



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE GELES BASE POLIACRILAMIDA DE BAJO IMPACTO
AMBIENTAL PARA EL CONTROL DE AGUA DE YACIMIENTOS
PETROLEROS NATURALMENTE FRACTURADOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

RAÚL FRANCISCO HERNÁNDEZ VARGAS



**DIRECTOR DE TESIS
DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE CUADROS	6
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	9
2. OBJETIVO GENERAL	14
2.1 OBJETIVOS PARTICULARES	14
3. ANTECEDENTES	14
3.1 EL ORIGEN DEL AGUA EN UN YACIMIENTO PETROLERO	14
3.2. ¿CÓMO CONTROLAR EL AGUA QUE SE PRODUCE?	16
3.3. ¿QUÉ ES UN GEL?	17
3.4. ¿CÓMO FUNCIONAN LOS GELES EN LOS TRATAMIENTOS DE RECUPERACIÓN DE HIDROCARBURO?	18
3.5. ¿QUÉ BENEFICIOS SE PUEDEN ESPERAR?	19
3.6. ¿QUÉ ES UN GEL <i>IN SITU</i> ?	20
3.7. ¿QUÉ ES EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN?	21
4. FACTORES QUE AFECTAN AL TIEMPO DE GELIFICACIÓN	21
4.1. <i>Temperatura</i>	22
4.2. <i>Salinidad</i>	25
4.3. <i>pH</i>	28
4.4. <i>Concentración de polímero</i>	30
4.5. <i>Masa molecular del polímero</i>	31
4.6. <i>Concentración de entrecruzante</i>	33
4.7. <i>Masa molecular del entrecruzante</i>	34
4.8. <i>Conclusiones sobre los factores que afectan al tiempo de gelificación</i>	34
5. ¿QUÉ ES LA SINÉRESIS?	36
6. FACTORES QUE AFECTAN A LA APARICIÓN DE LA SINÉRESIS.	37
6.1. <i>Temperatura</i>	38
6.2. <i>pH</i>	39
6.3. <i>Salinidad</i>	40
6.4. <i>Tiempo de añejamiento</i>	41
6.5. <i>Conclusiones sobre los factores que afectan la presencia de la sinéresis</i>	42
7. DESARROLLO	44
7.1. OBJETIVO	44
7.1.1 ¿Por qué acrilamida?	44
7.1.2. ¿Por qué PEI?	45
7.1.3. ¿Por qué utilizar polímeros de alto peso molecular?	46
7.1.4. ¿Qué propiedades debe tener el gel sintetizado?	47
8. METODOLOGÍA	49
8.1. ESQUEMA DE TRABAJO	50

8.2.	LISTA DE REACTIVOS.....	51
8.3.	LISTA DE MATERIALES Y EQUIPOS	51
8.4.	MÉTODOS DESARROLLADOS	52
8.4.1.	<i>M001: Preparación de mezcla gelante.....</i>	<i>52</i>
8.4.1.1.	Esquema de trabajo	52
8.4.1.2.	Procedimiento experimental	53
8.4.2.	<i>M002: Síntesis de gel.....</i>	<i>54</i>
8.4.2.1.	Esquema de trabajo	54
8.4.2.2.	Procedimiento experimental	55
8.4.3.	<i>M003. Seguimiento de la sinéresis de un gel in situ.....</i>	<i>56</i>
8.4.3.1.	Esquema de trabajo.....	56
8.4.3.2.	Procedimiento experimental	56
8.4.4.	<i>M004: Barrido de concentración.....</i>	<i>57</i>
8.4.4.1.	Esquema de trabajo.....	58
8.4.4.2.	Procedimiento experimental	58
8.4.5.	<i>M005: Reología del gelante.....</i>	<i>59</i>
8.4.5.1.	Procedimiento experimental	59
8.4.6.	<i>M006: Reología del gel in situ.....</i>	<i>60</i>
8.4.6.1.	Procedimiento experimental	60
8.4.7.	<i>M007: Reología del gel sinerizado.....</i>	<i>60</i>
8.4.7.1.	Procedimiento experimental	61
9.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
9.1.	SELECCIÓN DE ENTRECruzANTE	62
9.2.	COMPORTAMIENTO DEL TIEMPO DE GELIFICACIÓN	65
9.2.1	<i>Análisis de tiempo de gelificación variando concentración de entrecruzante.....</i>	<i>65</i>
9.2.1.1	Resultados del análisis del tiempo de gelificación variando concentración de entrecruzante	68
9.2.2.	<i>Análisis de tiempo de gelificación variando concentración de polímero.....</i>	<i>68</i>
9.2.2.1	Resultados del análisis del tiempo de gelificación variando concentración de polímero.....	70
9.2.3.	<i>Análisis del barrido de concentraciones para el tiempo de gelificación.....</i>	<i>71</i>
9.3.	COMPORTAMIENTO FRENTE A LA SINÉRESIS.....	71
9.3.1.	<i>Resultados del comportamiento frente a la sinéresis.....</i>	<i>72</i>
9.4.	RESULTADOS CONJUNTOS DEL BARRIDO DE CONCENTRACIONES PARA TIEMPO DE GELIFICACIÓN Y PARA SINÉRESIS.....	73
9.5.	COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL GEL ELEGIDO.....	74
9.6.	COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL GEL <i>IN SITU</i>	75
9.7.	COMPORTAMIENTO DEL GEL A DIFERENTES SALINIDADES.....	76
9.7.1.	<i>Efecto de la salinidad en el tiempo de gelificación.....</i>	<i>77</i>
9.7.1.1.	Resultados del efecto de la salinidad en el tiempo de gelificación	79
9.7.2.	<i>Comportamiento reológico de los geles a diferente salinidad.....</i>	<i>79</i>
9.7.2.1.	Resultados del efecto de la salinidad en el comportamiento reológico en los geles.....	82
9.7.3.	<i>Comportamiento frente a la sinéresis a diferentes salinidades.....</i>	<i>82</i>
9.7.3.1.	Resultados del efecto de la salinidad en la sinéresis del gel	83
10.	CONCLUSIONES.....	83
11.	TRABAJO FUTURO	85
12.	ANEXO 1. CÓDIGO DE RESISTENCIA DE GEL SEGÚN SYDANSK.....	87
13.	BIBLIOGRAFÍA	90

Índice de figuras

FIG. 1. COSTO DE BARRIL DE ACEITE CONTRA EL PORCENTAJE DE CORTE DE AGUA (ELWORTHY, 1922)....	11
FIG. 2. SISTEMA BETZ 1160, EXPERIMENTO REALIZADO A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO Y A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE EL ENTRECruzAMIENTO (JORDAN, GREEN, TERRY Y WILLHITE, 1981).	24
FIG. 3. AUMENTO DE LA VISCOSIDAD CON RESPECTO AL TIEMPO A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA UN SISTEMA DE POLIACRILAMIDA PM: 11 000 000 G/MOL ENTRECruzADA CON CROMO III, RELACIÓN 88:1 POLÍMERO-ENTRECruzANTE, EN AGUA DESTILADA (SYDANSK, 1990).	25
FIG. 4. EFECTO DE LA SALINIDAD EN GELES AM-NAAMPS 40/80 %W/W AÑEJADOS POR 128 HORAS A TEMPERATURA DE 121°C EN SALMUERAS DE CaCl ₂ /NaCl= 0.1 (BAI ET AL., 2015).....	27
FIG. 5. EFECTO DEL PH DE LA SOLUCIÓN GELANTE EN LA EVOLUCIÓN DE LA VISCOSIDAD PARA PATBA/PEI (AL-MUNTASHERI, NASR-EL-DIN, AL-NOAIMI Y ZITHA, 2009).....	30
FIG. 6. EFECTO EN LA VISCOSIDAD DEL GEL CONTRA EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO, PARA UN SISTEMA DE POLIACRILAMIDA DE 11 000 000 G/MOL, ENTRECruzADO CON CROMO III, RELACIÓN 88:1, A UNA TEMPERATURA DE 60°C EN AGUA DESTILADA (SYDANSK, 1990).	31
FIG. 7. EFECTO EN LA VISCOSIDAD DINÁMICA CONTRA EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN EVALUADOS PARA TRES GELES DE POLIACRILAMIDA DE DISTINTA MASA MOLECULAR (SYDANSK, 1990).	32
FIG. 8. COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD DINÁMICA CONTRA EL TIEMPO PARA TRES GELES DE POLIACRILAMIDA DE 11 000 000 G/MOL A DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE ENTRECruzANTE (SYDANSK, 1990).....	34
FIG. 9. EFECTO EN LA HIDRÓLISIS TÉRMICA PARA GELES DE AM-NAAMPS (40:60) CON SALINIDAD AL 5% DE NaCl (MORADI-ARAGHI, CLEVELAND Y WESTERMAN, 1987).	39
FIG. 10. PORCENTAJE DE MASA DE AGUA EXPULSADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA GELES DE SILICATO DE SODIO A DIFERENTES CONCENTRACIONES, EVALUADO A 20°C PARA PH DE 10.1 Y 10.5 (AMIRI, 2014).	40
FIG. 11. EFECTO DE LA SALINIDAD EN EL EQUILIBRIO DEL MÓDULO ELÁSTICO PARA UN GRUPO DE GELES (AL-MUNTASHERI, HUSSEIN, NASR-EL-DIN Y AMIN, 2007).....	41
FIG. 12. BARRIDO DE FRECUENCIAS PARA MUESTRAS DE GELES A DIFERENTES TIEMPOS DE AÑEJAMIENTO (AL-MUNTASHERI, HUSSEIN, NASR-EL-DIN Y AMIN, 2007).....	42
FIG. 13. ESQUEMA DE TRABAJO PARA GEL IN SITU.	50
FIG. 14. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA GELANTE.	52
FIG. 15. SÍNTESIS DE GEL IN SITU.	54
FIG. 16. SEGUIMIENTO DE LA SINÉRESIS.	56
FIG. 17. BARRIDO DE CONCENTRACIONES.	58
FIG. 18. RAPIDEZ DE CORTE CONTRA VISCOSIDAD, COMPARACIÓN DE VISCOSIDAD ENTRE DOS GELANTES CON LA MISMA COMPOSICIÓN 2%-2.2% POLÍMERO-ENTRECruzANTE, VARIANDO MASA MOLECULAR DEL ENTRECruzANTE PEI.....	63
FIG. 19. EFECTO DE LA MASA MOLECULAR DEL ENTRECruzANTE EN LA VISCOSIDAD DE LOS GELANTES Y LOS GELES. MISMA COMPOSICIÓN, MISMO MEDIO DISPERSANTE. COMPOSICIÓN 2%-2.2% W/W POLÍMERO-ENTRECruzANTE.	64
FIG. 20. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ENTRECruzANTE PARA 0.7% DE POLÍMERO EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000.	66
FIG. 21. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ENTRECruzANTE PARA 1.4% DE POLÍMERO EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000.	67
FIG. 22. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ENTRECruzANTE PARA 2.1% DE POLÍMERO EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000.	67
FIG. 23. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO PARA 0.4% DE ENTRECruzANTE EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000....	69

