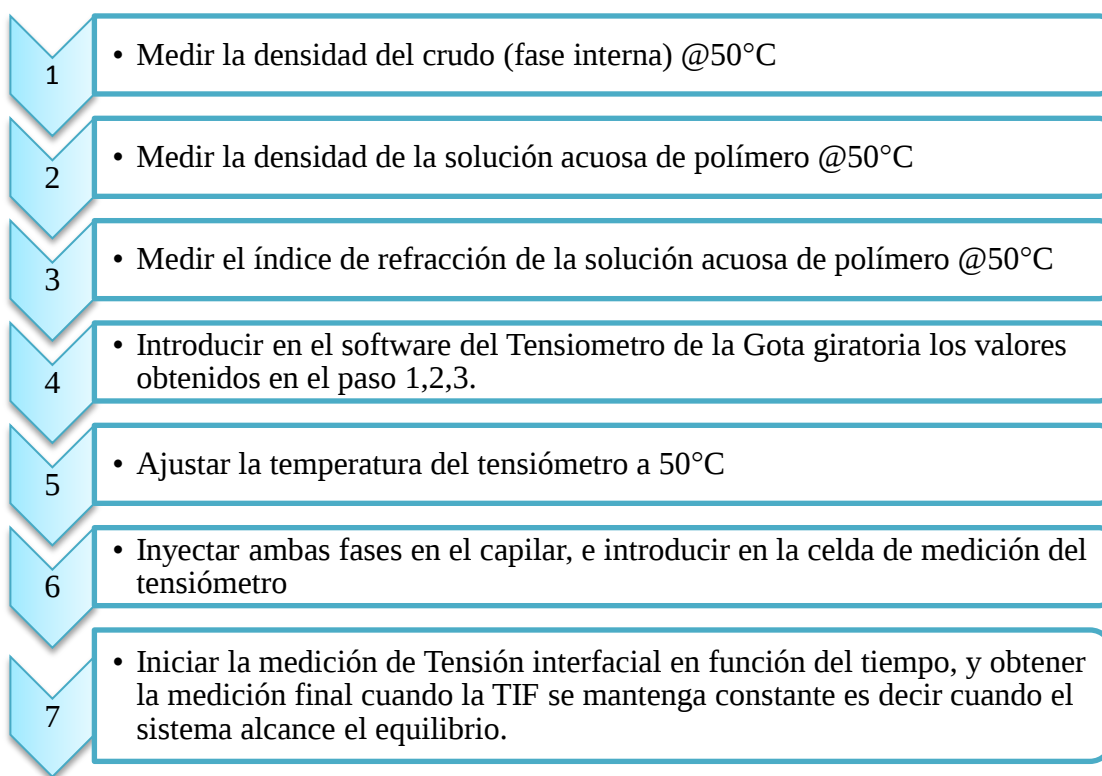


Figura 4. 24. Procedimiento para la medición de TIF solución acuosa de polímero-crudo, (Aguirre, 2013)

IV.3.3. Medición del ángulo de contacto de las soluciones poliméricas

Este método consiste en la obtención de un perfil lateral o burbuja a partir de una imagen digital de la misma. Para la medición de ángulo de contacto se utilizó únicamente la concentración de polímero de 3000 ppm, dado que esta es la concentración a emplear en la formulación final a obtener en este trabajo de investigación. En esta prueba se utilizó como fase sólida placas de cuarzo. El ángulo de contacto fue medido en condición estática y determinado por el software OCA. Durante los experimentos se mantuvo una temperatura constante de 50°C por medio de un baño térmico. Debido a la densidad del crudo se empleó el método de la gota cautiva “captive bubble”, porque la gota no se posaba sobre la superficie de cuarzo sino que se colocaba cautiva por debajo del sólido. El procedimiento específico para

medir en ángulo de contacto se describe en la Fase II.5, sin embargo la metodología general empleada para obtener la medición del ángulo de la solución polimérica es como se muestra en la Figura 4.25.

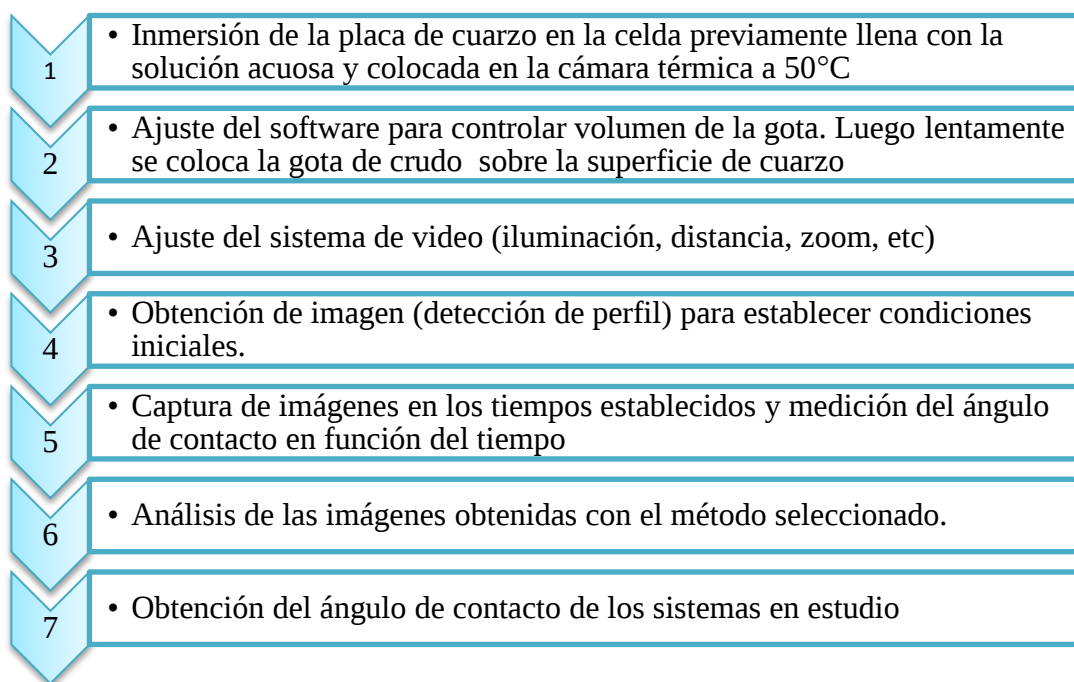


Figura 4. 25. Procedimiento para la determinación del ángulo de contacto en sistemas sólido/solución acuosa de polímero/crudo, (Aguirre, 2013)

FASE VI.4. FORMULACIÓN POLÍMERO-SURFACTANTE

Figura 4. 26. Etapas de la Fase VI.4, (Aguirre, 2013)

VI.4.1. Preparación de la mezcla polímero-surfactante

El procedimiento de preparación de las mezclas polímero-surfactante se explica en la Fase III.3.

VI.4.2. Tensión interfacial de la mezcla polímero-surfactante

Las medidas de TIF para la formulación polímero-surfactante se rigen por el mismo procedimiento descrito en la Fase II.3 para medidas de tensión interfacial. Se procede a medir nuevamente la densidad y el índice de refracción de la fase externa (mezcla polímero-surfactante) para posteriormente ser ingresados al software. La velocidad de rotación se mantiene en 8000 rpm y la medición se realiza por un tiempo aproximado de 45 minutos.

VI.4.2. Reología y estabilidad térmica de la formulación polímero-surfactante

La viscosidad se midió en función de la tasa de corte, a temperatura constante de 50° C, utilizando el viscosímetro rotacional Haake-Rotovisco (RV-20), equipado con cilindros concéntricos tipo MV1. Se midió en un rango de tasas de corte comprendido entre 0 y 120 s⁻¹. Las soluciones polímero y polímero-surfactante fueron preparadas 24 horas antes de la medición de viscosidad.

Con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de la formulación polímero-surfactante esta fue almacenada en un recipiente de vidrio herméticamente cerrado, para evitar evaporación y colocada en un horno a 50 °C. Posteriormente y a intervalos regulares de tiempo, durante un mes, se tomó muestras para ser analizadas en cuanto a viscosidad.

FASE VI.5. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO ROCA-FLUIDO.

Las pruebas llevadas a cabo con este equipo consisten en empacar la celda de desplazamiento con arena de formación a determinadas condiciones con el propósito de realizar pruebas de desplazamiento de núcleos no consolidados. Con la finalidad de simular las condiciones dinámicas de inyección de fluido y producción de crudo se definieron dos sentidos de flujo: inyección y producción (véase Fig.4.27).

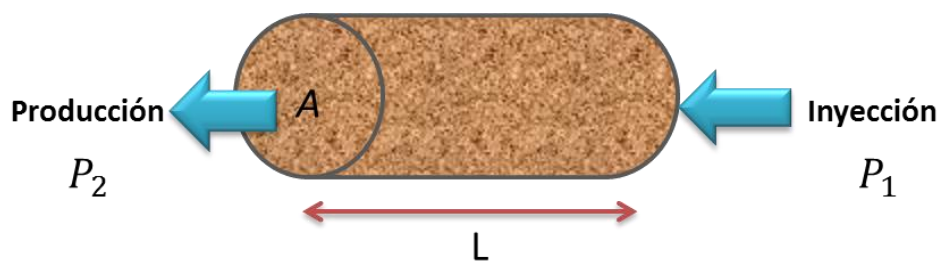


Figura 4. 27. Sentido de flujo establecido durante la prueba de desplazamiento ^[66],
(Mod. Aguirre, 2013)

La prueba de desplazamiento se realizó utilizando arena a las condiciones del yacimiento de estudio. La Figura 4.28 muestra el procedimiento general para llevar a

cabo esta prueba experimental y en la Figura 4.29 se muestra la representación esquemática del equipo de desplazamiento empleado en la evaluación del factor de recobro de los fluidos inyectados:

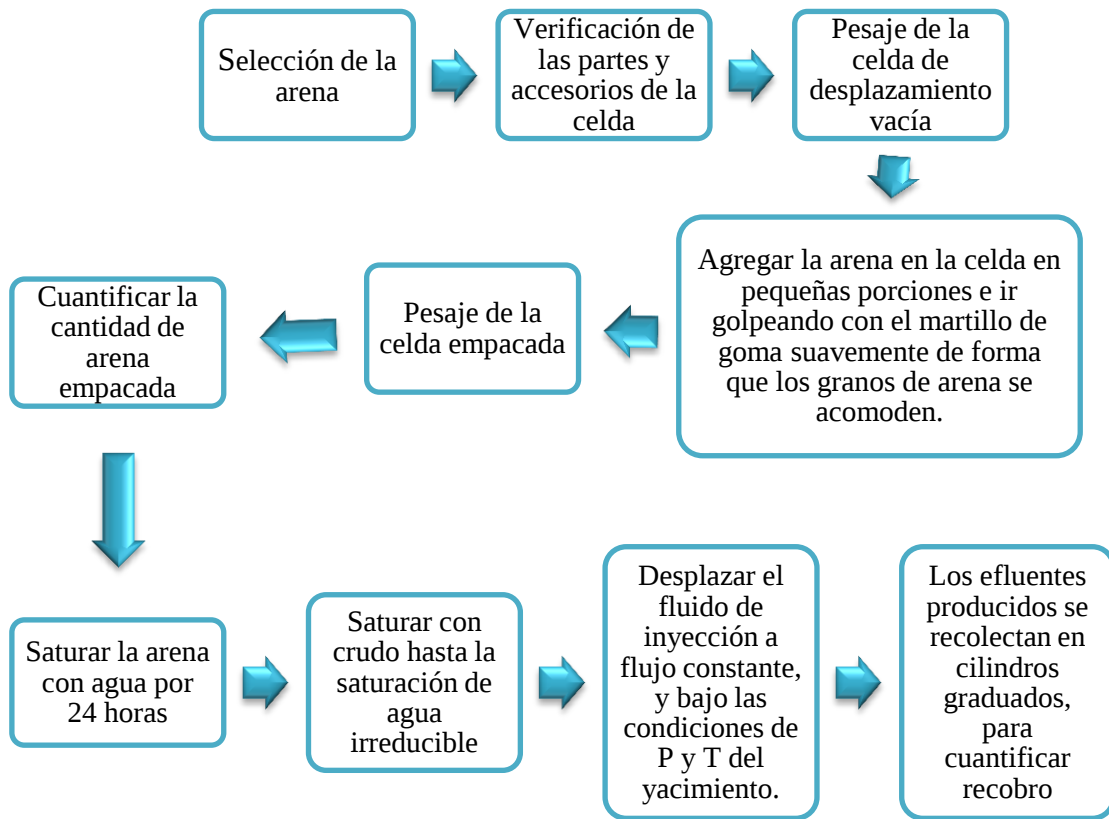


Figura 4. 28. Procedimiento experimental de la prueba de desplazamiento
(Aguirre, 2013)

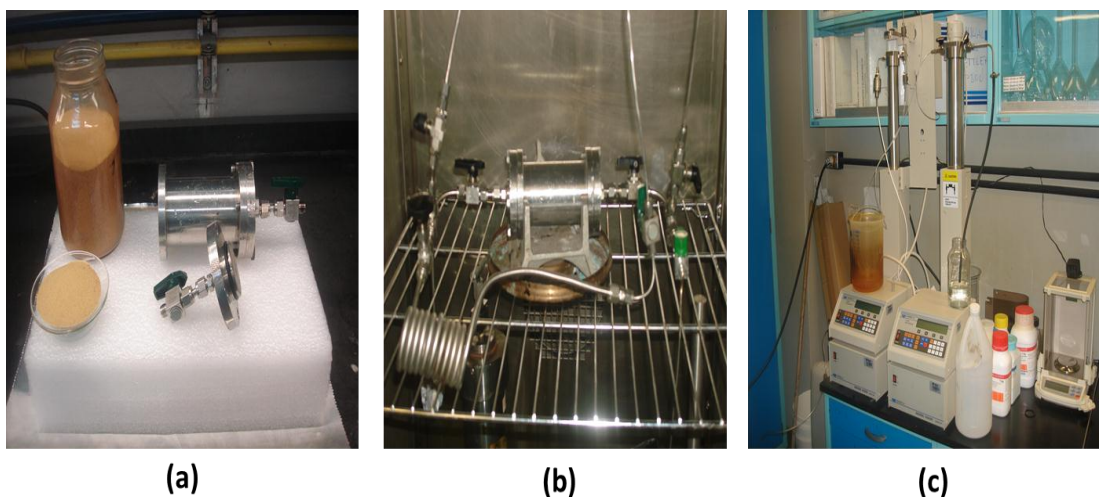


Figura 4. 29. Prueba de desplazamiento, (a) celda de desplazamiento y arena de formación; (b) celda dentro del horno (c) sistema de inyección de fluidos.

(Aguirre, 2013)

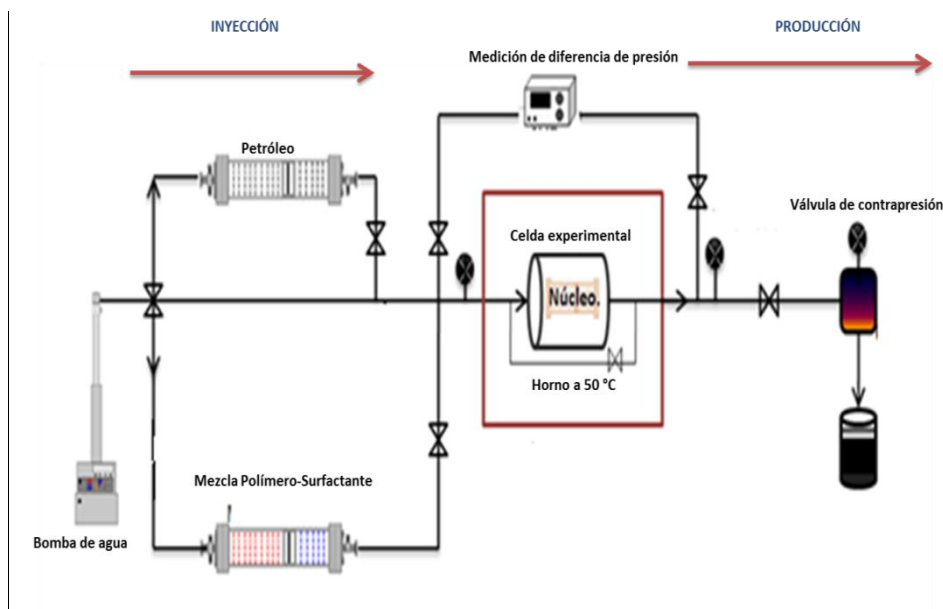


Figura 4. 30. Representación esquemática del equipo de desplazamiento empleado para cuantificar el factor de recobro de la Formulación polímero-surfactante^[60]

(Mod. Aguirre, 2013)

FASE V. ANÁLISIS DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Los resultados de esta investigación serán presentados de acuerdo al esquema planteado en esta metodología. Los mismos serán mostrados de acuerdo con los objetivos planteados inicialmente haciendo uso para ello de tablas, esquemas o diagramas, seguidos por la respectiva explicación y/o descripción de la situación presentada. En base a los resultados obtenidos se harán las respectivas conclusiones del tema y recomendaciones tanto para el seguimiento de este trabajo como para trabajos posteriores.

Capítulo V

Análisis y discusión de resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusiones de las diferentes pruebas de laboratorio realizadas de acuerdo a los objetivos planteados en la investigación. Inicialmente se determina la concentración micelar crítica del surfactante que permita establecer la mínima concentración que asegure la formación de micelas, para continuar con el estudio de comportamiento de fases, mediciones de tensión interfacial, ángulo de contacto, comportamiento reológico de las soluciones y por último la evaluación de su efectividad como fluido de inyección a través de pruebas de desplazamiento. Los resultados se presentan en bases a los objetivos planteados para facilitar su comprensión.

5.1. DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE SURFACTANTE A TRAVÉS DE MEDIDAS DE TENSIÓN INTERFACIAL.

Previo a determinar la concentración micelar crítica del surfactante se calcula la TIF del sistema crudo-agua destilada (Blanco), como referencia para evaluar la actividad interfacial del surfactante una vez que es añadido a las fase acuosa.

5.1.1. Tensión interfacial agua destilada-crudo (BLANCO)

La Figura 5.1 muestra la evolución de la tensión interfacial en función del tiempo para el sistema agua destilada-crudo (sin *surfactante*) en la cual se aprecia que a partir de cinco minutos aproximadamente la tensión se mantuvo prácticamente constante para todo el tiempo de evaluación. El valor de tensión para este sistema se estimó en 4,668 mN/m. (Ver Apéndice F para valores de densidad e índice de refracción).

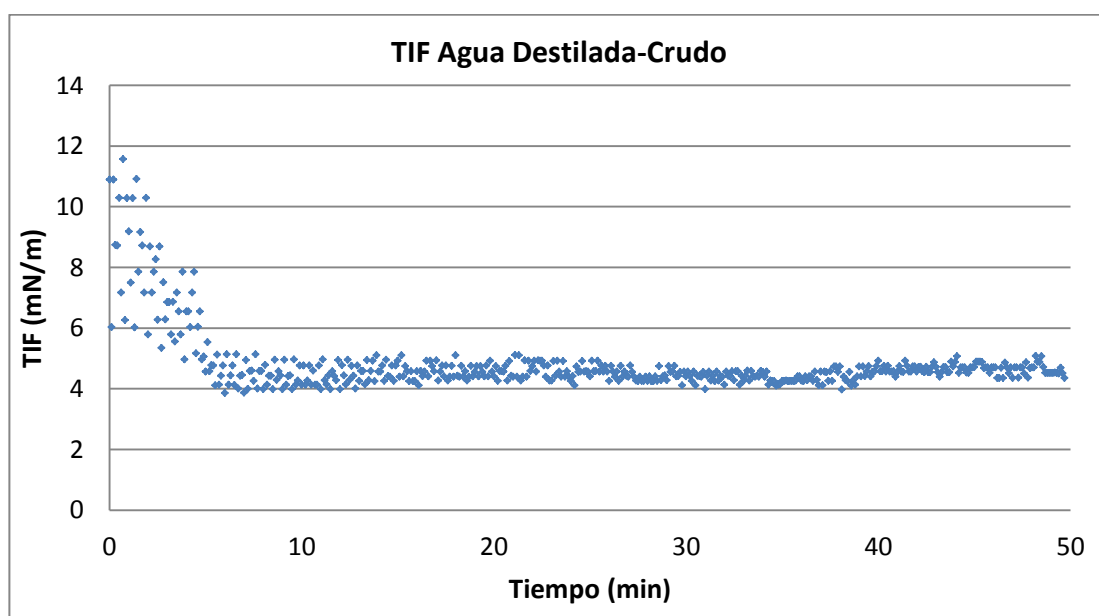
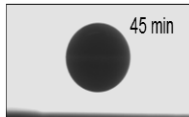


Figura 5. 1. Variación de la tensión interfacial en función del tiempo para el sistema agua destilada-crudo (Aguirre, 2013)

Este valor de TIF como se muestra en la Tabla 5.1, puede considerarse bajo con respecto a valores típicos de tensión reportados en la literatura para sistemas agua-crudo en los que normalmente se alcanzan valores entre 20- 30 mN/m^[62], pero cabe destacar que esto depende en gran parte de las características del crudo. Para este caso la variación de la tensión se atribuye fundamentalmente a la activación de fracciones de hidrocarburos con cierta afinidad por la fase acuosa como los surfactantes naturales (asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos, entre otros), los cuales

se adsorben en la interfase crudo/agua y como efecto disminuyen el valor de la TIF (Ver Apéndice D.1, comportamiento de fases del sistema crudo/agua destilada).

