

Proyecto Integrador Profesional para Optar por el Título de
Ingeniero Químico

**NANOFLUIDOS PARA LA
RECUPERACIÓN MEJORADA DE
PETRÓLEO**

Autor: Agustin D. Pizarro

Directora: Dra. Laura G. Fernández



Laboratorio de Operaciones

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional del Comahue

Neuquén, Patagonia Argentina.

Junio 2018

RESUMEN

La aplicación de técnicas de recuperación terciaria mediante la inyección de químicos, CEOR, está en pleno desarrollo en los yacimientos maduros de Argentina. Soluciones de poliacrilamidas son inyectadas al reservorio como fluido desplazante con el fin de aumentar la viscosidad con respecto al agua de inyección, mejorando la eficiencia de barrido areal y por ende la recuperación del crudo. Por otro lado, la síntesis de nanocompuestos ha despertado gran interés en los últimos años, especialmente debido a la gran variedad de aplicaciones y nuevos materiales que se están generando y a la importancia que tienen en la economía global actual, lo cual se estima será cada vez mayor en el futuro. De la combinación de estas dos situaciones nace este trabajo, con el objetivo de aplicar la nanotecnología en la recuperación mejorada de petróleo generando fluidos de inyección compuestos por soluciones poliméricas con adición de nanopartículas.

La fabricación de un nanosistema es un desafío, es difícil dispersar una sustancia inorgánica de manera homogénea y a escala nanométrica en una matriz o solución polimérica por la que no tiene afinidad. El comportamiento de una nanopartícula, como tamaño y estado de agregación, depende fuertemente del medio en que se encuentre dispersa. En la primer parte de este trabajo se conformó un nanofluido para estudiar su inyectividad a través de un ensayo de barrido en medio poroso utilizando nanopartículas de sílice provistas en suspensión, lo que resultó satisfactorio. Luego se abordó el análisis de estabilidad, tamaño y potencial Z de nanopartículas, en donde los escenarios fueron salmueras sintéticas ajustadas para condiciones de reservorio y surfactantes de aplicación en EOR. Aquí se demostró que la dispersión de nanopartículas en surfactante mejora no solo la estabilidad del sistema, si no también disminuye el tamaño en que se encuentran y en algunos casos resulta indispensable para mantener la dispersión.

En la segunda parte, se logró modificar no solo las propiedades del fluido desplazante, si no las del fluido desplazado, a través de la aplicación de un aditivo orgánico. Este aditivo demostró ser capaz de disminuir considerablemente la viscosidad del petróleo crudo, por lo que se utilizó para conformar un nuevo fluido inteligente que se aplicó en un ensayo de barrido para estudiar el porcentaje de recuperación mejorada de petróleo que provoca.

Palabras clave: CEOR, poliacrilamidas, surfactantes, nanopartículas, ensayos de barrido

ABSTRACT

The application of tertiary recovery techniques through chemical injection, CEOR, is in full development in the mature reservoirs of Argentina. Polyacrylamide solutions are injected into the reservoir as a displacing fluid in order to increase the viscosity of the injection water, improving the efficiency of the areal sweeping and therefore the recovery of crude oil. On the other hand, the synthesis of nanocomposites has gained great interest in last years, especially due to the wide variety of applications and new materials that are being developed and the importance they have in the current global economy, which will be every time greater in future. The combination of these two situations gave place to this work, with the objective of applying nanotechnology in the enhanced oil recovery by synthesizing injection fluids composed of polymer solutions with the addition of nanoparticles.

The generation of a nanosystem is a challenge, it is difficult to disperse an inorganic substance homogeneously and on a nanometric scale in a matrix or polymer solution for which it has no affinity. The behavior of a nanoparticle, such as size and aggregation state, depends strongly on the medium in which it is dispersed. In the first part of this work, a nanofluid was synthesized to study its injectivity through a porous medium sweep test, using silica nanoparticles provided in suspension, which was satisfactory. Then, the stability, size and zeta potential of the nanoparticles were analyzed, where the scenarios were synthetic brines adjusted for reservoir conditions and specific surfactants for EOR. Here it was demonstrated that the dispersion of nanoparticles in surfactant not only improves the stability of the system, but also decreases the size in which they are found and in some cases is essential to maintain the dispersion.

In the second part, it was possible to modify not only the properties of the displacing fluid, but also those of the displaced fluid, through the application of an organic additive. This additive proved to be able to considerably reduce the viscosity of crude oil, so it was used to form a new intelligent fluid that was applied in a sweeping test to study the percentage of improved oil recovery that it causes.

Keywords: CEOR, polyacrylamides, surfactants, nanoparticles, sweeping tests

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE CONTENIDOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vi
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Fundamentos del presente trabajo	2
1.1.1 Nanotecnología como estrategia de desarrollo industrial	2
1.1.2 Recuperación Mejorada de Petróleo	4
1.1.3 Nanotecnología en CEOR	8
1.1.4 Recuperación Mejorada de Petróleo en Argentina	9
1.2 Marco conceptual	11
1.2.1 Reología	11
1.2.2 Tensión interfacial	18
1.2.3 Nanopartículas	20
1.3 Objetivos	21
1.3.1 Objetivo General	21
1.3.2 Objetivos Específicos	22
2 MATERIALES Y MÉTODOS	25
2.1 Materiales	25
2.1.1 Polímeros para la conformación de los fluidos de inyección	25
2.1.2 Surfactantes para la conformación de los fluidos de inyección	27
2.1.3 Partículas inorgánicas	28
2.2 Métodos	28

2.2.1	Ensayos reológicos	28
2.2.2	Dispersión de luz dinámica	29
2.2.3	Potencial Z.....	29
2.2.4	Preparación de fluidos según norma API RP 63	30
2.2.5	Ensayo de barrido en celda triaxial	31
2.2.6	Determinación y caracterización de efluentes en ensayo de barrido.....	33
2.2.7	Determinación de la tensión interfacial	35
2.2.8	Estudio de sedimentación a través de turbidimetría	36
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1	Parte I: Desarrollo de fluidos desplazantes sin afectar propiedades del petróleo en un reservorio	39
3.1.1	Análisis reológico y modelado con Carreau del nanofluido PSN con nanopartículas de sílice en suspensión	39
3.1.2	Estudio de inyectividad del nanofluido PSN en celda triaxial	43
3.1.3	Análisis de dispersión, estabilidad y tamaño de partículas	47
3.1.4	Conformación de nanofluido PSN con nanopartículas de sílice en polvo y análisis reológico	52
3.1.5	Mediciones de tensión interfacial para sistemas surfactante-partícula.....	54
3.2	Parte II: Desarrollo de fluidos desplazantes afectando propiedades del petróleo en un reservorio	55
3.2.1	Reología del petróleo luego del contacto con el aditivo a través de diferentes métodos de adición	55
3.2.2	Análisis reológico del polímero base para diferentes concentraciones de aditivo	58
3.2.3	Ensayo de barrido del fluido inteligente para análisis de recuperación de petróleo	60
4	CONCLUSIONES.....	67

5	AGRADECIMIENTOS.....	69
6	BIBLIOGRAFÍA.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Representación del Proceso de Recuperación Mejorada de Petróleo	6
Figura 2-	Modelo de las placas paralelas de Newton.....	11
Figura 3:	Viscosidad dinámica y aparente en curvas de fluidez.....	12
Figura 4-	Curvas reológicas de fluidez y viscosidad para fluidos newtonianos, dilatantes y pseudoplásticos.....	14
Figura 5-	Curvas de viscosidad para fluidos tixotrópicos y reopéticos	14
Figura 6-	Ley de la potencia.....	15
Figura 7-	Modelo de Ellis.....	16
Figura 8-	Modelo de Carreau.....	17
Figura 9-	Interfase en sistema petróleo-agua.....	18
Figura 10-	Representación de una molécula de surfactante	19
Figura 11-	Efecto del surfactante en la interface petróleo-agua.....	19
Figura 12-	Estados de agregación de nanopartículas en suspensión	21
Figura 13-	Fórmula estructural de PAM	26
Figura 14-	Fórmula estructural de HPAM.....	26
Figura 15-	Reómetro Antor Paar MCR 302	28
Figura 16-	Zetasizer Nano ZS	29
Figura 17-	Representación del vórtice necesario para el agregado de polímero	30
Figura 18-	Equipamiento utilizado para el ensayo de barrido.....	31
Figura 19-	Representación de la transmisión de la luz a través de una muestra	33
Figura 20-	Espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor.....	34
Figura 21-	Alargamiento de la gota en spinning drop.....	36
Figura 22-	Spinning Drop Tensiometer SITE100	36
Figura 23-	Viscosidad vs tasa de corte para los sistemas P y PSN	40
Figura 24-	Evolución del comportamiento polímero-nanopartícula frente al aumento de esfuerzo de corte.....	43

Figura 25- Determinación de P y PSN en efluentes de ensayo de barrido	45
Figura 26- Comparación entre curvas obtenidas por los métodos químico y reológico	47
Figura 27- Distribución de tamaños de partículas en salmuera.....	49
Figura 28- Distribución de tamaños de partículas preparadas en surfactante	50
Figura 29- Estudio de sedimentación de la nanosílice en surfactante	51
Figura 30- Reología del nuevo nanofluido y comparación con sus referentes.....	53
Figura 31- Reología del petróleo ante agregado de aditivo utilizando diferentes técnicas ..	56
Figura 32- Muestra del contacto Petróleo-PSA luego de 24 horas a 80°C	57
Figura 33- Reología del petróleo luego de contacto con PSA.....	58
Figura 34- Efecto del aditivo en la reología del polímero	59
Figura 35- Separación bifásica del petróleo producido y los fluidos de inyección.....	63
Figura 36- Concentraciones de fluido inteligente en ensayo de barrido	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1- Composición de salmuera para conformación de nanofluido	39
Tabla 2- Parámetros obtenidos del ajuste con el modelo de Carreau	41
Tabla 3- Calibración método Bleach para el polímero y el nanofluido PSN	44
Tabla 4- Calibración reológica para el sistema PSN	46
Tabla 5- Composición de la salmuera de Cerro Dragón	48
Tabla 6- Resultados de tamaño y potencial Z de partículas en salmuera	49
Tabla 7-Resultados de tamaño y potencial Z para partículas preparadas en surfactante	49
Tabla 8- Estabilidad de la nanosílice en surfactante en el tiempo.....	52
Tabla 9- Medición del efecto del agregado de partículas en la tensión interfacial	54
Tabla 10- Calibración método yodo-almidón para PSA	61
Tabla 11- Calibración reológica para determinación de fluido PSA.....	61



Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Fundamentos, Marco Conceptual y Objetivos

“Los principios de la física, tal y como yo los conozco, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo... Los problemas de la química y la biología podrían evitarse si desarrollamos nuestra habilidad para ver lo que estamos haciendo, y para hacer cosas a nivel atómico.” **Richard Phillips Feynman.**



1 INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamentos del presente trabajo

1.1.1 Nanotecnología como estrategia de desarrollo industrial

La nanotecnología, más que como una tecnología específica, puede concebirse como un campo muy amplio y heterogéneo de la tecnología en el que se diseñan, caracterizan, producen y aplican materiales, componentes, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales, manteniendo un control sobre el tamaño y la forma de sus elementos constituyentes (átomos, moléculas ó macromoléculas) a nivel de la escala de los nanómetros (millonésima parte de un milímetro), de tal manera que posean al menos una propiedad característica nueva o mejorada debido al pequeño tamaño de sus constituyentes [1].

Este campo de la tecnología es de carácter completamente interdisciplinario, donde confluyen la química (manipulación de la materia como sistema), la física (propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas, entre otras), la biología (como destinatario o como parte del sistema) y la ingeniería (para realizar procesos que permitan aplicarla como tecnología a escala). Dentro del amplio espectro de aplicación de la nanotecnología, pueden destacarse algunos sectores de la industria en donde está produciendo considerable impacto, ya sea en aplicaciones basadas en su totalidad o en parte en nanotecnología, y en forma de proceso, producto de mercado o materia prima. Algunos de estos sectores consisten en: tecnologías de la información y las telecomunicaciones, industrias automotriz, de biotecnología, médica y farmacéutica, metal-mecánica y de bienes de equipo, textil, petroquímicas y de energía.

Si bien en la actualidad, tanto el desarrollo como la aplicación de la nanotecnología pueden considerarse en sus comienzos, su impacto en la industria es ya una realidad. La evolución de esta tecnología ha influido en un gran número de segmentos industriales y la actividad económica generada a partir de ella ha sido de gran magnitud y amplio alcance.

En el año 2004, un informe de la consultora Lux-Research señalaba que el mercado global de productos nanotecnológicos alcanzaba valores superiores a US\$ 1 billón, estimando que incrementaría hasta alcanzar los 8,6 billones de dólares. Estas inversiones en



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

nanotecnología, se repartían por regiones en el mundo concentrándose principalmente en Estados Unidos, Asia y Europa, tanto para el sector público como el privado [2].

Luego, en 2011, a través del portal Nanotech News, la empresa analista de mercado Científica presentaba las tendencias en la financiación global de la nanotecnología, mostrando que en los últimos 10 años, los gobiernos de todo el mundo habían invertido más de 67500 millones de dólares en la financiación de la nanotecnología. Estados Unidos y China se encuentran encabezando los países con mayor inversión [3].

Desde sus comienzos y hasta el día de hoy, la nanotecnología se encuentra en constante desarrollo, y promete continuar con la misma tendencia en el futuro. En los próximos años se espera un gran crecimiento de su demanda, desempeñando un papel fundamental en el desarrollo industrial.

Para que un país pueda aprovechar las tecnologías emergentes, debe contar con una combinación de excelencia académica, mano de obra calificada y disponibilidad de capital inicial para asegurar la transferencia efectiva de tecnología. Es de suma importancia lograr articulación entre la investigación aplicada y la industria.

La revolución de la nanotecnología también está sucediendo en Argentina. En los últimos años se han conformado grupos e institutos de investigación abocados al área. Según el ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, junto con la biotecnología y las TIC's, la nanotecnología es una de las tres tecnologías de propósito general prioritarias para el desarrollo socioeconómico del país. El Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) expresa que se ha asumido la tarea de fortalecer de manera eficiente la investigación aplicada en cuestiones de interés estratégico nacional como lo son las micro y nanotecnologías, dado el impacto que han alcanzado en la competitividad industrial y en la economía actual. También considera que las nanotecnologías tienen un carácter transversal y que actualmente no existe un mercado de las mismas, sino una cadena de valor. Dentro de esta cadena de valor, se presentan las nano-materias primas, los productos intermedios que incluyan nano-componentes y los productos terminados con incorporación de nanotecnología. Por último, asegura que se está trabajando en la inserción de las pequeñas y medianas empresas del país en estas tecnologías, acercándoles difusión y capacitación y



estableciendo comunicación con laboratorios, con el objetivo de establecer sólidas redes interdisciplinarias en el proceso de investigación, desarrollo y transferencia [4], [5].

1.1.2 Recuperación Mejorada de Petróleo

Cómo se discutió en el apartado anterior, formando parte del amplio campo de aplicación de la nanotecnología en la industria, se encuentra la del petróleo y el gas. Aquí, las aplicaciones propuestas pueden dividirse en seis áreas: detección o imagen, recuperación mejorada de petróleo, control de la movilidad del gas, perforación y terminación, tratamiento de fluidos producidos y explotación de reservorios compactos. Este trabajo centrará su interés en la aplicación de la nanotecnología en la recuperación mejorada de petróleo como estrategia de explotación de yacimientos petroleros [6].

Un yacimiento de petróleo puede definirse como un volumen poroso que contiene agua, petróleo y a veces una fase gaseosa. La proporción volumétrica del petróleo puede alcanzar a veces el 40% y la cantidad a producir del mismo depende de los factores presentes en el reservorio como las propiedades PVT de los fluidos, el tipo de empuje del reservorio y las características de la roca sedimentaria que lo conforma. La producción de petróleo involucra dos aspectos: el primero es la producción última posible en función de las técnicas empleadas, y el segundo es el ritmo de producción de acuerdo con el comportamiento de los pozos y de los diferentes métodos de estimulación aplicables.

Durante la primera etapa de la explotación del petróleo, recuperación primaria, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos productores bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a disminuir, provocando que el petróleo no consiga llegar a superficie. Cuando el aporte energético del yacimiento deja de ser suficiente, comienzan a ser necesarios aportes externos, dando por finalizado el período de recuperación primaria. El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15% [7].

La etapa siguiente de explotación, recuperación secundaria, consiste en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo (cómo por ejemplo agua) para mantener un gradiente de presión. Estos fluidos se inyectan por ciertos pozos (inyectores), y desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros pozos (productores). El



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

drenaje por agua permite elevar la recuperación del crudo originalmente en sitio hasta un promedio de 25-30% [7].

Luego de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía 60-80% del crudo originalmente en sitio. Las limitaciones de estos dos métodos, junto con el aumento del precio del crudo en la década del 70' alentaron a comenzar investigaciones con el fin de inyectar fluidos especiales y/o energía térmica con el propósito de aumentar la recuperación final, originando los procesos de *Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR, por sus siglas en inglés Enhanced Oil Recovery)* [7].

Se entiende entonces como recuperación mejorada a cualquier método que se aplique después de la recuperación secundaria por drenaje al agua (siendo entonces terciario) o bien en lugar de los métodos convencionales de recuperación secundaria por inyección de agua. La tendencia actual es aplicar estas técnicas antes de que se termine el drenaje con agua o incluso desde el comienzo del drenaje con agua.

Estos métodos se dividen en dos grandes clases: los métodos térmicos y los métodos de inyección de agua con productos químicos.

Los métodos térmicos consisten en: inyección cíclica de vapor (huff and puff), inyección continua de vapor (steam drive) y combustión in situ. Todos son aplicados en la actualidad, y la mayor experiencia reside en los campos de California (Estados Unidos) y Venezuela en lo que se refiere a los dos primeros métodos. El tercero es difícil de controlar y aún no se está utilizando comercialmente. Consisten esencialmente en inyectar energía y agua en el yacimiento, con el fin de reducir notablemente la viscosidad del crudo. Son métodos de aplicación casi imprescindible para la explotación de crudos pesados y extrapesados.

Los métodos químicos se clasifican en: métodos miscibles (solventes, dióxido de carbono, microemulsiones), métodos de baja tensión (surfactante), métodos alcalinos, inyección de agua viscosa (polímeros) y combinación de los anteriores (por ejemplo, inyección de un sistema polímero-surfactante).

El único método miscible que podría tener interés económico es el de inyección de dióxido de carbono. Los de inyección de microemulsiones para lograr miscibilidad entre agua y crudo requieren demasiada cantidad de surfactante como para ser económicos. Sin

embargo, la inyección de surfactante en la cercanía del pozo inyector puede actuar durante la primera etapa.

El método de inyección de soluciones poliméricas tiene un papel sólo físico, el de otorgar viscosidad al agua (50-100 cP). En general, puede combinarse con los métodos de inyección de surfactante en el proceso llamado micelar/polímero [7].

La combinación de los métodos de inyección de polímero y surfactante, da lugar a la técnica conocida como *drenaje con surfactante y polímero*. Este método consiste en inyectar sucesivamente diferentes fluidos, en donde cada inyección de un fluido diferente se llama “slug”. En tal sucesión de slugs, cada uno debe idealmente desplazarse en flujo tipo pistón, es decir que cada nuevo fluido debe empujar al que lo antecede.

La figura 1 representa el proceso de recuperación mejorada de petróleo, indicando los diferentes slugs de fluido existentes entre el pozo inyector y el pozo productor.