FIG. 24. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO PARA 0.8% DE ENTRECruzANTE EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000....	69
FIG. 25. TIEMPO DE GELIFICACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO PARA 1.2% DE ENTRECruzANTE EN AGUA CONGÉNITA. SISTEMA FA920 VHM ENTRECruzADO CON PEI 60 000....	70
FIG. 26. ESTABILIDAD DEL GEL FRENTE A LA SINÉRESIS EN EL BARRIDO DE CONCENTRACIONES PARA GELES DE FA920 VHM Y PEI 60 000 (POLÍMERO-ENTRECruzANTE).	72
FIG. 30. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO PARA 2.1% SUPERPUSHER SAV 225 Y 0.4% PEI 60 000 EN AGUA DESIONIZADA, FRECUENCIA 10 RAD/S.....	80
FIG. 31. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO PARA 2.1% SUPERPUSHER SAV 225 Y 0.4% PEI 60 000 EN AGUA CONGÉNITA, FRECUENCIA 10 RAD/S.	80
FIG. 32. COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO ENTRE GELES SINTETIZADOS CON FA920 Y SAV 225 ENTRECruzADOS CON PEI 60 000 EN AGUA CONGÉNITA. FORMULACIONES 2.0%-0.8% Y 2.1%-0.4% RESPECTIVAMENTE, FRECUENCIA 10 RAD/S.....	81

Índice de cuadros

Cuadro 1 Análisis de la composición del agua congénita	13
CUADRO 2 COMPARACIÓN DE POZOS DE ARENISCA Y CARBONATO EN WYOMING UTILIZANDO BARRIDO POR GEL	17
CUADRO 3 EFECTO EN EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN COMPARÁNDOLO CON DIFERENTES SALINIDADES Y A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	28
CUADRO 4 EFECTO DEL PH EN EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN PARA GELES DE PHPA CON CROMO III.....	29
CUADRO 5 VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ENTRECruzAMIENTO Y SU EFECTO EN EL TIEMPO DE GELIFICACIÓN	36
CUADRO 6 VARIACIÓN EN LOS PARÁMETROS DEL AÑEJAMIENTO Y SU EFECTO SOBRE LA CANTIDAD DE SINÉRESIS EN EL GEL	43
CUADRO 7 REACTIVOS.....	51
CUADRO 8 MATERIALES EMPLEADOS	51
CUADRO 9 EQUIPOS UTILIZADOS	52

Resumen

La vida productiva de los yacimientos petroleros se divide en tres etapas de recuperación, cada una de estas etapas asociadas a una o varias técnicas para mantener o aumentar la productividad y rentabilidad de los pozos. Una de las problemáticas más grandes a encarar es la coproducción de agua, que trae problemas consigo, como una disminución de la producción de aceite, aumento de costos por tratamiento de agua y dificultades técnicas, como las incrustaciones.

El agua producida puede tener distintos orígenes entre ellos las fracturas del yacimiento o por la existencia de canales convectivos, para lidiar con esta problemática una de las tecnologías empleadas es el uso de polímeros, una de estas técnicas es la conocida como gel *in situ*, esta técnica consta en inyectar una mezcla de polímero y entrecruzante (conocida como mezcla gelante) al yacimiento y catalizados por la temperatura reaccionan haciendo que gelifiquen en el interior funcionando como agente de bloqueo y permitiendo la diversificación de los fluidos dentro del yacimiento.

En el presente trabajo se diseñó un gel *in situ, ad hoc* a un yacimiento fracturado carbonatado con una temperatura de 92°C y una salinidad de 28 449 ppm, capaz de ser resistente a la sinéresis y con un mínimo impacto al medio ambiente.

Empleando poliacrilamida como base, seleccionado bajo varios criterios, se comprobó el comportamiento del gelante y del gel a diferentes concentraciones de polímero-entrecruzante y su estabilidad ante la sinéresis, por lo que se lograron los resultados siguientes.

A una temperatura de 92°C utilizando agua de producción (salinidad de 28 449 ppm), en el empleo de un polímero de acrilamida identificado como “FA920VHM” entrecruzado con PEI 60 000, se identifican las siguientes propiedades:

- La relación de máxima estabilidad para geles con PEI y acrilamida se encuentra entre 2.1% polímero y entre 0.4%~0.8% de entrecruzante.

A una temperatura de 92°C utilizando agua de producción (salinidad de 28 449 ppm), en el empleo de un polímero de acrilamida identificado como “Superpusher SAV 225” entrecruzado con PEI 60 000 en una relación de 2.1% y 0.4% (polímero-entrecruzante en porcentaje masa) se identifican las siguientes propiedades:

- Viscosidad del gelante: 4 648 cP
- G' del gel: 56.96 Pa
- G'' del gel: 16.06 Pa
- Estabilidad frente a la sinéresis: superior a los 60 días.

1. Introducción

La vida de un yacimiento petrolero se divide en sus etapas de recuperación, estas etapas se conocen como: recuperación primaria, secundaria y terciaria (Enhanced Oil Recovery, por sus siglas en inglés: EOR).

La etapa de recuperación primaria consiste en una serie de mecanismos que incluyen el desplazamiento natural del aceite por gravedad hacia el pozo de extracción a causa de la expansión del gas, inicialmente disuelto en el aceite y en el drenaje, resultado del movimiento del aceite de las partes superiores del yacimiento hacia las inferiores, que es donde se encuentra localizado el pozo. El factor de recuperación durante esta etapa de producción se encuentra entre el 5% y el 15% (Tzimas, Georgakaki, Garcia Cortes y Peteves, 2005).

La etapa de recuperación secundaria comienza una vez que la presión dentro del yacimiento baja al punto que es insuficiente para desplazar el aceite y llevarlo hasta la superficie. Es durante esta etapa que se utilizan fuerzas externas para aumentar la presión en el fondo del yacimiento, por ejemplo, mediante inyectar agua en el yacimiento para desplazar el aceite. El factor de recuperación alcanzado por el bombeo de agua ronda alrededor del 30%, dependiendo de las propiedades del aceite y de las características de la formación rocosa. Usando en conjunto las técnicas de recuperación primaria y secundaria se pueden obtener factores de recuperación entre el 35% y el 45% (Tzimas, Georgakaki, Garcia Cortes y Peteves, 2005).

Después se llega a la tercera etapa en la vida de un pozo petrolero, la etapa de recuperación terciaria. En términos generales existen tres técnicas o

métodos, los cuales son: método térmico, inyección de gas y acción por agentes químicos. El uso y empleo de estos métodos en conjunto con las etapas de recuperación anteriores lleva a factores de recuperación de hasta un 99% (EPRI, 1999).

El problema al que se enfrentan los pozos petroleros durante la recuperación secundaria es que eventualmente producen agua junto con aceite. Esta coproducción causa un conjunto de problemas, como corrosión, deposición de sales, formaciones de hidratos de gas y, claro, la disposición del agua en sí misma.

Mundialmente se están produciendo 3 barriles de agua por cada barril de aceite, esto crea problemas no sólo en la operación, sino que también genera problemas económicos, ya que se ha visto que, en los pozos cuyo corte de agua está en el 80%, los costos por su manejo doblan los costos de operación, mientras que los pozos cuyo porcentaje de corte se encuentra por encima del 90% no producen suficientes hidrocarburos para que sean económicamente sustentables (Bailey *et al.*, 2000). En la figura 1 se muestra el impacto económico que tiene el aumento en el porcentaje de corte de agua asumiendo un costo promedio de \$0.10 dólares por barril de agua coproducido, esta tendencia en el aumento de los costos es lo que conlleva a que la producción de aceite en yacimientos maduros, donde los pozos presentan un alto porcentaje de corte de agua, sea insostenible.

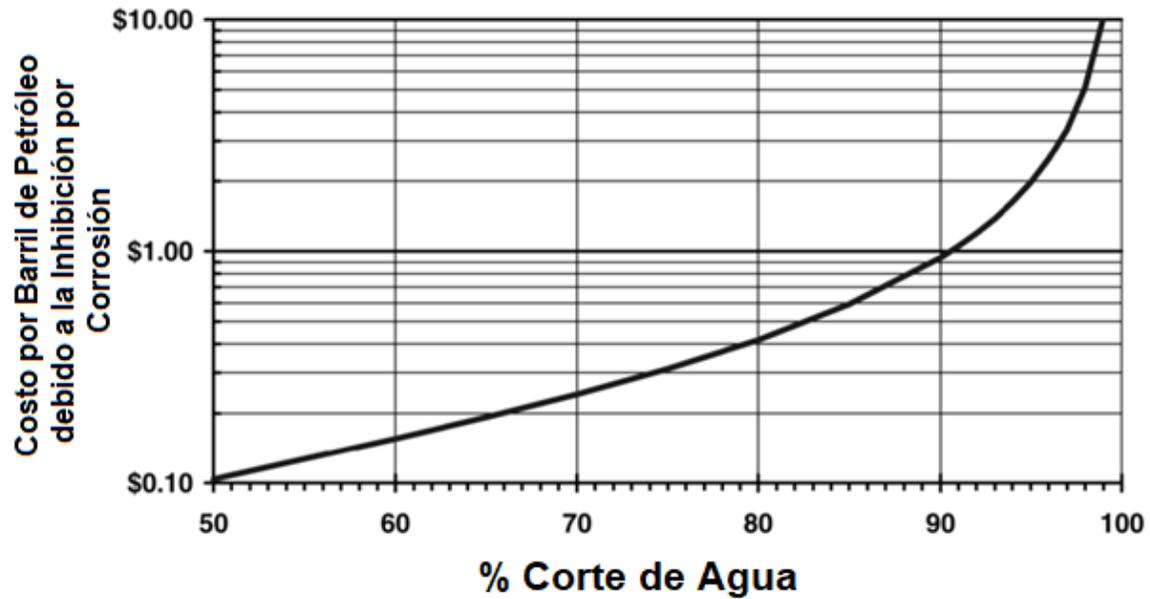


Fig. 1. Costo de barril de aceite contra el porcentaje de corte de agua (Elworthy, 1922).

Es por estas complicaciones técnicas y económicas que existe la necesidad de tecnologías que permitan controlar la producción de agua.

Durante el proceso de recuperación mejorada se inyectan agentes químicos al yacimiento para modificar las condiciones del aceite, ya sean sus interacciones con la matriz rocosa, su viscosidad, su movilidad y mojabilidad, entre otras. Entre los productos químicos que se utilizan se encuentran los polímeros, ya que, por sus propiedades, viscosidad y capacidad para formar geles, pueden ser empleados en una variedad de condiciones en términos de las propiedades del yacimiento (Sorbie, 1991; Taber, Martin y Seright, 1997). Estas son:

- Viscosidad del aceite inferior a 150 cP (centiPoise), preferiblemente entre los 100 y 10 cP, y densidad API mayor a 15.