Tabla 5. 1. Valores de tensión interfacial para el sistema crudo-agua (Blanco)

Sistema	TIF (mN/m)	Desviación estándar ($\pm$ mN/m)	Forma de la gota
Crudo (5% tolueno) /Agua destilada (BLANCO)	4,668	0,267	

Es conocido que bajo condiciones alcalinas estos compuestos con actividad interfacial llamados surfactantes naturales (SN) reducen la tensión en varios órdenes de magnitud ^[61]. La existencia de los SN hacen posible la idea que los asfaltenos existen en el crudo como micelas o coloides dispersados por la resinas ^[61]. Estas especies están en mayor proporción en los crudos pesados y extrapesados como los de la F.P.O., y para el crudo en estudio se obtuvo un alto grado de acidez (3.14 mg KOH/gr) y un porcentaje de resinas de 56 %.

- **Concentración Micelar Crítica (CMC) del surfactante**

La auto-asociación es una de las propiedades fundamentales de los surfactantes en solución acuosa y la primera manifestación de la tendencia a asociarse se observa cuando se forma una monocapa más o menos densa de surfactante en la interfase, indicando que el área interfacial se saturó a una concentración determinada de surfactante donde la tensión interfacial permanece constante. A partir de esta concentración, las moléculas que no tienen espacio en la interfase, comienzan a formar agregados entre ellos que se conocen con el nombre de micelas y la concentración a la cual comienzan a formarse se conoce como concentración micelar crítica (CMC) ^[63].

El propósito de determinar la CMC se fundamenta en establecer la concentración mínima de surfactante que garantice la formación de micelas y que solubilicen el crudo en la fase acuosa, por lo tanto empleando el método de la gota giratoria se mide la tensión interfacial entre las fases crudo/solución acuosa de surfactante. Normalmente la CMC es determinada a través de medidas de tensión superficial sin embargo es conocido que los surfactantes disminuyen más fácilmente la tensión en una interfase crudo/agua que en una interfase agua/aire, debido a la mayor espontaneidad que tiene este al satisfacer su doble afinidad en la interfase crudo/agua^[64].

Las soluciones acuosas de *surfactante*, preparadas en un rango de concentración de 10 a 100ppm, con formulación de Intevp y evaluada en este objetivo se ajustaron a 10 unidades de pH usando Monoetanolamina (MEA) (Ver Apéndice E, ppm MEA para cada concentración). La adición de MEA puede incidir directamente en el comportamiento interfacial agua-crudo, debido a que puede actuar como un co-surfactante cambiando las propiedades a nivel interfacial^[32].

En la Figura 5.2, se muestra la variación de la tensión interfacial en función de la concentración del *surfactante* en solución acuosa a una temperatura de 50°C. La tensión interfacial disminuye a medida que aumenta la concentración debido a la migración de las moléculas de surfactante hacia la interfase crudo/solución acuosa de *surfactante*. Una vez que la interfase ha sido saturada con las moléculas de surfactante, estas comienzan a agruparse entre ellas en forma de micelas, originando que la tensión se mantenga constante a partir de cierta concentración.

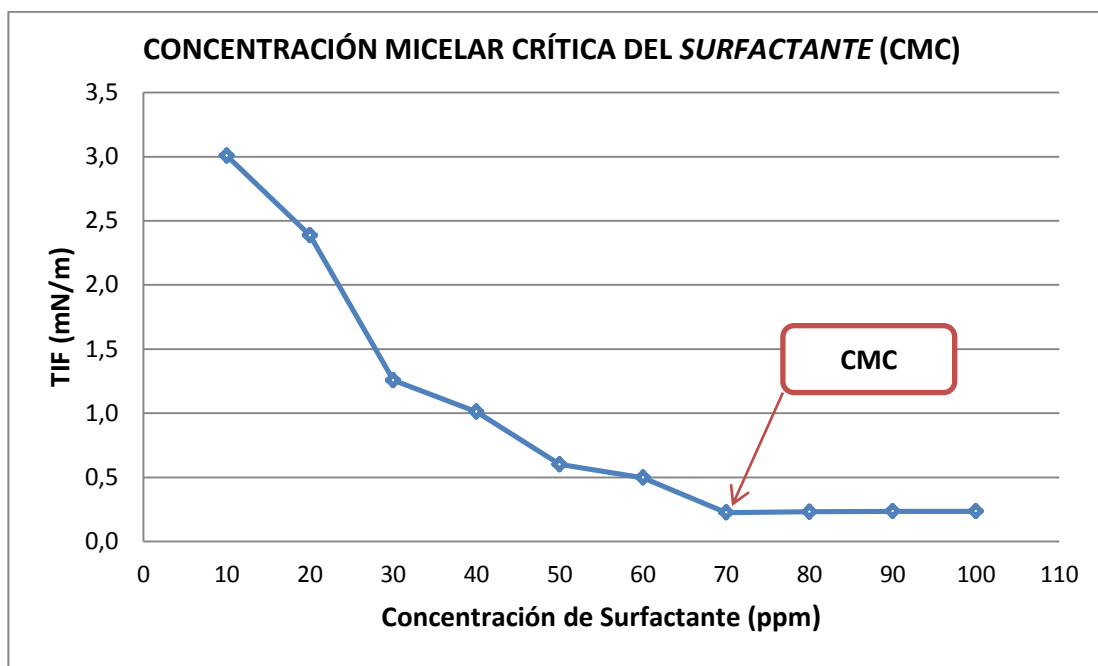


Figura 5. 2. Concentración Micelar Crítica del surfactante (CMC)

El comportamiento representado indica que la concentración de 70 ppm de solución acuosa de *surfactante* corresponde a la concentración micelar crítica (CMC) del *surfactante* en la cual la tensión obtenida del sistema es baja en el orden de 10^{-1} mN/m como se muestra en la Tabla 5.2, donde a partir de esta concentración la tensión del sistema en estudio se mantiene constante.

Tabla 5. 2. Tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante para la determinación de las CMC (50°C)

[ppm]	TIF $\pm$ DE (mN/m)
10	3,007 $\pm$ 0,034
20	2,402 $\pm$ 0,036
30	1,270 $\pm$ 0,010
40	1,011 $\pm$ 0,028
50	0,601 $\pm$ 0,011
60	0,497 $\pm$ 0,010
70	0,226 $\pm$ 0,005
80	0,231 $\pm$ 0,009
90	0,235 $\pm$ 0,004
100	0,236 $\pm$ 0,002

Considerando la TIF del sistema crudo-agua destilada sin *surfactante* (4,668 mN/m), implica que el *surfactante* logró una disminución de aproximadamente un orden de magnitud de la TIF llegando a valores de 0,226 mN/m. Este resultado indica que la interfase se ha saturado de las moléculas de *surfactante* y por lo tanto comenzó a formar micelas en la fase acuosa contribuyendo a la reducción de la TIF. Este comportamiento de disminución de la TIF con el aumento de la concentración hasta alcanzar una concentración en la que la tensión se mantiene constante evidencia el carácter tensoactivo del sistema *surfactante* empleado en esta investigación.

5.2. DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE SURFACTANTE A EMPLEAR EN LA FORMULACIÓN POLÍMERO-SURFACTANTE, EN FUNCIÓN DE SU COMPORTAMIENTO INTERFACIAL.

En base a la concentración micelar crítica (CMC) de 70 ppm del sistema *surfactante*, se procedió a determinar la concentración óptima a emplear en la formulación polímero-*surfactante*, a través de pruebas de comportamiento de fase y medidas de TIF. Para ello se estableció un rango de concentraciones de *surfactante* por encima de la CMC como matriz experimental, las cuales se mantienen bajo la misma condición de ajuste de pH a 10 unidades. La matriz escogida fue:

Tabla 5. 3. Matriz experimental para determinar la concentración óptima de *surfactante*

Concentración de <i>surfactante</i> [ppm]
70 (CMC)
1000
2000
5000
10000

5.2.1. Comportamiento de fases del sistema crudo/agua/surfactante

Las concentraciones seleccionadas como matriz experimental, fueron preparadas en base al procedimiento descrito en la Fase III del Capítulo IV, y llevadas a tubos de ensayos de 30 ml a una relación crudo/agua igual a 1, es decir 15 ml de crudo y 15 ml de solución acuosa de *surfactante* y luego llevadas al horno a la condición de temperatura del yacimiento (50°C) por un tiempo de 24 horas.

El objetivo fundamental de estos estudios, es lograr un balance hidrofílico-lipofílico óptimo del surfactante empleado, a través de la matriz experimental establecida, ya que de esta manera podemos garantizar que la especie tensoactiva pueda ubicarse en la interfase crudo-agua y determinar la condición bajo la cual se obtiene una disminución de la TIF.

De acuerdo a lo reportado en la literatura ^[30] cuando se mezclan agua, crudo y un surfactante y se permite que el sistema alcance el equilibrio, normalmente se forman dos o más fases, dependiendo de las características de los componentes así como de las variables de estado. La influencia de estas variables se determina a través de la formulación fisicoquímica. El surfactante va a sufrir un reparto preferencial entre las fases que conforman el sistema según la afinidad que posea (lipofílico o hidrofílico); esto origina un aumento o disminución del volumen de cada fase (Winsor Tipo I Y II), o genera una tercera fase que contiene gran parte del surfactante (comportamiento trifásico, Winsor Tipo III). Sin embargo además de la relación descrita por Winsor la proporción y la magnitud de la separación de la fase después del envejecimiento pueden ser observadas visualmente o por medición de la fase de separación.

El estudio de interacción fluido-fluido a través de pruebas de comportamiento de fase fue enfocado en la evaluación cualitativa de cada sistema a través de la observación (fundamentalmente cambio de coloración de la fase acuosa, cuantificación del volumen de las fases y movilidad del crudo).

Para realizar esta evaluación fue necesario hacer barridos de formulación y fijar una de las variables involucradas de tal manera de movernos en una sola dimensión para identificar la naturaleza de los resultados obtenidos, ya que de esta manera se puede evaluar la influencia de cada una de las variables por separado. Se varía por lo tanto la concentración de sal para cada uno de los sistemas evaluados y se mantienen fijas las concentraciones de surfactantes (70, 1000, 2000, 5000 y 10000 ppm respectivamente). A continuación se muestran los resultados de los sistemas con distintas concentraciones de surfactante, en presencia del electrolito KCl:

Sistema N°1. Crudo/agua/ [ppm surfactante]/0 %p/p KCl, (pH=10)

Para este primer sistema se empleó crudo, solución acuosa de surfactante (70, 1000, 2000, 5000 y 10000 ppm) con pH ajustado a 10 unidades sin añadir cloruro de potasio (KCl). El comportamiento de fases observado muestra que sin presencia de sal en el sistema, la solubilidad del surfactante no disminuye, manteniéndose en el medio acuoso, razón por la cual transcurridas 24 horas de evaluación el sistema crudo/solución acuosa de surfactante a estas condiciones no experimenta ningún cambio de coloración, ni variación en el volumen de las fases empleadas. Este efecto puede indicar cualitativamente que en estos sistemas la TIF entre el crudo y la solución acuosa de surfactante es relativamente alta. De manera general no hay formación de micelas en ausencia del electrolito KCl, que contribuyan a una posible reducción de la TIF en la interfase.



Figura 5. 3. Comportamiento de fases del sistema crudo/ (70, 1000,2000, 5000 y 10000 ppm) solución acuosa de surfactante/0% p/p KCl, (pH=10)

▪ **Sistema N°2. Crudo/agua/ [ppm surfactante]/1.5 %p/p KCl , (pH=10)**

Para este sistema la solución acuosa de surfactante (70, 1000, 2000, 5000 y 10000 ppm) fue preparada incorporando 1.5% de KCl. Para este sistema las concentraciones por encima de la CMC comienzan a experimentar un ligero cambio de coloración, que se va haciendo más evidente a medida que la concentración de surfactante es mayor como se evidencia en la Figura 5.4. Este cambio de coloración obedece a que parte del crudo comienza a solubilizarse en la fase acuosa lo que puede estar asociado a una reducción de la tensión interfacial debido a que las moléculas de surfactante comienzan a migrar hacia la interfase, lo cual se atribuye a la presencia de sal en el medio, incrementando afinidad por la fase acuosa y provocando que el surfactante migre hacia la interfaz.

Comparando el aspecto de este sistema respecto al sistema N°1 existe una evidente indicación que la coloración de la fase acuosa comienza a experimentar cambios con

el incremento de la salinidad. Salager (1993) señala que la concentración de electrolito y su efecto en la actividad del surfactante se debe a que en la interfase agua-crudo se forma una doble capa eléctrica compuesta por iones provenientes del sistema surfactante; de esta manera la repulsión electrostática presente en la interfase puede reducirse con ayuda de los contraiones, como el K^+ , aumentando la adsorción molecular por unidad de área en la interfase, así un mayor número de moléculas de surfactante puede adsorberse en ella y promover una reducción en la tensión interfacial.

15 ml

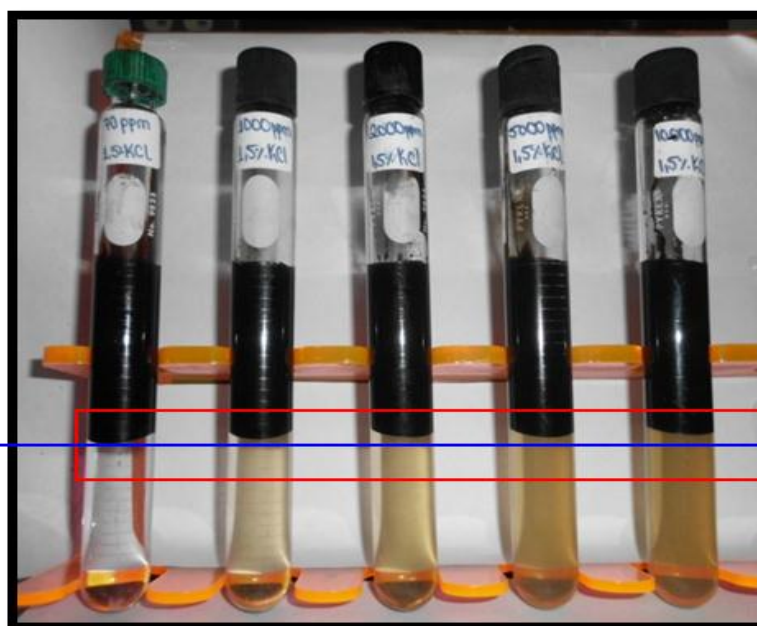


Figura 5. 4. Comportamiento de fases del sistema crudo/ (70, 1000,2000, 5000 y 10000 ppm) solución acuosa de surfactante/ **1.5% p/p KCl** (pH=10)

Comparado con el sistema N°1, en el cual no se había añadido KCl, este sistema comienza a evidenciar cambio en la coloración atribuido a la presencia de este electrolito contribuyendo a una mayor afinidad del surfactante, saturando en mayor proporción la interfase y en consecuencia generando mayor área interfacial respecto a los comportamientos de fase sin KCl, mostrados inicialmente. Este efecto es debido

a que la hidratación del surfactante por el agua disminuye al aumentar la concentración del electrolito, provocando que este comience a migrar a la interfase.

▪ **Sistema N° 3. Crudo/agua/ [ppm surfactante]/3 % KCl , pH=10**

En este sistema la solución de surfactante (70, 1000, 2000, 5000 y 10000 ppm) fue preparada incrementando la concentración de cloruro de potasio a 3 % p/p. En la Figura 5.5, se muestra la condición de los sistemas a las 24 horas de evaluación, puede observarse que para este sistema la coloración de las concentraciones de surfactantes evaluadas muestra un cambio más evidente que en los dos sistemas anteriores, lo que puede indicar la presencia de tensiones interfaciales bajas. Esto se debe a que el incremento de la concentración del electrolito provoca que las repulsiones electrostáticas en la interfase se reduzcan y mayor cantidad de moléculas de surfactante pueden situarse en la interfase promoviendo una reducción de la tensión interfacial, originando un cambio de coloración en cada una de las concentraciones de un color turbio a la concentración de 70 ppm a un color marrón que comienza a apreciarse a partir de 1000 de surfactante y que se mantiene para las demás concentraciones.

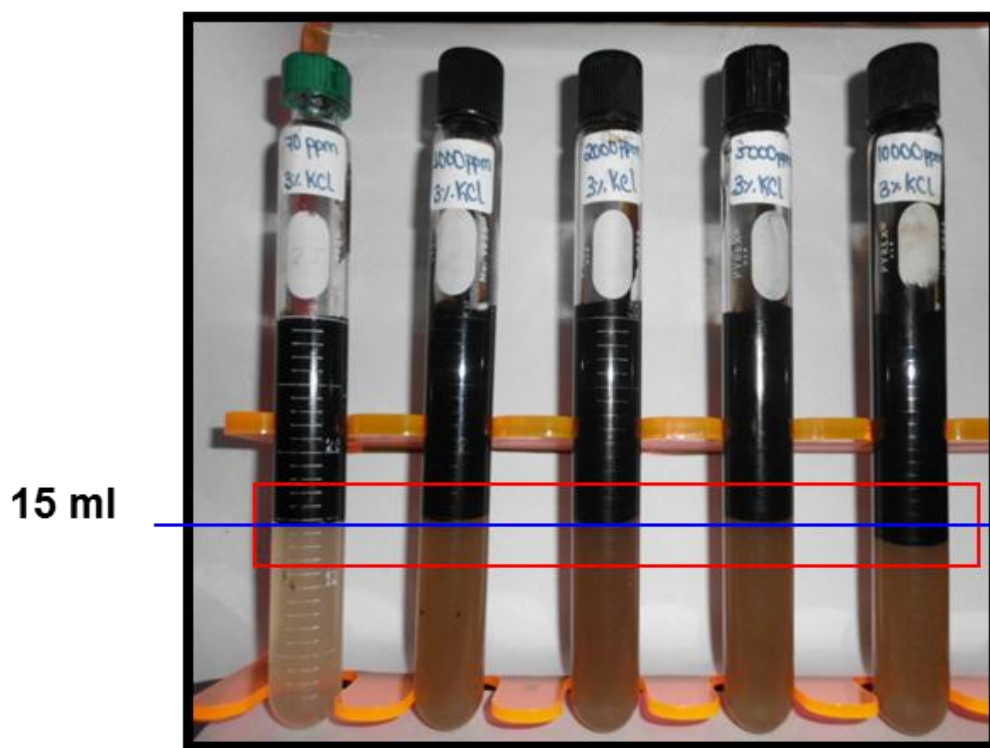


Figura 5. 5. Comportamiento de fases del sistema crudo/ (70, 1000,2000, 5000 y 10000 ppm) solución acuosa de surfactante /3% p/p KCl (pH=10)

Comparando los tres sistemas evaluados a 0, 1.5 y 3 % de KCl se observa que con la concentración de 3% KCl se obtiene una mayor actividad del surfactante que se refleja con un cambio de coloración a medida que aumenta la concentración de KCl en la fase acuosa, indicando una posible disminución de la TIF. La presencia de este electrolito en las soluciones promueve el efecto “Salting Out”; mediante el cual la sal provoca la migración de los surfactantes de la fase acuosa hacia la interfase crudo/agua debido a una competencia que se genera entre las moléculas de KCl y la de los surfactantes por las moléculas de agua (proceso de solvatación) predominando la interacción agua-KCl, lo cual promueve que las moléculas de surfactante disminuyan su solubilidad en agua y migren a la interfase crudo/agua aumentando su concentración en dicha interfase y por lo tanto provocando una reducción de la TIF. Al agitar manualmente cada una de las muestras, en todo el rango de concentración

de surfactante de 70 a 10000ppm y 3% KCl, se observó que el crudo presenta una mayor movilidad como consecuencia de una reducción de la viscosidad lo que también es un indicativo clave de que la tensión interfacial ha disminuido (Ver Apéndice D.1, comportamiento de las muestras una vez agitadas).