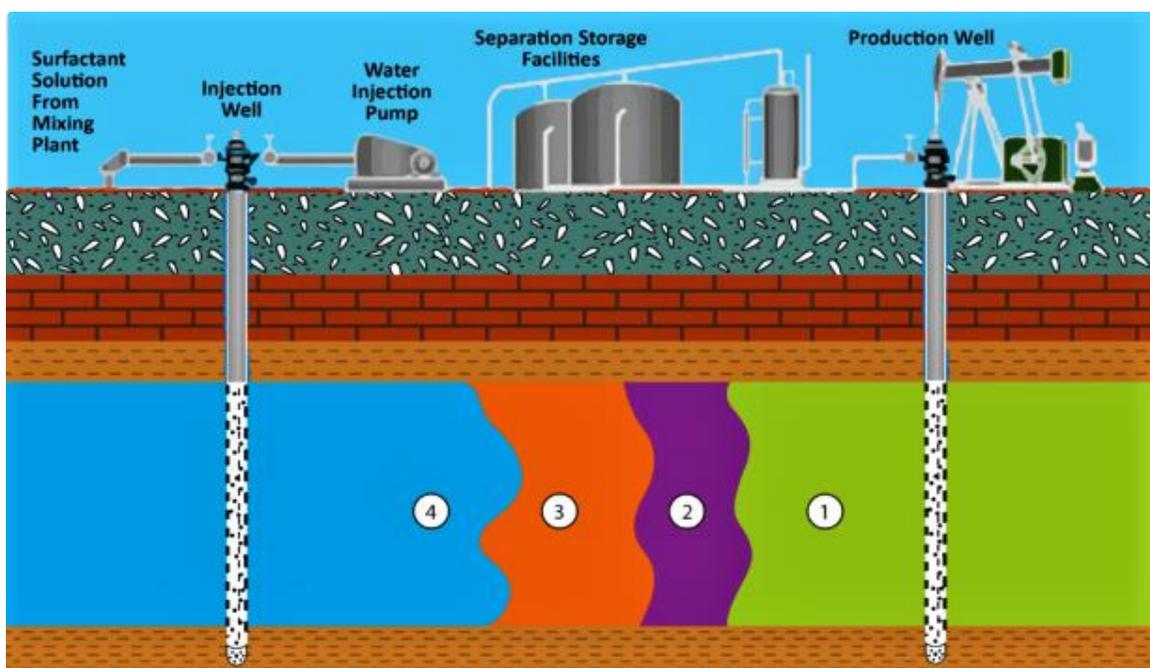


Figura 1: Representación del Proceso de Recuperación Mejorada de Petróleo

La región 1 mostrada en la Figura 1, corresponde al estado del yacimiento después del drenaje con agua y al banco de petróleo remanente. En cercanías del pozo productor, la saturación de crudo típicamente ronda el 30%. Se puede decir que el petróleo se encuentra en forma de glóbulos desconectados atrapados en los poros por fuerzas capilares.



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

Alejándose del pozo productor y antes de comenzar la región 2, se presenta una zona intermedia correspondiente al banco de petróleo. Representa un estado en el que se produce flujo bifásico, en donde la saturación de crudo es mayor que en cercanías al pozo productor. Esto se debe al slug de surfactante presente en la región 2, el cual está empujando hacia adelante una cierta cantidad de petróleo movilizado. Este petróleo coalesce con el petróleo atrapado y aumenta la saturación. Cuando el banco de petróleo alcanza el pozo productor, comienza la recuperación mejorada del mismo.

El frente del slug de surfactante es la zona donde la solución acuosa de surfactante entra en contacto con el crudo atrapado y lo moviliza. La movilización se efectúa principalmente por disminución de la tensión interfacial. Una formulación óptima hace que las emulsiones formadas sean inestables y que los glóbulos de petróleo movilizados coalezcan entre sí y con los glóbulos atrapados para formar una fase de crudo continua.

En un proceso que funciona idealmente, todo el petróleo está movilizado al pasar el tapón de surfactante. La zona límite entre las regiones 2 y 3 actúa como una reserva para compensar las pérdidas de surfactante por adsorción sobre la roca o transferencia hacia el petróleo. Desde el punto de vista práctico, permite también que el surfactante penetre en las zonas menos permeables y compensar ciertas inestabilidades.

El frente del slug de surfactante va reduciendo su tamaño a medida que transcurre el proceso, también podría diluirse con el agua de formación y el fluido que lo empuja. Para evitar reducir o reducir al máximo la degradación del slug de surfactante cuando este progresa en el yacimiento, se empuja con un fluido viscoso, que es una solución de polímeros hidrosolubles de tipo poliacrilamida.

El slug de polímero es representado por la región 3 en la Figura 1. Ya que el slug de surfactante es más viscoso que el agua, y que en el frente se producen emulsiones (que aumentan la viscosidad), es imprescindible disponer de un fluido de viscosidad de por lo menos 50-100 cP para evitar situaciones indeseadas. Por razones económicas no se puede inyectar polímeros hasta que el slug de surfactante haya llegado al pozo productor. La concentración de polímero va disminuyendo lentamente en la cola de la región 3, es decir que la transición con la región 4 es continua.



Finalmente, se empuja el polímero con una inyección de agua. Se toman las precauciones necesarias para que logre progresar sin complicaciones, inyectando un slug de polímero con “cola decreciente” y una velocidad de inyección baja.

Este método de producción, utilizando polímeros y surfactantes, si funciona correctamente puede permitir casi el 100% del petróleo residual en la zona barrida. Para esto debe estudiarse bien el sistema polímero-surfactante a conformar y realizar varios ensayos piloto previamente [7].

En cuanto al impacto económico del EOR, la consultora Zion Market Research publicó en un reporte que el mercado global de la Recuperación Mejorada, en 2014 fue valuado en 60 billones de dólares y se espera que en 2020 alcance los 225 billones. En términos de volumen, este mercado representó aproximadamente 2200 millones de barriles en 2014 [8].

1.1.3 Nanotecnología en CEOR

A la recuperación mejorada de petróleo por métodos químicos en la que utilizamos inyección de surfactantes y polímeros, puede incorporarse la aplicación de la nanotecnología. La utilización de nanopartículas en recuperación mejorada ha sido estudiada en profundidad. Con ellas se busca alcanzar cambios adicionales en las propiedades de los fluidos y en las interacciones de estos con el reservorio.

Una de ellas es la modificación de la mojabilidad de la roca y reducción de la tensión interfacial petróleo/agua. Las nanopartículas son lo suficientemente pequeñas para pasar a través de las gargantas porales de los reservorios, logrando así acceder al petróleo residual microscópicamente. Pueden reducir la tensión y modificar la mojabilidad debido a su reactividad superficial, logrando así disminuir las fuerzas capilares que el petróleo necesita sobrepasar para ser movilizado.

Se busca también producir una reducción en la viscosidad del crudo y mejorar la viscosidad del fluido de inyección. Para lograr una mejora en la eficiencia de recuperación macroscópica, se utilizan polímeros para otorgar mayor viscosidad al agua de inyección. La presencia de nanopartículas puede incrementar también la viscosidad de la solución polimérica, permitiendo en algunos casos incluso reducir la concentración de polímero a utilizar.

Es así que para EOR se propone el desarrollo de sistemas complejos para ser utilizados como fluidos de inyección, que en adelante se denominarán Nanofluidos. Este nanofluido (PSN) está conformado por polímero: para otorgarle al agua de inyección poder viscosificante y alterar la relación de movilidad agua-petróleo; nanopartículas: para mantener la viscosidad por interacción química nanopartícula-polímero y evitar la degradación mecánica cuando se somete al fluido a altas tasas de corte en el reservorio; y surfactante: para disminuir la tensión interfacial petróleo-agua.

No cualquier mezcla física de polímero, surfactante y material inorgánico constituye un nanofluido. La fase inorgánica debe estar distribuida en forma homogénea y debe ser de tamaño nanométrico. Para que el sistema no se separe en fases discretas y mantenga la homogeneidad deseada, debe existir buena interacción entre los componentes orgánicos e inorgánicos del mismo.

La presencia de determinados aditivos orgánicos, puede modificar el comportamiento reológico del crudo y disminuir su viscosidad, lo que representa una potencial estrategia para la producción y/o transporte de petróleo [9].

Abordando el desafío de modificar también propiedades del fluido desplazado, surge la incorporación de aditivos orgánicos en reemplazo de las nanopartículas inorgánicas para la conformación de otro sistema complejo a utilizar como fluido de inyección. Esta mezcla constituida por polímero, surfactante y aditivo orgánico otorga poder viscosificante al agua de inyección, altera la relación de movilidad agua-petróleo, disminuye la tensión interfacial petróleo-agua y disminuye la viscosidad del petróleo, dando lugar al sistema denominado Fluido Inteligente (PSA).

1.1.4 Recuperación Mejorada de Petróleo en Argentina

En la región Comahue-Argentina, una de las principales actividades económicas es la extracción de petróleo. Actualmente, para aumentar la eficiencia de extracción, los operadores locales están comenzando a aplicar técnicas de recuperación mejorada de petróleo por la inyección de un batch de sistemas químicos con objetivos específicos en pozos inyectoros, previo a la inyección de agua en el yacimiento. Se está trabajando en obtener formulaciones de fluidos que aumenten la recuperación de petróleo en condiciones de operación económicamente razonables.



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

En el año 2009, el Instituto Argentino del Petróleo y el Gas (IAPG) firmó junto con el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva un acuerdo-marco, con el fin de impulsar el diseño y ejecución de proyectos que ayudaran a poner en valor de nuevos conocimientos y la mejora de la productividad de este sector energético. Así es que surgió entonces como alternativa, dentro de un amplio espectro de posibilidades, lo que se denominó como *Proyecto de Investigación e Innovación en Recuperación Mejorada de Petróleo*, focalizado en la inyección de productos químicos.

Así tomó vida un emprendimiento único hasta ahora en nuestro país, impulsado por seis empresas que dejaron de lado sus intereses particulares para trabajar de manera conjunta, con el fin de desarrollar una plataforma tecnológica que permita identificar, seleccionar, diseñar e implementar proyectos de CEOR en Argentina. De esta manera, YPF S.A., Pan American Energy LLC Suc. Arg., Tecpetrol S.A., Pluspetrol S.A., Chevron Arg. S.R.L. y Petrobras Argentina S.A., manifiestan su objetivo común de mejorar la productividad de los yacimientos del país y de incrementar las reservas de petróleo.

Las empresas involucradas coordinaron el proyecto formando una comisión técnica integrada por un representante de cada una de ellas, cuya primera tarea fue la de convocar a todos aquellos grupos de investigación del sistema público que pudieran contribuir con el proyecto, demostrando sus experiencias y antecedentes. Luego evaluar todos los establecimientos que se postularon, se seleccionaron tres grupos pertenecientes a las facultades de ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, de la Universidad de Buenos Aires y de la Universidad Nacional de Cuyo. De esta forma, junto con el IAPG, quedó formada la totalidad de participantes del proyecto y sus respectivas funciones.

Para trabajar en la investigación con datos reales y específicos, y ajustar el proyecto a problemática del país, se seleccionaron dos reservorios locales. Para ello se tuvieron en cuenta las cuencas más representativas e importantes del país, con mayor potencial de implementación de proyectos de CEOR. La elección resultó en dos yacimientos muy importantes de la Argentina: El Trapial (Cuenca Neuquina) y Cerro Dragón Bloque CD IVW (Cuenca del Golfo San Jorge), ambos con altos valores de petróleo original in situ [10].

1.2 Marco conceptual

1.2.1 Reología

La viscosidad dinámica (μ) de un fluido se define como una medida de su resistencia a fluir, representando su fricción interna. Cuando una capa de fluido comienza a moverse con respecto a otra esta fricción se vuelve aparente, por lo tanto la viscosidad se denomina viscosidad aparente o viscosidad del fluido en movimiento (η). Cuanto mayor es esta fricción, mayor es la fuerza de corte (shear stress, en inglés) que se requiere para causar el movimiento.

Isaac Newton definió la viscosidad a través del modelo de placas paralelas. En él se considera un fluido contenido entre dos grandes placas paralelas, de área A , separadas por una distancia muy pequeña y que son movidas en la misma dirección (x) pero a velocidades diferentes, u_1 y u_2 , con $u_1 < u_2$ (Figura 2). Una vez alcanzado el estado estacionario en el movimiento, la fuerza (F) necesaria para mantener el gradiente de velocidad es proporcional al mismo. Esta es la ley de Newton de la viscosidad (Ecuación 1) y los fluidos que la cumplen se denominan newtonianos.

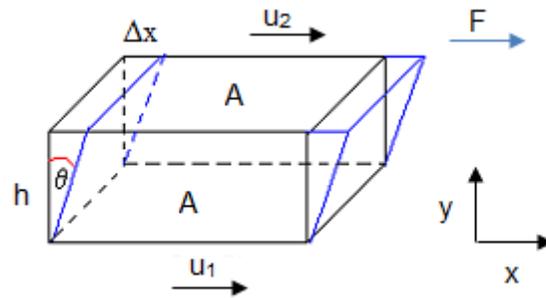


Figura 2- Modelo de las placas paralelas de Newton

$$\tau = \frac{F}{A} = \mu \frac{du}{dy} = \mu \frac{dy}{dt} = \mu \dot{\gamma}$$

Ecuación 1 – Ley de Newton de la viscosidad

Aquí, el esfuerzo de cizalla, esfuerzo de corte, tensión de corte, tensión de cizalla, o shear stress τ ($\text{N/m}^2 = \text{Pa}$) representa el cociente entre la fuerza tangencial (F) y el área de la placa sobre la que se aplica (A), es decir, $\tau = F/A$. Este tipo de esfuerzo produce

deformación de cizalla γ , que se define como la relación entre la distancia horizontal que se desplaza una placa respecto de la otra (Δx) y su separación vertical (h), es decir, $\gamma = \Delta x/h$.

La velocidad de deformación, velocidad de cizalla, tasa de corte o shear rate $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) simboliza la velocidad de variación de la deformación, es decir, es la diferencia entre las velocidades de dos capas sobre la distancia que las separa.

La viscosidad dinámica se mide usualmente en Pascales por segundo ($Pa \cdot s$) o en centiPoise (cP), siendo $1 Pa \cdot s = 1000 cP$. No todos los fluidos cumplen una relación proporcional entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, es decir, no poseen una viscosidad dinámica constante. A estos fluidos se los denomina no newtonianos. En ellos se utiliza como “viscosidad” a otro parámetro, la viscosidad aparente (η), que posee las mismas unidades que μ , y la reemplaza en la ecuación 1 en estos casos. La viscosidad aparente se define como el cociente entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación (tasa de corte) en cada punto de una curva de fluidez (τ vs $\dot{\gamma}$) como se representa en la Figura

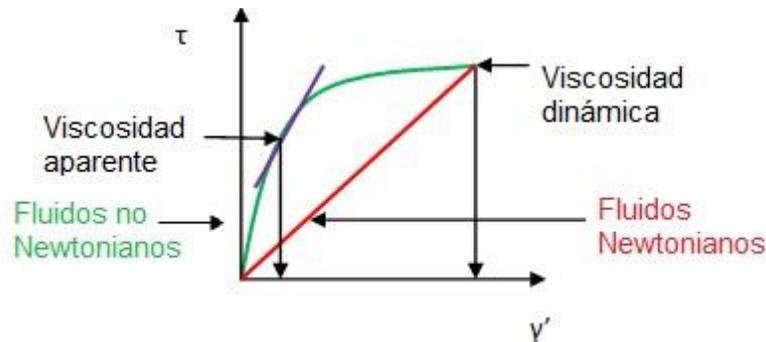


Figura 3: Viscosidad dinámica y aparente en curvas de fluidez

La viscosidad, en forma general, disminuye con la temperatura, aumenta con la presión (de manera despreciable en la mayoría de los casos prácticos) y varía con la velocidad de deformación según el tipo de fluido.

1.2.1.1 Clasificación de los fluidos

La reología es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. Entonces, un fluido se puede definir como una sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo cortante. El comportamiento reológico se especifica a partir de la relación existente entre fuerza o

sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Esto puede medirse en instrumentos de laboratorio llamados reómetros. Según el comportamiento reológico podemos clasificar a los fluidos en tres grandes categorías: Newtonianos, no Newtonianos y viscoelásticos.

En los fluidos newtonianos existe una proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (Figura 4), por lo que en ellos la viscosidad es constante ($\mu = \eta = \text{cte}$). Un ejemplo es el caso del agua.

La mayoría de los materiales no se comportan de la manera que asumió Newton al explicar su modelo. Para estos materiales, ante un cambio de la tasa de corte, la viscosidad cambia de diversas maneras, por lo tanto no es una constante, más bien una función que depende de la tasa de corte y de las características propias del material en cuestión.

Según la manera en que se comporta la viscosidad en función de la tasa de corte, se pueden definir tres clases de fluidos: pseudoplásticos, dilatantes y plásticos. Los fluidos pseudoplásticos, son aquellos en los que a medida que aumenta la tasa de corte, la viscosidad disminuye. Ejemplos de sistemas que presentan este comportamiento son la mayoría de los polímeros, tanto en solución (a altas concentraciones) como fundidos. Los fluidos dilatantes, por el contrario, son aquellos en donde a medida que la tasa de corte aumenta, también lo hace la viscosidad. Se comportan de esta manera las soluciones concentradas de azúcar en agua y las suspensiones de almidón, por ejemplo. Por último, los fluidos plásticos son aquellos que se comportan como un sólido en condiciones estáticas. Se necesita un cierto esfuerzo de corte llamado esfuerzo umbral para que el material comience a fluir. Luego de este punto, el material se puede comportar como newtoniano (plástico de Bingham), pseudoplástico o dilatante. Este comportamiento lo poseen las pastas dentales y las arcillas. Los diferentes tipos de comportamiento se encuentran representados gráficamente en la Figura 4.

Teniendo en cuenta como varía la viscosidad en función del tiempo, para una velocidad de deformación constante, los fluidos no newtonianos tienen dos categorías adicionales. Los fluidos tixotrópicos son aquellos que disminuyen su viscosidad a lo largo del tiempo, cuando son sometidos a una tasa de corte constante, por ejemplo, las soluciones de proteínas o las suspensiones concentradas de arcillas. Por el contrario, los fluidos

reopéticos cuando son sometidos a una tasa de corte constante, aumentan su viscosidad con el tiempo, es el comportamiento del poliéster. En la figura 5 pueden observarse ambos comportamientos representados gráficamente.

Por otro lado, los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar propiedades viscosas y elásticas. Estas sustancias fluyen cuando se les aplica un esfuerzo de corte, pero tienen la particularidad de recuperar parcialmente su estado inicial, presentando entonces características de los cuerpos elásticos.

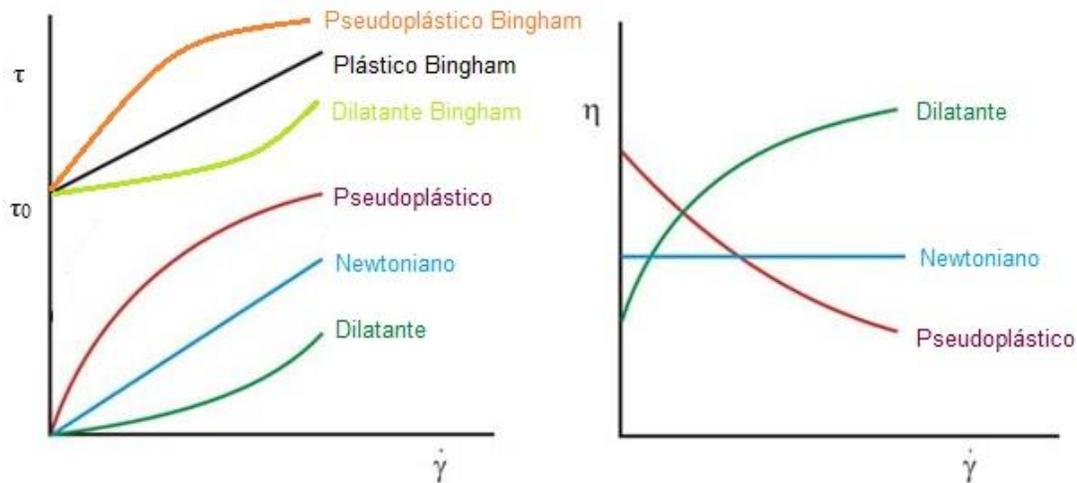


Figura 4- Curvas reológicas de fluidez y viscosidad para fluidos newtonianos, dilatantes y pseudoplásticos

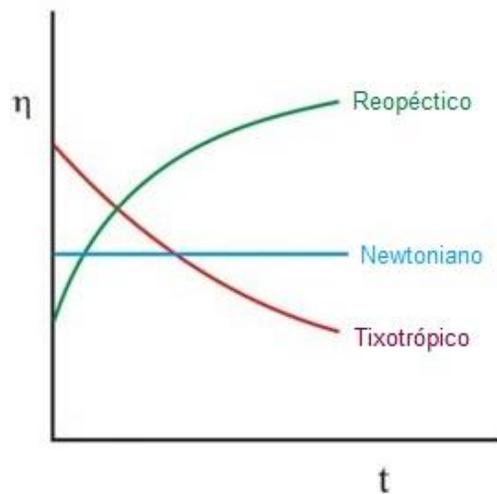


Figura 5- Curvas de viscosidad para fluidos tixotrópicos y reopéticos

1.2.1.2 Modelos de comportamiento

Existen diferentes modelos que tratan de explicar el comportamiento reológico independiente del tiempo de los fluidos no newtonianos. A continuación se explicarán los más utilizados para modelar las soluciones poliméricas que se utilizan en la industria petrolera.