- Permeabilidad de la matriz rocosa superior a los 10 md (mildarcy), sin un máximo.
- Temperatura del yacimiento baja, que muestre los resultados más óptimos a temperaturas por debajo de los 176°F (80°C) y a una temperatura de operación máxima de 210°F (99°C).
- La inyektividad del agua debe ser buena junto a una buena capacidad de dispersar al químico, las fracturas hidráulicas en el pozo pueden ayudar.
- El contenido de arcilla en el yacimiento debe ser bajo.
- Es preferible que la salinidad de la salmuera en la inyección y en el yacimiento sea baja.

Los geles funcionan como agentes para diversificar los flujos desde zonas de baja saturación de aceite hacia zonas con una alta concentración de aceite, esto promueve que el agua dentro de los canales porosos del yacimiento haga un barrido con mayor eficiencia, que aumenta la producción de aceite y reduce los costos operativos por la coproducción de agua.

En el presente trabajo se busca desarrollar un gel que sea funcional para un agua congénita (las propiedades del agua fueron medidas a 24.73 °C) con los siguientes parámetros de características:

Cuadro 1. Análisis de la composición del agua congénita

Agua congénita	
Dureza total (como mg CaCO ₃ /L)	4 699~4899
Dureza de calcio (como mg CaCO ₃ /L)	2 999~3499
Cloruros totales (como mg Cl/L)	20 197~26 302
Alcalinidad total (como mg CaCO ₃ /L)	1 051~1 215
Sulfatos (como mg SO ₄ /L)	45.07~112.25
Conductividad (mS/cm)	42.55~44.80
Salinidad	27.08~28.67
pH	8.06~8.21
Densidad relativa (SG)	1.0217~1.0218
Sólidos suspendidos totales (SST)(mg/L)	6.50~6.95
Sólidos disueltos totales (TDS)(mg/L)	28 443~31 134
Sólidos totales (ST)(mg/L)	28 449~31 829

En esta investigación se pretende desarrollar una metodología para evaluar geles y que estos tengan características para su uso en campo, como pueden ser un tiempo de gelificación entre 6 a 24 horas y que el gel formado mantenga sus propiedades por un periodo de 2 a 3 meses.

2. Objetivo general

Encontrar una relación polímero-entrecruzante cuya estabilidad termodinámica permita que se les realicen a futuro pruebas para su uso en campo.

2.1 Objetivos particulares

Desarrollar una metodología que permita encontrar la relación de polímero y entrecruzante óptima.

Asimismo, proponer una metodología para evaluar las propiedades reológicas del gelante, gel y gel sinerizado.

3. Antecedentes

3.1 El origen del agua en un yacimiento petrolero

El agua afecta en todas las etapas de la vida del campo petrolero, desde la exploración hasta el abandono del campo, así como el desarrollo y producción del mismo. Cuando un yacimiento petrolero está en producción, tarde o temprano el agua proveniente de un acuífero subyacente o de los pozos inyectoros es producida junto al petróleo. En un principio, los yacimientos la contienen naturalmente dentro de los poros de la matriz rocosa, esto se debe a que la roca tiene un origen sedimentario, lo que conlleva a que este fluido esté atrapado en el yacimiento. Otro de los orígenes del agua se debe al llamado ciclo del agua en el yacimiento, en el

cual el agua es inyectada en el yacimiento para mantener la presión y luego invade las tuberías de producción y las instalaciones de procesamiento en la superficie; por último, se extrae y se desecha, o bien se vuelve a inyectar para mantener la presión en el yacimiento y así repetir el ciclo.

Si bien es cierto que no se desea producir agua, existen unas aguas que son mejores que otras. Con respecto a la producción de aceite es fundamental distinguir entre el agua de barrido, el agua aceptable y el agua excesiva.

- Agua de barrido: Proviene de un pozo inyector o de un acuífero activo que contribuye al barrido del petróleo del yacimiento. Su control es parte fundamental para determinar la productividad de los pozos y las reservas finales (Elphick y Seright, 1997).
- Agua buena (aceptable): Es el agua producida por debajo del límite económico de la relación agua/petróleo, se le considera buena, por definición, dado que produce petróleo junto con ella, por lo que se busca maximizar su producción y eliminarse tan pronto como fuese posible.
- Agua mala (en exceso): Es el agua producida dentro del pozo, que no produce petróleo, o bien no tiene una producción de petróleo suficiente para compensar el costo asociado con el manejo del agua (Kuchuk y Sengul, 1999).

3.2. ¿Cómo controlar el agua que se produce?

Para poder controlar el agua que se produce hay que entender cuál es el origen de esta agua. En términos generales existen diez formas en las cuales el agua puede entrar en el ciclo de producción, estas son (EPRI, 1999):

- Filtraciones en el revestidor, tuberías de producción o empacadores.
- Flujo canalizado detrás del revestidor.
- Contacto agua-petróleo dinámico.
- Capa inundada sin flujo transversal.
- Fracturas o fallas entre inyector y productor.
- Fracturas o fallas de una capa de agua.
- Conificación o formación de cúspide.
- Barrido areal deficiente.
- Segregación gravitacional.
- Capa inundada con flujo transversal.

Los geles han demostrado ofrecer un control ante las filtraciones de agua del tipo flujo canalizado detrás del revestidor, fracturas o fallas entre inyector y productor, fracturas o fallas de una capa de agua, conificación o formación de cúspide, barrido areal deficiente, segregación gravitacional o capa inundada con flujo transversal; estos problemas suelen ser solucionados con la inyección de geles, ya que su naturaleza proviene de fracturas en las matrices rocosas que

pueden ser bloqueadas, o bien porque se desea aumentar la eficiencia del barrido areal (aumentando la viscosidad del fluido de barrido y disminuyendo las canalizaciones), esto permite que el fluido de barrido vaya de zonas de baja concentración de aceite a zonas con mayor concentración de hidrocarburo.

Un estudio realizado en yacimientos petroleros fracturados en Wyoming muestra cómo los tratamientos de barrido que utilizan geles aumentan la productividad de pozos petroleros fracturados, en el cuadro 2 se muestra una comparación entre la recuperación de aceite entre yacimientos de arenisca y de carbonatos, en esta comparación se puede observar el aumento promedio de recuperación, así como el incremento de aceite recuperado por unidad de polímero empleado, que muestra cómo el empleo del gel aumenta la productividad reduciendo la producción de agua.

Cuadro 2. Comparación de pozos de arenisca y carbonato en Wyoming que utilizan barrido por gel (Sydansk y Southwell, 2000)

Comparación de tratamientos en pozos de inyección de Wyoming en formaciones de carbonato contra arenisca		
Litología del yacimiento	Carbonato	Arenisca
Número de tratamientos	11	6
Incremento promedio de recuperación de aceite por tratamiento, STBO	261 000	129 000
Incremento promedio de recuperación de aceite por unidad de polímero inyectado, STBO/lbm	17.5	7.6

3.3. ¿Qué es un gel?

Los geles son sistemas fluidos que han adquirido ciertas propiedades estructurales de una red sólida en tres dimensiones, estas propiedades estructurales a menudo son de naturaleza elástica; una definición antigua de gel lo describe como

sustancias gelatinosas formadas por la coagulación de una solución coloidal en una fase semisólida. En la actualidad la literatura técnica incluye a los materiales elásticos y semisólidos resultados de un entrecruzamiento químico entre polímeros hidrosolubles en una solución acuosa (Sydansk y Southwell, 2000).

En el presente trabajo se empleará la palabra “gelante” para referirse a aquel fluido anterior a que ocurra algún entrecruzamiento apreciable, mientras que el término “gel” hará referencia a aquel gel fluido que ha sido sometido a una maduración total o parcial de entrecruzamiento químico.

3.4. ¿Cómo funcionan los geles en los tratamientos de recuperación de hidrocarburo?

La implementación de geles cerca de fracturas en el yacimiento se utiliza como agentes de bloqueo que reducen la permeabilidad del yacimiento, pero también como agente de diversificación. Los geles diversifican el fluido redirigiéndolo de zonas de alta permeabilidad y baja concentración de aceite a zonas con alta saturación de hidrocarburos, de modo que se mejora la eficiencia del barrido por inundación reduciendo los costos de producción al reducir la coproducción de agua. Estos tratamientos han mostrado una particular efectividad en pozos de producción que tienen problemas de conificación, producto de fracturas, lo que permite extender la vida de yacimientos maduros que se han acercado a sus límites de rendimiento económico (Sorbie y Seright, 1992; Sydansk y Southwell, 2000).

3.5. ¿Qué beneficios se pueden esperar?

Con un tratamiento adecuado que utilice geles se pueden alcanzar los siguientes beneficios:

- Generar un incremento en la producción de aceite.
- Una reducción sustancial en el costo de producción de aceite.
- Reducir la coproducción de agua que no es productiva, costosa y ambientalmente no amistosa.
- Mejorar el desarrollo de operación de recuperación de aceite que está en proceso.
- Reducir ciertas responsabilidades ambientales al reducir el exceso de producción de fluidos innecesarios y perjudiciales para el ambiente, tales como salmueras altamente salinas.
- Extender la vida económica de pozos y campos petroleros maduros.

Existen diferentes formas de emplear los geles en un pozo en producción, el presente trabajo se enfocará en la técnica de “gel *in situ*”.

3.6. ¿Qué es un gel *in situ*?

El tratamiento por “gel *in situ*” consiste en inyectar un fluido gelante en el yacimiento y llevar a cabo el entrecruzamiento en el interior de la matriz rocosa, utilizando como catalizador de la reacción la temperatura dentro del pozo.

Esta técnica tiene un doble propósito, al inyectar el fluido gelante se aumenta la viscosidad del fluido de barrida, lo que permite mejorar el desempeño del barrido dentro del yacimiento y, posteriormente, una vez que se ha formado el gel, este funciona como agente de bloqueo sellando los poros en la matriz rocosa, de modo que se evitan problemas como podrían ser las canalizaciones, fracturas, conificación, entre otros.

La aplicación de “gel *in situ*” es una tecnología con años de empleo y sus beneficios y limitaciones son bien conocidos. En la actualidad se busca una técnica que sea amigable con el medio ambiente, ya que anteriormente se utilizaban monómeros como el fenol y el formaldehído (Jones y Baker, 1992), los cuales son agentes tóxicos que terminaban liberándose en el medio ambiente; también se empleaban para el entrecruzamiento geles con entrecruzantes metálicos como aluminio, cromo III o IV, los cuales están en desuso al ser agentes cancerígenos y porque producen lodos de difícil tratamiento (Purkale y Summers, 1988; Smith, 1995). El empleo de polímeros con base de acrilamida o polietilenimina resultan en geles que son amigables con el medio ambiente, es por ello que durante este trabajo se busca desarrollar geles con alguno de estos polímeros.

3.7. ¿Qué es el tiempo de gelificación?

Se conoce como tiempo de gelificación al tiempo para que un gelante fluido se entrecruce y forme un gel semisólido o sólido, este periodo condiciona el empleo del gel *in situ* como método de recuperación mejorada, el gelante debe alcanzar la matriz rocosa antes de entrecruzarse para evitar bloqueos en el sistema de bombeo, es por esto que se debe conocer el tiempo de gelificación para evitar este tipo de problemas, este plazo varía de pozo a pozo, para fines de este trabajo se busca una gelificación que ronde entre las 6 a las 24 horas.