En vista de los comportamientos observados en los sistemas se selecciona el sistema N°3, como el sistema óptimo en función de la concentración empleada que para este caso es de 3% KCl. Por lo tanto esta concentración de KCl genera una mayor actividad del surfactante debido a que predomina el efecto “salting out” expulsando las moléculas de surfactante de la fase acuosa hacia la interfase crudo/agua. En el Apéndice D.2, se muestra el comportamiento de fases observado para cada concentración en función de la variación del % KCl en la solución acuosa de surfactante.

Para determinar el efecto del pH y determinar la posibilidad de reducir el inventario de MEA en el sistema manteniendo el mismo rendimiento, se varió el mismo entre 7 y 8,5 unidades, usando el mejor sistema obtenido en el análisis anterior es decir el rango de concentraciones con 3% de KCl. Se descarta la concentración de 10000 ppm para esta evaluación.

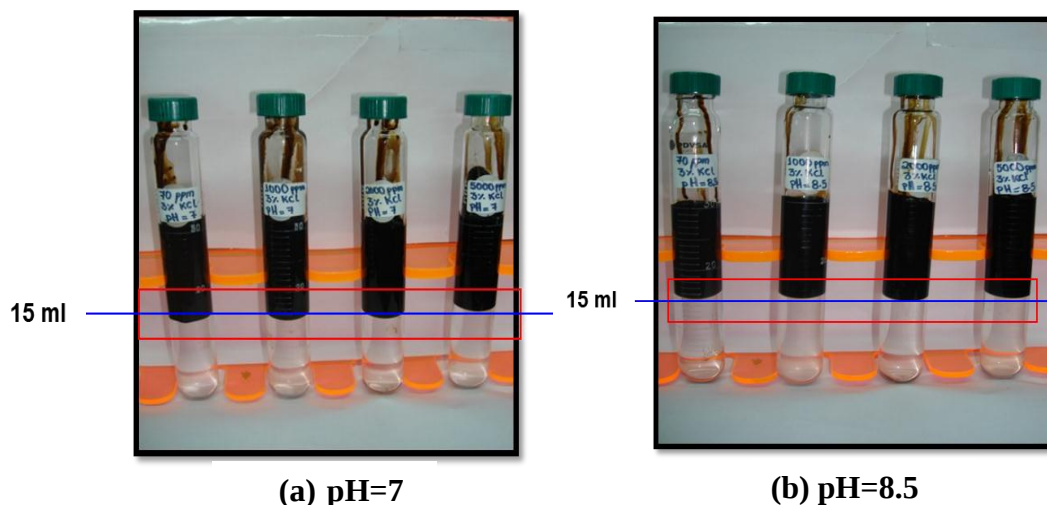


Figura 5. 6. Comportamiento del sistema crudo/ solución acuosa de surfactante (70, 1000, 2000 y 5000 ppm) en función de la variación de pH

Como se observa en la Figura 5.6, al disminuir el pH de las soluciones de surfactante las mismas no evidencian ningún cambio de coloración, su comportamiento cambia completamente respecto al sistema N° 3. Debido a esto se verifica que el surfactante muestra una mayor actividad cuando su pH es ajustado a 10 unidades y 3% KCl como se expresaba en estudios anteriores ^[32], mostrando una sinergia positiva del sistema surfactante/aditivos. Para determinar la TIF de los sistemas evaluados se procede a realizar medidas de tensión interfacial de estos sistemas surfactante/aditivos/crudo.

5.2.2. Tensión Interfacial crudo-solución acuosa de Surfactante/3% KCl, (pH=10)

Para determinar la actividad interfacial de cada una de las concentraciones y fijar la concentración de surfactante adecuada para ser empleada en la formulación polímero-surfactante se midió tensión interfacial a cada una de las concentraciones pertenecientes al sistema que mostró mejor comportamiento, en este caso el sistema N°3. Los resultados obtenidos en esta evaluación se muestran en la Tabla 5.4.

Basados en el comportamiento observado en las pruebas de comportamiento de fase y para precisar la actividad interfacial de las concentraciones evaluadas, se decidió ampliar el rango de concentración de surfactante incluyendo dos nuevas concentraciones 500 y 800 ppm y se descartó la concentración de 10000 ppm porque no evidenció un comportamiento favorable además que representaba una concentración muy alta.

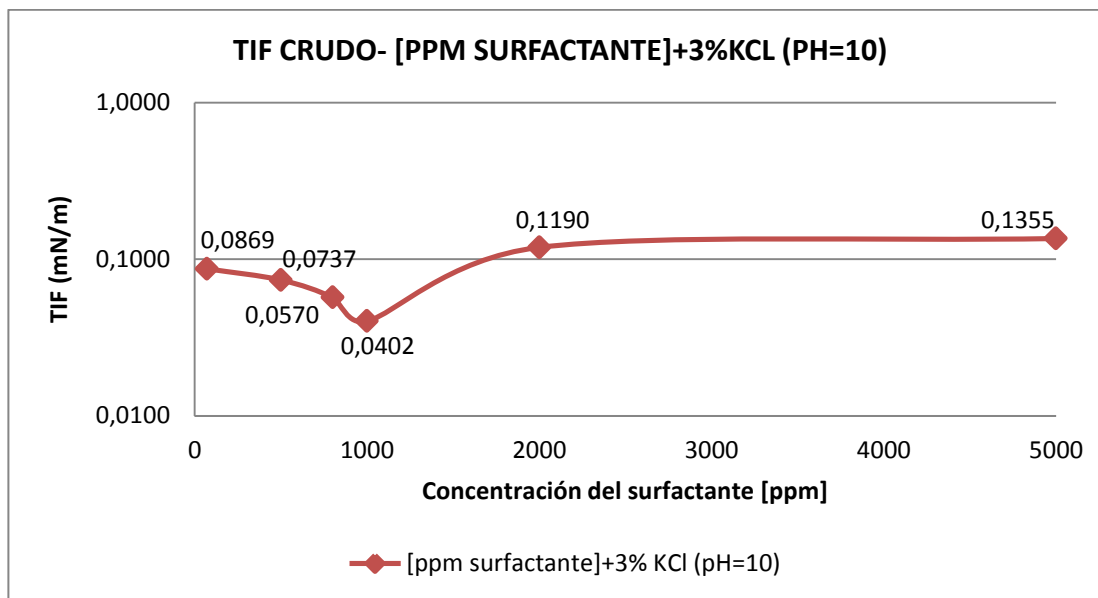
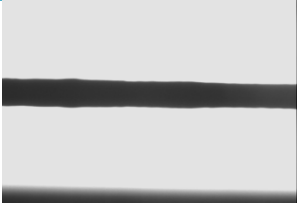
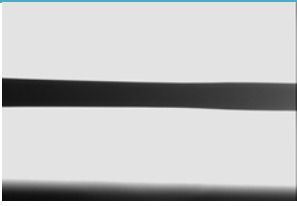
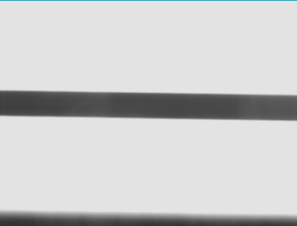


Figura 5. 7. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de surfactante (70, 500, 800, 1000, 2000,5000 ppm) para el sistema crudo- solución acuosa de surfactante/3%KCl (pH=10)

En cuanto a la influencia de la concentración del surfactante en el rango estudiado (70-5000 ppm), se observa en la Figura 5.7 que a medida que aumenta la concentración de surfactante hay una ligera disminución de la TIF que se acentúa en la concentración de 1000 ppm para luego mostrar un incremento en la tensión para las siguientes concentraciones. Por lo tanto en base a los resultados presentados en la Tabla 5.4 y considerando la geometría de la gota, se observa que la presencia de KCl en la fase acuosa disminuye la TIF de este sistema, reportando un valor de mínima TIF de $4,02 \times 10^{-2}$ mN/m a la concentración de 1000 ppm.

El punto de inflexión de la curva puede atribuirse a que la mezcla de surfactante está constituida por un 80% de surfactante no-iónico y 20% de un surfactante aniónico, a medida que aumentamos la concentración de surfactante aumentamos la probabilidad de que el no-iónico etoxilado se encuentre constituido por cadenas de óxido de etileno mayor a 4, lo cual se traducirá en un empaquetamiento diferente en la interfase y afectará los valores de tensión interfacial.

Tabla 5. 4. Valores de tensión interfacial del sistema crudo/solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10) a 50°C

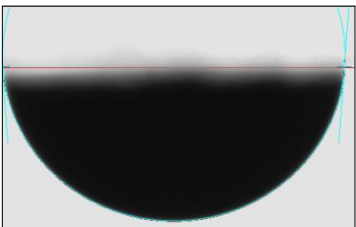
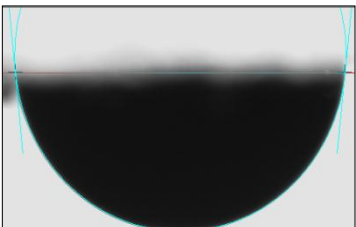
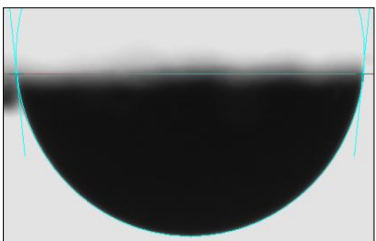
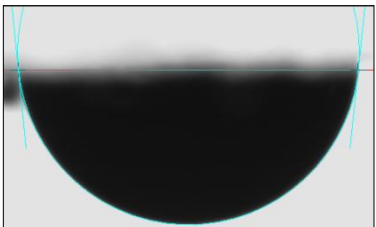
[ppm]	TIF (mN/m)	Desviación estándar (mN/m)	Forma de la gota (45 min)
70	0,0869	0,0099	
500	0,0737	0,0044	
800	0,0570	0,0103	
1000	0,0402	0,0007	
2000	0,1190	0,0078	
5000	0,1355	0,0043	

La concentración de surfactante de 1000 ppm en comparación con el resto y específicamente con la de 800 ppm indica una diferencia de tensión de aproximadamente 0.01 mN/m siendo ambas tensiones bajas. Aunque la diferencia en la tensión no es significativa, la concentración de 1000 ppm aporta la menor tensión interfacial para este estudio, por lo que se selecciona como concentración óptima para ser analizada en combinación con 3000 ppm de polímero y evaluar su potencial como fluido de inyección en la recuperación de crudo extrapesado a través de pruebas de desplazamiento, sin embargo se evalúan estos sistemas mediante otras pruebas para reafirmar o cambiar esta concentración. También se puede evidenciar como a medida que hay una mayor elongación de la gota se obtienen valores de menor TIF y viceversa.

5.2.3. Evaluación del ángulo de contacto crudo/sólido/agua destilada (Blanco)

La Tabla 5.5 muestra los resultados obtenidos de las mediciones realizadas al sistema crudo/sólido/agua destilada. Se mide el ángulo de contacto de este sistema para establecer la mojabilidad y poder evaluar el efecto por acción del surfactante una vez que es añadido al agua. El ángulo de contacto medido es de aproximadamente 96° indicando que el sistema es preferencialmente mojado al crudo.

Tabla 5. 5. Valores de ángulo de contacto crudo/sólido/agua (BLANCO)

AGUA DESTILADA- CRUDO			
Tiempo Inmersión (min)	Ángulo de Contacto	Estado de Mojabilidad	Imagen
0	94.1°	MC	
10	95.8°	MC	
20	95.9°	MC	
30	96.0°	MC	

MA: Mojabilidad al agua / **MC**=Mojabilidad al crudo

El comportamiento observado indica además un ligero incremento del ángulo de contacto en la medida que transcurre en tiempo, favoreciendo aún más su tendencia hacia esta mojabilidad.

5.2.4. Evaluación del ángulo de contacto crudo/sólido/1000 ppm solución acuosa de surfactante (3%KCl, pH=10)

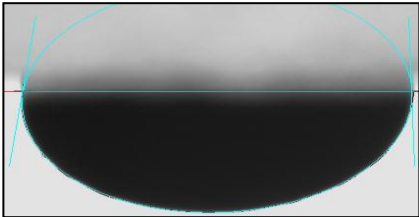
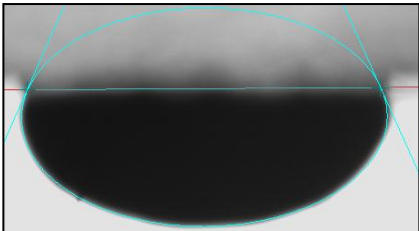
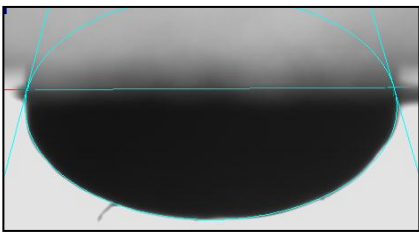
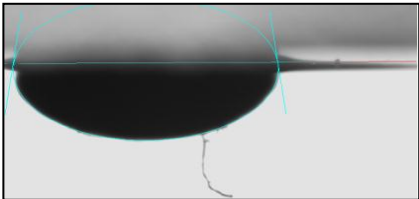
Canselier y otros (2008) señalan que los surfactantes se pueden adsorber también en la interfase sólido-líquido, y ello se manifiesta por la reducción del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido. El ángulo de contacto es menor cuanto mayor sea la energía superficial del sólido al aire, y cuanto menores sean la energía superficial del sólido mojado y la tensión superficial del líquido. Un valor nulo del ángulo de contacto corresponde al mojado total por esparcimiento total del líquido sobre el sólido. La capacidad de un líquido de mojar un sólido está pues ligada a valores bajos de tensión del líquido, lo que se logra con surfactantes. Un buen mojado suele mejorar la transferencia pues aumenta el área de transferencia fluido-fluido.

La Tabla 5.6 presenta las variaciones del ángulo de contacto del crudo extrapesado sobre la superficie de cuarzo en función de la concentración de 1000 ppm de solución acuosa de surfactante, que fue escogida por presentar la menor TIF. Los valores de ángulo de contacto para las demás concentraciones de surfactante evaluadas se muestran en el Apéndice E.

El valor de ángulo de contacto para 1000 ppm *surfactante*/3%KCl/ajustado a pH=10, es de 65,4° que respecto al ángulo de contacto crudo/sólido/agua destilada (Blanco), es preferencialmente mojado por el agua y presenta una variación de 30,6° esto evidencia la habilidad del surfactante para modificar la mojabilidad del medio de ser preferencialmente mojado al crudo a preferencialmente mojado al agua. Como se observa en Tabla 5.6 durante el análisis de ángulo de contacto en el tiempo, usando esta concentración, ocurrió una deformación de la gota de crudo perdiendo su simetría, que impidió continuar la medida, sin embargo en los primeros diez minutos se observa la tendencia del surfactante a reducir el ángulo de contacto. Esta deformación se puede atribuir al dominio de las interacciones líquido-líquido como

consecuencia de la actividad del surfactante en dicha interfase por reducción de la TIF.

Tabla 5. 6. Ángulo de Contacto y estado de mojabilidad del sistema cuarzo/crudo/1000 ppm solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10)

1000ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)			
Tiempo Inmersión (min)	Ángulo de Contacto	Estado de Mojabilidad	Imagen
0	82.3°	MA	
10	65.4°	MA	
20	*	MA	
30	*	MA	

MA: Mojabilidad al agua / **MC**=Mojabilidad al crudo

5.3. CARACTERIZAR LA SOLUCIÓN ACUOSA DE POLÍMERO FLOPAAM 3630s DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LOS FENÓMENOS INTERFACIALES A TRAVÉS DE MEDIDAS DE TENSIÓN INTERFACIAL (TIF) Y MEDIANTE MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO.

Para caracterizar la solución acuosa de polímero se realizaron medidas de tensión interfacial crudo/solución polimérica, ángulo de contacto y evaluación de la viscosidad del polímero, esta evaluación permitió establecer el comportamiento del polímero de forma individual antes de ser incorporado a la formulación.

5.3.1. Caracterización interfacial del sistema crudo/solución acuosa de polímero

La Figura 5.8 muestra los resultados obtenidos de la TIF de la solución acuosa de polímero en un rango de concentración de 500 a 3000 ppm, la variación observada es de 17,358 a 14,4 mN/m respectivamente, dicha variación puede ser atribuida al arreglo de la estructura del polímero en la interfase líquido-líquido, que al aumentar la concentración mejora el empaquetamiento a nivel de la interfase. (Ver apéndice F, valores de densidad e índice de refracción para estas soluciones).

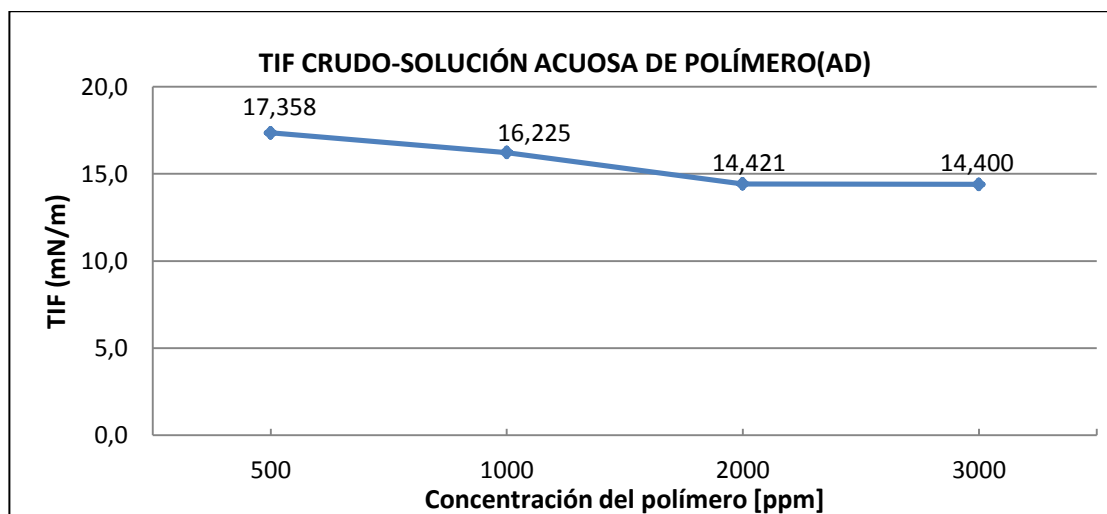


Figura 5. 8. Variación de la Tensión interfacial en función de la concentración del polímero para el sistema crudo/solución acuosa de polímero.

Tabla 5. 7. Valores de TIF crudo/solución acuosa de polímero a diferentes concentraciones de polímero (50 °C)

Concentración [ppm]	TIF (mN/m)	Desviación estándar	Forma de la gota
500	17,358	0,315	45 min  500 ppm
1000	16,225	0,463	45 min  1000 ppm
2000	14,421	0,270	45 min  2000 ppm
3000	14,400	0,153	45 min  3000 ppm

Debido a que la concentración del polímero fue establecida en 3000 ppm en base a investigaciones previas y aplicaciones a nivel mundial, la Figura 5.9 muestra la variación de la tensión interfacial para este sistema en función del tiempo.