El modelo más simple que se conoce se denomina ley de la potencia o modelo de Ostwald de Waele. Es un modelo de dos parámetros (K y n) que trata de explicar el comportamiento de los fluidos pseudoplásticos y dilatantes. La Ecuación 2 representa este modelo.

$$\eta = K * (\dot{\gamma})^{(n-1)} [=] \text{cP} \quad \text{Ecuación 2 – Ley de la potencia}$$

En donde η (cP o mPa*s) representa la viscosidad aparente, K (mPa*sⁿ) el índice de consistencia, $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) la tasa de corte y n el índice de la ley de la potencia.

Si n es menor que 1, el fluido se comporta como pseudoplástico; en cambio si n es mayor que 1, el fluido se comporta como dilatante. La determinación de los parámetros se puede realizar fácilmente a partir de datos experimentales representados en un gráfico en escala logarítmica-logarítmica, y realizando una regresión lineal sobre ellos para determinar (n-1) (la pendiente de la recta obtenida) y log K (la ordenada al origen de la recta) (Figura 6).

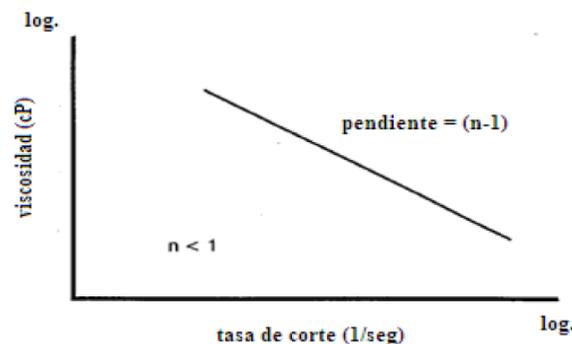


Figura 6- Ley de la potencia

Este modelo es muy útil cuando se trabaja con soluciones poliméricas a tasas de corte acotadas, alejadas de los extremos. Cuando se somete una solución de este tipo a tasas de corte extremadamente bajas o altas, exhibe comportamientos similares a los newtonianos que este modelo no predice. Por ende es primordial no extrapolar la ley de la potencia a

tasas de corte donde no se cuentan con datos experimentales que se hayan utilizado para calcular los parámetros del modelo.

Otro modelo más complejo es el modelo de Ellis. Éste es un modelo de tres parámetros, η_0 , α y $\tau_{1/2}$, que contiene como casos especiales a la ley de Newton y a la ley de la potencia. La expresión matemática del modelo se presenta en la Ecuación 3:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right)^{\alpha-1} \quad [=] \text{adim.}$$

Ecuación 3 – Modelo de Ellis

En donde η (cP) es la viscosidad aparente, η_0 (cP) es la viscosidad aparente a tasa de corte “cero” o muy baja, τ (mPa) es el esfuerzo de corte, $\tau_{1/2}$ (mPa) es el esfuerzo de corte cuando la viscosidad aparente es la mitad del valor de η_0 y α es el índice del modelo que puede considerarse el inverso del índice n de la ley de la potencia.

El modelo de Ellis anticipa la existencia de una zona de comportamiento newtoniano a bajas tasas de corte (Figura 7), cuando el valor del parámetro α es mayor que 1, pero logra predecir el comportamiento newtoniano de las soluciones poliméricas a altas tasas de corte.

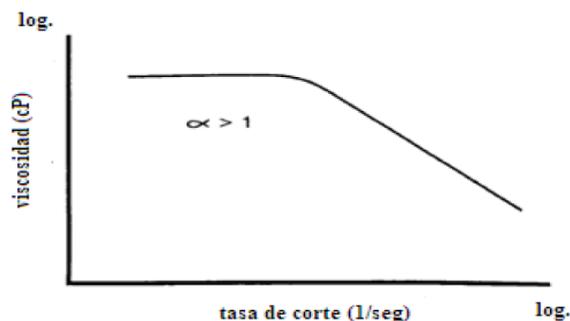


Figura 7- Modelo de Ellis

Luego de describir los modelos de Newton, Ostwald de Waele y Ellis, podemos abordar el desarrollo del modelo que resulta ser el más completo para describir las soluciones de poliácridamidas utilizadas en EOR, el modelo de Carreau [11].

Este modelo, que consta de cuatro parámetros, es especial para soluciones de baja concentración de polímeros de alto peso molecular, ya que predice el comportamiento

newtoniano a altas y bajas tasas de corte (Figura 8). Su expresión matemática se presenta en la ecuación 4:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad \text{Ecuación 1 – Modelo de Carreau}$$

Donde la variable independiente es la tasa de corte $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), la variable dependiente es la viscosidad aparente η (cP) y los cuatro parámetros del modelo son: η_0 (cP) la viscosidad aparente a tasa de corte cero o muy baja, η_{∞} (cP) la viscosidad aparente a muy alta tasa de corte, λ (s) es la constante de tiempo y $(n-1)$ es la pendiente de la porción de datos experimentales que corresponden a un comportamiento pseudoplástico.

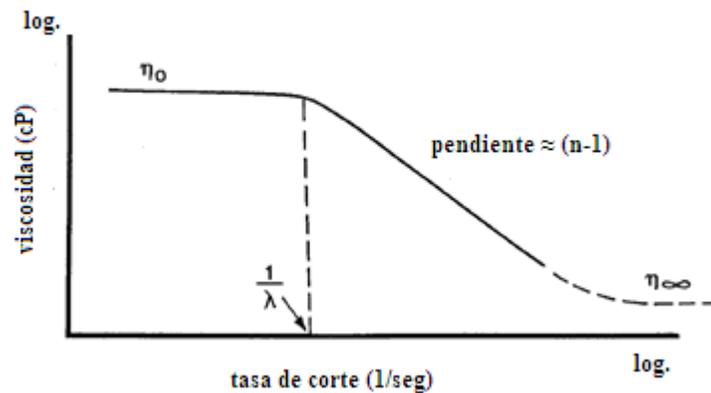


Figura 8- Modelo de Carreau

Si η_0 está disponible, el modelo proporciona un buen ajuste de los datos para soluciones poliméricas que se utilizan en la recuperación mejorada de petróleo.

Cuando no se dispone de datos de η_{∞} , como ocurre generalmente, se puede sustituir por la viscosidad aparente del disolvente (salmuera) utilizado para la preparación de las soluciones. La falta de datos de η_{∞} ocurre debido a que cuando se mide la viscosidad de la solución en un viscosímetro rotacional, las altas tasas de corte pueden generar turbulencia, y estos aparatos no están preparados para interpretar esos valores, ya que miden viscosidad suponiendo comportamiento laminar de las soluciones. Generalmente, a altas tasas de corte, se observan súbitos incrementos en las lecturas de viscosidad.

1.2.2 Tensión interfacial

Cuando dos líquidos inmiscibles entran en contacto, se origina entre ellos una superficie de interfase parecida a una membrana, llamada menisco (Figura 9). Cada uno de estos líquidos posee una energía que es el resultado de la diferencia del grado de atracción de las moléculas de la superficie entre ellas con la del grado de atracción de otra sustancia. El fenómeno de tensión interfacial se define entonces como la cantidad de energía necesaria para separar un área unitaria de una sustancia desde otra, dicho de otra forma, la energía necesaria para incrementar el área de la interfase en una unidad.

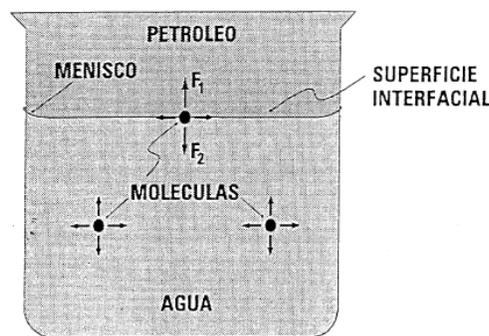


Figura 9- Interfase en sistema petróleo-agua

A medida que la tensión interfacial se hace más baja, las dos fases se aproximan a la miscibilidad. Un sistema siempre intentará reducir el área de contacto para alcanzar un estado de menor energía, la fuerza por unidad de longitud para crear una nueva área interfacial es expresada usualmente en dynas/cm y denotada con σ .

La reducción de la tensión interfacial petróleo/agua colabora con el desplazamiento del oil atrapado, debido a que mientras más alta sea la tensión interfacial, más energía se necesita para llevar las moléculas a la superficie. Para producir esto, en la industria del petróleo se utilizan surfactantes, también conocidos como agentes tensioactivos. Son agentes de humectación que bajan la tensión interfacial entre dos líquidos. Usualmente son compuestos orgánicos anfífilos, o que contienen grupos no polares hidrófobos o lipofílicos, solubles en hidrocarburo (colas) y grupos polares hidrofílicos (cabezas) solubles en agua (Figura 10). Por ello son solubles en solventes orgánicos y en agua.



Figura 10- Representación de una molécula de surfactante

Los surfactantes reducen la tensión interfacial adsorbiéndose en la interfase líquido-líquido, es por ello que todas sus aplicaciones y usos provienen de dos propiedades fundamentales: la capacidad de adsorberse en las interfaces y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas.

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer total o parcialmente su doble afinidad polar- no polar (Figura 11).

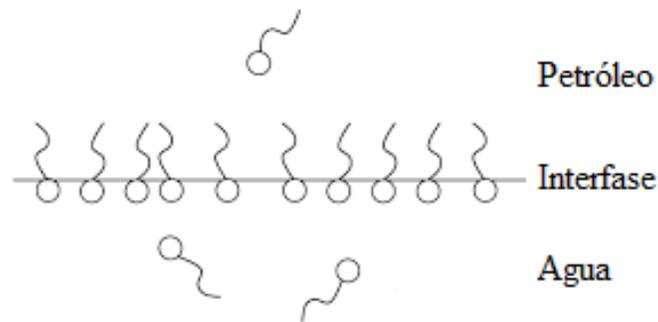


Figura 11- Efecto del surfactante en la interfase petróleo-agua

La asociación es un fenómeno impulsado por los efectos hidrófobos cuando se añade más de un surfactante a una solución acuosa. Es común utilizar formulaciones de mezclas de surfactantes para su aplicación en CEOR, por lo que la correcta elección de los mismos es esencial [12].

Dado que cada proyecto de recuperación mejorada es independiente, único y las condiciones de reservorio varían, es extremadamente importante diseñar y formular el agente tensoactivo adecuado con el objeto de optimizar su tratamiento. Pueden implementarse técnicas polímero-surfactante PS o surfactante S y mejorar la producción considerablemente. Una baja tensión interfacial es esencial para la recuperación de petróleo.

Utilizar una tecnología surfactante-polímero puede resultar muy efectiva, si es bien seleccionado, se requieren bajas concentraciones de surfactante, provee muy bajas tensiones interfaciales y puede ser aplicado como batch previo a la inyección de polímero o agua.

1.2.3 Nanopartículas

Una nanopartícula es una partícula que, por definición, mide menos de 100 nm. Generalmente son de naturaleza inorgánica, aunque pueden ser orgánicas o presentar funcionalizaciones con grupos orgánicos. Las nanopartículas de ciertos elementos o sustancias se comportan generalmente de manera muy diferente que sus contrapartes más grandes. Esto se debe principalmente a su elevada relación de área superficial a volumen. En otras palabras, la medida total de su superficie, con relación a la cantidad de espacio que ocupan, es mucho mayor que para los materiales a escala macroscópica.

La disponibilidad de las nanopartículas depende de su composición química, las nanopartículas pueden presentarse en varias formas, incluyendo la emulsión para partículas orgánicas y suspensión líquida o polvo para las inorgánicas. Una nanopartícula reacciona con otra en forma única, dependiendo de su forma particular; pueden atraerse o repelerse entre sí electromagnéticamente o ser gobernadas por débiles fuerzas de Van de Waals.

Entonces, las propiedades de las nanopartículas dependen de su forma, tamaño, características de superficie y estructura interna. La presencia de determinadas sustancias químicas también puede alterar dichas propiedades. La composición de las nanopartículas y los procesos químicos que tienen lugar en su superficie pueden alcanzar una gran complejidad. Las nanopartículas pueden agruparse o permanecer en estado libre, en función de las fuerzas de atracción o repulsión que intervengan entre ellas (Figura 12). Dada la gran aleatoriedad con las que las partículas pueden interactuar entre ellas y con el medio, no se encontrarán en un único tamaño y estado de agregación, si no en una distribución de los mismos.

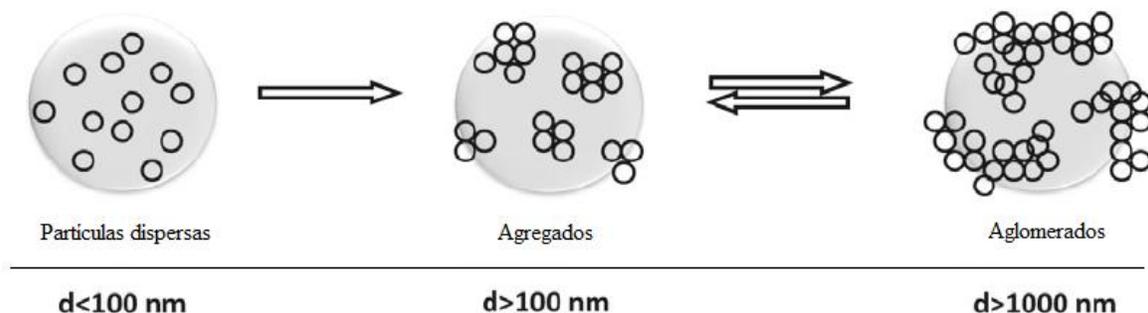


Figura 12- Estados de agregación de nanopartículas en suspensión

En presencia de agentes químicos tensoactivos, la superficie y las propiedades interfaciales de las nanopartículas pueden ser modificadas. Indirectamente, tales agentes pueden estabilizar contra la coagulación o agregación mediante la conservación de carga de la partícula y mediante la modificación de la capa más externa de la partícula. [13]

Un nanofluido (PSN), como se dijo anteriormente es un sistema complejo formado por polímero, surfactante y nanopartículas inorgánicas. Previo a su conformación resulta de gran interés conocer el comportamiento de las nanopartículas a utilizar, como tamaño y estado de agregación, cuando se encuentren dispersas en salmuera y en surfactante. Luego, también será crucial la interacción de las nanopartículas dispersas en surfactante con el polímero; se deben conservar las dimensiones nanométricas, no solo por la conservación de las propiedades, si como condición para que pueda ser aplicado en un proceso de CEOR. Este estado de agregación de los sistemas nanométricos puede estudiarse a través de mediciones de scattering por dispersión dinámica de luz, cómo se desarrollará más adelante.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Modificar soluciones de poliacrilamidas, surfactantes y su combinación en salmueras con la adición de nanopartículas y aditivos específicos; sintetizando así fluidos inteligentes para incrementar la recuperación de petróleo en yacimientos maduros en condiciones económicamente razonables.



1.3.2 Objetivos Específicos

1.3.2.1 Parte I:

Preparación de fluidos desplazantes sin afectar propiedades del petróleo de un reservorio:

- Análisis y selección de polímeros y surfactantes para conformación del fluido.
- Caracterización de nanopartículas inorgánicas: aplicación de nano y micropartículas provistas en suspensión y en polvo y de nanopartículas de alúmina en polvo.
- Síntesis de nanofluidos Polímeros-Nanopartícula-Surfactante: Combinar los efectos de nanopartículas y surfactantes para analizar la sinergia del sistema.
- Análisis del efecto de la concentración de nanopartículas sobre la estabilidad de fases.
- Análisis de la reología del sistema nanofluido y modelado con el modelo de Carreau.

Aplicación: Análisis de inyectividad de un nanofluido en medio poroso artificial en un ensayo de barrido dinámico

- Determinación de la concentración de la solución polimérica por método químico y reológico en la entrada y salida del núcleo poroso: Determinación de curvas de calibración y su aplicación.
- Análisis de inyectividad de las nanopartículas en el medio poroso.

1.3.2.2 Parte II:

Preparación de fluidos desplazantes afectando propiedades del petróleo de un reservorio:

- Estudios reológicos de crudos pesados cuyo comportamiento es no Newtoniano.
- Estudio de reología del crudo frente a la adición de un aditivo reductor de viscosidad.
- Efecto de la concentración del aditivo en la solución polimérica.
- Efecto de la concentración del aditivo en la solución del surfactante
- Síntesis del fluido inteligente.



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

Aplicación: Ensayo de barrido dinámico en condición de reservorio del fluido inteligente, en medio poroso artificial de características similares a un yacimiento de Argentina para analizar el efecto en la recuperación de petróleo.

- Determinación de la concentración de la solución polimérica por método químico y reológico en la entrada y salida del núcleo poroso: Determinación de curvas de calibración y su aplicación.
- Análisis de la recuperación de petróleo alcanzada.



Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

*"Lisa, in this house, we obey the laws of thermodynamics!" **Homer J. Simpson***

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Polímeros para la conformación de los fluidos de inyección

Los polímeros hidrosolubles que se utilizan en EOR deben, además de mejorar las propiedades reológicas del fluido de desplazamiento, resistir las condiciones a las que son sometidas en el reservorio, como altas concentraciones salinas, la presencia de iones bivalentes, altas temperaturas y tiempos de inyección prolongados, entre otras. Debido a que existe una gran cantidad de polímeros naturales y artificiales, y también la posible combinación como co-polímeros, existe un enorme número de opciones a la hora de su selección. Sin embargo, no todos los polímeros disponibles pueden ser inyectados en un proceso de recuperación mejorada.

Para que un polímero sea considerado como una opción para un proceso EOR, deberá en general:

- No poseer un enlace -O- en la cadena principal, para tener estabilidad térmica.
- Tener un grupo hidrofílico aniónico, para reducir la adsorción a las superficies rocosas.
- Lograr gran poder viscosificante en la solución acuosa.
- Poseer un grupo hidrofílico no iónico, para tener estabilidad química.

Algunos derivados de polisacáridos cumplen con estos requisitos y son empleados en EOR, pero los derivados de poliacrilamida son los polímeros que hoy en día están teniendo un papel fundamental en la recuperación mejorada de petróleo.

La poliacrilamida (PAM) fue el primer polímero usado como agente viscosificante en soluciones acuosas (Figura 13). Esta capacidad de aumentar la viscosidad reside principalmente en su relativamente alto peso molecular (mayor a 1×10^6 g/mol).

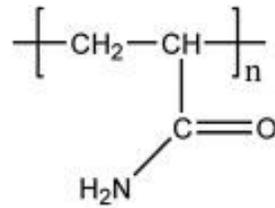


Figura 13- Fórmula estructural de PAM

La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es el polímero más usado en EOR (Figura 14). Es un co-polímero de PAM y ácido poliacrílico, obtenido por hidrólisis parcial de PAM o por co-polimerización de acrilato de sodio con acrilamida.