4. Factores que afectan al tiempo de gelificación

Existen diferentes parámetros que alteran al tiempo de gelificación, pueden aumentarlo o disminuirlo, algunos dependen del yacimiento y por lo tanto no pueden manipularse y otros son susceptibles a modificación, estos son:

- Temperatura. Se refiere a la temperatura a la cual se llevará a cabo el entrecruzamiento, esta depende del yacimiento.
- Salinidad. La cantidad de sales disueltas en el medio dispersante y el tipo de iones que se encuentran en el mismo dependen del agua disponible en el yacimiento.
- Concentración del polímero. Se trata de la cantidad de polímero que se encuentre disperso en la mezcla gelante.

- Masa molecular del polímero. Es el largo de la cadena polimérica que será la base del gel y le dará sus propiedades viscosas.
- Concentración de entrecruzante. Se refiere a la cantidad de polímero disponible que reaccionará con el polímero base para realizar el entrecruzamiento.
- Masa molecular del entrecruzante. Es el largo de la cadena del polímero que reaccionará para entrecruzar y formar el gel.

4.1. Temperatura

La temperatura afecta a la estructura de los polímeros llegando a desnaturalizarlos, en el caso de los geles, si bien es el catalizador para el entrecruzamiento, se sabe que el rango de trabajo óptimo para su implementación es en yacimientos cuyas temperaturas se encuentren por debajo de los 99°C (210°F), con una temperatura óptima de trabajo de 80°C (176°F) (Sorbie, 1991; Taber, Martin y Seright, 1997). La temperatura es una condición inherente al yacimiento y por lo mismo no puede ser manipulada, es por ello que se debe conocer cómo es que afecta a las propiedades del gelante y del gel.

En la bibliografía (MORADI-ARAGHI, 2000, JORDAN, 1981, ET AL), diferentes trabajos publicados pueden apreciar que un cambio en la temperatura afecta de dos maneras a los geles formados, por una parte, el tiempo de gelificación disminuye a medida que la temperatura aumenta, y por otra parte la viscosidad del gel formado aumenta a medida que la temperatura crece.

En la figura 2 se observa una gráfica de la temperatura contra el tiempo de gelificación. El experimento (JORDAN, 1981) se llevó a cabo en un sistema de copolímero de acrilamida identificado como Betz 1160 en una salmuera que contenía:

- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- NaHSO_3
- NaCl

El experimento reportado se realizó a tres diferentes concentraciones de polímero y dentro de un rango de temperaturas que varían desde los 25 °C hasta los 80°C, de modo que se observó en las tres formulaciones una disminución en el tiempo de gelificación.

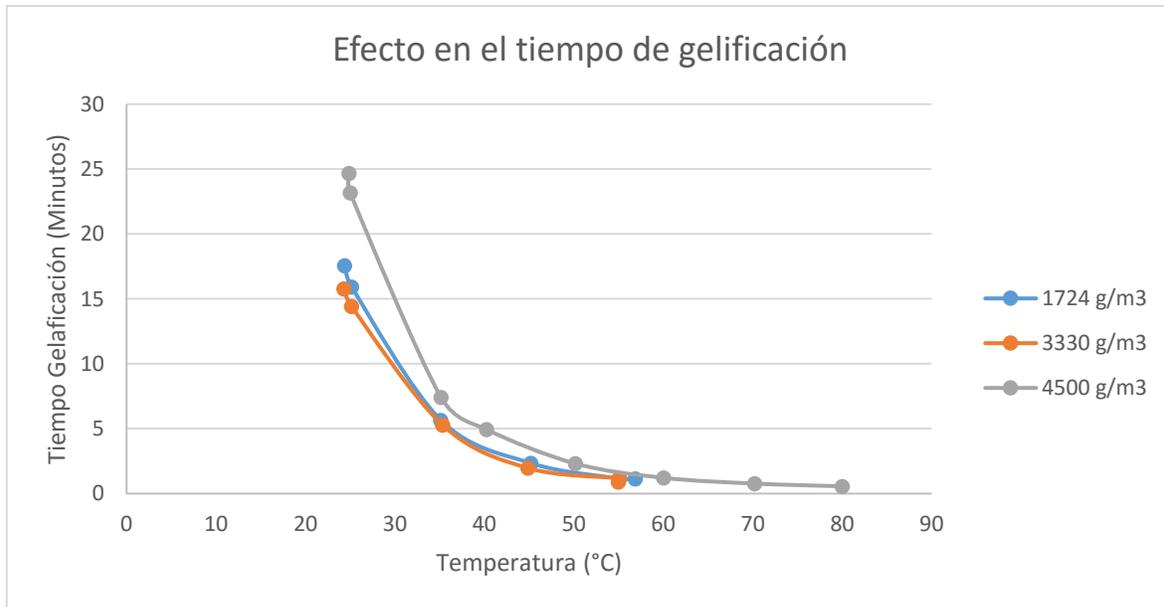


Fig. 2. Sistema Betz 1160, experimento realizado a diferentes concentraciones de polímero y a diferentes temperaturas durante el entrecruzamiento (Jordan, Green, Terry y Willhite, 1981).

La viscosidad de un gelante puede ayudarnos a conocer su grado de entrecruzamiento, un aumento en la viscosidad puede interpretarse como un avance en el entrecruzamiento y el tiempo que transcurre desde el inicio del experimento hasta que la viscosidad se mantenga constante implica el tiempo de gelificación. En la figura 3 se reporta el efecto de la viscosidad dinámica en función del tiempo para un gel con base de poliácridamida cuya masa molecular es de 11 000 000 g/mol, dicha poliácridamida fue entrecruzada utilizando Cromo III en una relación de 88:1 (polímero-entrecruzante), usando como medio agua destilada. Fueron realizados 4 experimentos a diferentes temperaturas, desde los 24°C (75°F) hasta los 60°C (140°F), en los que se observó cómo el aumento de temperatura disminuye apreciablemente el tiempo de gelificación, los cuatro experimentos reportados se realizaron a concentraciones iguales del sistema polímero-entrecruzante.

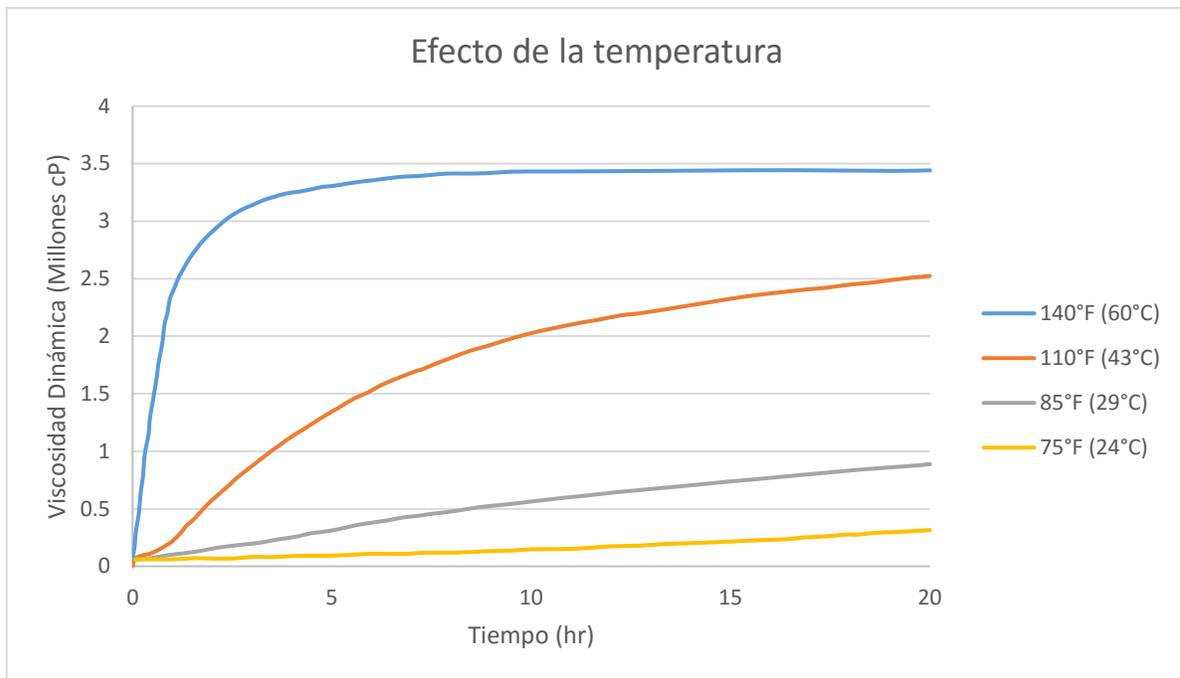


Fig. 3. Aumento de la viscosidad con respecto al tiempo a diferentes temperaturas para un sistema de poliacrilamida PM: 11 000 000 g/mol entrecruzada con Cromo III, relación 88:1 polímero-entrecruzante, en agua destilada (Sydansk, 1990).

Es por los efectos en el tiempo de gelificación que es necesario conocer la temperatura que se encuentra dentro del yacimiento, para poder realizar pruebas con diferentes formulaciones de gelante a fin de encontrar un par polímero-entrecruzante que cumpla con el parámetro de tiempo de gelificación para el pozo donde será implementado.

4.2. Salinidad

La concentración de sales disueltas en el agua es un parámetro que no puede ser controlado, la salinidad a la cual el gelante estará expuesto depende del agua que se utilice, esta agua y sus características cambian de campo en campo y los efectos

que esta tenga sobre el gel y el gelante deberían ponerse a prueba para así conocer cómo afectan al tiempo de gelificación.

Se ha reportado que un aumento en la salinidad hace que el tiempo de gelificación aumente, estos cambios han sido reportados como tiempo de gelificación o como viscosidad relativa, de modo que se entiende a la viscosidad relativa como un equivalente al grado de entrecruzamiento dado un tiempo de añejamiento idéntico para cada muestra.

En la figura 4 puede verse cómo, para una serie de geles, con distintas concentraciones de polímeros y sometidos al mismo tiempo de añejamiento, un aumento en la salinidad representa un abatimiento de la viscosidad. El sistema reportado fueron geles de Am-NaAMPS en una relación de 40/80 en porcentaje masa, añejados por un total de 128 horas a una temperatura constante de 121°C, los geles fueron sometidos a salmueras de $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} = 0.1$; el porcentaje de esta salmuera fue aumentando entre prueba y prueba.