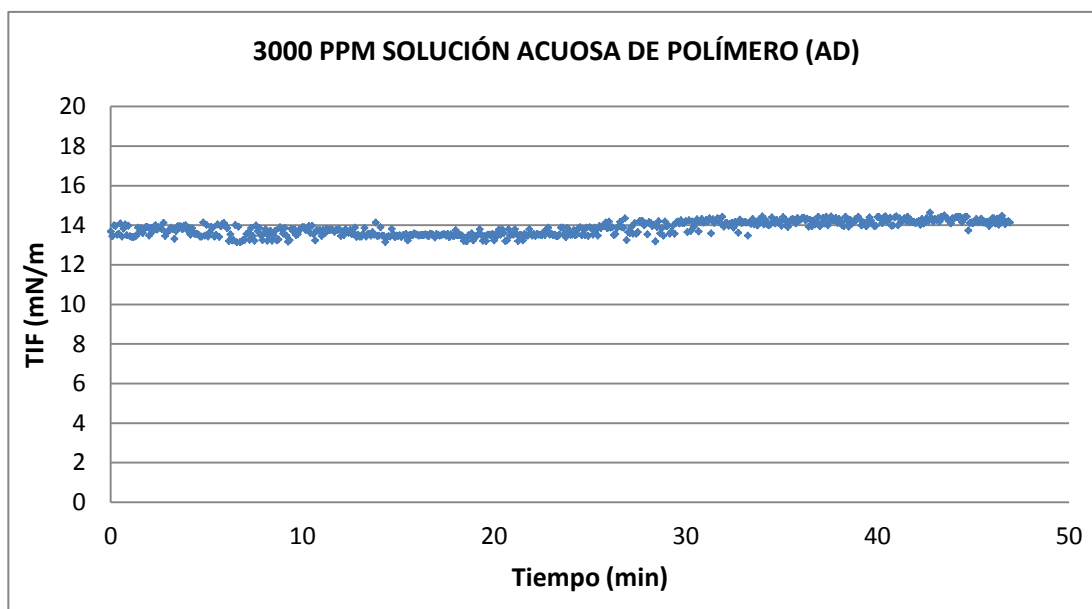


Figura 5. 9. Variación de la Tensión interfacial en función del tiempo, para el sistema crudo-3000 ppm polímero en agua destilada

Como se puede observar en la figura anterior, la TIF se mantiene constante el tiempo desde su estado inicial, el valor aproximado para este sistema es de 14,400 mN/m indicando una tensión alta que evidencia que no hay afectaciones a nivel de la interfase por reacciones químicas entre las fases (Ver Apéndice D.2, comportamiento de fases del sistema crudo/solución acuosa de polímero). En la Tabla 5.8 se puede observar la forma de la gota de crudo en contacto con 3000 ppm de solución acuosa de polímero, por la cual se evidencia la existencia de valores altos de tensión interfacial dado a que no se produce un cambio en la forma de la misma.

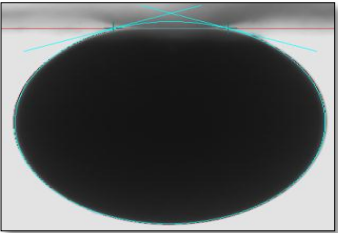
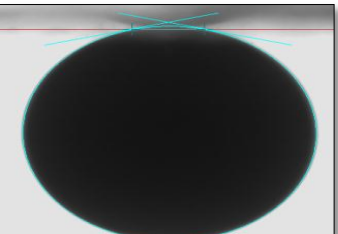
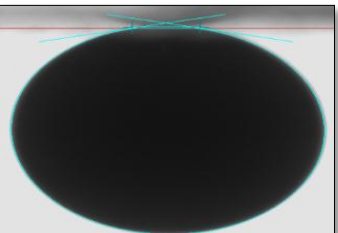
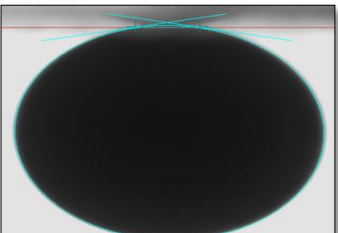
Tabla 5. 8. Valor de tensión interfacial para el sistema crudo/3000 ppm de solución acuosa de polímero

Concentración (ppm)	T(°C)	TIF (mN/m)	Desviación estándar (±mN/m)	Forma de la gota
3000	50	14,400	0,153	 45 min 3000 ppm

5.3.2. Ángulo de contacto de la solución acuosa de polímero (3000 ppm)

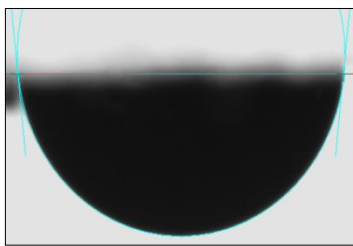
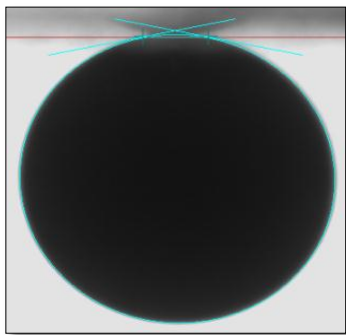
La Tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos en la evaluación del ángulo de contacto crudo/sólido/solución acuosa de polímero en función del tiempo, donde se observa que a partir de 10 minutos de interacción el ángulo de contacto permanece prácticamente constante en 12.1° representando una preferencia del sólido de ser mojado por la solución acuosa de polímero.

Tabla 5. 9. Valores de ángulo de contacto para el sistema crudo/sólido/ 3000 ppm de solución acuosa de polímero (50° C)

3000ppm POLÍMERO (AD)-CRUDO			
Tiempo Inmersión (min)	Ángulo de Contacto	Estado de Mojabilidad	Imagen
0	21.2°	MA	
10	14.1°	MA	
20	12.3°	MA	
30	12°	MA	

MA: Mojabilidad al agua / **MC**=Mojabilidad al crudo

Tabla 5. 10. Comparación de los valores de ángulo de contacto para el sistema crudo/sólido/agua y crudo/sólido/ 3000 ppm de solución acuosa de polímero (50°C)

Sistema	Ángulo de Contacto (°)	Estado de Mojabilidad	Imagen
crudo/sólido/agua	96°	MC	
crudo/sólido/ 3000 ppm de solución acuosa de polímero	12°	MA	

MA: Mojabilidad al agua / **MC**=Mojabilidad al crudo

El resultado obtenido indica que con la presencia del polímero hay una mayor preferencia de mojabilidad a la fase acuosa respecto al sistema crudo/sólido/agua destilada, esto favorece la recuperación de crudo debido a la desorción del crudo en el medio poroso al ser desplazado por el polímero, como consecuencia del dominio de la adsorción del polímero en el medio poroso (sólido).

5.3.3. Viscosidad de la solución acuosa de polímero

Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas poseen grupos carboxil que se disocian en solución acuosa y las cargas negativas de los grupos COO^- disociados interactúan en solución de agua pura y destilada, de forma tal que la repulsión de las

cargas que tienen la misma polaridad mantiene a la molécula de una forma más o menos tensa. Esto produce una molécula enrollada con el mayor volumen posible en solución, junto con el solvente que se encuentra confinado dentro de la molécula, lo que se traduce en una solución de alta viscosidad.

En la Figura 5.10, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación del comportamiento reológico de la solución acuosa de polímero Flopaam 3630s a las concentraciones de 500, 1000, 2000 y 3000 ppm y una temperatura de 50°C. Se escogió la tasa de corte de 10 s^{-1} y 100 s^{-1} , como referencia para hacer la comparación de viscosidad en base a que estas corresponden a la velocidad promedio de los fluidos dentro del yacimiento y en superficie respectivamente.

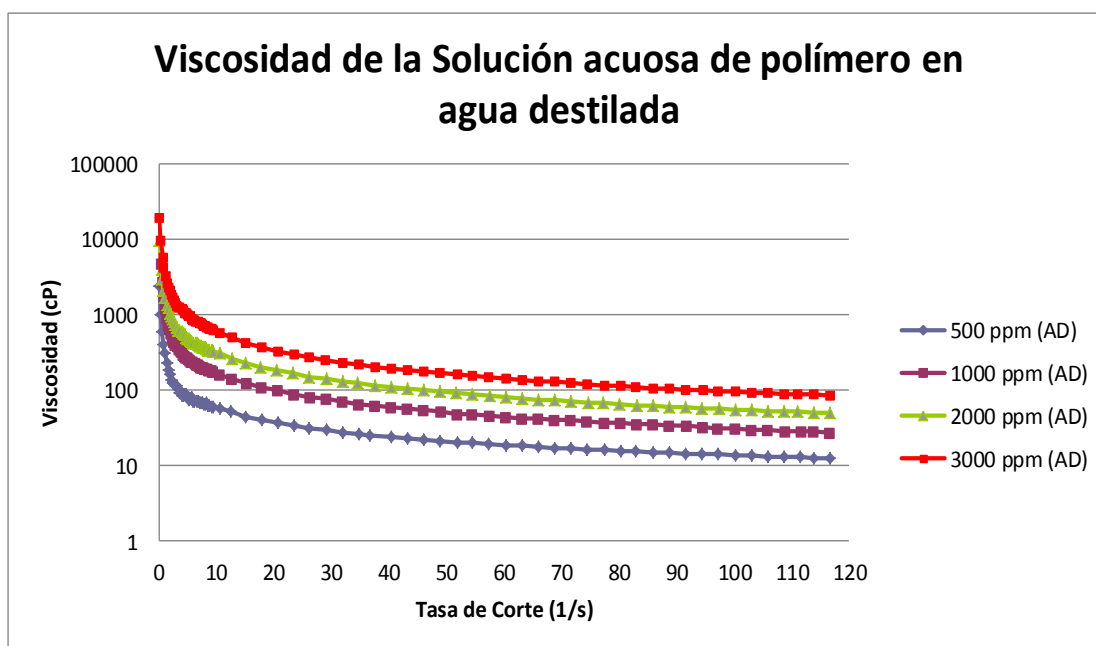


Figura 5. 10. Viscosidad en función de la tasa de corte, para la solución acuosa de polímero en agua destilada a diferentes concentraciones

Como se observa hay un incremento de la viscosidad a medida que se aumenta la concentración de polímero, lo cual está asociado a la expansión y enredos de la cadena de polímero y un comportamiento pseudoplástico de la viscosidad que se

mantiene para las diferentes concentraciones estudiadas. En la medida que aumenta la tasa de corte la viscosidad del polímero disminuye, esto indica que la acción mecánica a la que está siendo sometida la solución polimérica provoca que se modifique su arreglo estructural reduciendo su viscosidad y promoviendo la degradación mecánica del polímero en solución.

En la Tabla 5.11, se muestran los resultados de viscosidad de la solución acuosa de polímero Flopaam 3630s para las diferentes concentraciones, observando que se produce un aumento de la viscosidad de la solución de polímero a medida que se incrementa la concentración del mismo.

Tabla 5. 11. Valores de viscosidad para diferentes concentraciones de polímero en solución acuosa (50°C)

Concentración	Viscosidad (cP)	
	@10 s ⁻¹	@100 s ⁻¹
500 ppm	58,020	13,990
1000 ppm	166,200	30,520
2000 ppm	308,500	55,630
3000 ppm	578,500	95,600

5.3.4. Efecto de la sal (KCl) en la viscosidad del polímero

El efecto de la salinidad en la viscosidad de 3000 ppm de solución polimérica puede observarse en la Figura 5.11, por la adición de 1,5 % p/p y 3 %p/p de KCl. Al añadir KCl se altera la forma de las moléculas de alargados a más esféricos, provocando una reducción de viscosidad del polímero que varía de 578.500 cPs sin añadir sal, a 77.460 y 62.230 cPs cuando se añade 1.5% y 3% de KCl respectivamente para una tasa de corte fija de 10 s⁻¹, por lo tanto el aumento de la concentración de sal, provoca que el polímero soluble en agua disminuya su viscosidad.

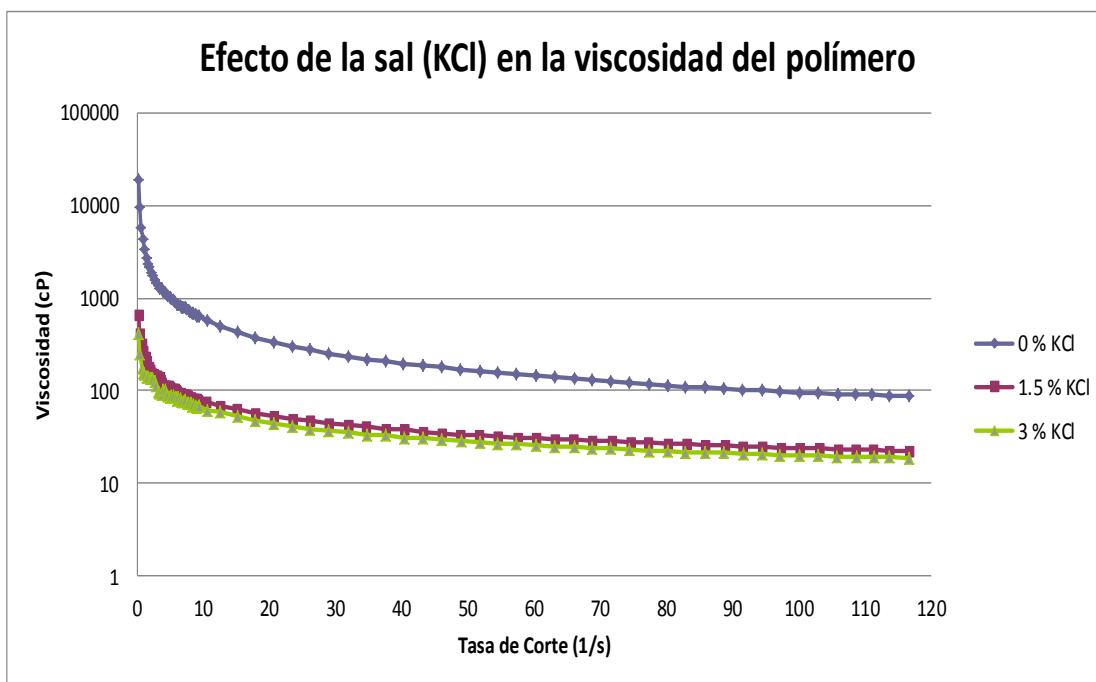


Figura 5. 11. Efecto de la sal (KCl) en la viscosidad de 3000 ppm de solución acuosa de polímero

En la Tabla 5.12 se muestran los resultados de viscosidad de la solución de polímero para estas concentraciones de KCl. La pérdida de viscosidad cuando se añade 1.5 % de KCl y 3% de KCl a la solución polimérica con respecto a la viscosidad inicial del polímero sin sal, representa un 86,61% y 89,23% respectivamente para una tasa de corte de 10 s^{-1} . Esta pérdida de viscosidad se debe a que la sal neutraliza las cargas eléctricas a lo largo de la molécula de polímero, la cadena de polímero se ubican en forma de esfera, lo que expone un mínimo de superficie para el disolvente disminuyendo las interacciones entre las partículas de polímero y causando una reducción en la viscosidad.

Tabla 5. 12. Valores de viscosidad para la solución acuosa de polímero (3000 ppm) en función de la concentración de KCl (50°C)

Solución acuosa de polímero + KCl	Viscosidad (cPs)	
	@10 s ⁻¹	@100 s ⁻¹
3000 ppm+ 0% KCl	578,500	95,600
3000 ppm + 1.5% KCl	77,460	24,150
3000 ppm + 3% KCl	62,230	20,140

5.4. PROPONER Y CARACTERIZAR LA FORMULACIÓN POLÍMERO-SURFACTANTE, EN FUNCIÓN DE LAS CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS ÓPTIMAS DE INTERACCIÓN ENTRE AMBOS ADITIVOS.

5.4.1. Tensión interfacial de la Formulación polímero-surfactante/aditivos

La matriz experimental empleada en la medición de tensión interfacial crudo/agua/surfactante/aditivos, fue evaluada nuevamente pero en este caso interactuando con 3000 ppm de polímero *Flopaam 3630s*. De esta manera se pudo evaluar cuantitativamente el nivel de interacción entre todos los componentes presentes en la formulación. En la Figura 5.12 se observa que para todas las concentraciones evaluadas se obtienen valores bajos y ultra bajos de TIF, sin embargo la concentración el sistema preparado con 1000 ppm de surfactante registró el valor más bajo de tensión interfacial que en promedio a lo largo de la prueba fue de 2.09×10^{-4} mN/m.

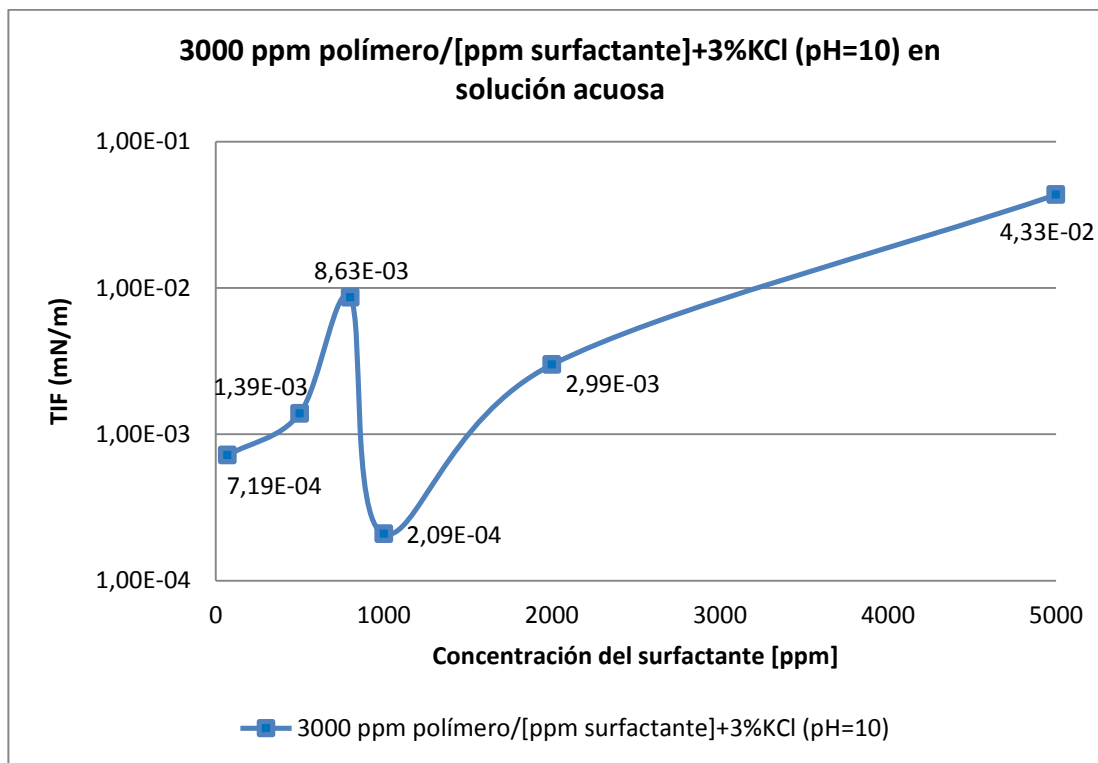


Figura 5. 12. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de surfactante (70, 500, 800, 1000, 2000 y 5000 ppm), para el sistema crudo/3000 ppm polímero- [ppm surfactante]/3%KCl (pH=10)] en solución acuosa.

La Tabla 5.13, muestra los resultados de las medidas de TIF para cada una de las concentraciones estudiadas, así como una vista gráfica de la forma de la gota de crudo inmersa en la fase acuosa dentro del capilar, donde se muestra que el cambio en la geometría cilíndrica de gota es más pronunciado para la concentración de 1000 ppm de surfactante/aditivos con 3000 ppm de polímero.

Tabla 5. 13. Tensión interfacial de la formulación 3000 ppm de polímero-surfactante en solución acuosa (50°C)

[ppm] Surf.	TIF (mN/m)	Desviación Estándar ±(mN/m)	Forma de la Gota (T=45 min)
70	$7,19 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-5}$	
500	$1,39 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-5}$	
800	$8,63 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-4}$	
1000	$2,09 \times 10^{-4}$	$5,84 \times 10^{-5}$	
2000	$2,99 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-5}$	
5000	$4,33 \times 10^{-2}$	$5,46 \times 10^{-4}$	

Los resultados observados en la Tabla 5.13 y en la Figura 5.12, evidencian una sinergia positiva entre la solución de 1000 ppm de surfactante/ 3% KCl/pH=10 y 3000 ppm de polímero, ratificando que esta concentración de surfactante posee una

mayor actividad a nivel de la interfase, debido a que la tensión obtenida para este sistema es una tensión ultra-baja (10^{-4} mN/m). En la Figura 5.13 se establece una comparación entre los valores de tensión interfacial en función de la concentración de surfactante obtenidos para el sistema solución acuosa de surfactante/aditivos y para el sistema polímero/solución acuosa de surfactante/aditivos a las concentraciones óptimas.