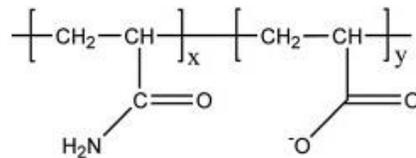


Figura 14- Fórmula estructural de HPAM

En la mayoría de los casos, el grado de hidrólisis en los monómeros de acrilamida está entre el 25% y el 30%. El valor mínimo está probablemente relacionado con que la presencia de cargas a lo largo de la cadena principal proporciona un estiramiento por repulsión electrostática de las cadenas poliméricas, lo que resulta en un eventual aumento de la viscosidad en comparación con el análogo sin carga. Por otro lado, el grado de hidrólisis no puede ser demasiado alto pues la solución polimérica sería demasiado sensible a la presencia de iones y a la salinidad del agua. Los electrolitos presentes tienen un efecto de apantallamiento sobre la repulsión electrostática [14].

Con el agregado de electrolitos a la solución, se observa una disminución de la viscosidad. Esto es atribuido al efecto de apantallamiento de las cargas, que conduce a una reducción de la repulsión electrostática y en consecuencia, a una expansión menor de las cadenas del polímero en solución. Esto resulta en un volumen hidrodinámico relativamente menor, que es sinónimo de menor viscosidad. Altas concentraciones de sales pueden provocar además la floculación del polímero.

Además de la salinidad, también influyen otros factores en la viscosidad de las soluciones de HPAM. La viscosidad aumenta con el peso molecular, con el grado de hidrólisis, con la



presión y disminuye con la temperatura. A altos esfuerzos de corte se produce una fragmentación de las cadenas de HPAM, lo que conduce a una menor viscosidad [15].

2.1.1.1 FLOPAAM FP 3631s y FP 5115 VHM

Son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas pertenecientes a la serie de polímeros FLOPAAM™ FP de la marca SNF Floerger, específicamente diseñadas para aplicaciones en EOR. Son diseñadas específicamente para funcionar bajo las características de cada reservorio en particular.

La serie ofrece un rango de pesos moleculares que va desde 3 a 30 millones de Dalton y un rango de carga aniónica que varía desde 0% a 100%. Presentan excelente solubilidad y son formulados con aditivos protectores que limitan la degradación. Están disponibles comercialmente en forma de polvo seco o bien en forma de emulsión.

El polímero FP 3631s posee un peso molecular de 20 millones de Dalton y una carga aniónica que ronda el 25% al 30%. El FP 5115 VHM posee un peso molecular de 14 millones de Dalton y el mismo grado de hidrólisis que el FP 3631s.

2.1.2 Surfactantes para la conformación de los fluidos de inyección

Como se desarrolló en el capítulo 1, en un proceso de recuperación mejorada la elección del surfactante es clave, no sólo por la necesidad de disminuir la tensión interfacial petróleo/agua sino también porque la utilización del mismo debe ser viable económicamente.

Puede utilizarse un surfactante en particular o una mezcla de surfactantes, según sea su comportamiento de adsorción y asociación en el medio en donde se utilizarán y la capacidad de disminuir la tensión interfacial a concentraciones razonables de los mismos. Para lograr un sistema así, deben proponerse formulaciones y estudiar extensamente el comportamiento de las mismas en el medio a trabajar. Esta importante tarea ha sido realizada anteriormente en el Laboratorio de Operaciones y es por ello que en este trabajo se utilizará una formulación sintetizada en el mismo. Esta formulación está compuesta por una combinación de surfactantes aniónicos específicos para EOR y es de carácter *confidencial* [16].

2.1.3 Partículas inorgánicas

Se utilizaron cuatro partículas diferentes, dos de ellas adquiridas a través de Sigma-Aldrich y dos provistas por operadoras regionales:

- LUDOX® HS-40 coloidal sílice: nanopartículas de sílice (SiO_2) provistas en suspensión al 40% en peso. (MKBK4442V Sigma-Aldrich)
- γ Alúmina (544833 Sigma-Aldrich)
- Micropartículas de sílice en polvo (CemPLUS Geo D178)
- Nanopartículas de sílice en polvo (DCP N150)

2.2 Métodos

2.2.1 Ensayos reológicos

Para poder realizar los análisis reológicos de las muestras, se utilizó un reómetro Anton Paar modelo MCR 302 (Figura 15). Se realizaron ensayos rotacionales siguiendo siempre un programa de variación de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ en forma incremental, barriendo un rango determinado y utilizando geometrías específicas para cada ensayo. En particular para el estudio del nanofluido se mantuvo el mismo grado de hidratación del polímero base, es decir que cada sistema (nanopartícula-polímero) y su referente (polímero) se midieron al mismo tiempo desde su preparación.



Figura 15- Reómetro Anton Paar MCR 302

Se observó cómo respondía el esfuerzo cortante τ (y, en consecuencia su viscosidad η) al ir variando la tasa de corte. Los resultados obtenidos fueron volcados en gráficos de η en función de $\dot{\gamma}$.

2.2.2 Dispersión de luz dinámica

La dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas y partículas típicamente en la región submicrométrica.

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein.

Para la determinación se utiliza un equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments (Figura 16). Este permite hacer análisis de tamaños de partículas exactos, confiables y repetibles en poco tiempo, medir en el ambiente nativo del material conociendo solo la viscosidad del líquido, el índice de refracción de la partícula y del solvente, la constante dieléctrica del solvente y utilizar muestras de bajo volumen.



Figura 16- Zetasizer Nano ZS

2.2.3 Potencial Z

El potencial Z (ζ) es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que se sabe que

afectan la estabilidad. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones.

El principio de determinación del potencial Z es muy simple, se aplica un campo eléctrico controlado por medio de electrodos inmersos en una muestra en suspensión; esto provoca que las partículas cargadas se muevan a través del electrodo de polaridad opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan en la partícula en movimiento tienden a oponerse a este movimiento, estableciéndose un equilibrio entre ambas fuerzas de atracción electrostática y la resistencia de viscosidad. Esta determinación se realiza, al igual que para el tamaño, en el Zetasizer Nano ZS (Figura 16), para muestras a pH conocido.

2.2.4 Preparación de fluidos según norma API RP 63

La formulación de fluidos (P, PS, PSN y PSA) se llevó a cabo siguiendo lo indicado en la norma API RP 63 [11].

Para preparar el fluido de referencia (polímero HPAM), se adicionó el agua salmuera de calidad de reservorio a un recipiente colocado sobre un agitador magnético. Se aumentó la velocidad de agitación hasta la formación de un vórtice (Figura 17). Se fue agregando lenta y progresivamente, sobre el brazo del vórtice, el polímero sólido necesario para lograr la concentración deseada. Se disminuyó paulatinamente la velocidad hasta 200 rpm, manteniendo esta condición hasta lograr la disolución.



Figura 17- Representación del vórtice necesario para el agregado de polímero

En el caso del sistema polímero-surfactante (PS) se siguió la misma metodología, sólo que antes de agregar el polímero se dispersó el surfactante en el agua salmuera, dándole el tiempo necesario para lograr una disolución adecuada.

Para los sistemas nanofluido (PSN) y fluido inteligente (PSA), previo al agregado de polímero, se dispersaron las nanopartículas o los aditivos en el surfactante. Es decir, el polímero se adicionó a los sistemas SN o SA preparados previamente.

2.2.5 Ensayo de barrido en celda triaxial

Tanto para estudiar la inyectividad del nanofluido (PSN), como la recuperación obtenida con el fluido inteligente (PSA) se trabajó de manera interdisciplinaria con el CEPCom (Centro de Estudios Petrofísicos del Comahue). El estudio se realizó a través de ensayos de barrido o roca-fluido en celda triaxial con medios porosos artificiales (bereas) a condiciones de presión y temperatura de reservorio. Junto con estas dos variables, siempre se fijó y controló la velocidad de inyección.

A continuación, en la Figura 18 se muestra la configuración de los elementos de laboratorio para la realización del ensayo:

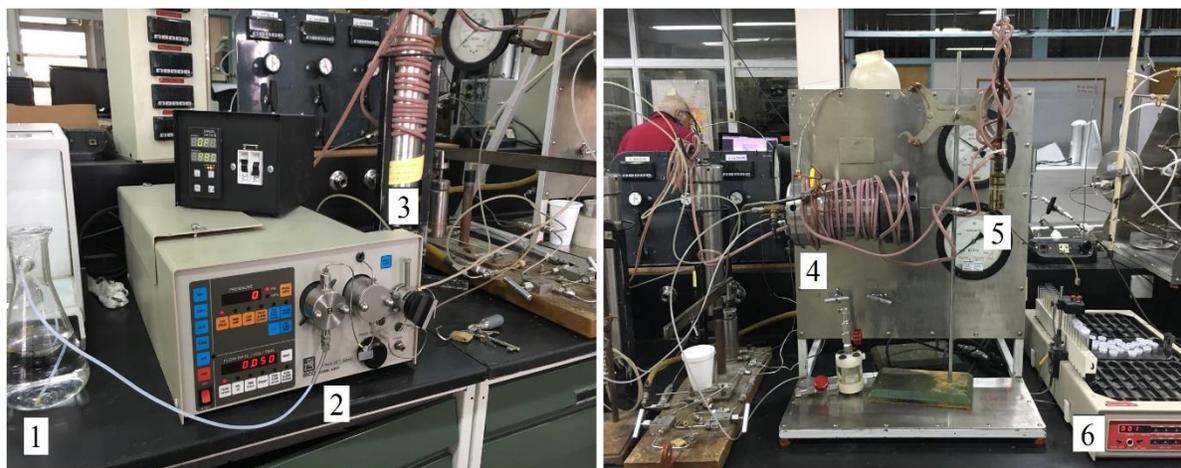


Figura 18- Equipamiento utilizado para el ensayo de barrido

Dentro de los dispositivos y elementos utilizados, en la figura puede observarse: con el número 1, un recipiente a partir del cual la bomba (número 2) extrae el agua de calidad de reservorio para el desplazamiento del fluido de inyección, el cual se encuentra almacenado en la columna que posee el número 3. Con el número 4, se indica la celda triaxial en donde



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

se encuentra la berea y a la cual ingresa el fluido de inyección desde la columna. Puede verse que tanto la columna como la celda, a través del contacto con una resistencia mantienen control de temperatura, para ajustar a condiciones de reservorio. Luego de pasar por el medio poroso, el efluente ingresa a un separador (número 5), en donde se acumula el petróleo recuperado y el fluido de inyección se colecta fraccionado para su posterior análisis en el dispositivo indicado en 6. Para el caso del análisis de inyectividad sin recuperación de crudo, el separador no fue utilizado.

Si bien el análisis del ensayo de barrido dinámico no está dentro del alcance de este trabajo, para la comprensión del ensayo se explicará la metodología utilizada a través del desarrollo de las etapas realizadas en el procedimiento experimental en el laboratorio:

a) Para el análisis de inyectividad:

1. Acondicionamiento de la berea para los barridos
2. Saturación con agua de inyección.
3. Inyección del polímero P
4. Inyección del nanofluido PSN
5. Inyección de agua.
6. Determinación de concentración PSN y P en los efluentes colectados.

b) Para el análisis de recuperación:

1. Acondicionamiento de berea para los barridos
2. Saturación con agua de inyección
3. Barrido con petróleo
4. Barrido con agua de inyección a baja velocidad hasta alcanzar el SOR (saturación de petróleo residual).
5. Inyección del fluido inteligente desplazante PSA
6. Inyección del polímero P
7. Barrido nuevamente con agua de inyección

8. Determinación de la cantidad de petróleo producido y de las concentraciones de P y PSA en los efluentes colectados.

2.2.6 Determinación y caracterización de efluentes en ensayo de barrido

2.2.6.1 Métodos químicos bleach y yodo-almidón

Para determinar la concentración de polímero en el efluente del ensayo de barrido, se utilizaron dos métodos químicos según norma API 63 que consisten en una medición por espectrofotometría, luego de provocar una reacción química con la muestra y correlacionando a través de una curva de calibración.

La espectrofotometría es un método de análisis que se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto y su concentración, teniendo en cuenta que cada sustancia tiene su propio espectro de absorción.

La Ley de Lambert y Beer es una relación empírica que establece una relación entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la misma, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Su expresión matemática se presenta en la ecuación 5 y la representación conceptual del fenómeno en la Figura 19:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = a * c * l$$

Ecuación 5 – Ley de Lambert y Beer

En donde I_0 es la intensidad de luz incidente, I la intensidad de luz transmitida, a es la absorptividad, b la longitud o espesor del medio (cubeta) y c la concentración de la solución.

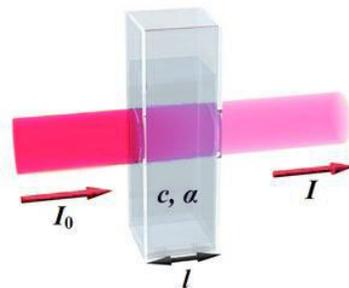


Figura 19- Representación de la transmisión de la luz a través de una muestra

Las mediciones de absorbancia se hacen por comparación entre la muestra a analizar y un estándar arbitrario o referencia. La relación lineal entre absorbancia y concentración que

establece la Ecuación 5 está limitada a bajas concentraciones (por debajo de 0,01 M), lo que requerirá diluir las muestras para ingresar al equipo.

El equipo utilizado es un espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor (Figura 20).



Figura 20- Espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor

La determinación de las muestras se realiza a través de una curva de calibración. Esta curva relaciona la concentración de al menos cinco soluciones conocidas con la absorbancia de cada una de ellas a la longitud de onda máxima. Luego se determina la función matemática que representa a la recta de calibración a través del tratamiento estadístico de mínimos cuadrados.

En este trabajo, las soluciones poliméricas se midieron a una longitud de onda de 470 nm, diluyéndolas para ingresar al equipo con muestras de concentración siempre menor a 250 ppm. Luego de realizar las diluciones necesarias se llevaron a cabo las reacción correspondientes según cada método:

Para el método bleach, el procedimiento consiste en tomar 2,5 ml de muestra, contactar con 2,25 ml de reactivo y agitar durante 3 minutos mientras se produce la reacción, para después inmediatamente ingresar la muestra al espectrofotómetro y medir la absorbancia. El reactivo está compuesto por una mezcla de hipoclorito de sodio y ácido acético.

Para el método yodo-almidón el procedimiento consiste, en primer lugar en tomar 1 ml de muestra, agregarle 6 ml de una solución buffer y llevar a 35 ml con agua destilada. Luego, agregar 1 ml de bromo y esperar 15 minutos, agregar 5 ml formiato y esperar 5 minutos más, agregar 5 ml de reactivo de color y llevar a 50 ml con agua destilada, esperar 15 minutos más para ingresar al espectrofotómetro y tomar mediciones de absorbancia.

Ambos métodos puede consultarse en la norma API RP 63 [11].

2.2.6.2 Método por ensayos reológicos

Como se vió en el capítulo I, la viscosidad aparente de un polímero depende, entre otros factores, de la concentración del mismo y puede determinarse a través de ensayos reológicos. En este método se buscó correlacionar la concentración de polímero con la viscosidad aparente del mismo a una determinada tasa de corte, temperatura y geometría de medición.

Se realizaron ensayos reológicos barriendo tasas de corte desde $0,01 \text{ s}^{-1}$ hasta 1000 s^{-1} , para muestras de polímero referente a concentraciones desde 20 ppm hasta la concentración de su conformación como fluido de inyección, manteniendo siempre la misma temperatura y geometría. Luego se analizó bien cada una de las curvas observando en cada caso cuidadosamente la evolución de la viscosidad aparente con la tasa de corte.

Una vez analizadas las curvas, se seleccionó una tasa de corte de referencia. Para esta tasa de corte de correlacionaron los valores de viscosidad con cada concentración, estableciendo una funcionalidad cuadrática utilizando mínimos cuadrados. Esta funcionalidad constituye la curva de calibración para el método de la determinación reológica.

Luego, para cada muestra de efluente, se realizó un ensayo reológico con la misma temperatura y geometría que la curva de calibración; de estos ensayos se seleccionó la viscosidad para la tasa de corte elegida como referencia y se ingresó a la curva de calibración para determinar la concentración de polímero.

2.2.7 Determinación de la tensión interfacial

La determinación de la tensión superficial se realizó a través del método de la gota giratoria (en inglés, spinning drop tensiometer). Si se coloca una gota de fluido menos denso (petróleo) dentro de un tubo lleno de líquido más denso (fluido de inyección), y se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad apunta hacia el eje de pared del tubo. En tal sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota (Figura 21) , mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir la gota, lo que resulta en un encogimiento.

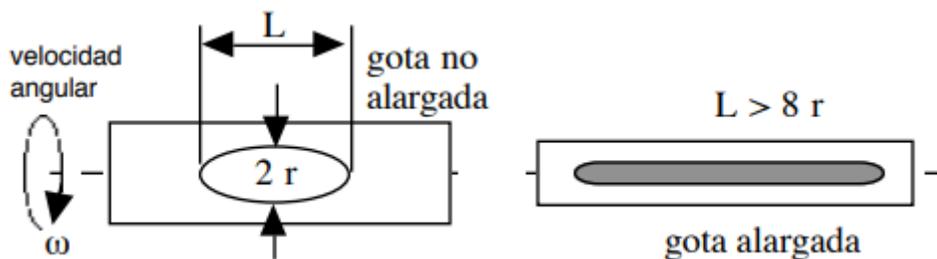


Figura 21- Alargamiento de la gota en spinning drop

A través de la forma y tamaño de la gota, se realiza la determinación de la tensión interfacial del sistema, expresándola según la ecuación 6:

$$\sigma = \frac{1}{4} \Delta\rho * \omega^2 * r^3 [=] \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Ecuación 6 – Determinación de la tensión interfacial por spinning drop

Donde r es el radio de gota, ω es la velocidad angular del tubo y $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre los fluidos.

El equipo utilizado es un Spinning Drop Tensiometer SITE100 de Krüss (Figura 22).



Figura 22- Spinning Drop Tensiometer SITE100

2.2.8 Estudio de sedimentación a través de turbidimetría

La turbidez se define por la Organización Internacional de Normalización (ISO), como la reducción de la transparencia de un líquido causada por la presencia de partículas no disueltas de material distinto al propio líquido. Al ser un indicador de apariencia óptica, ocasionado por la dispersión y absorción de la energía lumínica a través del líquido, la turbidez solo puede ser medida usando técnicas ópticas. Se fundamenta en la relación de intensidad de la luz incidente y de la luz dispersada por el medio, mediante la ley de



Lambert y Beer (Ecuación 5) en la que la turbidez es proporcional a la concentración de partículas.

La proporcionalidad entre la intensidad de la luz incidente y la luz dispersada por el medio depende del tamaño y de la forma de las partículas que se encuentren en el medio que se esté analizando, que también puede ser afectada por las condiciones ambientales.

La turbidimetría puede realizarse en espectrofotómetros (Figura 19) con longitudes de onda dentro del espectro visible o violeta. La muestra es colocada en una cubeta similar a un tubo de ensayo, que permite realizar las medidas de las energías incidentes y transmitidas. La fuente de radiación más frecuentemente usada es la lámpara de wolframio, pero pueden utilizarse otras fuentes de radiación visible. Los turbidímetros pueden incorporar cualquier detector que sea sensible a la longitud de onda transmitida.

La unidad de medición estándar para la turbidez es la Unidad Nefelométrica de Turbidez (NTU). Aunque también se utilizan otras unidades de medida para la turbidez establecidas por regulaciones y estándares, como Total de Sólidos Suspendidos (SST) y Concentración de Sedimento en Suspensión (SSC).



Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Determinación y Análisis de Resultados

“A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales.” Marie Skłodowski de Curie

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Parte I: Desarrollo de fluidos desplazantes sin afectar propiedades del petróleo en un reservorio

3.1.1 Análisis reológico y modelado con Carreau del nanofluido PSN con nanopartículas de sílice en suspensión

Para el desarrollo del primer fluido de este trabajo, se decidió utilizar el Polímero FP3631s en una concentración de 1000 ppm. El objetivo planteado fue expandir el estudio realizado en un trabajo anterior en el Laboratorio de Operaciones, analizando en esta oportunidad el efecto del agregado de nanopartículas de sílice [17].

Entonces, al polímero mencionado, se decidió agregar las nanopartículas en suspensión LUDOX en concentración de 1 g/L. No se adicionó surfactantes específicos, debido a que estas nanopartículas ya se encuentran dispersas en una solución de surfactantes sintetizada por su fabricante.