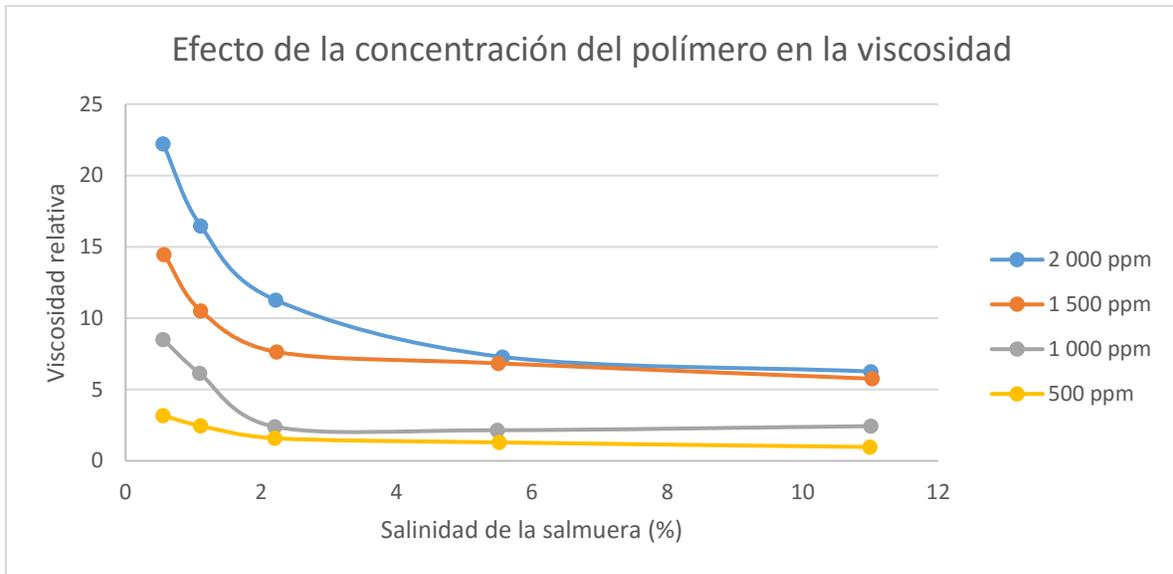


Fig. 4. Efecto de la salinidad en geles Am-NaAMPS 40/80 %w/w añejados por 128 horas a temperatura de 121°C en salmueras de CaCl₂/NaCl= 0.1 (Bai et al., 2015).

En el cuadro 3 se reportan los efectos de la salinidad en el tiempo de gelificación, comparándolos con diferentes tipos de agua y a diferentes temperaturas. Se comprueban dos efectos: que el aumento de temperatura disminuye el tiempo de gelificación y que el aumento de la salinidad lo aumenta. Esto fue reportado con un sistema constituido por PA-t-BA con sales de acetato o lactato de quitosán, a un pH de 5.6, las muestras fueron entrecruzadas con polímeros a una relación de 14:1 (polímero-entrecruzante).

Cuadro 3. Efecto en el tiempo de gelificación comparándolo con diferentes salinidades y a diferentes temperaturas (Reddy et al., 2002)

Agua	Temperatura		Tiempo de gelificación (hrs.)
	°C	°F	
Agua de mar	76.6	170	34
2% KCl	76.6	170	21.5
Agua fresca	76.6	170	18
Agua de mar	87.7	190	10.9
2% KCl	87.7	190	8
Agua fresca	87.7	190	6.75

4.3. pH

Se ha reportado que el pH que tiene una solución gelante afecta al gel en formación, a pH elevado el gel se forma a mayor velocidad, por otro lado, en pH bajo la firmeza del gel aumenta, por lo que es necesario conocer el pH que se tiene para prever el comportamiento del tiempo de gelificación.

En el cuadro 4 fue reportado este comportamiento para una serie de geles formados por PHPA (8 400 ppm) entrecruzados con Cromo III (210 ppm), en una salmuera de 5 000 ppm de NaCl a 72°F (22°C), la firmeza de los geles se reportó usando el código SYDANSK (ver Anexo 1).

Cuadro 4. Efecto del pH en el tiempo de gelificación para geles de PHPA con Cromo III (Sydansk, 1990)

Efecto del pH en el tiempo de gelificación						
Tiempo (horas)	pH de la solución gelante					
	12.5	10.6	8.0	7.0	6.0	4.0
0.5	A	A	A	A	A	A
1.5	A	A	A	A	A	A
2.0	A	B	A	A	A	A
2.5	B	B	A	A	A	A
4.0	B	B	B	A	A	A
5.0	B	C	B	A	A	A
6.0	B	C	B	B	A	A
7.0	B	C	B	B	B	A
8.0	B	C	C	B	B	B
24	C	E	C	C	B	B
28	C	E	C	C	C	C
48	C	E	D	C	C	C
80	C	G	E	C	C	C
168	C	H	F	D	D	D
600	D	H	F	D	D	E
2 040	D	H	G	F	F	G

En la figura 5 se observa el efecto del pH en una mezcla gelante constituida por 7% en masa de PAtBa con 7% en masa de PEI como entrecruzante, el gelante se entrecruzó a una temperatura de 120°C y 20.7 bar, la evaluación de la viscosidad se hizo a una frecuencia de 17.03 s⁻¹. Como se puede observar, la viscosidad del gelante aumenta rápidamente en pH básicos, lo que significa que el tiempo de gelificación es más corto en pH elevados.

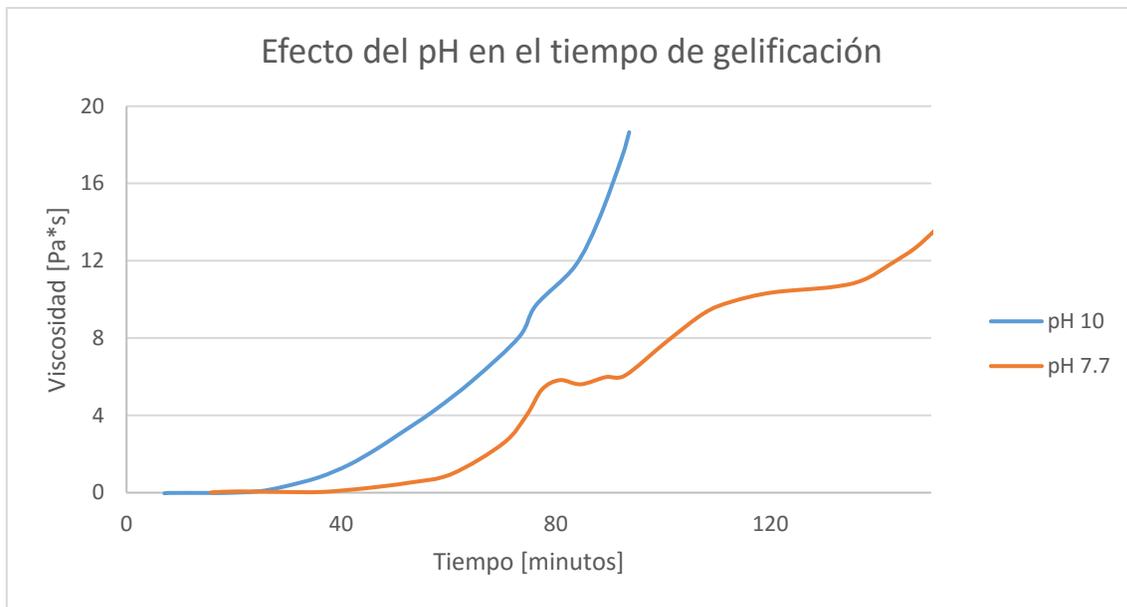


Fig. 5. Efecto del pH de la solución gelante en la evolución de la viscosidad para PAtBA/PEI (Al-Muntasheri, Nasr-El-Din, Al-Noaimi y Zitha, 2009).

4.4. Concentración de polímero

En la formulación del gelante, la concentración del polímero es uno de los parámetros que puede ser controlado. La cantidad de polímero que se encuentre disperso en el medio es la que proveerá al gelante de sus propiedades viscoelásticas. Se ha reportado que el tiempo de gelificación tiene una dependencia con la cantidad de polímero que se ha empleado, observándose que entre más alta sea la concentración el tiempo de gelificación disminuye. Esto se debe a que, a mayor cantidad de polímero presente en el gelante, la probabilidad de que el polímero y el entrecruzante puedan reaccionar es más alta.

En la figura 6 se observa este comportamiento representado como un seguimiento de la viscosidad dinámica de un gelante, el gel evaluado proviene de una poliácridamida con masa molecular de 11 000 000 g/mol entrecruzada con

Cromo III, en una relación 88:1 de polímero-entrecruzante, realizada en agua destilada y a una temperatura de 140°F (60°C); se realizaron pruebas a tres diferentes concentraciones de polímero, en las que se mostró cómo a mayor concentración el tiempo de gelificación disminuía. Ya que se buscan geles con alta viscosidad, cabe resaltar que la viscosidad máxima que un gel puede alcanzar depende de la cantidad de polímero utilizada.

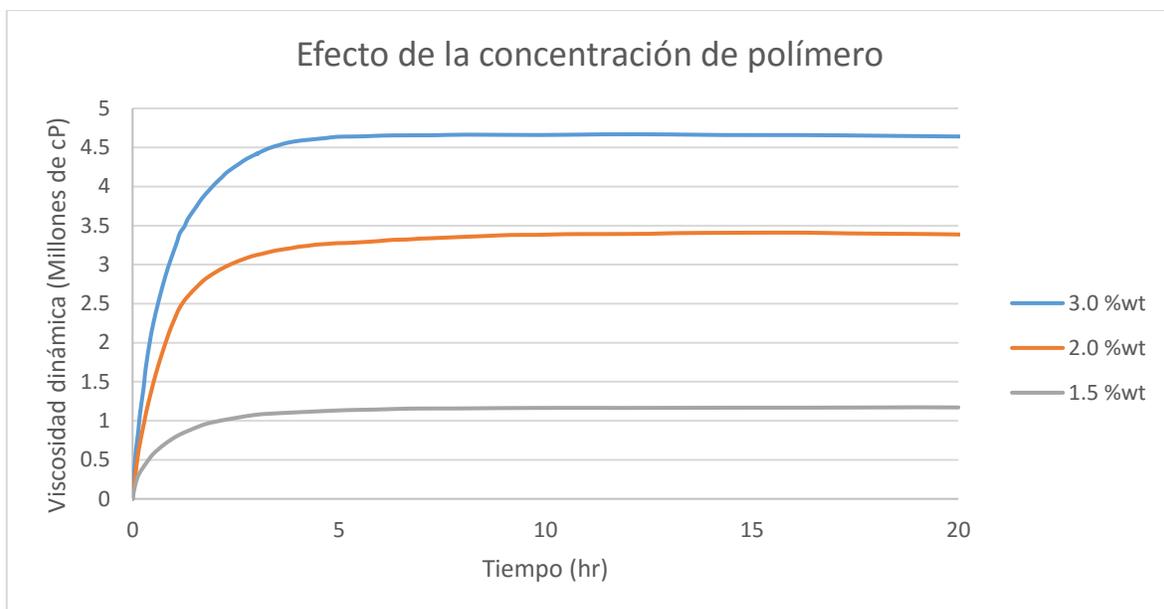


Fig. 6. Efecto en la viscosidad del gel contra el tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de polímero, para un sistema de poliacrilamida de 11 000 000 g/mol, entrecruzado con Cromo III, relación 88:1, a una temperatura de 60°C en agua destilada (Sydansk, 1990).