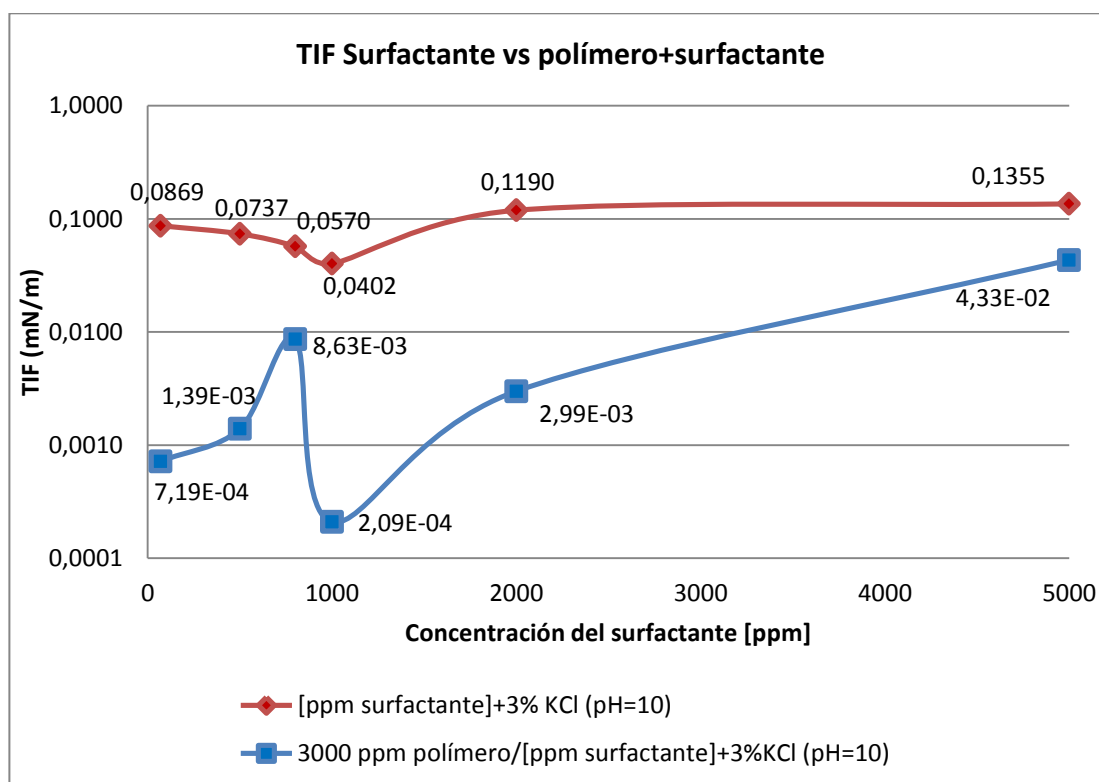


Figura 5. 13. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de surfactante (70, 500, 800, 1000,2000 y 5000 ppm) en presencia y ausencia de 3000 ppm de polímero

Cuando la concentración de 1000 ppm de surfactante se mezcla con 3000 ppm de polímero se genera una interacción que permite reducir la TIF dos órdenes de magnitud ($2,09 \times 10^{-4}$ mN/m) respecto a la TIF crudo/agua/1000 ppm surfactante/3%KCl ($4,02 \times 10^{-2}$ mN/m). Este comportamiento se atribuye a que la estructura química del polímero el cual tiene grupos carbonilos que pueden estar interactuando con el álcali protonizado en la fase acuosa promoviendo la sal del

grupo carboxílico con actividad interfacial evidenciado en estudios previos, en consecuencia hay una menor tensión interfacial con el sistema crudo/3000 ppm polímero/1000 ppm surfactante/3%KCl (pH=10) debido al inventario mixto de surfactante favoreciendo el empaquetamiento en la interfase.

Evidentemente se genera un efecto que favorece el número capilar (N_c) es decir la relación entre las fuerzas viscosas y capilares, al provocar una reducción de la tensión interfacial a valores ultra bajos por acción del surfactante y una mejora de la eficiencia de barrido al aumentar la viscosidad del fluido con el polímero. Por lo tanto el aumento del número capilar se traduce en un aumento del factor de recobro.

En forma general los resultados obtenidos para ambos sistemas en base a mediciones de tensión interfacial la concentración de surfactante de 1000 ppm en presencia y ausencia de polímero originan una reducción de la TIF a valores bajos y ultra bajos respectivamente, razones por la cual estos sistemas representan las formulaciones candidatas a ser empleadas como fluido de inyección en las pruebas de desplazamiento, planteadas en este objetivo.

5.4.2. Comportamiento de la viscosidad de la formulación óptima

La estabilidad de la formulación polímero-surfactante óptima se evaluó en función del comportamiento de su viscosidad al ser sometida a la temperatura de yacimiento por un tiempo prolongado de 30 días. Para ello una muestra de esta solución se colocó en una estufa a 50°C, en un envase bien tapado y se midió su viscosidad a intervalos regulares de tiempo (cada 6 días). En la Figura 5.14 se muestra los resultados obtenidos en la evaluación del comportamiento de la viscosidad de la formulación polímero-surfactante a diferentes tiempos de observación. El comportamiento de la viscosidad se evaluó en base a una tasa de corte puntual de 10 seg^{-1} . Esta tasa de corte corresponde a la velocidad promedio de los fluidos en el yacimiento, considerada 1 pie/día. Los resultados muestran que la viscosidad de la formulación óptima se mantiene estable, no varía significativamente, este

comportamiento es favorable ya que garantiza la propiedad de la solución como fluido de inyección durante su recorrido en el yacimiento.

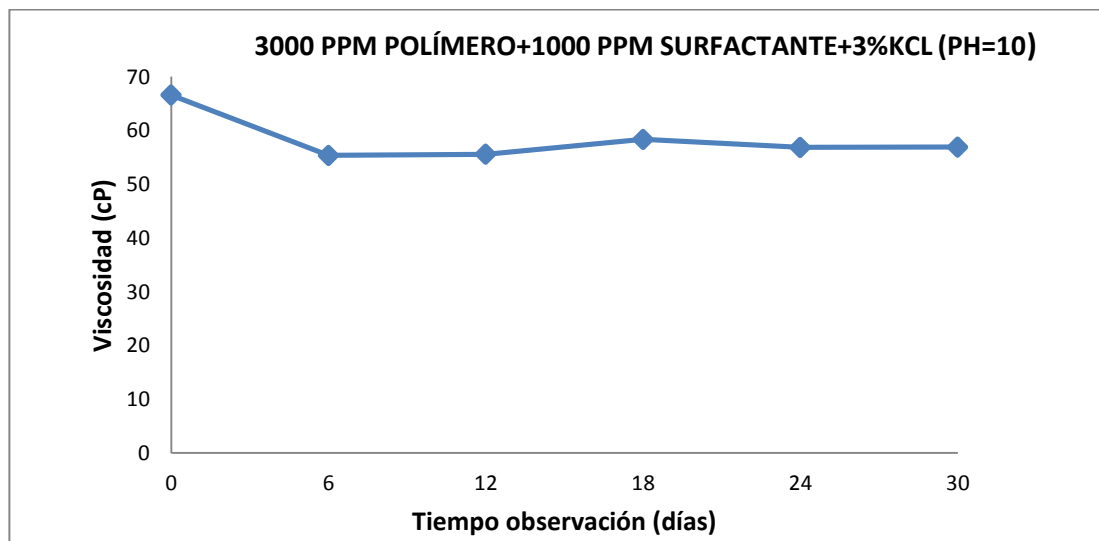


Figura 5. 14. Comportamiento viscoso de la formulación óptima polímero-surfactante a diferentes tiempos de observación (Tasa de Corte =10 Seg-1)

Tabla 5. 14. Valores de viscosidad de la formulación polímero-surfactante en función del tiempo de evaluación (Tasa de corte= 10 seg⁻¹).

Tiempo (días)	Viscosidad (cP)
0	66,560
6	55,350
12	55,540
18	58,320
24	56,820
30	56,880

Salager (2005) señala que es imprescindible disponer de un fluido de viscosidad de por lo menos 50-100 cPs para evitar inestabilidades de tipo digitación producidas por una relación desfavorable de las movilidades ^[3].

5.4.3. Comportamiento de fases de la formulación polímero-surfactante a diferentes relaciones crudo/agua

Se decidió evaluar la formulación 3000 ppm de polímero/1000 ppm de surfactante/3%KCl (pH=10), a diferentes relaciones crudo/agua, para determinar el efecto de la solución ante una heterogeneidad de saturación de crudo a lo largo del yacimiento. Para ello se llevó esta mezcla a tubos de ensayo de 30 ml, a relaciones crudo/agua 70/30, 50/50 y 30/70 y posteriormente se colocó en una estufa a 50 °C por 24 horas.



Figura 5. 15. Formulaci3n 3000 ppm de polímero-1000 ppm de surfactante/3%KCl (pH=10) a diferentes relaciones crudo/agua: 70/30, 50/50 y 30/70

Los resultados muestran que para las relaciones agua/crudo de 70/30, 50/50 y 30/70 no hay variaci3n en el tipo de sistema formado, demostrando que como consecuencia de la inyecci3n de fluido y ante heterogeneidad de fluido en yacimiento no se producen sistemas que puedan afectar negativamente la recuperaci3n de crudo.

5.4.4. Estabilidad térmica de solución acuosa de surfactante/3% KCl (pH=10)

Se evaluó la estabilidad térmica del surfactante a la concentración óptima (1000 ppm) para la formulación polímero-surfactante, para ello una muestra de surfactante se colocó en un envase sellado y se llevó a un horno a 50°C. Esta solución fue monitoreada semanalmente mediante observación y a través de medidas de tensión interfacial, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.15 y en la Figura 5.16.

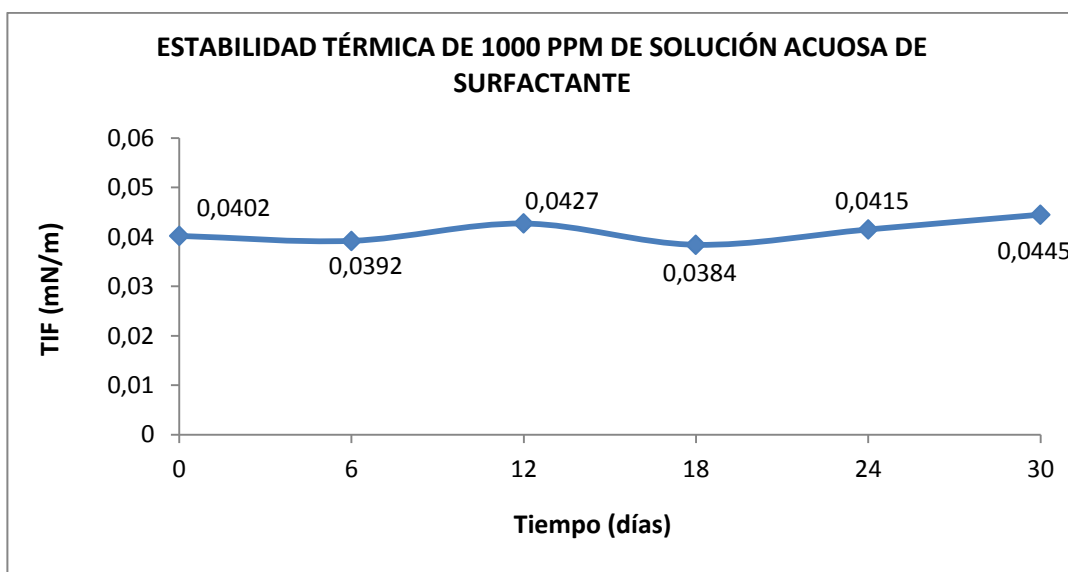


Figura 5. 16. Variación de la tensión interfacial en función del tiempo a la concentración óptima de surfactante (1000 ppm/3%KCl/pH=10)

Tabla 5. 15. Estabilidad térmica de la concentración óptima del surfactante (1000 ppm/3% KCl/pH=10) en función de medidas de tensión interfacial a varios días de evaluación.

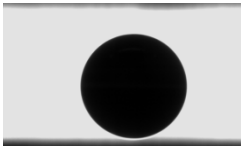
Surfactante [ppm]	Tensión interfacial (mN/m)					
	0 días	6 días	12 días	18 días	24 días	30 días
1000	0,0402	0,0392	0, 0427	0,0384	0,0415	0,0445

Durante el tiempo de evaluación el surfactante no mostró variación significativa de los valores de tensión interfacial obtenidos inicialmente, esto indica la capacidad que tiene el surfactante de reducir la tensión interfacial y mantenerla en el tiempo. Por otra parte no se observó cambios de color o precipitación que indicaran descomposición del surfactante.

5.4.5. Tensión interfacial en función de la interacción del polímero con otros aditivos químicos

En la tabla 5.16 se muestran las formulaciones evaluadas para determinar la influencia que tienen sobre la tensión interfacial del sistema polímero-crudo los aditivos empleados en una formulación como lo son el: surfactante, la MEA y la sal.

Tabla 5. 16. Valores de TIF por efecto de la incorporación de los aditivos químicos en el sistema polímero-crudo

	Sistemas	TIF (mN/m)	Desviación Estándar ±(mN/m)	Forma de la gota
1	Polímero 3000 ppm + Crudo (5% Tolueno)	14,400	0,153	
2	Polímero 3000ppm + 1000 ppm Surfactante + crudo (5% Tolueno)	7,355	0,127	
3	Polímero 3000 ppm + 1000 ppm Surfactante + MEA(pH=10) + Crudo (5% Tolueno)	0,315	0,001	
4	Polímero 3000 ppm + 1000 ppm Surfactante + MEA (pH=10)+ KCl 3% + crudo (5% Tolueno)	$2,09 \times 10^{-4}$	5,84E-05	

Cuando 1000 ppm de surfactante sin aditivos adicionales es combinado con 3000 ppm de polímero generó una disminución de aproximadamente la mitad de la tensión interfacial, pasando de 14,400 mN/m para el sistema polímero/crudo a 7,355 mN/m cuando se incorpora el surfactante. El material alcalino empleado en el sistema N° 3 es monoetanolamina (MEA). La MEA es utilizada para promover la desprotonización del grupo fosfato proveniente del surfactante (en exceso), lo cual aumenta las repulsiones de tipo electrostática del grupo COO⁻ del HPAM, logrando así que la molécula en solución se alargue y enganche con otras similarmente alargadas incrementando la viscosidad del medio, al tiempo que permite una reducción de la TIF en dos órdenes de magnitud (7,355 a 0,315 mN/m), esto permitió pasar de un sistema con TIF altas a bajas (10^{-1} mN/m). En el sistema N°4 el catión de cloruro de potasio (KCl), se añade al sistema por su capacidad de inhibición del hinchamiento de arcillas, al mismo tiempo que genera una reducción adicional de la TIF. El KCl fue capaz de reducir su valor de tensión interfacial de 10^{-1} a 10^{-4} mN/m (tres órdenes de magnitud), representando tensiones ultra-bajas, estos resultados obedecen a que el catión K⁺ entra en la interfase y disminuye las repulsiones electrostáticas de la parte hidrofílica del surfactante, dando origen a una reducción significativa de la TIF.

Las formas de la gota de crudo mostradas en la Tabla 5.16, evidencian la manera como la adición de cada componente va generando un efecto en la interfase que se traduce en un cambio de la geometría hasta una forma cilíndrica (elongada) que debido a las bajas tensiones terminan por disolver la gota en la fase acuosa formando una especie de emulsión espontánea.

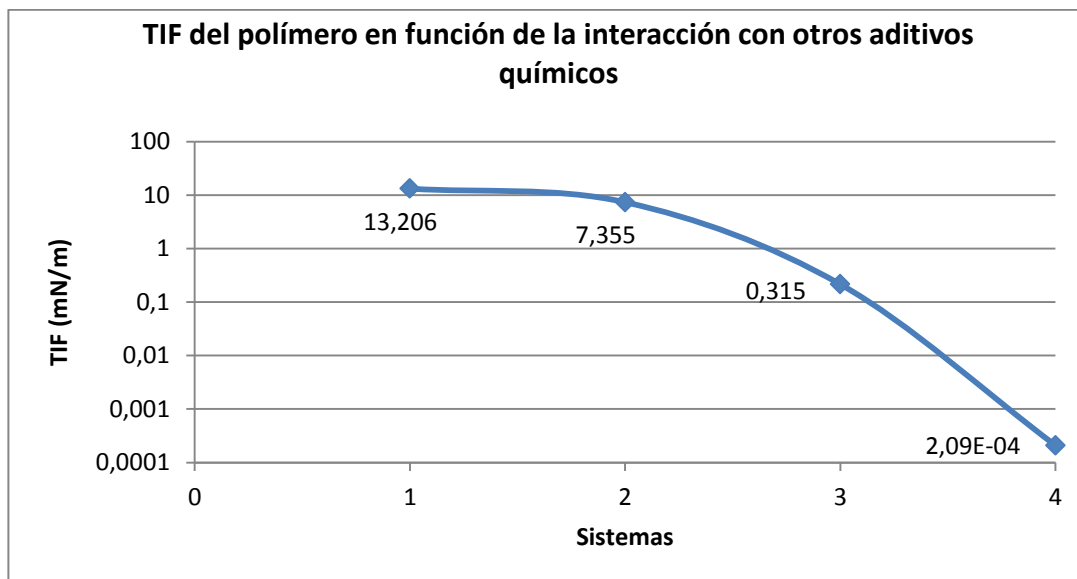


Figura 5. 17. Variación de la tensión interfacial en función del efecto que cada aditivo proporciona a nivel de la interfase.

La Figura 5.17, muestra la reducción de la TIF en función de la incorporación de los diferentes aditivos a los sistemas descritos en la Tabla 5.16, observándose como cada aditivo va generando un efecto individual en la interfase que finalmente da como resultado tensiones interfaciales ultra bajas en el orden de 10^{-4} mN/m.

5.5. CUANTIFICAR Y COMPARAR EL FACTOR DE RECUPERACIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO OBTENIDO CON LA FORMULACIÓN POLÍMERO-SURFACTANTE Y SOLUCIÓN ACUOSA DE SURFACTANTE ÓPTIMAS, MEDIANTE PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO.

El propósito de este objetivo es evaluar el desempeño de ambas formulaciones como fluido de inyección para la recuperación de crudo extrapesado en un yacimiento de la F.P.O., por lo que en estas pruebas se usaron las formulaciones que exhibieron mejor comportamiento de fases y menor reducción de la tensión interfacial. En la Tabla 5.17

se muestran las formulaciones propuestas que serán evaluadas mediante pruebas de desplazamiento.

Tabla 5. 17. Formulaciones del fluido de inyección en función de las condiciones óptimas de interacción del polímero y el surfactante

ADITIVOS	
Solución acuosa de surfactante (SAS)	Solución acuosa Polímero-surfactante
(%p/p)	(%p/p)
0.1 % Surfactante	0.3 % polímero Flopaam 3630s
+	+
3 % KCl	0.1 % Surfactante
+	+
0.06 % MEA	3 % KCl
+	+
96.84 % Agua	0.07 % MEA
	+
	96.53 % Agua

El yacimiento en estudio fue simulado en el laboratorio mediante una celda de desplazamiento con arena no consolidada de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ambos procesos de inyección la arena fue saturada con crudo y agua destilada. En la Tabla 5.18 se muestran las condiciones operacionales de las pruebas de desplazamiento realizadas para la evaluación de cada una de las formulaciones evaluadas.

Tabla 5. 18. Condiciones operacionales de las pruebas de desplazamiento roca-fluido, empleando las formulaciones óptimas.