Para intentar reproducir las condiciones de salinidad del agua utilizada para inyección en recuperación secundaria en un yacimiento de la provincia de Chubut, se prepararon los sistemas en una solución salina sintética, cuya composición se presenta en la Tabla 1:

Tabla 1- Composición de salmuera para conformación de nanofluido

Sal	Concentración (g/L)
NaCl	5,9938
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0889
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,0715

Se sintetizaron los sistemas P, como polímero referente sin agregados y PSN como el nanofluido constituido por polímero y la adición de partículas en suspensión, siguiendo la metodología API 63 desarrollada en el Capítulo II. El objetivo es el de determinar si la adición de partículas puede modificar las propiedades reológicas del polímero.

Para el análisis reológico de las muestras, se realizaron ensayos con el reómetro Anton Paar MCR 302, utilizando la geometría DG26.7 SN35071, a 25 °C y barriendo tasas de corte desde 0,01 s⁻¹ hasta 1000 s⁻¹ con rampa logarítmica.

En la Figura 23 se muestra el resultado obtenido como viscosidad vs tasa de corte en escala log-log, para los sistemas PSN y P como referente:

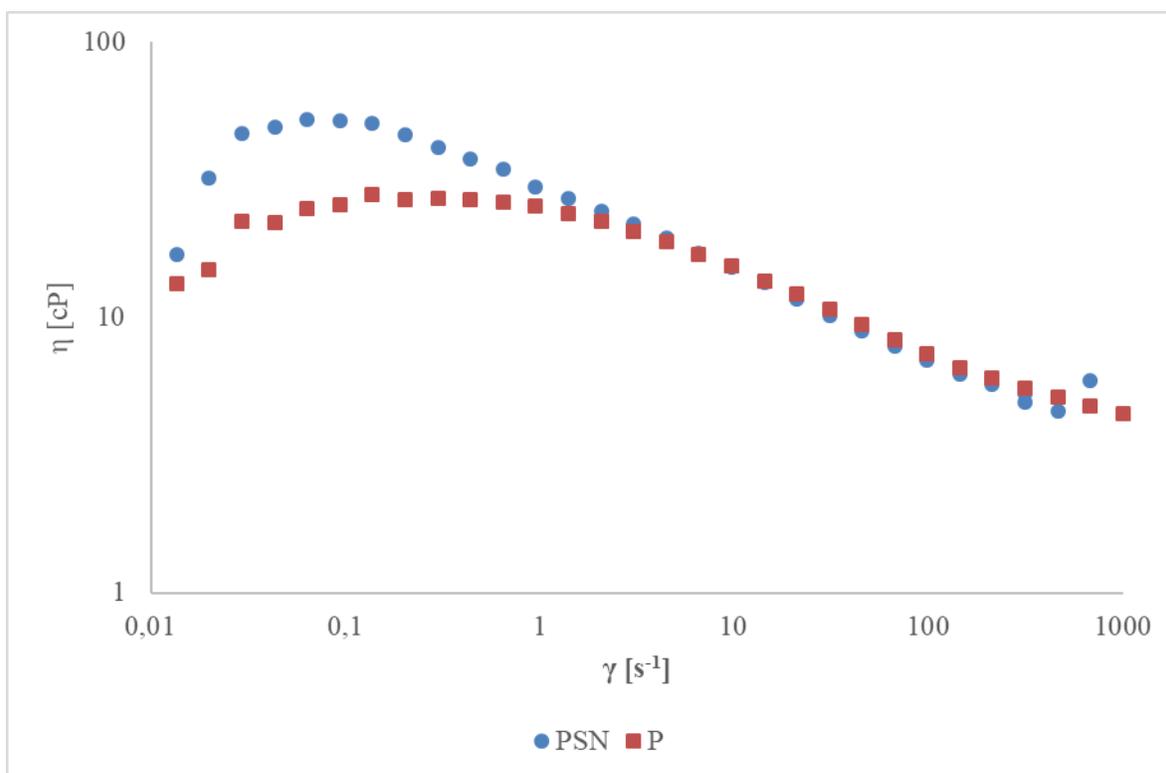


Figura 23- Viscosidad vs tasa de corte para los sistemas P y PSN

Analizando el polímero referente (P), se observa que su comportamiento responde a características de un fluido pseudoplástico en casi todo el rango de variación de $\dot{\gamma}$, lo cual es de esperarse de las poliacrilamidas. Para la concentración del polímero en estudio las cadenas se encuentran enmarañadas o enredadas, conformación que ofrece resistencia a fluir cuando se aplica un esfuerzo, brindando la característica viscosificante al sistema. El comportamiento pseudoplástico se explica porque al ejercer tasas de corte cada vez más elevadas comienza a producirse un desenmarañamiento de las cadenas, trayendo como consecuencia una disminución del poder viscosificante.

El resultado experimental mostrado en la Figura 23, muestra también que la adición de nanopartículas (sistema PSN) genera un incremento en la viscosidad del polímero referente, fuertemente notable en el rango de tasas de corte bajas. Esto se explica porque la presencia de las partículas constituye obstáculos al libre desplazamiento entre cadenas poliméricas frente a un esfuerzo de corte y por su interacción con los grupos funcionales de las poliácridamidas. Como resultado, aumenta la resistencia a fluir ante una tasa de corte aplicada.

Para profundizar el análisis, utilizando el software del reómetro, se aplicó el modelo de Carreau sobre los ensayos reológicos realizados a los sistemas P y PSN (Figura 23). Para poder analizar los fenómenos producidos por la adición de partículas en el polímero, se presentan a continuación los parámetros obtenidos del ajuste con el modelo:

Tabla 2- Parámetros obtenidos del ajuste con el modelo de Carreau

Sistema/Parámetros	λ (s)	$1/\lambda$ (s ⁻¹)	η_0 (cP)	η_∞ (cP)	n-1	R²
Polímero (P)	0,54385	1,8387423	26,4798	2,1608	-0,38102	0,99817
Nanofluido (PSN)	5,7412	0,17417961	53,493	1,034	-0,33476	0,99845

Observando al Tabla 2 puede notarse en primer lugar que el ajuste a los datos experimentales presenta coeficientes de correlación de 0,99817 para el P y 0,99845 para el PSN, lo que indica que seleccionar el ajuste de Carreau para modelar el comportamiento reológico de nuestro sistema es adecuado. También puede observarse que el agregado de nanopartículas ha modificado los parámetros obtenidos con la regresión.

Para muy bajos esfuerzos de corte, la solución polimérica se encuentra en un estado de equilibrio dinámico. La movilidad de las cadenas del polímero, como efecto de la temperatura, produce en simultáneo, la desaparición y formación de interacciones entre las mismas, siendo el resultado neto nulo. Estas interacciones y el enmarañamiento entre las cadenas del polímero son los responsables de la viscosidad del polímero en ausencia de esfuerzo de corte o a tasas de corte bajas. Puede verse en la Tabla 2, que la viscosidad de corte nula (η_0) prácticamente se duplicó con el agregado de nanopartículas. Este parámetro contempla la capacidad viscosificante del polímero sobre la salmuera, lo que evidencia que

las nanopartículas interaccionan con el polímero dando lugar a un aumento de la viscosidad a baja tasa de corte.

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de corte sobre el fluido se producen menores interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido, y por ende su comportamiento posee un carácter similar a un fluido newtoniano.

Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de corte, se puede alcanzar un valor a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente. Por otra parte, comienza a producirse a su vez un desenmarañamiento y un alineamiento de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido en función de la tasa de corte (pseudoplasticidad). El momento a partir del cual finaliza el comportamiento newtoniano para dar comienzo al pseudoplástico, viene dado por $1/\lambda$. Contrariamente a lo demostrado para nanopartículas de alúmina [17], se puede observar que la adición de nanopartículas produjo un aumento en el valor del tiempo de relajación (λ) lo que indica que el nanofluido cambia su comportamiento de newtoniano a no newtoniano más tempranamente. Este resultado podría estar asociado a la presencia de los surfactantes que pertenecen a la suspensión LUDOX.

El parámetro “n-1”, el cual expresa la pendiente de la curva de η en función de $\dot{\gamma}$ en la región de comportamiento pseudoplástico, es sensitivo a la presencia de nanopartículas. Su valor es un indicador de la velocidad de decaimiento de los valores de viscosidad a medida que se incrementa la tasa de corte, lo que se interpreta como la capacidad de desenmarañamiento de las cadenas poliméricas a medida que aumenta la tasa de deformación. El agregado de nanopartículas produce una disminución del 12% en su magnitud, indicando un aumento en su resistencia a fluir conforme aumenta la tasa de corte.

También puede observarse que η_{∞} (parámetro que representa la viscosidad del fluido a altas tasas de corte) resulta menor para el nanofluido con referencia al polímero. Este comportamiento se debe a que cuando la tasa de corte es suficientemente alta, las cadenas

poliméricas comienzan a alinearse en el sentido del flujo, dado que el esfuerzo de corte supera las interacciones intermoleculares del polímero entre sí y con las nanopartículas. Al disminuir estas interacciones, el polímero comienza a fluir sin ofrecer resistencia y las nanopartículas esféricas comienzan a rodar, acompañando el flujo. Una interpretación de esto se presenta a continuación en la Figura 24.

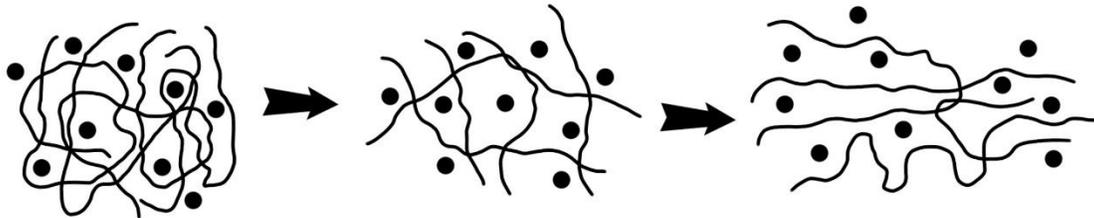


Figura 24- Evolución del comportamiento polímero-nanopartícula frente al aumento de esfuerzo de corte

3.1.2 Estudio de inyektividad del nanofluido PSN en celda triaxial

Con los resultados obtenidos en el análisis reológico del nanofluido conformado (PSN) y el ofrecimiento de realizar un trabajo interdisciplinario con el grupo CEPCom, surgió interés en analizar la inyektividad de este nanofluido compuesto por poliácridamida y sílice en suspensión a través de la realización de un ensayo de barrido en celda triaxial. Este trabajo interdisciplinario involucró el desarrollo de una tesis de grado de estudiantes de ingeniería en petróleo [18].

El estudio se realizó a través del monitoreo y análisis de las concentraciones de los sistemas inyectados, luego de haber sido colectados en los efluentes del medio poroso. Para la determinación de las concentraciones se utilizó el método Bleach de la norma API 63, tanto para el sistema P como para el PSN. Además, se decidió determinar la concentración del nanofluido a través del método reológico, con el objetivo de poder comparar con el método químico, estudiando de esta manera su viabilidad como método de determinación.

En primer lugar, se realizaron las curvas de calibración concentración vs absorbancia del método Bleach para los dos sistemas a cuantificar (Tabla 3). Para esto se utilizaron muestras desde 10 ppm a 1000 ppm de los sistemas. Debido a la limitación de concentración del método espectrofotométrico fue necesario diluir algunas muestras, procurando ingresar al equipo muestras de concentración siempre menor a 250 ppm.



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

La relación encontrada vincula la concentración del sistema en ppm con la absorbancia medida y se muestra a continuación:

Tabla 3- Calibración método Bleach para el polímero y el nanofluido PSN

Sistema	Relación	R ²
Polímero	Concentración = 678,4*(Absorbancia) - 2,1578	0,9986
Nanofluido	Concentración = 512,25*(Absorbancia) + 4,0279	0,9923

En la Tabla 3 puede observarse que los valores del coeficiente de correlación están muy próximos a 1. Esto indica que la relación hallada es adecuada y que no existen reacciones o factores externos que pudieran interferir en la calidad de nuestra medición, haciendo del método Bleach compatible con la poliacrilamida utilizada. El hecho de que las regresiones lineales presenten ordenada al origen, se debe a que el cero de referencia en el espectrofotómetro fue establecido con agua destilada y no con la salmuera de la Tabla 1 en la que se conformaron los sistemas, aunque de cualquier manera no modifica la determinación.

Con las curvas de calibración construidas, una vez finalizado el ensayo de barrido por parte del CEPCoM, se procedió a determinar la concentración de los efluentes. Con las mediciones realizadas, se construyeron las curvas que representan el paso de los sistemas P y PSN a través del medio poroso, las cuales se muestran a continuación:

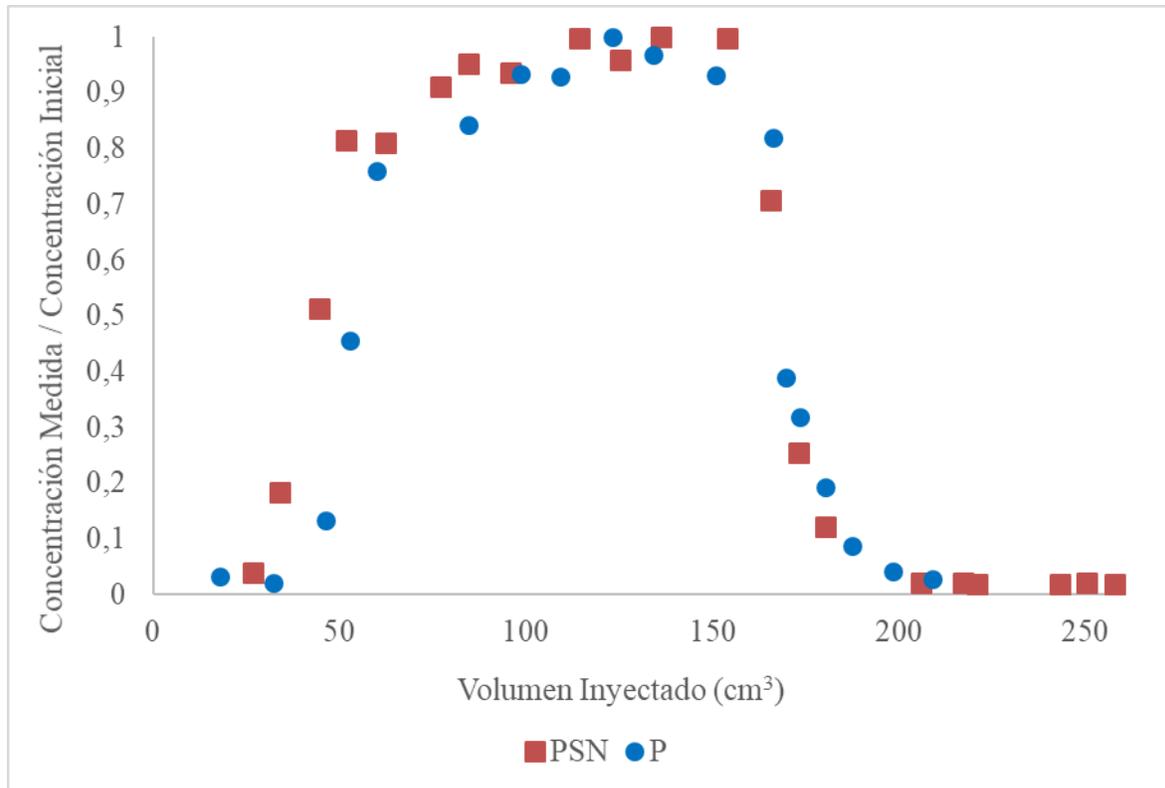


Figura 25- Determinación de P y PSN en efluentes de ensayo de barrido

En el ensayo se saturó el medio poroso con la salmuera indicada en la Tabla 1, luego se inyectaron varios fluidos en forma secuencial: 150 mL de la solución polimérica (1000 ppm) , 150 mL de salmuera, 150 ml de nanofluido y 150 mL de salmuera.. Es por ello que a medida que transcurre el ensayo, tanto el frente de P como el de PSN avanzan y su concentración incrementa, hasta un valor constante e igual al inyectado que se da cuando han desplazado al fluido que se encontraba previamente en la roca. A partir de ese momento, se suspende su inyección y se comienza a inyectar el fluido posterior, por lo que comienzan a ser desplazados y sus concentraciones comienzan a descender, Figura 25.

Estos resultados experimentales dan evidencia de que tanto el polímero como el nanofluido se obtienen a la salida del medio poroso sin requerir presiones excesivas, indicando una buena inyectividad en ambos sistemas. En el polímero era de esperarse dado que en particular el FP 3613s es aplicado en campo, pero en cuanto al nanofluido, el hecho de que tenga buena inyectividad en medio poroso es un resultado alentador ya que indica que las nanopartículas atravesaron el medio en forma satisfactoria. Podemos decir entonces que es recomendable continuar con estudios de desplazamiento con el nanofluido como propuesta

de un proceso de recuperación mejorada. Sin embargo, el efecto del surfactante no puede ser omitido y puede contribuir en gran medida a este resultado.

Para complementar la experimentación, se determinaron también las concentraciones del sistema PSN en los efluentes a través de ensayos reológicos. Para ello se realizaron ensayos reológicos a 25°C a muestras de nanofluido con concentraciones de polímero desde 10 ppm a 1000 ppm, barriendo tasas de corte desde 0,01 s⁻¹ a 1000 s⁻¹. Luego de analizar detalladamente cada ensayo reológico buscando la tasa de corte que permitiese correlacionar la concentración de la mejor manera posible, se eligió como tasa de corte de referencia $\dot{\gamma} = 350 \text{ s}^{-1}$, para la cual se observó una muy buena correlación entre viscosidad y concentración de nanofluido. La relación se muestra a continuación en la Tabla 4:

Tabla 4- Calibración reológica para el sistema PSN

Sistema	Relación	R²
Nanofluido	Concentración=-42,961*(Viscosidad) ² +527,35*(Viscosidad)-628,16	0,9949

Se obtuvo como correlación entre concentración y viscosidad de nanofluido, un polinomio de segundo orden. El índice de correlación tan cercano a 1 indica que la curva de calibración es adecuada para determinar las concentraciones. Se realizaron ensayos reológicos para cada una de las muestras de efluente colectadas y se tomaron los valores de viscosidad de cada una de ellas a $\dot{\gamma} = 350 \text{ s}^{-1}$ para determinar la concentración a través de la correlación hallada. Con estos resultados se construyó la curva característica del paso de nanofluido por el medio poroso, similar a la representada en la Figura 24. A continuación se presenta una comparación entre las curvas halladas por los métodos químico y reológico:

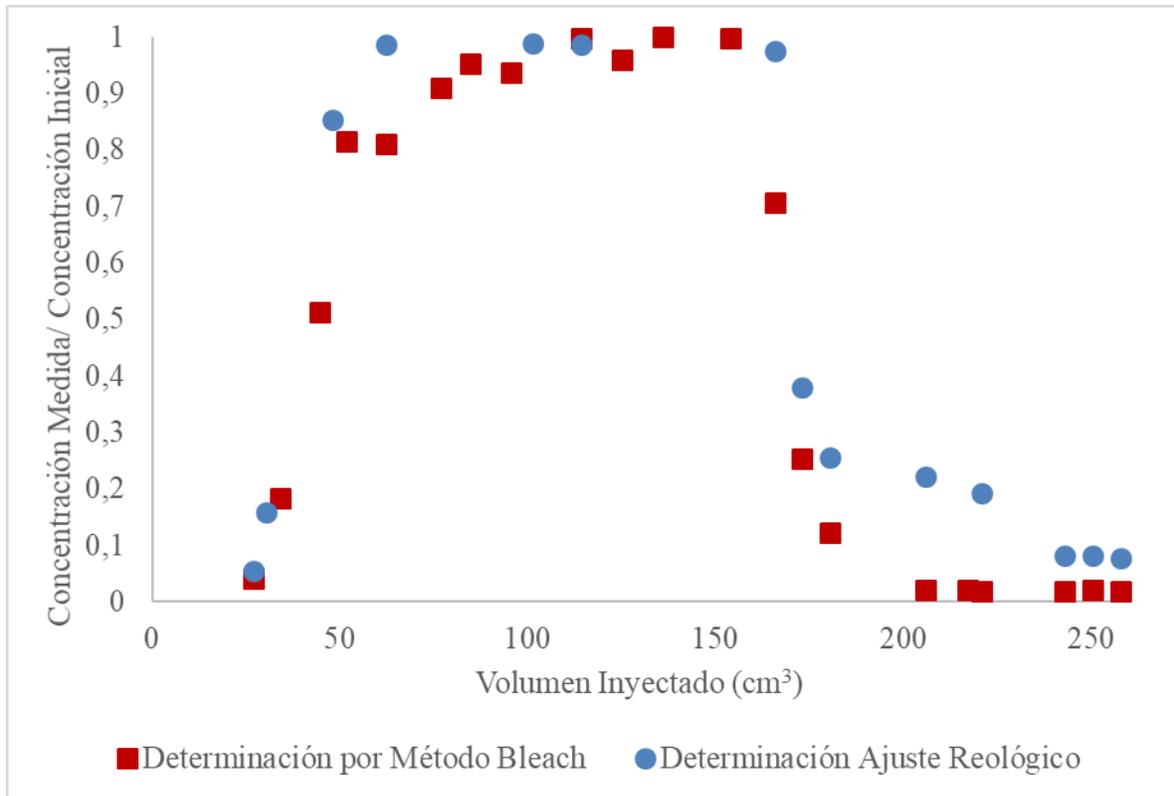


Figura 26- Comparación entre curvas obtenidas por los métodos químico y reológico

La Figura 26 presenta los perfiles de concentraciones del nanofluido determinados a través de las dos técnicas de medición, demostrando su concordancia. La validación de la determinación de la concentración por el método reológico es de sumo interés, ya que el método Bleach no puede aplicarse a todas las poliacrilamidas, en presencia de hidrocarburos presenta interferencias, es más costoso y destructivo. Mientras que el método químico se calibra para un rango de concentración entre 10 y 250 ppm, el reológico contempla el rango completo de concentración, lo cual es interesante dado que no se requieren diluciones, que introducen errores. Además, por ser no destructivo, pueden repetirse las mediciones de cada muestra.