4.5. Masa molecular del polímero

La masa molecular en un polímero es un indicativo del largo de la cadena, es decir, entre mayor masa molecular tenga el polímero, más larga es la cadena del mismo; por consiguiente, la viscosidad del gelante también aumenta y también, al ser más

larga una cadena, el polímero tiene más sitios donde pueda entrecruzarse. De modo similar al observado en la concentración de polímero, esto aumenta la probabilidad de entrecruzamiento y por lo tanto disminuye el tiempo de gelificación, también hay que resaltar que el máximo de viscosidad alcanzable para un gel es dependiente de la masa molecular del polímero empleado, es decir, si se desean viscosidades altas se necesitan masas moleculares altas.

En la figura 7 se encuentran reportados los resultados de la evaluación de la viscosidad dinámica de tres geles de poliacrilamida con diferentes masas moleculares, en los que se observa cómo a mayor masa molecular el tiempo de entrecruzamiento disminuye. Los geles reportados mantenían la misma concentración de polímero, 2%, y la misma concentración de entrecruzante, 1 000 ppm CrAc3, entrecruzándose a una temperatura de 140°F usando agua destilada.

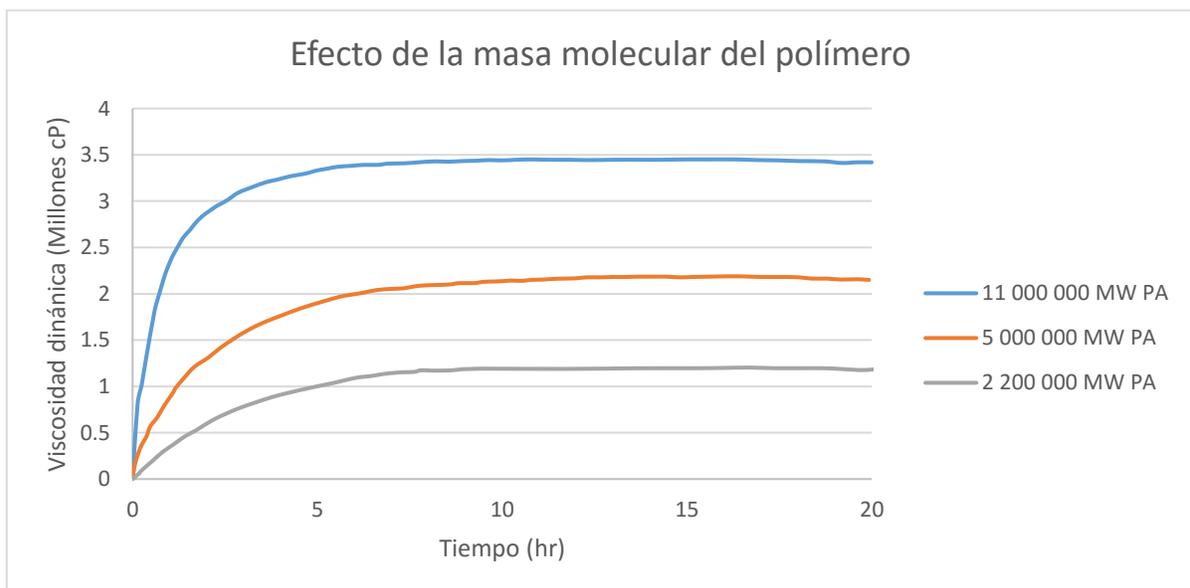


Fig. 7. Efecto en la viscosidad dinámica contra el tiempo de gelificación evaluados para tres geles de poliacrilamida de distinta masa molecular (Sydansk, 1990).

4.6. Concentración de entrecruzante

Los efectos reportados en la concentración del entrecruzante reflejan un comportamiento similar al observado en la concentración del polímero, del mismo modo se infiere que a mayor concentración de entrecruzante la probabilidad de entrecruzamiento es mayor y, por lo tanto, el tiempo de gelificación se ve reducido.

En la figura 8 se observan reflejados los efectos de la variación de la concentración de entrecruzante en la viscosidad dinámica en función del tiempo, y cómo el aumento de la concentración disminuye el tiempo de gelificación al formar geles viscosos con mayor presteza. Este estudio se realizó en geles formados por poliacrilamida de masa molecular 11 000 000 g/mol, utilizando como entrecruzante Cromo III, utilizando agua destilada y una temperatura de 140°F (60°C), es importante hacer notar que si se desea alcanzar viscosidades altas es necesario el uso de más entrecruzante.

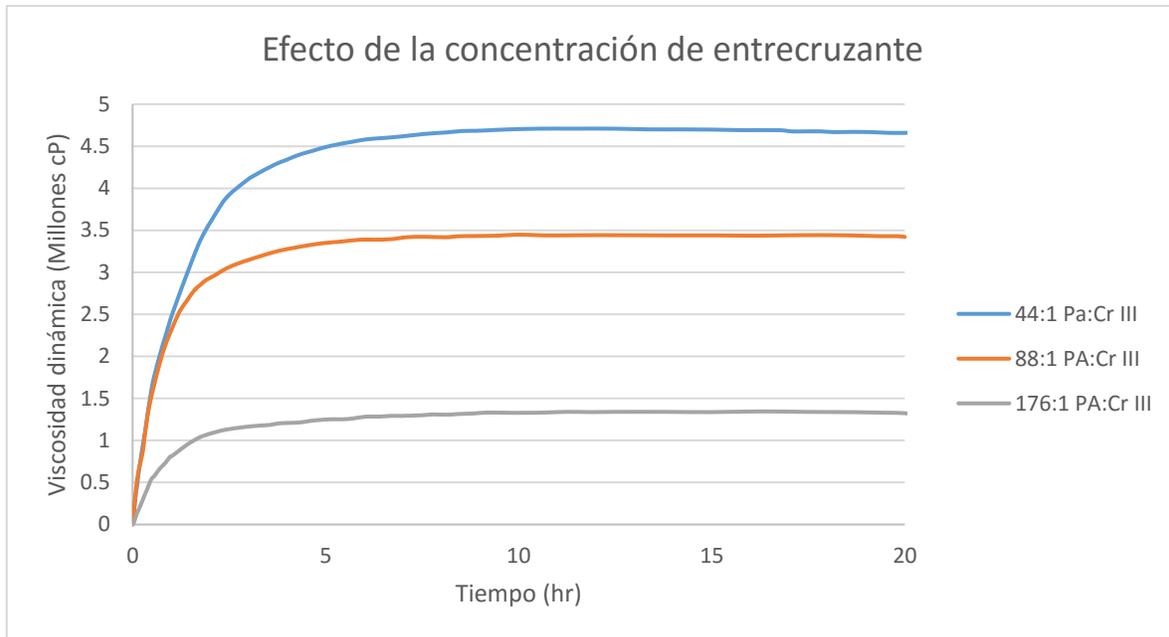


Fig. 8. Comportamiento de la viscosidad dinámica contra el tiempo para tres geles de poliacrilamida de 11 000 000 g/mol a diferente concentración de entrecruzante (Sydansk, 1990).

4.7. Masa molecular del entrecruzante

Al ser un polímero el reactivo que se utiliza para el entrecruzamiento, el efecto que tiene este en el tiempo de gelificación es el mismo que el del polímero base, un aumento en la cadena del entrecruzante se refleja en una disminución en el tiempo de gelificación, ya que a mayor longitud de cadena se tienen más sitios activos para que se realice el entrecruzamiento, lo que aumenta la probabilidad que este ocurra.

4.8. Conclusiones sobre los factores que afectan al tiempo de gelificación

Los resultados obtenidos en diversos estudios, algunos evocados a manera de ejemplos durante este capítulo, permiten la búsqueda de una formulación óptima para el yacimiento donde se desee implementar este tipo de tecnología. En el cuadro 5 se ha sintetizado de manera clara cómo los cambios de los parámetros anteriormente mostrados afectan al tiempo de gelificación (Jordan, Green, Terry y Willhite, 1981; Sydansk, 1990; Nasr-El-Din, Hawkins y Green, 1991; Hardy *et al.* 1999; Broseta, Marquer, Blin y Zaitoun, 2000; Reddy *et al.*, 2002; Vasquez *et al.*, 2003; Nasr-El-Din y Taylor, 2005; Vasquez *et al.*, 2005; Al-Muntasheri, Nasr-El-Din y Zitha, 2006; Al-Muntasheri, Nasr-El-Din, Al-Noaimi y Zitha, 2009; Koohi *et al.*, 2010; Al-Anazi *et al.*, 2011; Jayakumar, y Lane, 2012; Reddy, Crespo y Eoff, 2012; Amiri, 2014; Bai *et al.*, 2015).

Cuadro 5. Variación de los parámetros de entrecruzamiento y su efecto en el tiempo de gelificación

Parámetro	Variación	Efecto en el tiempo de gelificación
Temperatura	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Salinidad	Aumenta	Aumenta
	Disminuye	Disminuye
pH	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Concentración de polímero	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Masa molecular del polímero	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Concentración del entrecruzante	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Masa molecular del entrecruzante	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta

5. ¿Qué es la sinéresis?

Los geles tienen un tiempo de vida útil, es decir, un tiempo en el cual sus propiedades viscoelásticas se mantienen con el tiempo y son las óptimas para su trabajo. Se conoce como sinéresis y degradación del gel a los fenómenos que ocurren en él y lo deterioran, estrictamente se trata de dos fenómenos distintos,

aunque ambos tienen como resultado la expulsión del agua dentro del gel. La distinción entre ambos fenómenos o el grado de afectación entre uno y otro solo puede hacerse por observaciones microscópicas. En el presente trabajo solo se hablará de la sinéresis, la cual, además de expulsar el agua contenida en el gel, tiene como fenómeno característico y observable a simple vista el encogimiento del gel (Graham 1876). La sinéresis es el resultado de un fenómeno de equilibrio termodinámico proveniente de un exceso de fuerzas atractivas de carácter químico dentro de la estructura del gel.

La sinéresis es considerada como un fenómeno indeseable o inaceptable para los geles que son aplicados en yacimientos para tratamientos por inundado total o para sellado de fracturas, esto debido a que, al perder volumen el gel empleado, se crean canalizaciones que antiguamente bloqueaba el polímero (Bryant, Rabaioli y Lockhart, 1996).

6. Factores que afectan a la aparición de la sinéresis.

Ha sido reportado que el tiempo para que un gel comience a sufrir los efectos de la sinéresis, para una formulación dada de gel, con la salinidad y el pH fijados, depende usualmente de dos causas:

- Un excedente en el agente entrecruzante incorporado en la fórmula del gel.
- Un exceso en los sitios químicos para el entrecruzamiento que ocurre con el tiempo, esto es conocido como autohidrólisis para polímeros de acrilamida a altas temperaturas.

Esto lleva a la idea de que la sinéresis, al igual que el tiempo de gelificación, depende de parámetros como la temperatura, la salinidad y el pH del yacimiento, y de las propiedades y cantidades de polímero y entrecruzante empleados en la formulación del gelante.