Parámetros	Surfactante	Polímero+ Surfactante
Longitud celda (cm)	12	12
Diámetro celda (cm)	4,5	4,5
ΔP (psi)	12	12.2
Temperatura (°C)	50	50
Tasa de inyección (ml/ min)	0,3	0,3
S_{wi} (%)	16,72	17
S_{oi} (%)	83,28	83
POES (ml)	50,8	51
VP (ml)	61	61,5
Fr @ 1Vp (%)	19,17	51,04

La Figura 5.18 muestra los valores de recuperación de crudo obtenidos mediante la inyección de la concentración óptima de surfactante y de la combinación polímero/surfactante/aditivos. El procedimiento se basó en desplazar un volumen de cada una de las formulaciones que corresponde al volumen poroso (VP) de la arena. Este estudio está basado en evaluar la efectividad de cada uno de los métodos químicos de inyección al ser inyectados directamente en el yacimiento sin previa inyección de agua.

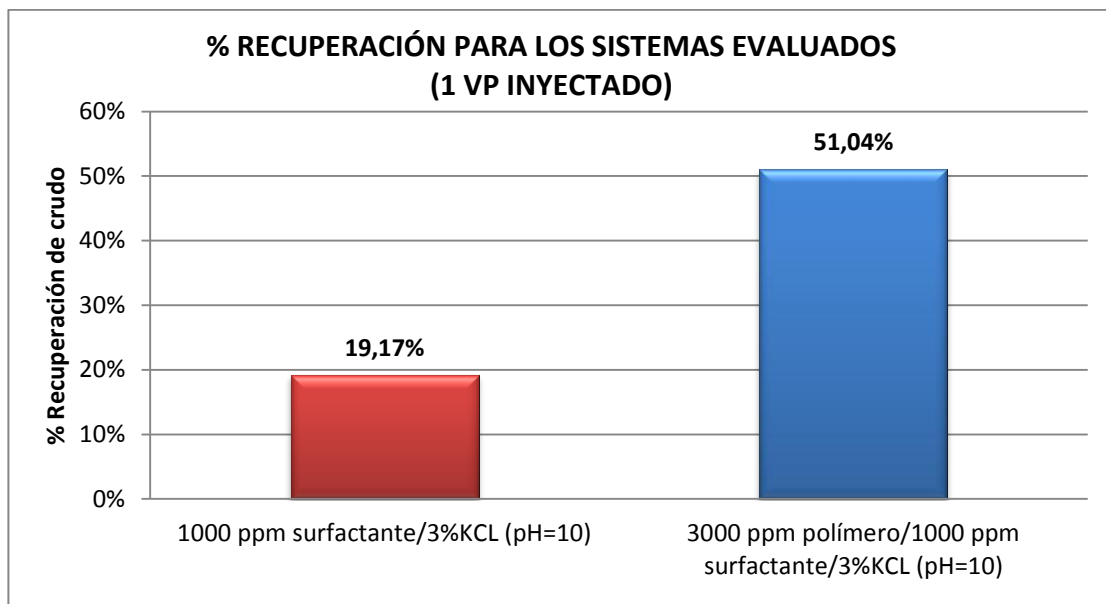


Figura 5. 18. Porcentaje de recuperación de crudo en función de los sistemas de formulación óptima inyectados (surfactante sin polímero y polímero más surfactante).

Los resultados representados en esta gráfica muestran una recuperación de crudo de 19,17 % debido a la inyección de la solución acuosa de surfactante a la concentración óptima de 1000 ppm, mientras que con la formulación 3000 ppm de polímero/1000 ppm de surfactante/3% KCl (pH=10) se obtuvo un 51,04 % de recuperación del crudo originalmente en sitio. El surfactante al reducir la tensión interfacial a valores bajos en el orden de 10^{-2} mN/m favorece la movilidad del crudo en el medio poroso ofreciendo menor resistencia a desplazarse, mientras que al ser combinado con 3000 ppm de polímero genera un efecto sinérgico positivo que resulta en un valor de tensión ultra bajo en el orden de 10^{-4} mN/m, lo que indica un descenso de la tensión de aproximadamente dos órdenes de magnitud. Por lo tanto al viscosificar el agua como resultado de la presencia del polímero, el efecto de las propiedades combinadas incrementa porcentualmente el crudo recuperado debido a la disminución de la TIF y mejor eficiencia en el barrido del fluido desplazado por el fluido desplazante. Los resultados anteriores demuestran que la formulación posee potencial para ser aplicado en este yacimiento como método de recuperación mejorada.

La Figura 5.19 muestra el porcentaje de recuperación de crudo obtenido al inyectar dos volúmenes porosos de la formulación óptima polímero-surfactante, con respecto a la saturación de crudo presente en el medio poroso.

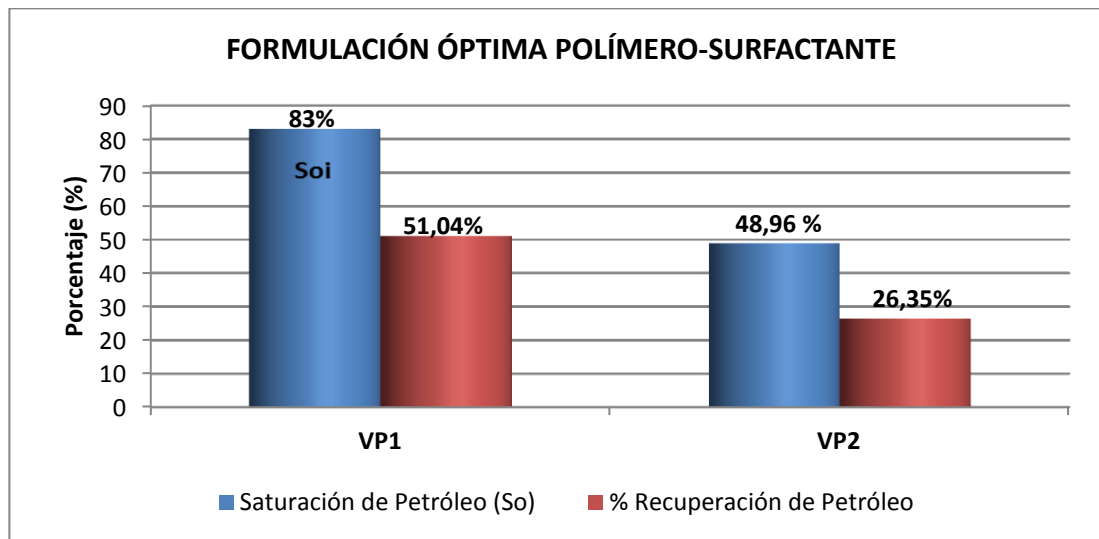


Figura 5. 19. Porcentaje de recuperación de petróleo al inyectar de la formulación óptima polímero-surfactante y saturación de crudo dentro de la celda de desplazamiento en función del volumen de fluido inyectado (VP).

Los resultados muestran que al inyectar 1 VP de esta formulación a la saturación inicial de crudo (83%), se obtiene un 51,04 % de crudo recuperado y al inyectar un segundo VP se obtiene 26,35% de crudo a la saturación de 48,96%. La condición de mayor saturación favorece la cantidad de crudo recuperado, mientras que a menor saturación hay una mayor heterogeneidad de la distribución del crudo en el medio poroso que disminuye la recuperación de crudo. A la condición de mayor saturación de petróleo (S_{oi}) se genera un banco de crudo suficiente para un mayor desplazamiento respecto a la condición de saturación de 48,96%. El fluido desplazado a la condición inicial deja el medio poroso con diferente saturación de agua y heterogeneidad del fluido distribuido, ya que como fluido desplazante pasa a ocupar el espacio inicial del fluido desplazado (crudo). Ambos volúmenes inyectados generan un porcentaje total de recuperación de crudo de un 63,94%.

CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes de este trabajo se resumen en los puntos siguientes:

1. La presencia del agente *surfactante* en la interfase crudo/agua, es capaz de reducir la tensión interfacial del sistema agua/ crudo sin surfactante (4,66 mN/m) en un orden de magnitud a un valor bajo de 0.226 mN/m cuando se determina la CMC del surfactante.
2. La concentración de 70 ppm de surfactante corresponde a la concentración micelar crítica (CMC) en la cual el surfactante comienza a formar micelas en la solución acuosa, promoviendo una disminución de la TIF.
3. La fuerza iónica del electrolito KCl al disminuir las fuerzas electrostáticas de las moléculas de surfactante en la interfase crudo/agua/surfactante permitió una reducción de la tensión interfacial a un valor bajo de 0.0402 mN/m para la concentración de 1000 ppm de surfactante en solución acuosa con 3% KCl. Esta concentración corresponde a la concentración óptima a la cual el surfactante mostró el valor más bajo de TIF con respecto a las demás concentraciones evaluadas.
4. Las interacciones del surfactante en la interfase sólido-líquido se manifestó por la reducción del ángulo de contacto del sistema crudo/sólido/agua sin surfactante (96°), modificando su mojabilidad de ser preferencialmente mojado al crudo a mojado al agua, con respecto al del sistema crudo/sólido/agua con surfactante (65.4°) a la concentración óptima de surfactante (1000 ppm). El dominio de las interacciones crudo-solución acuosa de surfactante a la concentración óptima se evidenció como consecuencia de la actividad del surfactante en la interfase. En presencia de solución acuosa de polímero hay un mayor dominio de la adsorción del polímero por el medio poroso que se refleja en un menor ángulo de

contacto (12°), que puede favorecer la recuperación de crudo debido a desorción del crudo en el medio poroso.

5. La presencia de sal (3% p/p KCl) en las soluciones acuosas de polímero genera un efecto negativo en la viscosidad, debido a que disminuye las interacciones entre las partículas de polímero provocando una pérdida de su viscosidad inicial de aproximadamente 89.23%.
6. La presencia de 3000 ppm de polímero en la solución acuosa de surfactante a 1000 ppm de concentración/3% KCl (pH=10) genera valores ultra bajos ($2,09 \times 10^{-4}$ mN/m) de tensión interfacial como resultado del efecto sinérgico que proporciona cada uno de los componentes involucrados en la formulación.
7. La evaluación de las formulaciones mediante pruebas de desplazamiento a la concentración óptima de surfactante permitió recuperar un 19.17% del crudo originalmente en sitio, pero al combinar esta concentración óptima de surfactante con 3000 ppm de polímero se obtuvo un 51.04% de recuperación de crudo, lo que representó un incremento 31.87% con respecto a la inyección del surfactante. El aumento de la recuperación está siendo favorecido por la adición del surfactante al disminuir la tensión interfacial, mientras que con la presencia de polímero la viscosidad y otras propiedades fisicoquímicas permiten una mayor recuperación.
8. Las pruebas de comportamiento de fases, las medidas de TIF, estabilidad, y las pruebas de desplazamiento a las condiciones de yacimiento, permitieron establecer que la formulación: [3000 ppm polímero/1000 ppm surfactante/ 3% KCl (pH=10)] en solución acuosa, es un fluido potencialmente aplicable para la recuperación de crudo en esta área de la F.P.O., debido a que sus condiciones óptimas de interacción permitieron una mayor recuperación del crudo inicialmente en el medio poroso.

RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios que permitan identificar los grupos funcionales del polímero que generan los efectos sinérgicos en cuanto a tensión interfacial al interactuar este con los demás componentes específicos surfactante/MEA/KCl y con el crudo.
2. Comparar los resultados de recuperación de crudo, obtenidos a través de las pruebas de desplazamiento usando las formulaciones obtenidas en este estudio y la recuperación producto de la inyección con 3000ppm de polímero en solución acuosa
3. Evaluar el efecto de diferentes configuraciones de inyección usando la formulación óptima de surfactante y polímero-surfactante determinada en este estudio, en cuanto a dimensión y secuencia de composición, respecto a la recuperación de crudo.
4. Probar el rendimiento de la formulación polímero-surfactante mediante pruebas de adsorción.
5. Debido a que los procesos de recuperación mejorada mediante la adición de químicos a escala de campo son altamente sensibles a los costos, se recomienda complementar con simulación numérica y llevar a cabo una evaluación económica detallada del proceso de inyección polímero-surfactante, para determinar la factibilidad técnico-económica del sistema polímero-surfactante estudiado en el presente trabajo.
6. Fomentar y/o mejorar los convenios entre la escuela de Petróleo de la UCV y PDVSA, para facilitar el desarrollo de trabajos especiales de grado por parte de los estudiantes, de modo que contribuya tanto a su formación académica como al desarrollo de proyectos en el área petrolera.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Boletín estadístico anual de la Organización de Países Exportadores de Petróleo OPEP. (2012). [Datos en línea]. Disponible: <http://www.opec.org/> [Consulta: 2012, Diciembre 20].
- [2] Lake (1989). Enhanced Oil Recovery. Prentical Hall, NJ.
- [3] Salager. J (2005): "Recuperación Mejorada del Petróleo". Universidad de los Andes-Venezuela. Cuadernos FIRP. No-S357-C.
- [4] París, M. (2001). "Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos". Ediciones Astro Data S.A. Segunda edición. Maracaibo, Venezuela.
- [5] Abdelhady, A (2007). Study of Tertiary Oil Recovery by Surfactant/ Polymer Flooding. Technology & solutions.
- [6] Desarrollo de tecnologías para recuperación de crudos de la F.P.O. Proyecto 5708. PDVSA-Intevep.
- [7] Seright, R.S (2009). "Injectivity characteristics of EOR polymers". Paper SPE 115142-PA, presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, USA.
- [8] Poleo C, Rebeca A. (2004). "Estudio De Las Interacciones Polímero/Surfactante En El Flujo De Espumas Mejoradas Con Polímeros En Medios Porosos Ideales". Trabajo para optar a Magister Scientiarum en Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- [9] French, T. R. and C. B. Josephson (1993). "The Effect of polymer- Surfactant interaction on the Rheological Properties of Surfactant Enhanced Alkaline Flooding Formulations." DOE Report No, NIPER-635. (DE93000118).
- [10] Svante, N., Arild L., y Kirsti V (1997). "Effect of polymer on Surfactant Floodings of Oil Reservoirs." Colloids and Surfaces. Elsevier.
- [11] Touhami, Y., Rana, D., Neale, G.H., y Hornof, V. (2001). "Study of polymer-surfactant interactions via surface tension measurements". Chemical Engineering Departament. Universidad de Ottawa, Canadá. K1N 6N5.

- [12] Mohanty, K. y Gabitto, J. (2003). “Surfactant-Polymer interaction for Improved Oil Recovery”. University of Houston (UH), Prairie View A&M University.
- [13] Gao P.; Towler B. (2010). Investigation of Polymer and surfactant –polymer injections in South Slattery Minnelusa Reservoir, Wyoming. University of Wyoming, Laramie, WY, USA.
- [14] Abhijit, S., Ojha K., Sarkar A., y MandalAjay (2011). En su investigación titulada: “Surfactant and Surfactant-Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery”. Advances in Petroleum Exploration and Development. CS Canadá. Vol. 2, No.1, pp. 13-18.
- [15] Pancharoen, M. (2009). “Physical Properties of Associative Polymer Solutions”. Stanford University. Dept. of Energy Resources Engineering.
- [16] Zapata, R. (2005). Recuperación Mejorada del Petróleo. Petroquimex, La revista de la industria petrolera.
- [17] Vera H.; y Loyo J. (2003). “Evaluación De La Opción “The Polymer Flood Model” Del Eclipse 100”. Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- [18] PDVSA-CIED, Métodos de Recuperación Mejorada con Aditivos Químicos, Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, Caracas, 1998.
- [19] Ramírez J. (2008). “Pruebas De Trazadores en Recuperación de Hidrocarburos”. Trabajo de ingreso. D.F, México.
- [20] Carcoana, A. (1992) “Applied Enhanced Oil Recovery”. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [21] Morelato, Pablo (2011). Effect of polymer injection on the mobility ratio and oil recovery. SPE 148875. 2011
- [22] Littmann, W (1988). Polymer Flooding: Developments in Petroleum Science vol 24. Elsevier, Amsterdam.
- [23] Szabo, M.T. (1975). “Laboratory Investigation of Influencing Polymer Flood Performance”. SPE.
- [24] Maerker, J. M. (1975). “Shear Degradation of Polyacrilamide Solution”, SPE.

- [25] Fernández, Iraima J. Polímeros En Solución Y Aplicación De Los Polímeros En La Industria Petrolera. PDVSA-Intevep. Departamento de Manejo Integrado de Producción.
- [26] Rivas, H.; Gutiérrez, X. (1999). “Los Surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera”. Acta Científica Venezolana. 50, 1, 54-65.
- [27] Schramm, L.L. (2000). “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”, © Cambridge University Press, Cambridge.
- [28] Llenado, R. A.; Neubaker, T. A. (1983). “Surfactants Reviews”. Anal. Chem.
- [29] Schick, M.J. (1987). “Nonionic Surfactants. Physical Chemistry”. New York, USA. Marcel Dekker. 1-1135.
- [30] Salager, J. L.; Briceño, M. I.; Bracho, C. L. (2001). “Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology”. New York, USA. Marcel Dekker. 455-495.
- [31] Gutiérrez, X y Rivas, H.; (1992) Surfactantes Naturales. Parte I. Propiedades interfaciales [Informe Técnico]. PDVSA Intevep INT-02571. Los Teques-Venezuela.
- [32] Quintero F. (2010) “Diseño, Caracterización Y Evaluación De Fluidos De Completación Y Rehabilitación De Pozos Basados En Soluciones Acuosas De Surfactantes”. Informe Final Trayecto III. Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”
- [33] Emegwalu, Clara (2010) Enhanced Oil Recovery for Norne Field’s E-Segment Using Surfactant Flooding. Norwegian University of Science and Technology.
- [34] Gutiérrez, X. (1993). Estudio de las Variables y Parámetros Fisicoquímicos que Contribuyen a la Formación y Estabilización de Emulsiones de Bitumen Cerro Negro en Agua Alcalinizada con Na_2CO_3 . Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- [35] Salager, R. A. (2005a). Tensión Interfacial. Cuaderno FIRP 203. Mérida-Venezuela.
- [36] Nava, J (2009). Fundamentos de la Mojabilidad. [En línea]. Disponible en: lacomunidadpetrolera.com. [Consulta: 2012, noviembre 15].
- [37] Quintero, F. (2010). Métodos y técnicas para determinar propiedades de interfases I. Laboratorio de Fenómenos interfaciales PRIE. PDVSA-Intevep.
- [38] Salager, J. L. (2002b). Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos. Cuaderno FIRP S122-N, Versión #5. Mérida-Venezuela.
- [39] Trombetta J.N.(2007). El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. Nota técnica TIORCO.
- [40] Guanchez D, Angélica. (2005). “Efectos de los Surfactantes Iónicos y No-Iónicos sobre las propiedades de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales”. Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- [41] Winsor P. (1954). “Solvent Properties of amphiphilic compounds” Butterworht. Scientific Publications, London.
- [42] Cuervo, J. (2012). Desarrollo De Mezclas Surfactantes Resistentes A Alta Temperatura A Partir De Ácidos Grasos Y Sus Sales Para Recuperación Mejorada De Crudo En El Campo El Furrial. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada. Valencia, Venezuela.
- [43] Zambrano G.A (2000). Efecto de un material sólido finamente dividido en las propiedades de una emulsión. Informe Técnico FIRP N° 0015.Tesis de Grado Ingeniería Química ULA. Mérida, Venezuela.
- [44] Delgado, N (2007). Estabilización De Emulsiones De Crudo Pesado En Agua Con Mezclas De Surfactantes No-Iónicos Y Aniónicos Y Aminas Como Co-Surfactantes. Trabajo presentado para optar al grado de Magíster Scientiarum en Química. La Universidad del Zulia.
- [45] Saito, S. Journal of Biochem., 19, 154 (1957).