3.1.3 Análisis de dispersión, estabilidad y tamaño de partículas

La experimentación realizada hasta aquí, entre otras cosas ha demostrado que las nanopartículas de sílice aumentan la capacidad viscosificante de una poliacrilamida y que pueden atravesar un medio poroso. La nanopartícula utilizada, al estar preparada en suspensión por su fabricante no permitió seleccionar los surfactantes que conformaron al

nanofluido, lo que representa la imposibilidad de manipular un aspecto clave en el desarrollo del mismo. Teniendo en cuenta esto, la disponibilidad de formulaciones de surfactantes sintetizados en el laboratorio de operaciones y la gentileza de operadoras regionales por proveer de nano y micro partículas de sílice en polvo, se decidió comenzar con el estudio de partículas para la conformación de un nanofluido a partir de nanopartículas en polvo.

Se continuó con el objetivo de reproducir las condiciones de salinidad del agua utilizada para inyección en recuperación secundaria en yacimientos, pero esta vez se eligió comenzar a trabajar con un escenario similar al presente en los de Cerro Dragón, pertenecientes al Golfo San Jorge. Las condiciones de salinidad se muestran a continuación:

Tabla 5- Composición de la salmuera de Cerro Dragón

Sal	Concentración (g/L)
Na ₂ SO ₄	0,0266
NaHCO ₃	0,201
NaCl	1,599
KCl	5
CH ₄ N ₂ S	0,8

Se decidió estudiar las partículas provistas en polvo: nanosílice, nanoalúmina y microsílice, siempre en concentración de 1 g/L; con el interés de conocer su comportamiento en este ambiente y la interacción con la formulación de surfactantes, para así poder determinar su potencialidad de uso en la conformación de un nanofluido.

Para analizar el comportamiento de las partículas, se dispersaron en salmuera y en solución de surfactantes preparados en la misma salmuera. Se midió distribución de tamaño y potencial Z. Como parámetros de medición se estableció agua como dispersante, con un índice de refracción de 1,33; silica coloidal como material, con un índice de refracción de 1,46, una viscosidad 0,8872 cP y temperatura 25°C.

En primer lugar se presentarán los resultados obtenidos para las partículas preparadas en salmuera, Tabla 6:

Tabla 6- Resultados de tamaño y potencial Z de partículas en salmuera

Sistema	Size (d.nm)	% Number	St Dev (d.nm)	Pot Z (mV)	pH
Nano Al en Salmuera	4598	100	906,8	-2,3	8
Micro Si en Salmuera	1025	42	336,3	-32,1	8
	205,9	58	58,17		
Nano Si en Salmuera	77,28	100	55,99	-27,8	8

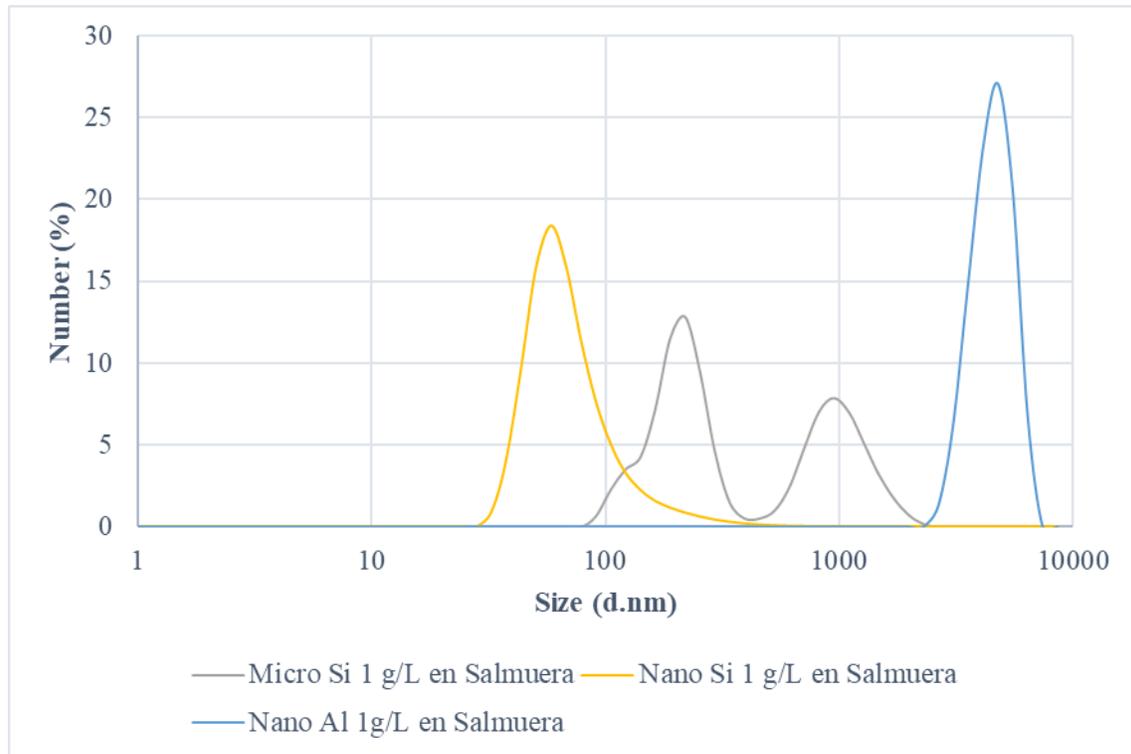


Figura 27- Distribución de tamaños de partículas en salmuera

Los resultados para las partículas preparadas en surfactante se presentan a continuación,

Tabla 7:

Tabla 7-Resultados de tamaño y potencial Z para partículas preparas en surfactante

Sistema	Size (d.nm)	% Number	St Dev (d.nm)	Pot Z (mV)	pH
Surfactante	20,07	100	4,957	-61,3	8
Nano Al en Surfactante	152,5	100	66,92	-62,1	8
Micro Si en Surfactante	22,45	49,9	5,102	-42,5	8
	105,4	50,1	33,73		
Nano Si en Surfactante	59,84	100	21,38	-60,6	8

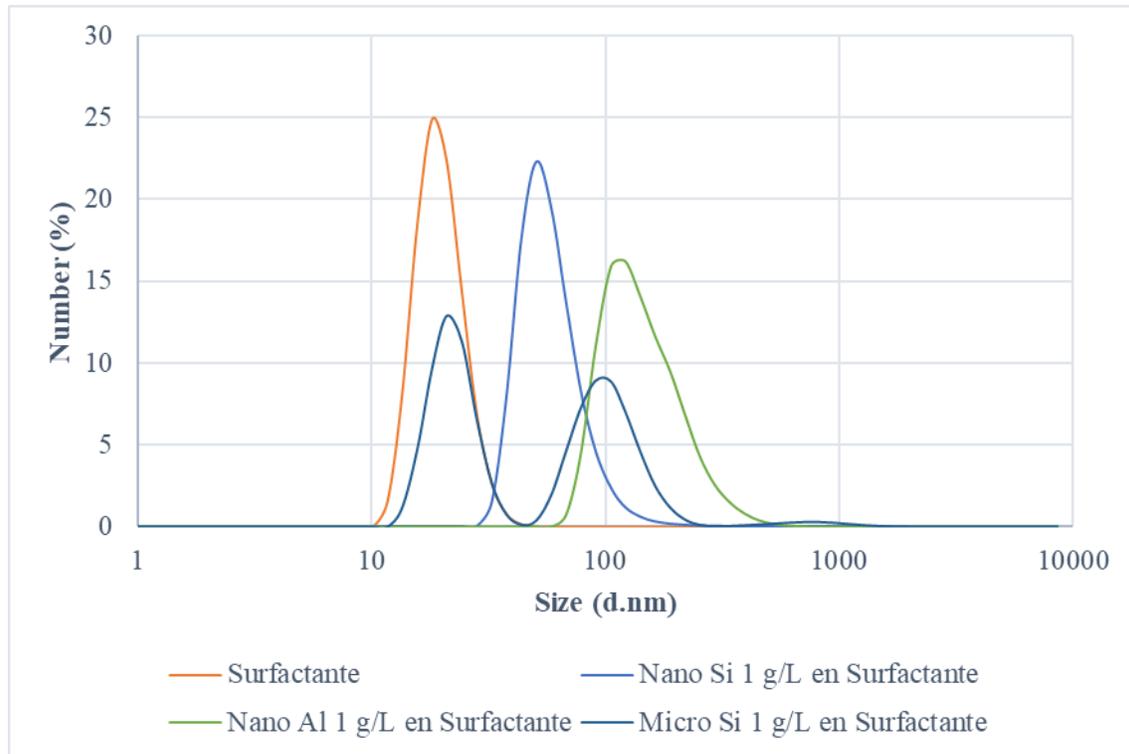


Figura 28- Distribución de tamaños de partículas preparadas en surfactante

Teniendo en cuenta que el valor del potencial Zeta es función del pH, los estudios se realizaron a pH libre, ya que es la condición que domina en un reservorio. En todos los sistemas resultó un valor medido de 8, el cual es dependiente de la composición de la salmuera. El potencial Zeta del surfactante es negativo por tratarse de una mezcla de surfactantes aniónicos.

Analizando la distribución de tamaño, puede notarse que en salmuera las nanopartículas de sílice presentan una distribución monomodal centrada en 78 nm y las de alúmina en 4598 nm. Por otro lado, las partículas de microsíllice presentan una distribución bimodal, centradas en 206 nm y 1025 nm.

En todos los casos analizados, la presencia del surfactante permite disminuir el tamaño de las partículas, a expensas de un aumento en el potencial Z (Tablas 6 y 7). Las nanopartículas de sílice se desplazan a 60 nm, las de alúmina a 152 nm y las partículas de micro sílice desplazan su distribución bimodal a 22 y 105 nm.

De los comportamientos observados, dos resultan destacables: Por un lado, las nanopartículas de alúmina en salmuera se encuentran agregadas, no solo por el gran tamaño

que presentan, sino porque el pH del ambiente se encuentra muy cercano a su punto isoeléctrico. Aquí el agregado de surfactantes no solo es importante para lograr suspender la partícula a un tamaño adecuado, sino que es clave para su estabilidad. Por otro lado, la distribución de tamaño de la nanosílice presenta gran potencialidad para conformar un nanofluido de inyección, dado que es monomodal y la menor de la serie.

Para profundizar aún más en el estudio del sistema nanosílice suspendido en surfactante, se monitoreó la sedimentación del sistema en función del tiempo. Se utilizó el espectrofotómetro UV/visible Nagel Nanocolor en su función turbidímetro, estudiando la turbidez (NTU) en función del tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 29.

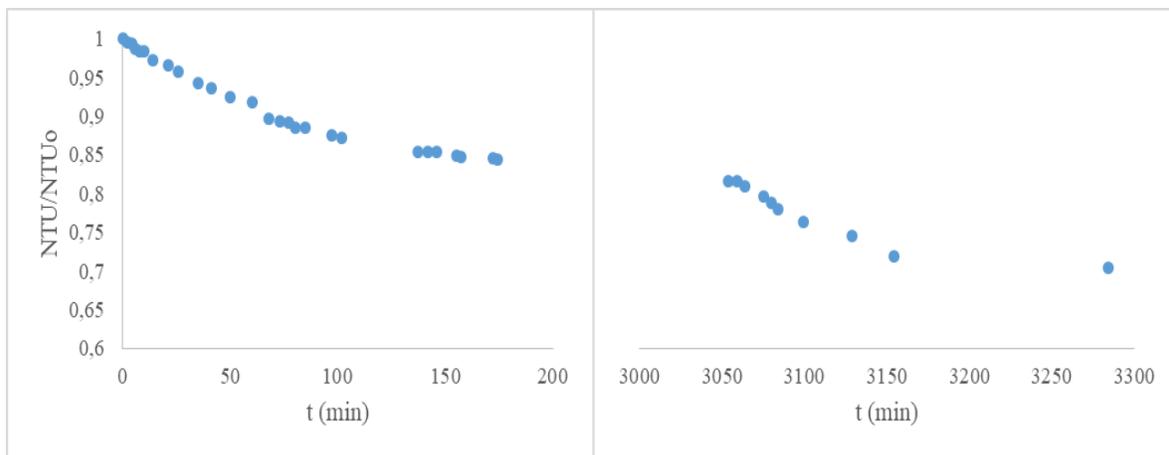


Figura 29- Estudio de sedimentación de la nanosílice en surfactante

Antes de comenzar a medir la turbidez en función del tiempo, la muestra de nanosílice en surfactante, fue sometida a 1 minuto de agitación. De esta manera se aseguró una correcta dispersión de la muestra antes del inicio de la sedimentación.

No se presenta el comportamiento correspondiente a la nanosílice en salmuera debido a que luego de la agitación, la misma flocló y sedimentó rápidamente, evidenciando su incapacidad de mantenerse en dispersión de manera estable en salmuera e imposibilitando la construcción de un gráfico.

La dispersión en surfactante, en cambio, presentó un comportamiento prometedor y puede observarse en la Figura 29. Luego de la agitación, el sistema comienza a sedimentar hasta que la relación entre el número de unidades de nefelométricas de turbidez alcanza estabilidad a valores en torno al 70% del valor inicial. La muestra se continuó

monitoreando hasta 120 días después de comenzado el ensayo, donde se observó gran estabilidad, Tabla 8.

Tabla 8- Estabilidad de la nanosílice en surfactante en el tiempo

Tiempo transcurrido	NTU/NTU ₀
25 días	0,57
30 días	0,52
120 días	0,42

A la muestra de 120 días, luego de realizar la medición de turbidez, se le midió nuevamente la distribución de tamaño. El resultado obtenido es exactamente el mismo que los mostrados en la Tabla 7 y la Figura 28, una distribución monomodal centrada en 60 nm. Dado por finalizado el análisis de estabilidad, se re dispersó nuevamente la muestra mediante agitación y se midió nuevamente distribución de tamaño, obteniendo una vez más exactamente el mismo resultado.

Existe una clara e importante interacción entre las nanopartículas y el surfactante, la que permite a las nanopartículas no solo disminuir su tamaño, sino lograr estabilidad en suspensión por meses. Estos fenómenos son producto de la sinergia existente entre el surfactante y las partículas, generada a través de la adsorción del surfactante a la superficie de las partículas. Así, el sistema demuestra ser una formulación surfactante-partícula sinérgica, con potencial para la conformación de un nanofluido [19], [20].

3.1.4 Conformación de nanofluido PSN con nanopartículas de sílice en polvo y análisis reológico

La sinergia demostrada entre el surfactante y la nanosílice, condujo a utilizar este sistema para la conformación de un nuevo nanofluido. El ambiente a trabajar es el mostrado en la Tabla 5 y se eligió utilizar el polímero FP 5115 VHM en concentración de 1500 ppm.

Conformado el nanofluido, se procedió a estudiar su reología, comparando con un sistema de polímero referente (P) y uno de polímero y surfactante (PS). Los ensayos se realizaron a 80°C, utilizando la geometría CC27 SN35333 y barriendo tasas de corte de 0,01 s⁻¹ a 1000 s⁻¹. En la Figura 30 se presentan las reologías de los tres sistemas.

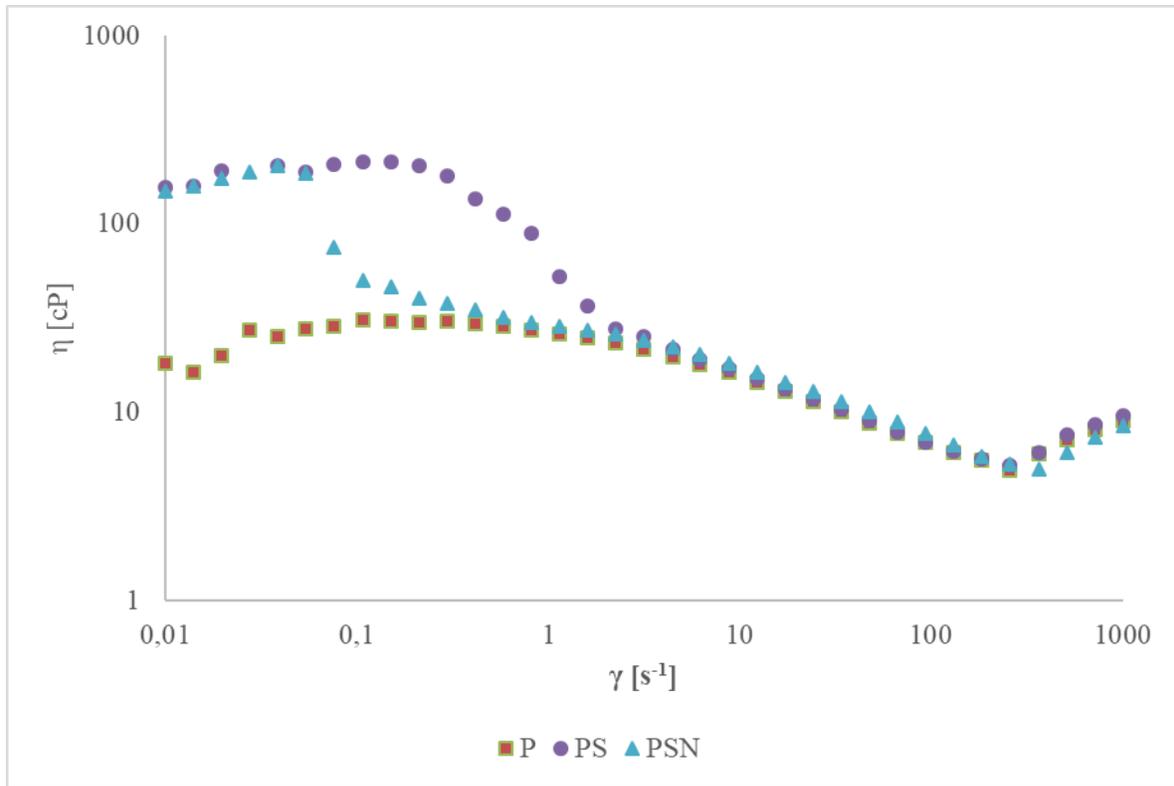


Figura 30- Reología del nuevo nanofluido y comparación con sus referentes

En este escenario y para estos sistemas, se evidencia una gran interacción surfactante-polímero, manifestándose en un incremento de la viscosidad a bajas tasas de corte. En esta situación, la presencia de nanopartículas de sílice no logra modificar la viscosidad del polímero significativamente, incluso disminuyó el aumento provocado por el surfactante. Uno de los factores causantes de esto, es la gran interacción surfactante-partícula demostrada para este sistema. La adsorción del surfactante en la partícula, disminuye la reactividad superficial que interfiere en la interacción partícula-polímero, por lo que no incrementa la resistencia a fluir, ya que no representa un obstáculo en el movimiento de las cadenas del polímero.