6.1. Temperatura

La temperatura tiene un alto impacto sobre la sinéresis, como se ha estudiado, los geles tienen un rango de temperaturas donde dan resultados óptimos, por otra parte, el empleo de geles cuya base sean las acrilamidas sufren de autohidrólisis, lo que fomenta la aparición de la sinéresis.

En la figura 9 se observa el efecto que tiene la temperatura en el porcentaje de hidrólisis para geles de copolímero de Am-NaAMPS, con una formulación del 40%-60% en masa utilizando agua con una salinidad del 5%. Una vez formados los geles, estos fueron sometidos a añejamiento a temperatura constante y se observó cómo a medida que la temperatura aumentaba el porcentaje de hidrólisis también lo hacía, en consecuencia, la sinéresis aumentaba.

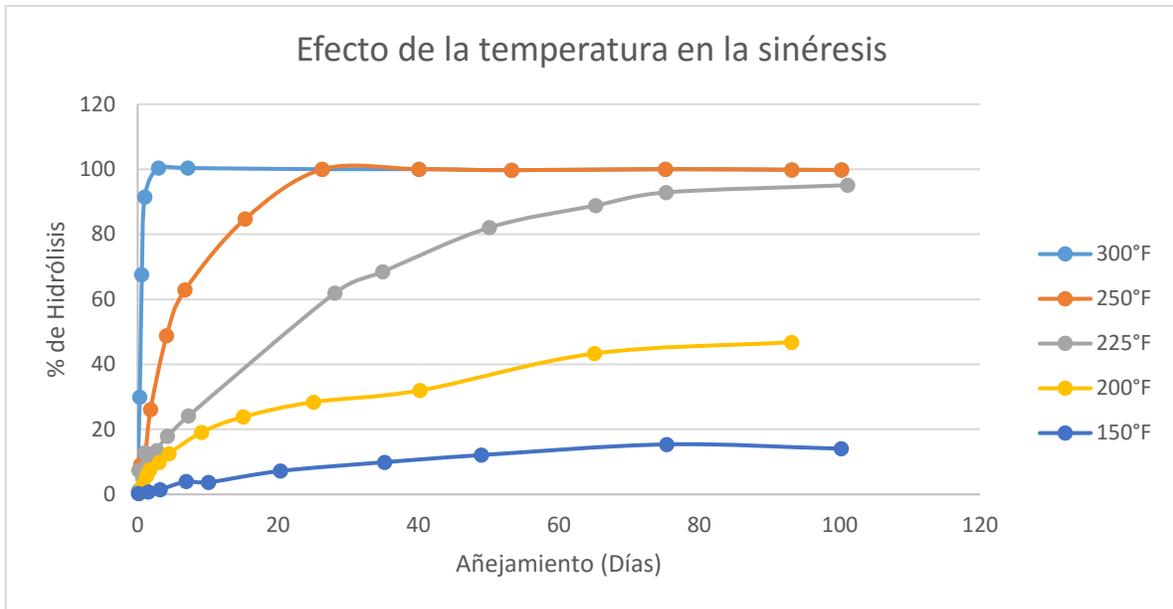


Fig. 9. Efecto en la hidrólisis térmica para geles de Am-NaAMPS (40:60) con salinidad al 5% de NaCl (Moradi-Araghi, Cleveland y Westerman, 1987).

6.2. pH

El pH a valores bajos tiende a aumentar la presencia de sinéresis, esto se debe a los radicales libres disponibles en el medio, los cuales atacan al gel rompiendo sus enlaces, esto genera que el gel se encoja y pierda agua. En la figura 10 se observa la evaluación de la sinéresis en diferentes formulaciones de geles (4%, 5% y 6% de silicato de sodio), reportada como porcentaje en masa de agua expelida, esta evaluación se hizo comparando a diferentes pH. Se puede observar para una misma concentración del gel, dado un pH más bajo, que el porcentaje de agua es mucho mayor, mientras que, para un pH más alto, el porcentaje puede llegar a ser de la mitad, comparado en el mismo tiempo.

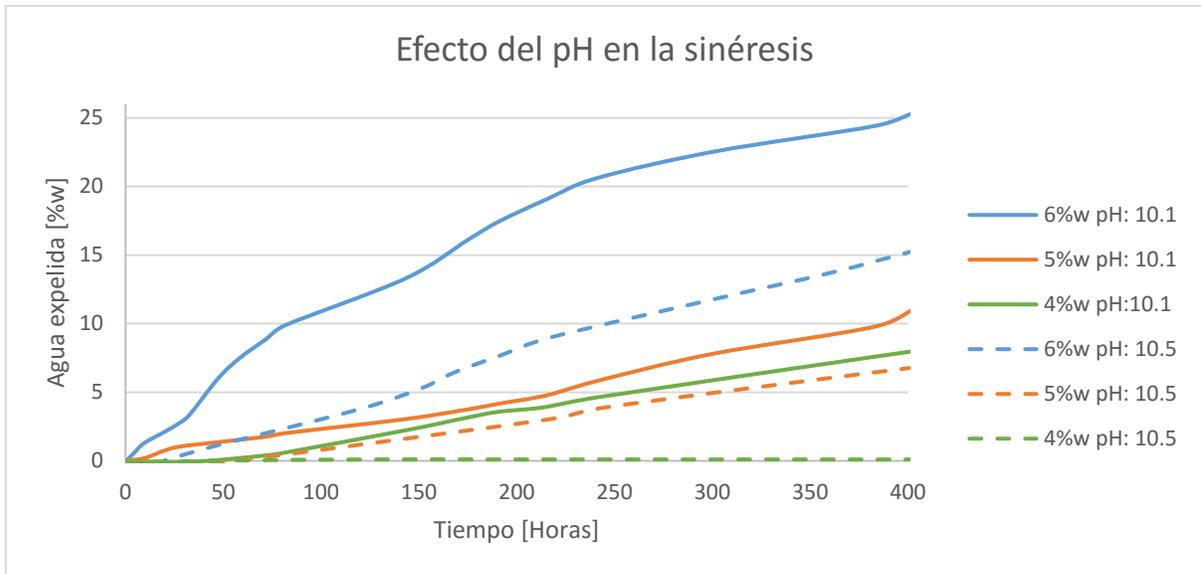


Fig. 10. Porcentaje de masa de agua expulsada en función del tiempo para geles de silicato de sodio a diferentes concentraciones, evaluado a 20°C para pH de 10.1 y 10.5 (Amiri, 2014).

6.3. Salinidad

La presencia de sales afecta la estabilidad del gel con el tiempo, ya que los iones que se encuentran disueltos originalmente en la mezcla gelante quedan atrapados en la red del gel, estos con el tiempo comienzan a atacar los sitios donde se realizaron los entrecruzamientos, lo que debilita su estructura, de modo que se produce la degradación del gel o la sinéresis. En la figura 11 se muestra el efecto de la salinidad en geles formulados con 7% en masa de PAtBA con 0.3% de PEI como entrecruzante, todos sometidos a un añejamiento de 12 horas a 150°C; es posible observar cómo la reducción del módulo de almacenamiento se ve mayormente afectado por la salinidad.

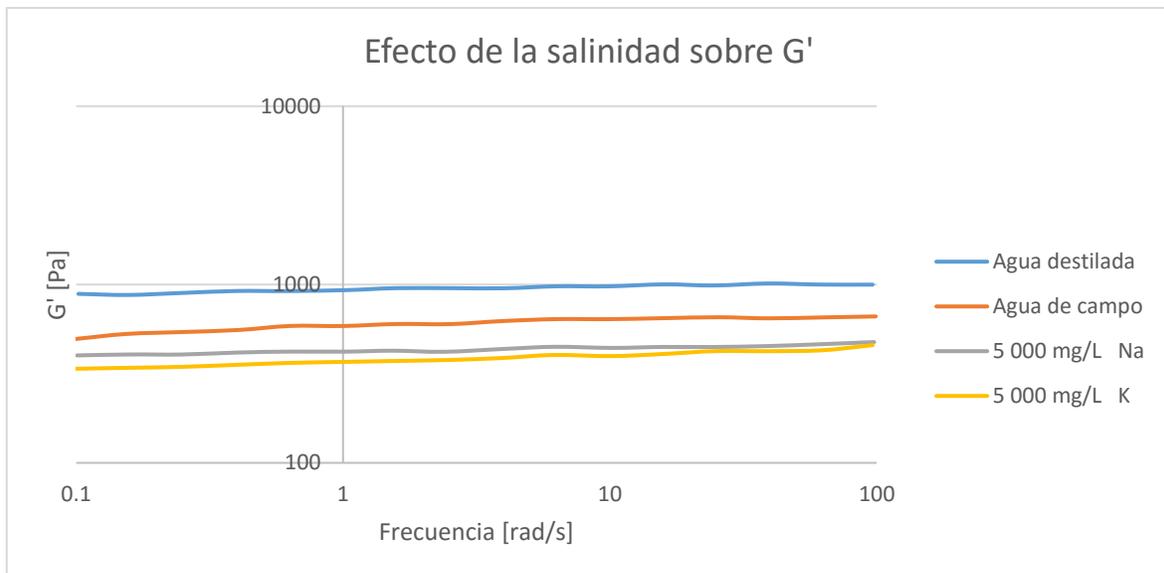


Fig. 11. Efecto de la salinidad en el equilibrio del módulo elástico para un grupo de geles (Al-Muntasheri, Hussein, Nasr-El-Din y Amin, 2007).

6.4. Tiempo de añejamiento

El proceso de sinéresis es irreversible y es inevitable, el gel se encuentra en un medio agresivo para él y, como se ha explicado, es un equilibrio termodinámico. En la figura 12 se muestra el efecto del añejamiento en las propiedades reológicas del gel, este efecto se ve reportado en una disminución del valor del módulo de almacenamiento (G'), este módulo es un indicador de la capacidad del gel para soportar la deformación de manera elástica, en otras palabras, una disminución en su valor con respecto al tiempo de añejamiento representa la degradación del gel y la pérdida de sus propiedades viscosas. La figura 12 fue reportada para diferentes muestras de gel que contenían 7% en masa de polímero y 0.3% de entrecruzante en agua de campo, añejadas a una temperatura de 150°C, el tiempo de añejamiento varía desde las 12 horas hasta un mes, en el que pudo observarse una pérdida de hasta 53% de la capacidad del módulo de almacenamiento.