- [46] Brackman, J. Sodium Dodecyl Sulfate Induce Enhancement of the Viscosity and Viscoelasticity of Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide). A Rheological Study on Polymer-Micelle Interaction. *Langmuir*, 7, 469 – 472 (1991).
- [47] Chari, K., B. Antalek, M.Y. Lin y K. Sinha, (1994). The Viscosity of Polymer- Surfactant Mixtures in Water. *Journal of Chemical Physics*, 100(7), 5294 – 5300.
- [48] Müller, A.J., Y. Garcés, M. Torres, B. Scharifker y A.E. Sáez. Interactions between High Molecular Weight Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate. Aceptado en *Progress in Colloid and Polymer Science* (2002).
- [49] Folmer, B. y B. Kronberg. Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly (vinylpyrrolidone). *Langmuir*, 16, 5987 - 5992 (2000).
- [50] De Gennes, P.G. *J. Chem. Phys.*, 60, 5030 (1974).
- [51] Smitter, L.M., J.C. Ruiz, M.E. Torres, A.J. Müller y A.E. Sáez. Elongational Flow of Solutions of Poly (ethylene oxide) and Sulfonated Surfactants. *Journal of Colloid and Interfaces Sciences*, 251, 388 – 397 (2002).
- [52] Muñoz, P. (2010). Estudio Conceptual Para La Disposición Y Aprovechamiento Del Coque A Producir En Los Nuevos Proyectos De Mejoramiento De Crudo Extrapesado De La Faja Petrolífera Del Orinoco. Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- [53] Simposio Geociencias (2007). Estratigrafía del terciario y ambientes sedimentarios de las arenas petrolíferas de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. La Habana Cuba.
- [54] Fidias G. Áreas (2006). El proyecto de investigación (6ta ed.). Caracas: editorial Episteme.
- [55] Tecnología Venezolana en Fluidos de Perforación [En línea]. Disponible en: <http://www.inparkdf.com/prod/prod00015.htm>. [Consulta: 2013, marzo 13].
- [56] Fandiño S. N. (2011). Evaluación Del Efecto De Variables De Formulación Sobre La Tensión Interfacial Del Sistema Crudo Extrapesado/Agua/Ácidos

- Grasos Y Sus Sales. Tesis De Pregrado. Universidad Nacional Experimental Politécnica De La Fuerza Armada Bolivariana (UNEFA). Valencia, Venezuela.
- [57] Mendoza K (2010) Optimización De Los Componentes De Una Formulación Alcali, Surfactante Y Polímero (ASP) Con Potencial Empleo En Recuperación Mejorada De Un Crudo En El Occidente Del País. Trabajo para optar a l título de Licenciada Química. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- [58] Dahdah, G (2008). Manual De Operación Del Equipo Dataphysics Modelo OCA 20 En La Medición De Ángulos De Contacto. Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacios.
- [59] API, “Recommended Practices for Evaluation of Polymer Used in Enhanced Oil Recovery Operations” First Edition, June 1, 1990.
- [60] Cardozo, K (2012). Desarrollo De Una Formulación De Mezclas ASP (Álcali Orgánico, Nueva Generación De Surfactantes Y Polímeros), Para Ser Aplicada Durante La Recuperación De Crudo Pesado En El Yacimiento Ll-03, Ubicado En Cabimas Estado Zulia. Tesis De Pregrado. Universidad Nacional Experimental Politécnica De La Fuerza Armada Bolivariana (UNEFA). Valencia, Venezuela.
- [61] Chávez, G., y otros (2003). Isolation and characterization of neutral, acid and basic fractions from a heavy crude oil and its natural surfactants. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. Versión ISSN 0254-0770
- [62] Taller sobre recuperación mejorada de crudos PDVSA-CIED (1999). [Presentación power point].
- [63] Salager, J (2002). Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. Cuaderno FIRP S201-A. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- [64] Salager, J (2005). “Surfactantes en solución acuosa”. Cuaderno de Laboratorio FIRP S-201-A. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela
- [65] Canserlier, J.; Mans, C.; Llorens, J. (2008). “Surfactantes en las operaciones unitarias de separación”. Cuaderno de Laboratorio FIRP S-360-A. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

- [66] Arellano, J (2007). Formulación De Un Fluido De Completación De Pozos Utilizando Como Aditivo Surfactante Una Mezcla De Ácidos Grasos Y Su Sal. Universidad Simón Bolívar. Caracas- Venezuela.
- [67] Montes, F (2009). Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

APÉNDICE A

INFORMACIÓN TÉCNICA DEL POLÍMERO

FLOPAAM 3630s

Interacción polímero/surfactante

Tabla A. 1. Características del polímero Flopaam 3630s

Polímero	vendedor	MWx10 ⁻⁶	Descripción
Flopaam 3630s	SNF Floerger	20	HPAM

Nota: el peso molecular es aproximado, según lo indicado por el suplidor

SNF

Reporte de datos técnicos

FLOPAAM 3630 S

Apariencia	Polvo blanco
Carácter iónico	Aniónico
Densidad de carga	Mediana
Peso Molecular	Ultra-alto
Tamaño de malla	%>10 mesh: 2 %<100 mesh: 10
Densidad de volumen aproximado	0.80
Viscosidad brookfield (cps)#	a 0.5 g/l 1800 a 2.5 g/l 700 a 1.0 g/l 260
Concentración de trabajo recomendada (g/l)	3
Concentración máxima (g/l)	5
Tiempo(minutos) de destilación en agua desionizada @ 5 g/l, 25°C	150
Estabilidad de solución en agua desionizada (days)	1
Acumulación de temperatura (°C)	0-35
Vida de almacenamiento (meses)*	24

*: Cuandoa sido almacenado en un lugara una temperatura estabale entre 5° y 30°C
 #: Valores promedios dados por determinación en equipos de preparación y dosificación en los cuales una viscosidad 10 veces más baja puede ser usada.

TAMAÑOS DE EMPAQUE

Figura A. 1. Reporte de datos técnicos del polímero Flopaam 3630s

Interacción polímero/surfactante

TRADE MARK : FLOPAAM		SNF NAME : FP 9630	
SELLER'S NAME : POLYMER FLOPAAM 3630 S			
GENERIC NAME :			
COPOLYMER OF ACRYLAMIDE / SODIUM ACRYLATE			
MATERIEL DESCRIPTION : WHITE, FREE FLOWING GRANULAR POWDER			
AMOUNT :		QUALITY CONTROL	QC
PACKAGING :		BATCH NUMBER	TEST
	UNIT	SPECIFICATION	
TOTAL SOLIDS	%	89 - 100	100
RESIDUAL ACRYLAMIDE	ppm	0 - 999	200
FILTERABILITY		1,50 maxi	5040
INSOLUBLES	%	0,20 maxi	5060
VISCOSITY YIELD 1500 PPM	cps	13,1 mini	5033
Brine 5727 mg/l TDS			
Ca + Mg 108 ppm			
PARTICLES SIZE	%		170
ON 1,0 mm		3,0 maxi	
THRU 0,150 mm		3,0 maxi	
DISSOLUTION RATE		2h at 10 °C	5050
HYDROLYSIS	mole %	22,0 - 28,0	5080
Version : 0'3		Date : 25/08/1999	Signature : M HUART

Figura A. 2. Reporte de datos técnicos del polímero Flopaam 3630s (2)

APÉNDICE B

CÁLCULOS TIPO

B.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:

Concentración: 3000 ppm [mg/L]

Volumen total de solución: 250 ml

$$\text{Masa de Polímero (gr)} = 3000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 250 \text{ ml} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} * \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ mg}}$$

$$\text{Masa de Polímero (gr)} = 0,75 \text{ gr}$$

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

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

$$\text{Masa de agua (gr)} = 250\text{gr} - 0.75 \text{ gr}$$

$$\text{Masa de agua (gr)} = 249.25 \text{ gr}$$

B.2. CÁLCULOS TIPO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE SURFACTANTE

B.2.1. Preparación de la solución madre.

Para determinar la CMC de la solución acuosa de surfactante se preparó una solución madre de 1000 ppm de concentración. El procedimiento de cálculo de las cantidades empleadas es el siguiente:

Concentración: 1000 ppm [mg/L]= 1000 ppm

Volumen total de solución: 1000 ml (1 litro)

$$\text{Masa de Surfactante (gr)} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 1000 \text{ ml} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} * \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ mg}}$$

$$\text{Masa de surfactante (gr)} = 1 \text{ gr}$$

Esta masa se añadió en un vaso precipitado, se agitó hasta que se disolvió completamente y posteriormente se trasvasó a una balón aforado de 1L y se completó con agua destilada hasta la marca.

B.2.2. Preparación de las soluciones acuosas de surfactante + % KCl

Concentración de surfactante=1000 ppm

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

Volumen de Solución = 200 ml

$$\text{Masa de KCl (gr)} = 30000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 200 \text{ ml} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} * \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ mg}}$$

$$\text{Masa de KCl (gr)} = 6 \text{ gr}$$

$$\text{Masa de surfactante (gr)} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 200 \text{ ml} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} * \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ mg}}$$

$$\text{Masa de surfactante (gr)} = 0,2 \text{ gr}$$

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

$$\text{Masa de agua (gr)} = 200 \text{ gr} - 0,2 - 6 = 193,8 \text{ gr}$$

APÉNDICE C

TENSIÓN INTERFACIAL Y REPORTE

CARACTERÍSTICOS DE RESULTADOS

C.1. FORMA DE LA GOTA DE CRUDO INMERSA EN SOLUCIÓN ACUOSA DENTRO DEL CAPILAR, A LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE INTERACCIÓN

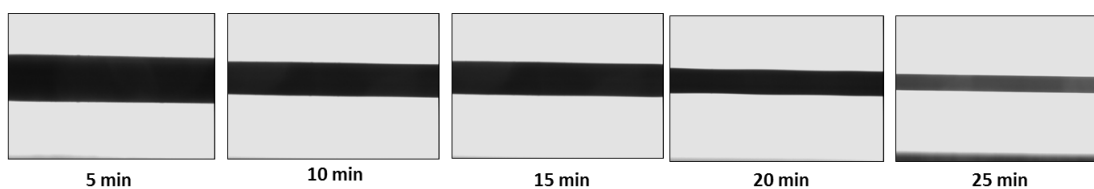


Figura C. 1. Elongación de la gota de crudo en el tiempo, a la concentración óptima de surfactante [1000 ppm surfactante/3% KCl/pH=10] en solución acuosa.

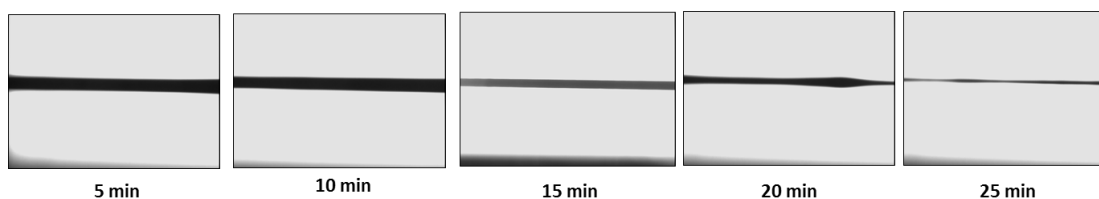


Figura C. 2. Elongación de la gota de crudo en el tiempo en presencia de la formulación óptima polímero-surfactante [3000 ppm polímero/1000 ppm surfactante/3%KCl/pH=10]

C.2. MODELO DE MEDICIÓN DE TENSIÓN INTERFACIAL CON EL TENSÍOMETRO DE LA GOTA GIRATORIA (Spinning Drop)

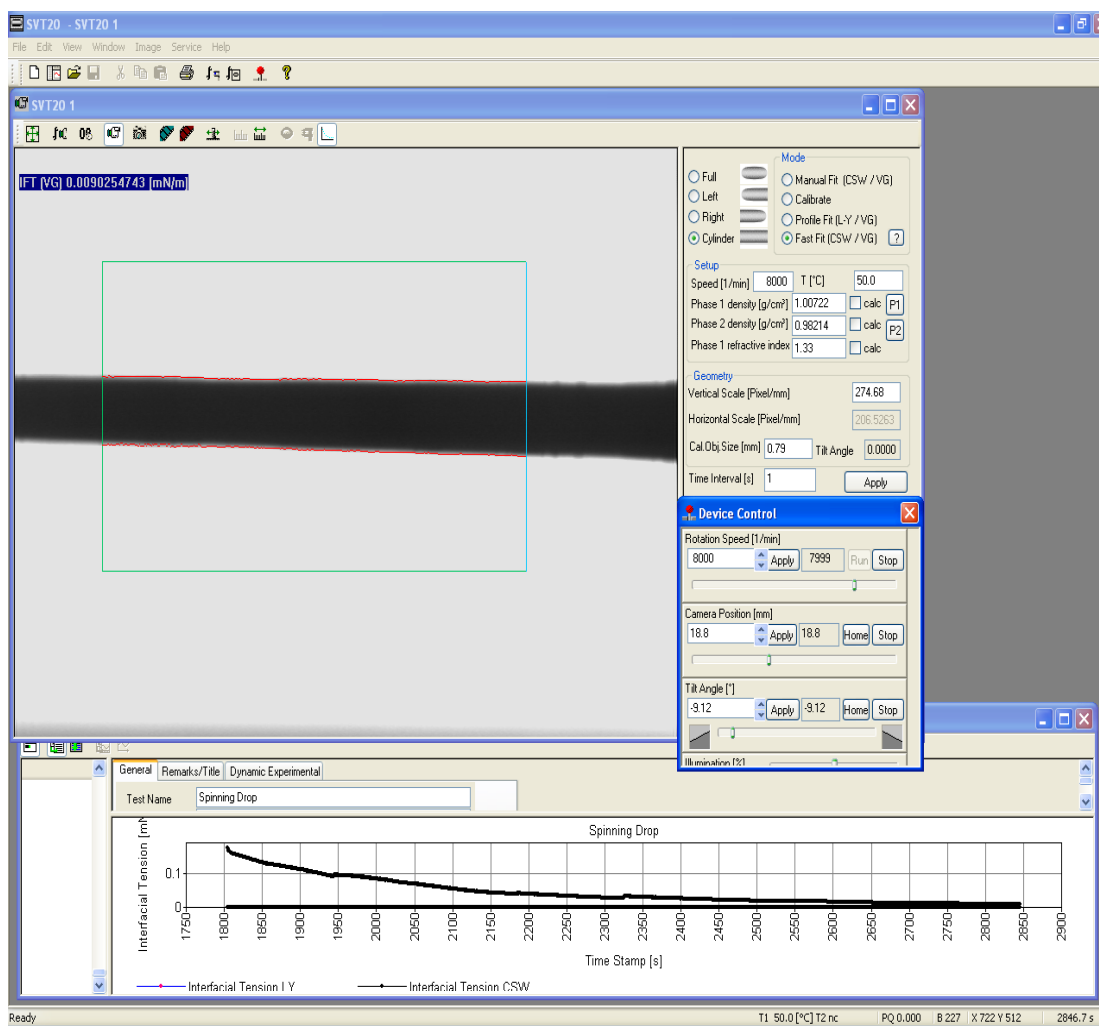


Figura C. 3. Reporte de medición de tensión interfacial con el tensiómetro de la gota giratoria SVT-20. Gota cilíndrica.

Interacción polímero/surfactante

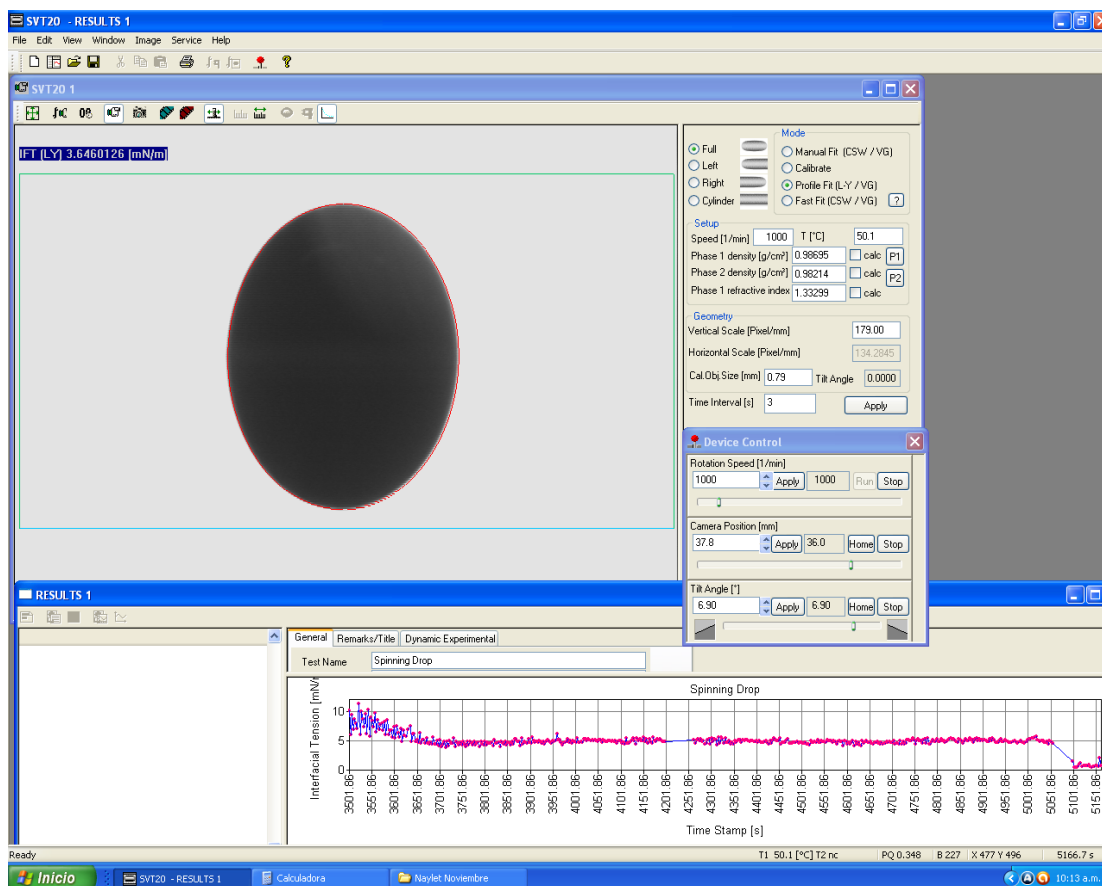


Figura C. 4. Reporte de medición de tensión interfacial con el tensiómetro de la gota giratoria SVT-20. Gota esférica.

C.3. MODELO DE REPORTE DE VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TASA DE CORTE, MEDIDA CON EL VISCOSÍMETRO HAAKE

Date	: 03-20-2013	Testdate	: 03-20-2013
Substance	: 70Surf+0.3%Polim+3%kcl-ph10		
Test number	: 6 DIAS EN EL HORNO A 50 C		
Operator	: Naylet Aguirre		
Sensor	: MV1	Meas. system	: M5
%Tau	: 1%	%D	: 100%
Factor A	: 3.220	Factor M	: 11.700
		Gap	: 0.000 mm

Segment number 1 of type 'Tau/D' is defined as :
D from 0.000 to 10.00 1/s in 3.00 min at 50.0°C.
Area is 3.622 Pa/s
40 steps are defined, 40 are actually present.

Apparent viscosity:
Eta(min)=0.000 Eta(max)=522.9 Eta ϕ =113.1 s(n-1)=85.96

Point	D [1/s]	Eta [mPas]	Tau [Pa]	Temp [°C]
1	0.000	0.000	0.007	50.2
2	0.000	0.000	0.007	50.2
3	0.000	0.000	0.023	50.1
4	0.114	522.900	0.060	50.2
5	0.400	254.200	0.102	50.2
6	0.572	233.000	0.133	50.2
7	0.858	192.000	0.165	50.2
8	1.144	185.300	0.212	50.2
9	1.372	177.400	0.243	50.2
10	1.601	171.700	0.275	50.2
11	1.887	162.300	0.306	50.2
12	2.154	149.500	0.322	50.2
13	2.402	134.100	0.322	50.2
14	2.688	119.800	0.322	50.2
15	2.916	106.800	0.312	50.2
16	3.164	100.100	0.317	50.2
17	3.431	103.100	0.354	50.2
18	3.717	107.800	0.401	50.2
19	3.946	109.600	0.432	50.2
20	4.174	103.600	0.432	50.2
21	4.441	92.600	0.411	50.2
22	4.689	87.710	0.411	50.2
23	4.975	92.160	0.459	50.2
24	5.261	94.130	0.495	50.2
25	5.490	90.210	0.495	50.2
26	5.718	81.100	0.464	50.2
27	5.966	83.000	0.495	50.2
28	6.233	85.340	0.532	50.2
29	6.481	82.080	0.532	50.2
30	6.767	75.510	0.511	50.2
31	7.034	77.120	0.542	50.2
32	7.262	79.020	0.574	50.2
33	7.548	72.560	0.548	50.2
34	7.777	75.140	0.584	50.2
35	8.082	75.550	0.611	50.2
36	8.292	70.480	0.584	50.2
37	8.559	71.350	0.611	50.2
38	8.845	70.230	0.621	50.2
39	9.035	67.580	0.611	50.2
40	9.321	68.330	0.637	50.2

Figura C. 5. Reporte de medición de viscosidad con el viscosímetro Haake

APÉNDICE D

RESULTADOS DE LA PRUEBA DE

COMPORTAMIENTO DE FASES



Figura D. 1. Comportamiento de fases del sistema crudo/ agua destilada (Blanco), luego de 24 horas de evaluación, a una temperatura de 50°C.