El agregado de nanopartículas de sílice a una poliacrilamida, no siempre resultará en un incremento del poder viscosificante en la misma como se ha demostrado para otros sistemas en este y otros trabajos [21], [22]. El efecto logrado dependerá, entre otras cosas, de los iones presentes en el medio, de la concentración de las partículas, de los surfactantes y de la temperatura.

3.1.5 Mediciones de tensión interfacial para sistemas surfactante-partícula

Para los sistemas nanopartícula-surfactante a partir de nanopartículas en polvo y en salmuera de calidad de reservorio (Tabla 5), se procedió a determinar la tensión interfacial entre los sistemas y petróleo proveniente del yacimiento de Cerro Dragón.

Se estudió el efecto de la adición de nanoalúmina, micro y nano sílice. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Tabla 9- Medición del efecto del agregado de partículas en la tensión interfacial

Identificación de la muestra	Tipo de partícula	Concentración de partícula	Tensión Interfacial
Surfactante Referencia	-	-	0,04 mN/m
Surfactante + Partícula	Nano Alúmina	1 g/L	0,02 mN/m
Surfactante + Partícula	Micro Sílice	0,1 g/L	0,41 mN/m
Surfactante + Partícula	Nano Sílice	0,1 g/L	0,27 mN/m
Surfactante + Partícula	Nano Sílice	1 g/L	0,20 mN/m

Como se mencionó anteriormente, el surfactante de referencia fue sintetizado específicamente para ser utilizado en un proceso CEOR en Cerro Dragón. Lograr amplificar su efecto a través de la adición de nanopartículas es un objetivo de mucho interés, ya que tendría un efecto muy positivo en la recuperación [23].

Para los sistemas analizados, sólo la nanoalúmina consiguió disminuir la tensión interfacial respecto a la referencia. Sin embargo la disminución no es significativa. Las micro y nanopartículas de sílice, no lograron disminuir la tensión interfacial, por el contrario, disminuyeron el efecto tensoactivo del surfactante; debido probablemente a la fuerte interacción surfactante-partícula demostrada. Es por ello que la utilización de alguna de estas partículas con este surfactante y en este ambiente, no posee potencial de aplicación en cuanto a fenómenos interfaciales petróleo-agua.

3.2 Parte II: Desarrollo de fluidos desplazantes afectando propiedades del petróleo en un reservorio

Al final de la parte I de este Capítulo, estudiando la posibilidad de conformar un nanofluido a partir de partículas en polvo se encontró un sistema nanopartícula-surfactante interesante y prometedor en cuanto a tamaño y estabilidad. Se decidió utilizarlo para la conformación de un nuevo fluido PSN, pero luego al caracterizar el sistema demostró no tener mejores propiedades reológicas que su polímero base ni lograr disminuir la tensión interfacial petróleo-agua. Al no lograrse ninguno de los objetivos planteados el fluido PSN formulado para las condiciones del yacimiento de Cerro Dragón quedó descartado para este escenario. El estudio podría haberse continuado haciendo hincapié en la modificación de la concentración de los surfactantes y las partículas hasta lograr las propiedades buscadas, sin embargo se decidió cambiar de estrategia para la conformación del fluido de inyección.

Cambiando de estrategia es donde comienza esta segunda parte experimental, en donde se propuso reemplazar las nanopartículas inorgánicas por un aditivo orgánico de carácter confidencial. La motivación del cambio surgió a raíz de un trabajo realizado en el laboratorio de operaciones, en donde se demostró que este aditivo tiene la capacidad de disminuir la viscosidad del petróleo [9]. Esto representó extender el alcance del fluido con el que se había trabajado hasta ahora, enfocado siempre en la modificación de las propiedades del fluido desplazante, para comenzar a trabajar en afectar las propiedades del petróleo en el reservorio.

Así, se dió inicio al estudio para desarrollar un fluido inteligente, conformado por polímero, surfactante y aditivo (PSA).

3.2.1 Reología del petróleo luego del contacto con el aditivo a través de diferentes métodos de adición

Otros trabajos han demostrado el efecto del aditivo orgánico en el petróleo a través de ensayos en donde se lo agregó directamente o en combinación con surfactantes, pero no conformando un sistema polimérico [9].

Para analizar si la manera en que el aditivo se agrega puede tener influencia sobre el efecto producido en el petróleo, se decidió realizar ensayos contactando muestras de petróleo

crudo traído desde el yacimiento de Cerro Dragón con el aditivo de manera directa y a través del contacto con un sistema polimérico en donde el aditivo está emulsionado. Se preparó una muestra de referencia de 5 ml solo con petróleo, otra en donde al petróleo se agregó de manera directa 2 gotas de aditivo y otra en donde al petróleo se agregó un sistema PS con 2 gotas de aditivo emulsionado. El último sistema corresponde al polímero FP5115VHM en concentración de 1500 ppm, preparado según norma API 63 con agregado de surfactantes, en la salmuera de la Tabla 5 y donde luego de preparado se agregó el aditivo en agitación para permitir que se disperse formando una emulsión.

Luego de preparar las muestras, se las agitó vigorosamente y en forma reiterada, para luego dejarlas en estufa a temperatura de 80°C por 24 horas. Luego de ello, se tomaron las muestras y se hicieron ensayos reológicos para cada una de ellas barriendo tasas de corte desde 0,1 s⁻¹ a 1000 s⁻¹, utilizando la geometría CC10-SN34523 y a temperatura de 95°C, que es la temperatura de reservorio de Cerró Dragón. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 31.

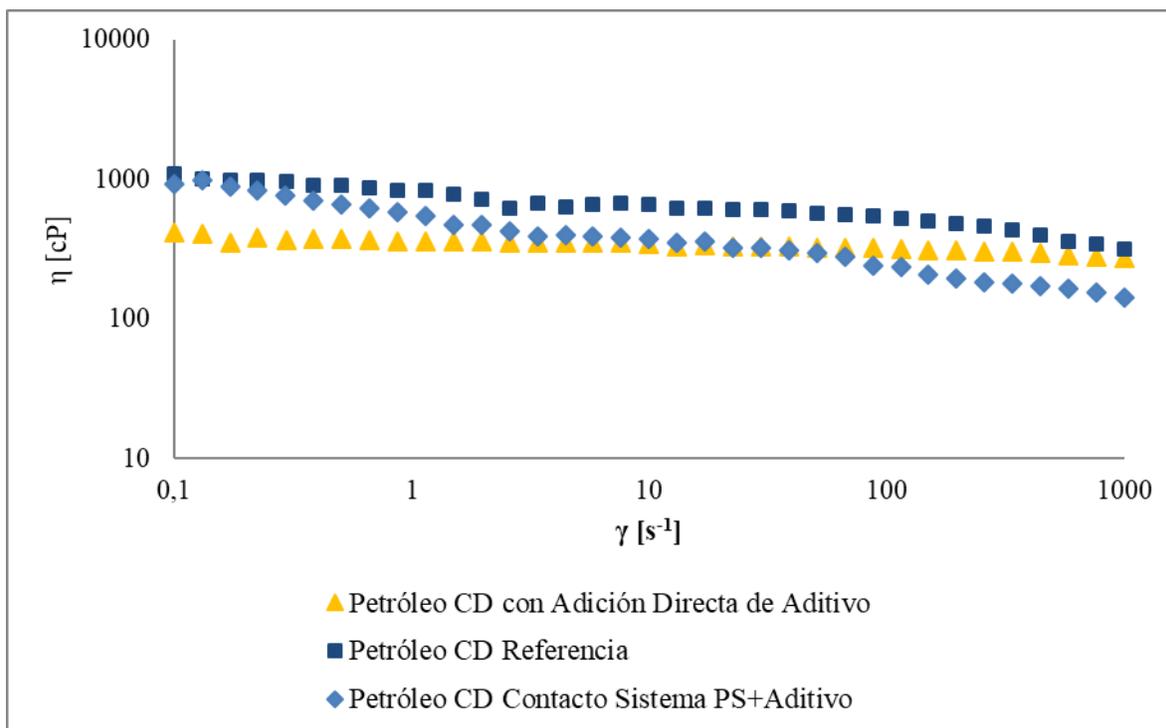


Figura 31- Reología del petróleo ante agregado de aditivo utilizando diferentes técnicas

Para ambas estrategias de adición, el aditivo logró una disminución en la viscosidad del petróleo, tal y como se buscaba. El primer caso, la adición directa, podría resultar una

estrategia interesante para operaciones de transporte de petróleo en oleoducto, ya que al disminuir su viscosidad también disminuye el gasto energético de bombeo para movilizarlo. En el segundo caso, el contacto de un sistema polímero-surfactante con agregado de un aditivo de carácter confidencial representa una estrategia de recuperación mejorada de petróleo, por lo que el resultado obtenido indicó que el aditivo podría utilizarse como un reductor de viscosidad de petróleo presente en el fluido de inyección.

Se decidió repetir el ensayo, contactando una formulación PSA donde el polímero se preparó sobre un sistema surfactante-aditivo con una concentración de aditivo de 1% en volumen. Fueron preparadas dos muestras, una con el petróleo referente y la otra con 5 ml de petróleo y 5 ml de fluido PSA. Se agitó vigorosamente para asegurar que los sistemas se contacten eficientemente y se dejó en estufa a 80°C durante 24 horas. En la Figura 32, puede observarse la muestra del contacto petróleo-PSA luego de las 24 horas a temperatura.



Figura 32- Muestra del contacto Petróleo-PSA luego de 24 horas a 80°C

Más allá de que al contactarlas se las agitó, las fases petróleo y fluido PSA se encuentran definitivamente separadas, producto de la acción conjunta del polímero y el surfactante. Para analizar el efecto en la viscosidad, se realizaron ensayos reológicos para el petróleo contactado con PSA y su petróleo de referencia, bajo las mismas condiciones experimentales que el ensayo de la Figura 31. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 33.

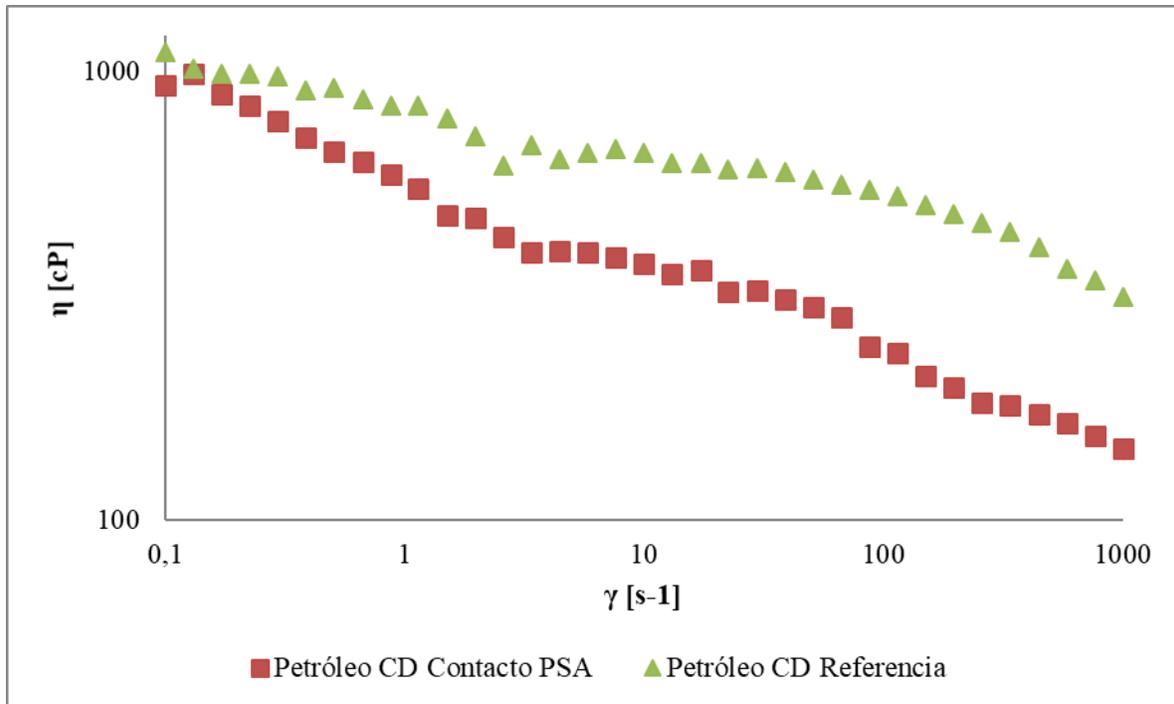


Figura 33- Reología del petróleo luego de contacto con PSA

El petróleo contactado con el sistema PSA presentó una viscosidad considerablemente menor que el petróleo referente, logrando disminuciones de hasta el 60% como puede observarse para tasas de corte mayores a 10 s^{-1} en la Figura 33. Los resultados, además de indicar que el aditivo logra producir el efecto buscado en la viscosidad del crudo, indican que posee la capacidad de migrar desde la fase polímero-surfactante en donde se encuentra disperso hacia la fase petróleo para ejercer su función. Esta capacidad de migrar desde una fase hacia la otra resulta clave para tener en cuenta la utilización del aditivo en un proceso CEOR, ya que permite pensar que si se inyectara el fluido PSA en un reservorio, el aditivo podría difundir hacia la fase petróleo y disminuir su viscosidad para que el polímero junto con el surfactante puedan desplazarlo con mayor facilidad y así aumentar la recuperación.

3.2.2 Análisis reológico del polímero base para diferentes concentraciones de aditivo

Luego de demostrar satisfactoriamente la capacidad del aditivo de migrar desde la fase polimérica a la fase petróleo y disminuir su viscosidad, se propuso analizar si la presencia del aditivo puede también producir cambios en la reología del polímero, lo cual es clave conocer antes de pensar en su aplicación como fluido de inyección o en probarlo en un

ensayo de barrido. En este caso se decidió analizar el efecto del agregado del aditivo en diferentes concentraciones sobre la reología del polímero.

Para realizar los ensayos, se prepararon tres muestras en agua de calidad Cerro Dragón (Tabla 5), la primera con polímero FP5115VHM referente en concentración de 1500 ppm, la segunda con el mismo polímero en la misma concentración pero con un agregado previo a la salmuera de aditivo al 0,5% en volumen de concentración y la tercera también con la misma cantidad del mismo polímero pero con un agregado de aditivo al 1% en volumen de concentración. Luego de preparar las muestras, se dejaron en estufa a 80°C durante 24 horas para permitir su correcta hidratación.

Los ensayos se realizaron a temperatura de 95°C, barriendo tasas de corte desde 0,01 s⁻¹ a 1000 s⁻¹ y utilizando la geometría CC27-SN35333. La Figura 34 presenta los resultados obtenidos.

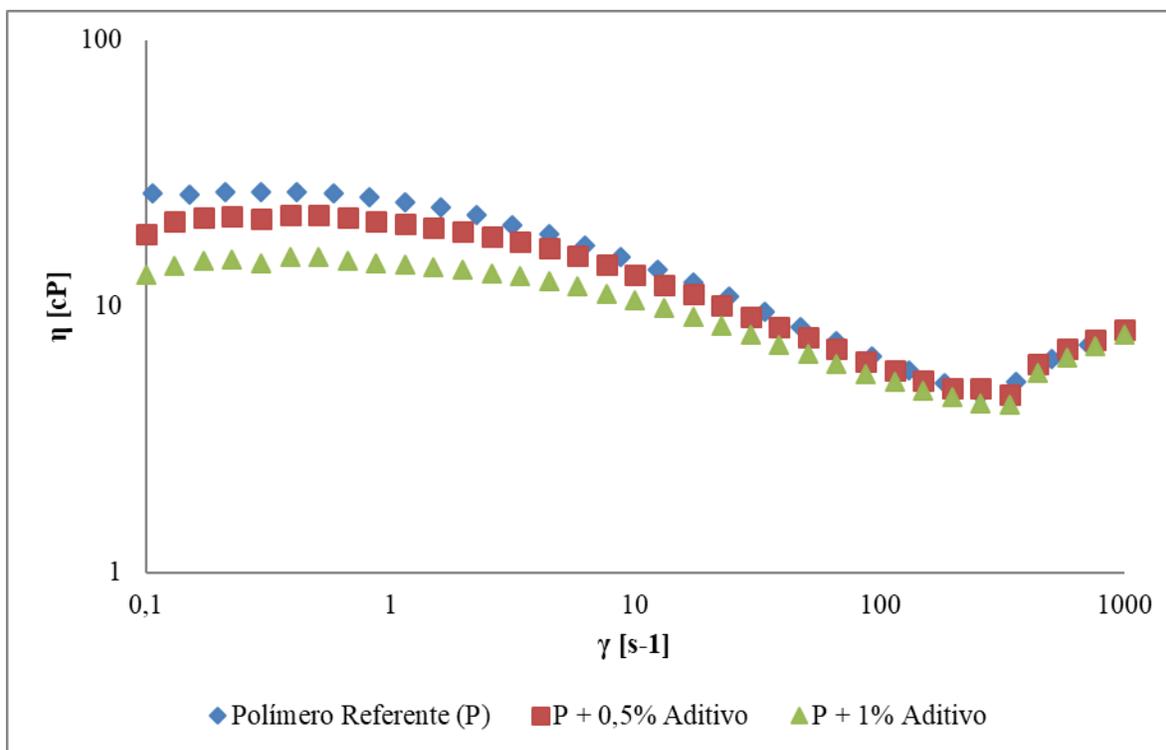


Figura 34- Efecto del aditivo en la reología del polímero

En primer lugar, está claro que la presencia del aditivo, independientemente de su concentración, no modifica el comportamiento reológico del polímero. Todos los sistemas



mantienen su viscosidad constante a bajas tasas de corte (hasta aproximadamente 1 s^{-1}) y luego presentan una disminución en comportamiento pseudoplástico hasta la tasa crítica de corte, a partir de la cual comienzan a comportarse como dilatantes, comportamiento que ocurre para las tres muestras aproximadamente a 258 s^{-1} . Este comportamiento dilatante requiere especial atención, teniendo en cuenta que se encuentra dentro del rango de tasas de corte de interés en EOR, que es de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 600 s^{-1} [24].

Por otro lado, si bien el aditivo no modifica el comportamiento reológico, produce una disminución en la viscosidad del polímero base en todo el rango de tasas de corte. Este efecto es más notorio en el rango de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1} . También se observa que cuanto mayor es la concentración del aditivo, mayor es la disminución que provoca (Figura 34).

Luego de analizar los ensayos, se decidió que la estrategia más conveniente para estudiar la inyección es utilizando el polímero combinado con una concentración de aditivo del 0,5% en volumen.

3.2.3 Ensayo de barrido del fluido inteligente para análisis de recuperación de petróleo

Teniendo los elementos para conformar un fluido de inyección inteligente capaz de otorgarle viscosidad al agua y provocar disminuciones en la tensión interfacial petróleo-agua y en la viscosidad de petróleo, surgió la motivación de trabajar una vez más de manera interdisciplinaria con el grupo CEPCom para realizar un ensayo de barrido; esta vez para estudiar la recuperación de petróleo.

Tanto el agua de inyección como aquella en donde se prepararon los fluidos corresponden a la descrita en la Tabla 5. Se preparó el fluido inteligente PSA con una concentración de aditivo del 1% en volumen y el fluido polimérico PA con una concentración de aditivo del 0,5% en volumen, ambos constituidos por el polímero base FP5115VHM en concentración de 1500 ppm.

Un ensayo de barrido brinda una vasta cantidad de información valiosa. Dentro del alcance de este trabajo se analizará la performance fluidodinámica del fluido de inyección sintetizado, a través de su cuantificación en los efluentes del ensayo y la cantidad de petróleo residual producido a raíz de la inyección de los mismos.

Antes de comenzar, se realizaron las curvas de calibración para la cuantificación de los fluidos de inyección en los efluentes del ensayo. Al igual que para el ensayo de inyectividad se utilizaron un método reológico y un método químico. En este caso, se presentó la diferencia de que el método químico de bleach no es compatible con la poliacrilamida que se conforma al fluido inteligente, por lo que fue necesario utilizar el método del Yodo-Almidón (API 63).

Para el método químico, se utilizaron muestras de fluido inteligente con concentraciones de polímero desde 10 ppm a 1500 ppm, diluidas adecuadamente en cada caso para ingresar al equipo con concentraciones menores a 250 ppm. Luego de medir absorbancia en cada una de ellas, se correlacionó concentración en ppm del polímero base del sistema PSA con su absorbancia correspondiente. La relación hallada se muestra a continuación:

Tabla 10- Calibración método yodo-almidón para PSA

Sistema	Relación	R ²
Fluido Inteligente PSA	(Concentración)=311,39*(Absorbancia)-27,196	0,993

El valor del coeficiente de correlación obtenido indica que la correlación hallada es adecuada y que la presencia del aditivo no interfiere con la medición, mostrando como el método del yodo-almidón es compatible con la poliacrilamida utilizada. Al igual que como se discutió para el método bleach, el hecho de que la correlación tenga ordenada al origen está relacionado a que el cero de referencia en el espectrofotómetro fue establecido con agua destilada y no con la salmuera de la Tabla 5 con la que se conformó el fluido.

Para el método reológico, se realizaron ensayos reológicos a 25°C para muestras de fluido inteligente con concentraciones de polímero desde 10 ppm a 1500 ppm, barriendo tasas de corte desde 0,01 s⁻¹ a 1000 s⁻¹ y utilizando la geometría CC10-SN34523. Se analizó detalladamente la variación de viscosidad en cada ensayo, y se decidió que la tasa de corte de referencia para correlacionar viscosidad y concentración sería $\dot{\gamma}=66,6 \text{ s}^{-1}$. La relación se muestra a continuación:

Tabla 11- Calibración reológica para determinación de fluido PSA

Sistema	Relación	R ²
Fluido Inteligente PSA	(Concentración)=-2,06*(Viscosidad) ² +133,65*(Viscosidad)-137,19	0,9993

Al igual que para el análisis de inyectividad, el mejor ajuste para la curva de calibración reológica resultó un polinomio de segundo orden. El índice de correlación, cuyo valor es prácticamente uno, señala que la correlación hallada es adecuada para cuantificar los efluentes.

Con los fluidos de inyección sintetizados y las curvas de determinación de efluentes listas, se procedió con el comienzo del ensayo de barrido en el CEPCom (Recordar Figura 18). Se acondicionó la berea a utilizar en el barrido y se la saturó con agua de inyección (salmuera Tabla 5). Una vez saturada con agua, se comenzó a realizar el primer barrido inyectando petróleo para desplazar el agua. Este primer procedimiento se dió por finalizado cuando a la salida de la celda comenzó a salir petróleo, indicando que se habría desplazado toda el agua. La cantidad de petróleo que quedó dentro del medio poroso es equivalente a la cantidad de agua desplazada. Este valor es importante dado que representa todo el petróleo presente en la berea, denominado Petróleo Original In Situ (POIS), del cual se espera siempre producir la mayor cantidad posible.

Luego se comenzó el barrido con agua de inyección para producir el petróleo presente en la berea. Este proceso, similar a una recuperación secundaria de petróleo, finalizó cuando a la salida de la celda triaxial dejó de colectarse petróleo y comenzó a salir agua de inyección, indicando que ya no podría recuperarse más petróleo utilizando esta técnica. Cuando se alcanza esta condición se dice que se ha alcanzado la saturación de petróleo residual (normalmente conocida como SOR, por sus siglas en inglés). Es sobre la cantidad de petróleo representada por el SOR que se fija el interés de producción en la recuperación mejorada, buscando obtener la recuperación más alta posible de ese petróleo ya incapaz de producirse por la inyección de solamente agua.

Para comenzar a producir el petróleo residual de este ensayo, se inyectó en primer lugar un batch de fluido inteligente PSA, seguido por la inyección del fluido desplazante PA. El petróleo residual producido se ingresó a un separador bifásico (Figura 35) para poder separarlo de los fluidos de inyección y cuantificar los efluentes por separado.



Figura 35- Separación bifásica del petróleo producido y los fluidos de inyección.

Luego de finalizar la inyección de los sistemas PSA y PA, se inyectó agua para desplazarlos. Al terminar la inyección de agua y de coleccionar los fluidos poliméricos en los efluentes, se dió por finalizado el ensayo de barrido.

En primer lugar, se realizó la cuantificación del fluido inteligente en cada tubo de efluente del ensayo utilizando los dos métodos de determinación planteados. Para el método químico, se realizaron las diluciones necesarias a cada muestra, se produjeron las reacciones correspondientes y se midió absorbancia. Para el método reológico, se determinaron las curvas viscosidad vs. tasa de corte para cada una de las muestras bajo las mismas condiciones experimentales con las que se desarrolló la calibración de la Tabla 11. A continuación se muestra la curva de concentraciones del fluido inteligente en el ensayo de barrido:

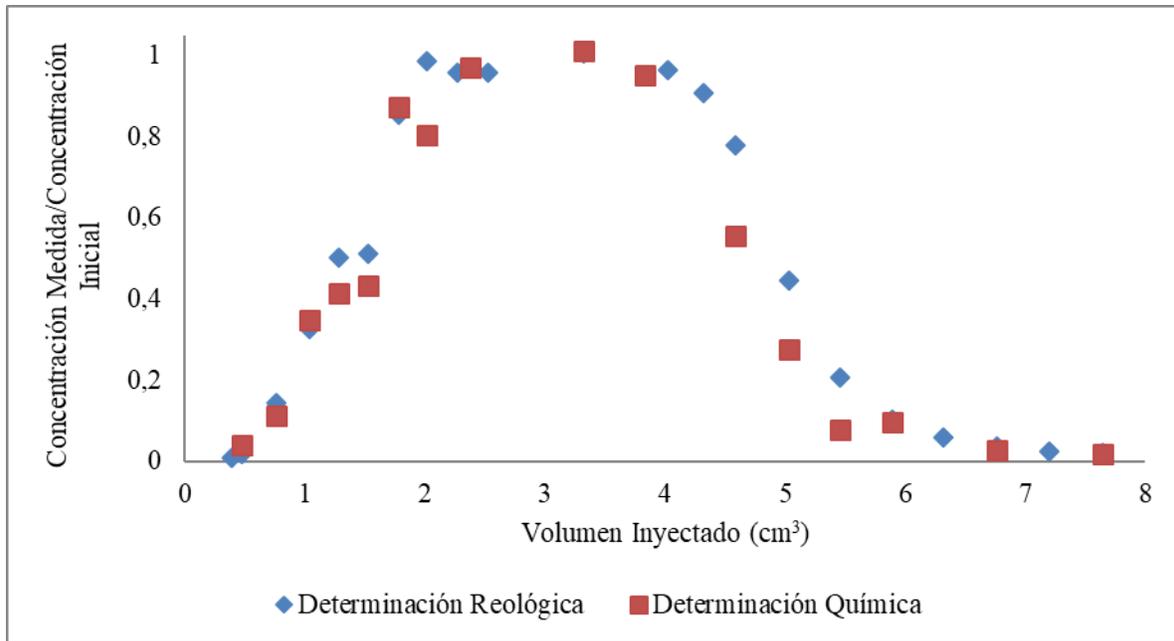


Figura 36- Concentraciones de fluido inteligente en ensayo de barrido

En la Figura 36 se representa la evolución del fluido inteligente en su paso por el medio poroso, mostrando que luego de actuar desplazando petróleo puede obtenerse en el efluente sin necesidad de aplicar presiones elevadas. Esto indica que el fluido inteligente PSA tuvo una correcta performance fluidodinámica, lo que confirma una vez más su aplicabilidad como fluido de inyección. También valida nuevamente la utilización de ensayos reológicos para determinar las concentraciones de polímero en los efluentes, ya que se ha utilizado una poliacrilamida diferente a la que se empleó para el estudio de inyectividad y el resultado es igual de satisfactorio.

En segundo lugar, se realiza análisis de la recuperación de petróleo producida. Como se dijo al comienzo del desarrollo de este ensayo, luego de saturar el medio poroso con agua, se realizó sobre el mismo un barrido con petróleo del yacimiento Cerro Dragón. El agua desplazada durante este barrido, equivalente en volumen a la cantidad de petróleo ingresada a la berea es de 10 cm³. Esta cantidad representa entonces la cantidad de petróleo original in situ (POIS), sobre la que se realizará el ensayo de barrido.

A través de la inyección de agua, es decir, aplicando recuperación secundaria se logró producir 4,5 cm³ de petróleo. Esto indica que la recuperación de petróleo por secundaria fue



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

del 45% y que en la roca quedó una cantidad de petróleo residual de $5,5 \text{ cm}^3$, que representa el SOR al cual se le aplicará recuperación mejorada.

Aplicando recuperación mejorada a través de la inyección del fluido inteligente, se logró producir $3,65 \text{ cm}^3$ de petróleo. Esto quiere decir que se recuperó el 66,4% del petróleo presente en el SOR, dejando $1,85 \text{ cm}^3$ sin recuperar en la roca.

La recuperación total, combinando lo producido con secundaria y mejorada, es de $8,15 \text{ cm}^3$, es decir el 81,5% del POIS.

Si bien los resultados pueden parecer satisfactorios, para que una estrategia de recuperación mejorada pueda ser considerada para pasar de la escala de laboratorio a un proceso industrial real, se recomienda que el porcentaje de recuperación mejorada de petróleo sea mayor al 90% del Sor y en nuestro ensayo fue del 66,4%.

Luego de analizar y demostrar la potencialidad del fluido inteligente para su aplicación en CEOR, se esperaba obtener una recuperación mejorada superior a la obtenida. Sin embargo, el resultado no se atribuye al fluido inteligente, si no a las condiciones experimentales en las que se realizó el ensayo de barrido:

El medio poroso utilizado no fue una única pieza de berea sino un tren de tres componentes pequeños, que si bien están presurizados dentro de la celda triaxial, podrían haber causado, entre otras cosas, problemas de flujo que luego se reflejarían en los resultados obtenidos.

Otra condición experimental que introdujo incertidumbre, es que dadas las condiciones del petróleo de Cerro Dragón, se decidió agregar solvente al separador bifásico para que el petróleo recuperado no permanezca adherido a las paredes de vidrio. Debido a la presencia del solvente, no pudo analizarse la reología del crudo producido ni confirmar si dentro del medio poroso el aditivo logró migrar desde el fluido inteligente hacia el petróleo.

Dado que, como se mencionó anteriormente, el fluido inteligente sintetizado en este trabajo posee un gran potencial de aplicación, se recomienda realizar un nuevo ensayo de barrido utilizando una única pieza de berea como medio poroso y sin agregar solventes ni ningún factor externo que pueda interferir en la caracterización del crudo producido ni en el monitoreo del aditivo.



Capítulo IV

Conclusiones, Bibliografía y Anexos

*“Try to make sense of what you see and wonder about what makes the universe exist. Be curious, and however difficult life may seem, there is always something you can do, and succeed at. It matters that you don’t just give up.” **Stephen Hawking***

4 CONCLUSIONES

El trabajo se realizó en el marco de dos becas de investigación: EVC-CIN 2015 y EVC-2016, ambas también bajo la dirección de la Dra. Laura Fernández. Esto significa que más allá de los objetivos establecidos, el trabajo fue evolucionando y tomando diferentes rumbos según los resultados que se fueron obteniendo, las disponibilidades de materiales necesarios y las oportunidades que surgieron de trabajo interdisciplinario con el CEPCoM.

Las preguntas planteadas inicialmente, sobre las cuales se plantearon los objetivos, pudieron responderse satisfactoriamente, dando lugar a la generación de nuevas preguntas cada vez más interesantes. Es por esto que se espera y se desea que exista continuidad, en manos de otro investigador o tesista, del trabajo realizado.

Las conclusiones y respuestas a las preguntas e hipótesis planteadas se desarrollan a continuación:

- El agregado de nanopartículas de sílice es capaz de generar un aumento en el poder viscosificante de una solución de poliacrilamida, el cual se evidencia fuertemente en el rango de bajas tasas de corte. Por otro lado disminuye el rango de tasas de corte en que el fluido se comporta como newtoniano.
- Las nanopartículas de sílice, conformando un nanofluido pueden atravesar el medio poroso sin requerir presiones excesivas de inyección, presentando buena inyectividad.
- La concentración de un nanofluido polímero-surfactante-nanopartícula, puede determinarse en el efluente de un ensayo de barrido a través de determinaciones por mediciones reológicas, obteniendo los mismos resultados que por los métodos químicos sugeridos por la norma API 63.
- La sinergia producto de la adsorción del surfactante en la nanopartícula, puede disminuir el tamaño de una nanopartícula en suspensión y otorgarle estabilidad en el tiempo considerablemente mayor a la que tendría en salmuera, siempre que el surfactante sea adecuado.



Nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo

- El efecto que una nanopartícula de sílice produce sobre una poliacrilamida no siempre es el mismo, sino que depende del medio, de la concentración de ambos componentes y de la temperatura.
- Si la interacción surfactante-partícula es muy fuerte, puede inhibirse el efecto de reducción de la tensión interfacial petróleo-agua, debiendo reajustar las concentraciones de surfactante y nanopartícula a utilizar.
- El aditivo orgánico utilizado, posee la capacidad de disminuir la viscosidad del petróleo crudo considerablemente.
- Conformando un fluido inteligente polímero-surfactante-aditivo orgánico (PSA), el aditivo posee la capacidad de difundir desde la fase polimérica hacia la fase petróleo para ejercer su efecto.
- La inyección del fluido inteligente se puede realizar sin inconvenientes, presentando una correcta performance fluidodinámica.
- La concentración del fluido inteligente , puede determinarse en el efluente de un ensayo de barrido a través de determinaciones por mediciones reológicas, obteniendo los mismos resultados que por los métodos químicos sugeridos por la norma API 63.

5 AGRADECIMIENTOS

Este proyecto integrador profesional, además de mucho disfrute y trabajo experimental representa el cumplimiento de una primer meta, la de alcanzar el título de Ingeniero Químico. Más allá de todo el esfuerzo personal que ha implicado, no habría sido posible sin el acompañamiento de las personas e instituciones que mencionaré a continuación:

Deseo agradecer muy especialmente a la Dra. Laura Fernández, quién ha sido mucho más que mi directora de investigación, *mi maestra*. Por permitirle a un joven estudiante de quinto año, con poca experiencia pero lleno de ganas de aprender y adentrar en el mundo de la investigación, ingresar a su proyecto y laboratorio como becario, para terminar compartiendo dos años y medio en donde siempre me enseñó con mucha pasión y *generosidad*. Siempre llevaré conmigo un poco de ella, como investigador y como docente.

A mis hermanos Lucía y Gabriel, por ser fuente de energía.

A Malena, mi compañera, por el constante apoyo y acompañamiento emocional, y por todo.

A Claudia, mi madre, por el apoyo afectivo y económico (con los sacrificios que implica) y por haberme motivado siempre para estudiar; y al flaco, su compañero, por las extensas charlas nocturnas cada vez que me enseñaban algo nuevo en la facultad.

A mis amigos de la facultad, porque algo que aprendí estos años, es que además de que hace que sea una experiencia mucho más linda, un buen grupo de compañeros es esencial para transitar la universidad.

A mis amigos de la vida, por la incondicionalidad de siempre y por acompañarme en todos estos años de cambios.

Al Consejo Interuniversitario Nacional, por otorgarme tres becas de investigación.

Al Departamento de Matemática, en donde me desempeñe como docente y aprendí mucho durante los últimos 4 años de mi carrera.

A la Universidad Nacional del Comahue y a la Nación Argentina, mi gran país, por permitirme acceder a educación pública, gratuita y de excelencia.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] ESTIIC, “Aplicaciones industriales de la nanotecnología - Proyecto NANO-SME.” [Online]. Available: <https://www.idepa.es/documents/20147/163848/AplicacionesIndustriales.pdf/6c110c65-76ef-fdfb-15dd-38c072d6e2ee>.
- [2] Lux Research, “Inversión mundial en Nanotecnología - Avances Tecnológicos.” [Online]. Available: <https://www.euroresidentes.com/tecnologia/avances-tecnologicos/inversin-mundial-en-nanotecnologa>.
- [3] N. News, “Report identifies trends in global nanotech funding - nanotechweb.org.”
- [4] Instituto Nacional de Tecnología Industrial, “INTI - Micro y Nanotecnología.” [Online]. Available: <https://www.inti.gob.ar/microynanotecnologias/nanotecnologia.htm>.
- [5] F. A. de Nanotecnología, “Nanotecnología – fan.org.ar.” [Online]. Available: <https://www.fan.org.ar/nanotecnologia/>.
- [6] H. C. Lau, M. Yu, and Q. P. Nguyen, “Nanotechnology for oilfield applications: Challenges and impact,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 157, no. May 2017, pp. 1160–1169, 2017.
- [7] J. Salager, “Cuaderno FIRP S357-C: Recuperación Mejorada del Petróleo,” 2005.
- [8] Zion Market Research - satPRnews, “Global Enhanced Oil Recovery Market to Hit \$225 Bn During 2014 – 2020 – satPRnews.” [Online]. Available: <https://www.satprnews.com/2017/05/29/global-enhanced-oil-recovery-market-to-hit-225-bn-during-2014-2020/>.
- [9] J. I. Prieto, “Estudio del comportamiento Reológico de crudos pesados pertenecientes a distintos reservorios de Neuquén frente a distintos aditivos químicos,” Universidad Nacional del Comahue, 2016.
- [10] I. A. del P. y el Gas, “Recuperación Mejorada de Petróleo,” Apr-.



- [11] A. P. I. (API), *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*. API 63. 1990.
- [12] C. Norman and J. Trombetta, “El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria,” *Tiorco*, 2007.
- [13] J. A. Montejo, “Introducción a las Nanopartículas.” [Online]. Available: <https://lasnanoparticulas.wordpress.com/nanoparticulas/>.
- [14] D. F. Stokes, R. J.; Evans, *Fundamentals of interfacial engineering*. John Wiley & Sons, 1997.
- [15] S. Q. Sukpisan, J.; Kanatharana, J; Sirivat, A.; Wang, “The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions: Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature.,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 36, no. 5, 1998.
- [16] M. Herrera, “Estudio y desarrollo de fluidos utilizados en la recuperación mejorada del petróleo,” Universidad Nacional del Comahue, 2015.
- [17] L. Claramonte, “Modificación de nanopartículas de circona y síntesis de nanofluidos para su potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo,” Universidad Nacional del Comahue, 2014.
- [18] J. Choque and S. Tealdi, “Utilización de trazadores salinos para determinación de propiedades del medio poroso y efecto de flujo de fluidos en ensayos de laboratorio,” Universidad Nacional del Comahue, 2016.
- [19] M. Zargartalebi, N. Barati, and R. Kharrat, “Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 119, pp. 36–43, Jul. 2014.
- [20] B. Binks, P. Bernard, A. Rodrigues, and J. Frith, “Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant,” 2007.



- [21] B. A. Suleimanov, F. S. Ismailov, and E. F. Veliyev, “Nanofluid for enhanced oil recovery,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 78, no. 2, pp. 431–437, 2011.
- [22] H. Yousefvand and A. Jafari, “Enhanced Oil Recovery Using Polymer/nanosilica,” *Procedia Materials Science*, vol. 11, no. 2010, pp. 565–570, 2015.
- [23] N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, M. O. Onyekonwu, P. Technology, and D. Fund, “SPE 160847 Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles,” 2012.
- [24] D. Walker, C. Britton, D. H. Kim, S. Dufour, U. Weerasooriya, and G. A. Pope, “The Impact of Microemulsion Viscosity on Oil Recovery,” *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, pp. 1–13, 2013.