Figura D. 2. Comportamiento de fases del sistema crudo/3000 ppm solución acuosa de polímero, luego de 24 horas de evaluación a una temperatura de 50°C.

Interacción polímero/surfactante

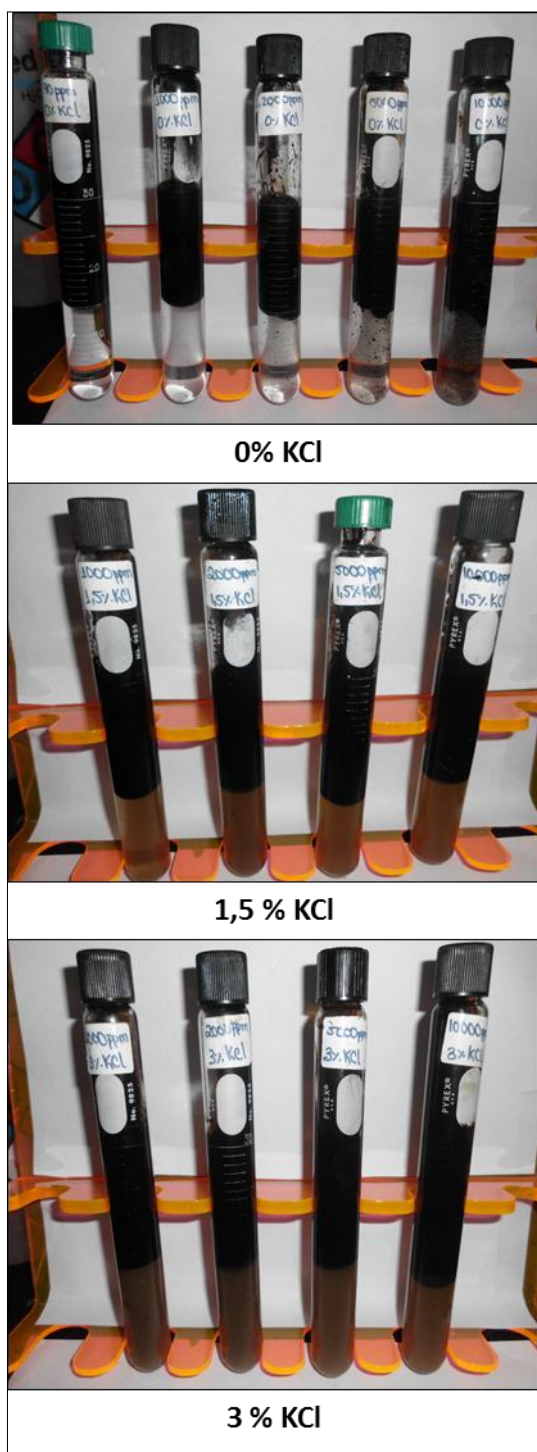


Figura D. 3. Comportamiento de fases para cada una de las concentraciones de surfactante a 0%, 1.5 % y 3% KCl, a 50°C. (Luego de Agitación)

Interacción polímero/surfactante

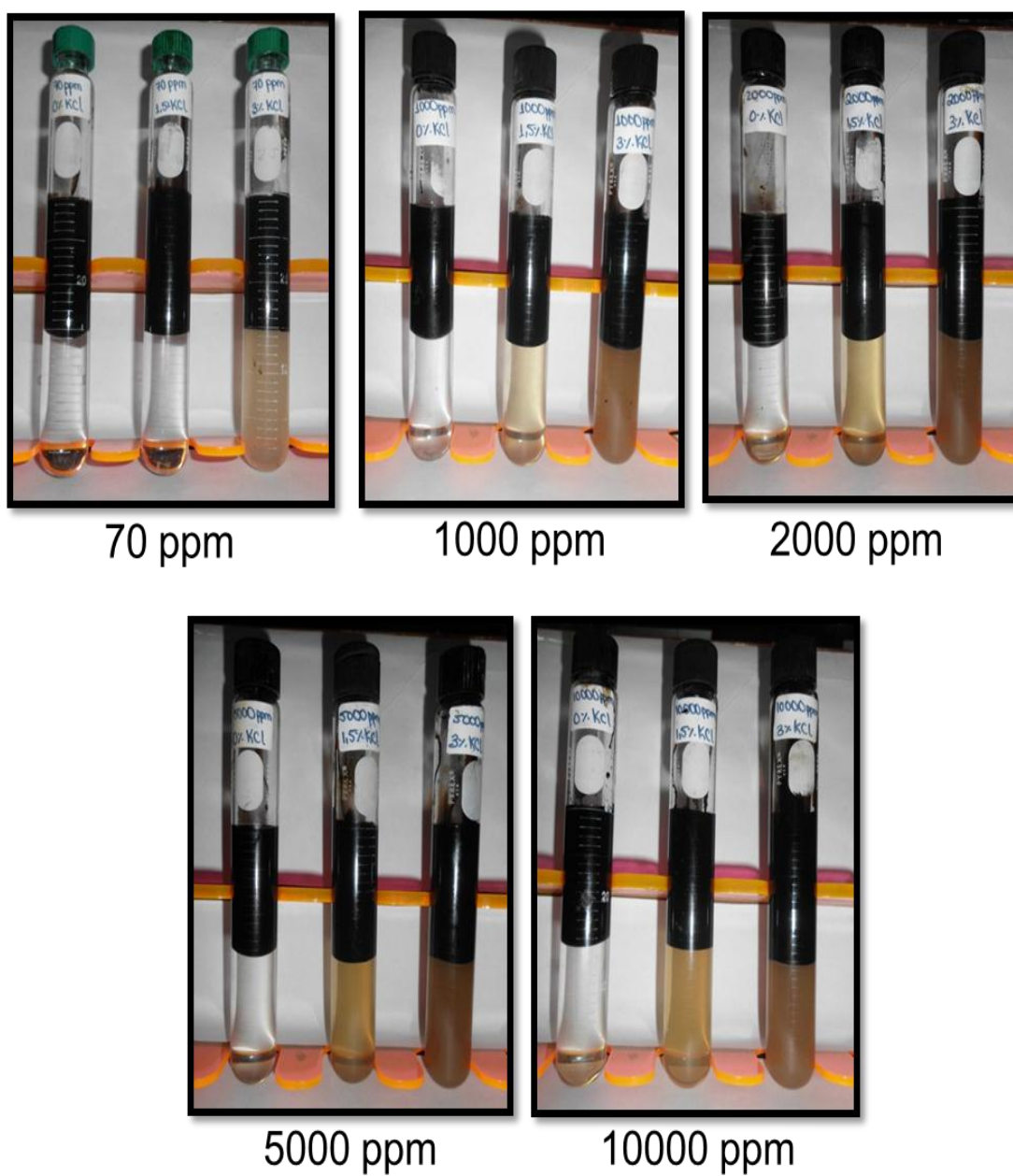


Figura D. 4. Comportamiento de fases para cada una de las concentraciones de surfactante evaluadas en función de la variación del % KCL a 0%, 1.5 % y 3%. (50°C). Antes de ser agitadas.

APÉNDICE E

RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO

Tabla E. 1. Ángulo de contacto 70 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10)

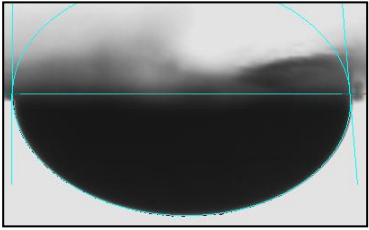
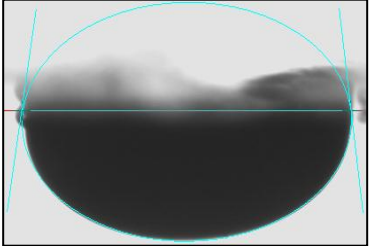
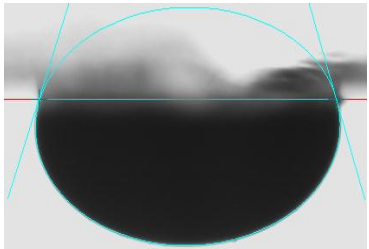
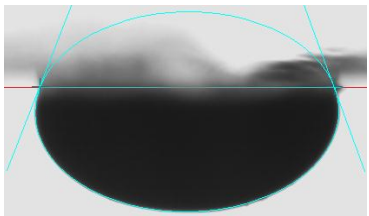
70ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)		
Ángulo de Contacto (°)	Estado de Mojabilidad	Imagen
89.5°	MA	 A grayscale image of a liquid droplet on a surface. A red circle is drawn around the droplet, and a horizontal red line is tangent to the contact line. The contact angle is indicated by a red arc.
80.5°	MA	 A grayscale image of a liquid droplet on a surface. A red circle is drawn around the droplet, and a horizontal red line is tangent to the contact line. The contact angle is indicated by a red arc.
68.8°	MA	 A grayscale image of a liquid droplet on a surface. A red circle is drawn around the droplet, and a horizontal red line is tangent to the contact line. The contact angle is indicated by a red arc.
68°	MA	 A grayscale image of a liquid droplet on a surface. A red circle is drawn around the droplet, and a horizontal red line is tangent to the contact line. The contact angle is indicated by a red arc.

Tabla E. 2. Ángulo de contacto 500 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10)

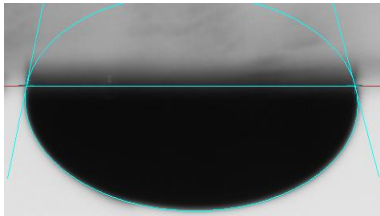
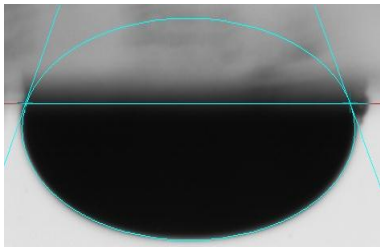
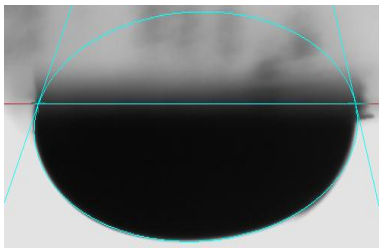
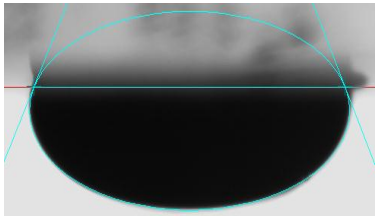
500ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)			
Tiempo Inmersión (min)	Ángulo de Contacto	Estado de Mojabilidad	Imagen
0	76.4°	MA	
10	64.8°	MA	
20	63.2°	MA	
30	62.7°	MA	

Tabla E. 3. Ángulo de contacto 800 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10)

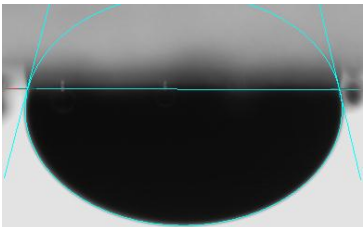
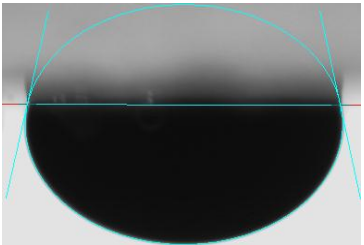
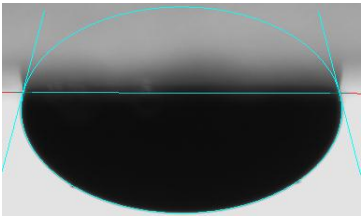
800ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)		
Ángulo de Contacto (°)	Estado de Mojabilidad	Imagen
88.2°	MA	
75.8°	MA	
76.9°	MA	
76.7°	MA	

Tabla E. 4. Ángulo de contacto 2000 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10)

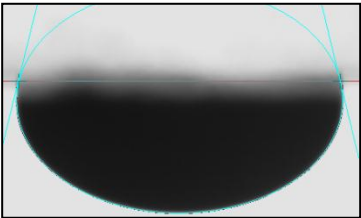
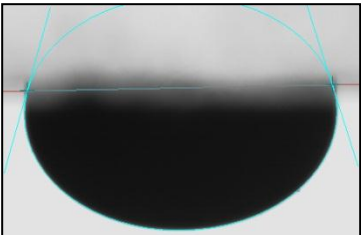
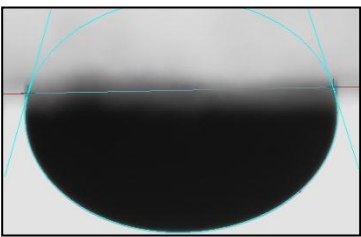
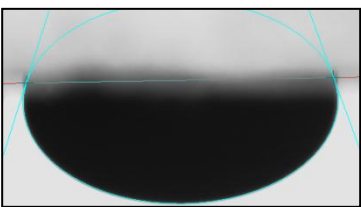
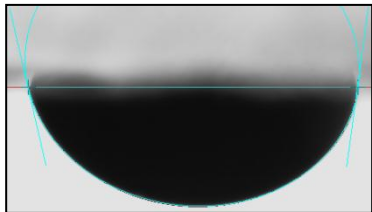
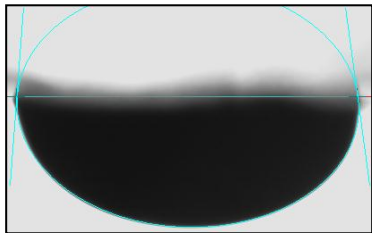
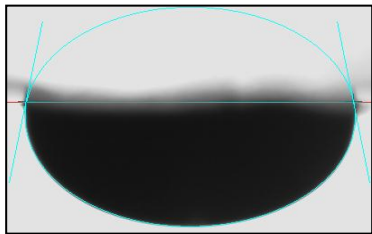
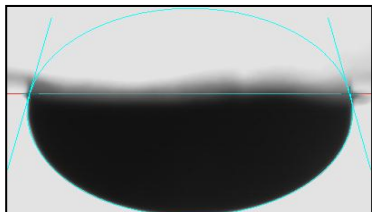
2000ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)		
Ángulo de Contacto (°)	Estado de Mojabilidad	Imagen
76.2°	MA	
71.8°	MA	
71.4°	MA	
71.8°	MA	

Tabla E. 5. Ángulo de contacto 5000 ppm surfactante + 3%KCl (pH=10)

5000ppm Surfactante + 3% KCl (pH=10)			
Tiempo Inmersión (min)	Ángulo de Contacto	Estado de Mojabilidad	Imagen
0	103.0°	MC	
10	85.8°	MA	
20	79.5°	MA	
30	76.1°	MA	

APÉNDICE F
VALORES DE DENSIDAD
ÍNDICE DE REFRACCIÓN
AJUSTE DE pH

*Interacción polímero/surfactante***Tabla F. 1.** Densidad e índice de refracción de las soluciones de surfactante (pH=10) para determinación de la CMC

[ppm]	Temperatura (°C)	Densidad (gr/cc)	Índice de refracción
10	50	0.98829	1.33288
20	50	0.98830	1.33297
30	50	0.98829	1.33301
40	50	0.98830	1.33299
50	50	0.98831	1.33135
60	50	0.98831	1.33309
70	50	0.98832	1.33301
80	50	0.98833	1.33303
90	50	0.98834	1.33304
100	50	0.98836	1.33303

Tabla F. 2. pH y cantidad de MEA de las soluciones de surfactante a pH=10, 0% KCl

[ppm]	pH inicial	MEA (ml)	MEA (gr)	% p/p MEA	[ppm] MEA	pH ajustado
10	4.89	0.002	0.0020432	0.003	25.54	10.04
20	4.66	0.004	0.0040864	0.005	51.08	10.00
30	4.28	0.004	0.0040864	0.005	51.08	10.01
40	4.18	0.005	0.005108	0.006	63.85	10.00
50	4.11	0.005	0.005108	0.006	63.85	10.00
60	4.06	0.005	0.005108	0.006	63.85	9.99
70	3.94	0.006	0.0061295	0.008	76.62	10.02
80	3.89	0.007	0.0071511	0.009	89.39	10.0
90	3.81	0.007	0.0071511	0.009	89.39	10.01
100	3.78	0.008	0.0081727	0.010	102.16	10.05

Nota: estos cálculos están en base a un volumen de solución de 80 ml y la densidad de la MEA@18°C=1.02159 gr/cc, (la densidad de la MEA está en base a la temperatura debido a que las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente). El pH inicial de las soluciones es del surfactante más la sal, antes de ajustar con MEA.

Interacción polímero/surfactante

Tabla F. 3. Densidad e índice de refracción de las soluciones de surfactante (pH=10)/3% KCl para determinación de la concentración óptima de surfactante

[ppm]	Temperatura	Densidad (gr/cc)	Índice de refracción
	(°C)		
70	50	1.00363	1.33312
500	50	1.00541	1.33311
800	50	1.00566	1.33315
1000	50	1.00581	1.33314
2000	50	1.00609	1.33325
5000	50	1.00812	1.33312
10000	50	1.00893	1.33321

Tabla F. 4. pH y cantidad de MEA de las soluciones de surfactante a pH=10, 3% KCl

[ppm]	pH inicial	MEA			[ppm] MEA	pH ajustado
		(ml)	MEA (gr)	% p/p MEA		
70	3,86	0,06	0,0612954	0,01	76,62	10,01
500	3,06	0,3	0,306477	0,04	383,10	10,1
800	2,96	0,35	0,3575565	0,05	446,95	10
1000	2,89	0,48	0,4903632	0,06	612,95	10,02
2000	2,64	0,65	0,6640335	0,08	830,04	10
5000	2,31	1,98	2,0227482	0,25	2528,44	10

Nota: estos cálculos están en base a un volumen de solución de 800 ml y la densidad de la MEA@18°C=1.02159 gr/cc (la densidad de la MEA está en base a la temperatura debido a que las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente). El pH inicial de las soluciones es del surfactante más la sal, antes de ajustar con MEA.

Interacción polímero/surfactante

Tabla F. 5. Ajuste de pH y cantidad de MEA del sistema 3000 ppm Polímero + [ppm Surfactante]/ (3%KCl-pH=10)

[ppm]	pH inicial SAS+Polímero	MEA (ml)	MEA (gr)	% p/p MEA	[ppm] MEA	pH ajustado	[ppm] MEA TOTAL	%p/p total
70	9,46	0,053	0,054	0,007	67,68	10,14	144,30	0,01
500	8,68	0,501	0,511	0,064	639,77	10,04	1022,87	0,10
800	8,79	0,547	0,558	0,070	698,51	10,03	1145,46	0,11
1000	9,81	0,08	0,0817	0,010	102,16	10,00	715,11	0,07
2000	9,9	0,12	0,122	0,015	153,24	10,00	983,28	0,10
5000	9,96	0,13	0,132	0,017	166,01	10,00	2694,44	0,27

Nota: El pH inicial SAS + polímero representa el pH luego que se han mezclado ambos componentes, teniendo en cuenta que antes de agregar el polímero, la SAS es ajustada a pH=10. El [ppm] MEA TOTAL representa la suma de cantidad de MEA empleada para alcanzar un pH=10, antes y después que fue añadido el polímero. Estos cálculos están en base a un volumen de solución de 800 ml y la densidad de la MEA@18°C=1.02159 gr/cc (la densidad de la MEA está en base a la temperatura debido a que las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente).

Tabla F. 6. Densidad e índice de refracción de la solución acuosa de polímero a diferentes concentraciones

Conc. Polímero [ppm]	Temp. (°C)	Densidad (gr/cc)	Índice de refracción (adim)
500	50	0,98835	1,33278
1000	50	0,98884	1,33285
2000	50	0,98910	1,33291
3000	50	0.98923	1.33363

Tabla F. 7. Densidad e índice de refracción del agua destilada

	Temperatura (°C)	Densidad (gr/cc)	Índice de refracción (adim)
Agua destilada	50	0.98695	1.33299