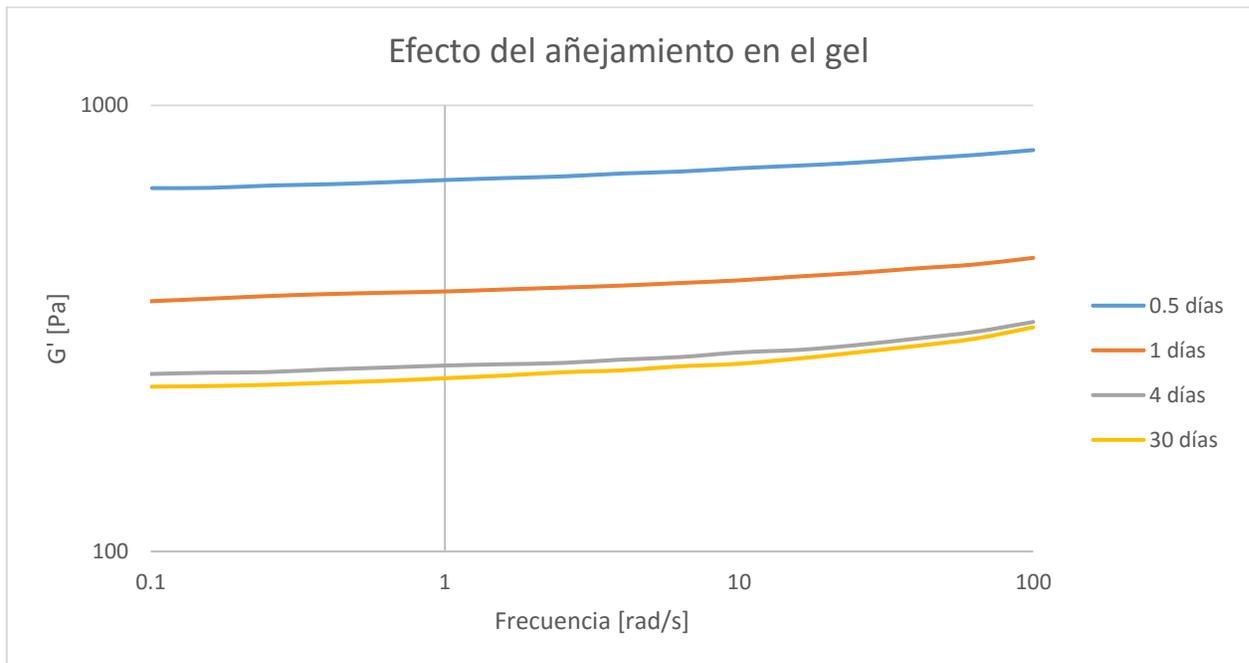


Fig. 12. Barrido de frecuencias para muestras de geles a diferentes tiempos de añejamiento (Al-Muntasheri, Hussein, Nasr-El-Din y Amin, 2007).

6.5. Conclusiones sobre los factores que afectan la presencia de la sinéresis

El cuadro 6 muestra de forma condensada cómo las condiciones del yacimiento y del gel afectan la aparición de la sinéresis (Moradi-Araghi, Cleveland y Westerman, 1987; Moradi-Araghi y Doe, 1987; Sydansk, 1990; Bryant, Rabaioli y Lockhart, 1996; Moradi-Araghi, 2000; Kabir, 2001; Reddy *et al.*, 2002; Zitha, Botermans, Hoek y Vermolen, 2002; Al-Muntasheri, Nasr-El-Din y Zitha, 2006; Al-Muntasheri, Hussein, Nasr-El-Din y Amin, 2007; Al-Muntasheri, Nasr-El-Din y Zitha, 2008; Al-Muntasheri *et al.*, 2010; Jia, Pu, Zhao y Jin, 2010; Koochi *et al.*, 2010; Bai *et al.*, 2015).

Cuadro 6. Variación en los parámetros del envejecimiento y su efecto sobre la cantidad de sinéresis en el gel

Parámetro	Variación	Porcentaje de sinéresis
Temperatura	Aumenta	Aumenta
	Disminuye	Disminuye
pH	Aumenta	Disminuye
	Disminuye	Aumenta
Salinidad	Aumenta	Aumenta
	Disminuye	Disminuye
Tiempo de envejecimiento	Aumenta	Aumenta
	Disminuye	Disminuye

Cabe resaltar que, como se explicó al inicio de este capítulo, la aparición de la sinéresis está fuertemente relacionada con la formulación, por lo que es posible decir que existe una relación entre polímero y entrecruzante que se considera óptima, esta sería la combinación que nos dé no solo un gel con propiedades deseables, sino donde además la aparición de la sinéresis sea más tardía.

7. Desarrollo

Con base en la revisión bibliográfica, se conoce que existe una relación óptima polímero-entrecruzante, esta relación es diferente para cada par de cantidades. Su valor, en porcentaje masa, es superior al 2% para el polímero e inferior al 1% para el entrecruzante (BRYANT, 1996, ET AL), si se tiene esta información se plantea un barrido de concentraciones con el fin de localizar esta relación óptima.

A continuación, se indica la metodología a seguir para la búsqueda de esta relación.

7.1. Objetivo

Conseguir un polímero estable en las condiciones de temperatura y salinidad para un yacimiento petrolero con salinidad de 31 829 mg/L y una temperatura de 92°C.

El gel producido tendrá como base acrilamida y polietilenimina (PEI) como entrecruzante.

7.1.1 ¿Por qué acrilamida?

En la síntesis de gel se pueden emplear homopolímeros, copolímeros o termopolímeros, pero el uso de un homopolímero, como puede ser la acrilamida, fue elegido por su bajo costo económico y su disponibilidad, adicionalmente a esto, se sabe que los minerales en la superficie del yacimiento cuentan con cargas mayormente positivas, de ello que se empleen polímeros con cargas negativas. La

acrilamida cumple con este requisito, lo que permite que el gel pueda adherirse a la superficie.

7.1.2. ¿Por qué PEI?

Entre los entrecruzantes empleados para la síntesis de geles *in situ* se encuentran los siguientes:

- Cr (IV)
- Cr (III)
- Al (III)
- Zr (IV)
- Aldehídos
- Fenol-formaldehído
- Polietilenimina (PEI)

Siendo los de mayor uso en la síntesis de geles *in situ* el cromo y aluminio. El cromo es conocido por proporcionar un control en el tiempo de gelificación, así como una mayor resistencia a las temperaturas y permitir un amplio rango a la rigidez de los geles, pero, el problema principal en el uso de cromo como entrecruzante deriva de su toxicidad, si bien los estados de oxidación cromo III y IV son los menos tóxicos, su peligro reside en la capacidad de entrar en la cadena trófica con facilidad y su capacidad de interactuar con las proteínas, afectando así

la actividad de diversas enzimas. (Baetjer, A.M, et al 1974). Diversos autores indican una inhibición en el crecimiento de algas marinas y fitoplancton cuando en el medio existen concentraciones entre 0.2-0.5 ppm de Cr III y de 0.1 ppm para Cr IV. (Wium-Anderson, 1974, Huy Tuy, 1971, Jouany, J.M, 1982)

Por otra parte, el aluminio, el cual llegó a ser considerado inocuo para los organismos marinos debido a la presencia natural de estos iones en el agua, ha demostrado en recientes estudios que las concentraciones de Al III inhiben el crecimiento de organismos marinos, tales como las diatomeas, en un 10% cuando las concentraciones en el agua se encuentran entre 2.0-2.2 ppm. (Megan Gillmore 2014)

Tras la revisión bibliográfica el uso de PEI desplazando al cromo y al aluminio como entrecruzante es factible ya que tiene la capacidad de formar geles y de no ser tóxico para el medio ambiente al degradarse con relativa facilidad (Kafil, V, 2011) y poder ser absorbido por los sedimentos permaneciendo así unido a las rocas. (Cumming, Janet, 2008)

7.1.3. ¿Por qué utilizar polímeros de alto peso molecular?

Se ha reportado que un alto peso molecular es una necesidad, ya que reduce la posibilidad de que los polímeros penetren en la matriz rocosa y dañen la formación, otra de las ventajas de emplear un polímero de mayor peso fomenta que el gel

sintetizado tenga una mayor viscosidad y tenga mayor estabilidad térmica, lo que reduce la aparición de la sinéresis.

7.1.4. ¿Qué propiedades debe tener el gel sintetizado?

Se desea obtener un gel cuyas propiedades permitan su aplicación en un yacimiento carbonatado, para esta etapa del proyecto se ha solicitado que la duración del gel sea de tres meses, tiempo mínimo que se requiere para poder ejecutar otras pruebas en la zona donde se aplicará el gel.

El diseño del gel, basado en lo reportado en la literatura, busca que el tiempo de gelificación sea menor, fijadas las condiciones de temperatura y salinidad, a medida que aumenta la concentración, ya sea de polímero o entrecruzante; del mismo modo, aumentar el peso molecular de los polímeros involucrados reduce el tiempo de gelificación, si a esto agregamos el hecho de que se tienen que emplear polímeros de alto peso molecular llegamos a que la variable a modificar durante la experimentación es la concentración de polímero y su relación con el entrecruzante.

El barrido de concentraciones, tanto para el polímero como para el entrecruzante, se realizó tomando en cuenta la información reportada sobre el rango de concentración óptima. Para observar los efectos de la concentración en el gelante y en el gel se decidieron dos puntos máximos a observar, uno con baja concentración de polímero y otro con una alta concentración de entrecruzante.

La bibliografía indica que la concentración de polímero debe ser superior al 2% en masa, por lo que se plantea un barrido de concentraciones desde 0.7% aumentando la concentración en intervalos iguales para observar la tendencia; por

otra parte, la literatura indica que la concentración de entrecruzante debe ser inferior al 1%, se plantea iniciar el barrido en 0.4% e irlo aumentando hasta 2% en intervalos idénticos, para observar el efecto de la concentración del entrecruzante.

8. Metodología

A continuación, se describen los equipos, materiales, reactivos y procedimientos experimentales y teóricos aplicados. El desarrollo de las actividades se realizó en los laboratorios L-103 al L-106 del edificio F de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

8.2. Lista de reactivos

El cuadro 7 presenta los reactivos que se utilizaron.

Cuadro 7. Reactivos

Reactivo	Pureza	Proveedor
Polietilenimina 60 000	50%	Aldrich
Polietilenimina 600	98%	Aldrich
FA920VHM	Min 88%	SNF FLOERGER
Superpusher SAV 225	100%	SNF FLOERGER
Agua desionizada	100%	Merck Milipore
Agua destilada	100%	Merck Milipore
Ácido etilendiaminotetraacético, sal tetrasódica hidratada	98%	Aldrich
Acetona	99%	Sigma-Aldrich

8.3. Lista de materiales y equipos

Los cuadros 8 y 9 muestran los materiales y equipos empleados.

Cuadro 8. Materiales empleados

Material	Especificaciones
Vasos de precipitados	Diferentes volúmenes
Agitadores magnéticos	Diferentes tamaños
Espátula metálica	Sin especificaciones
Vial de reacción	Anton Paar
Balines de acero inoxidable	Diámetro 9/32 in

Cuadro 9. Equipos utilizados

Equipo	Función
Reómetro Anton Paar MCR-301	Estudio de propiedades reológicas
Balanza granataria	Pesado de reactivos
Parrilla de agitación magnética	Dispersión del gelante
Agitador IKA	Dispersión del gelante
Horno de temperatura Memmert	Elevar temperatura hasta condiciones de yacimiento
Reómetro TA DHR-3	Estudio de propiedades reológicas

8.4. Métodos desarrollados

8.4.1. M001: Preparación de mezcla gelante

Actividad: Preparar la mezcla gelante para la síntesis de gel.

8.4.1.1. Esquema de trabajo

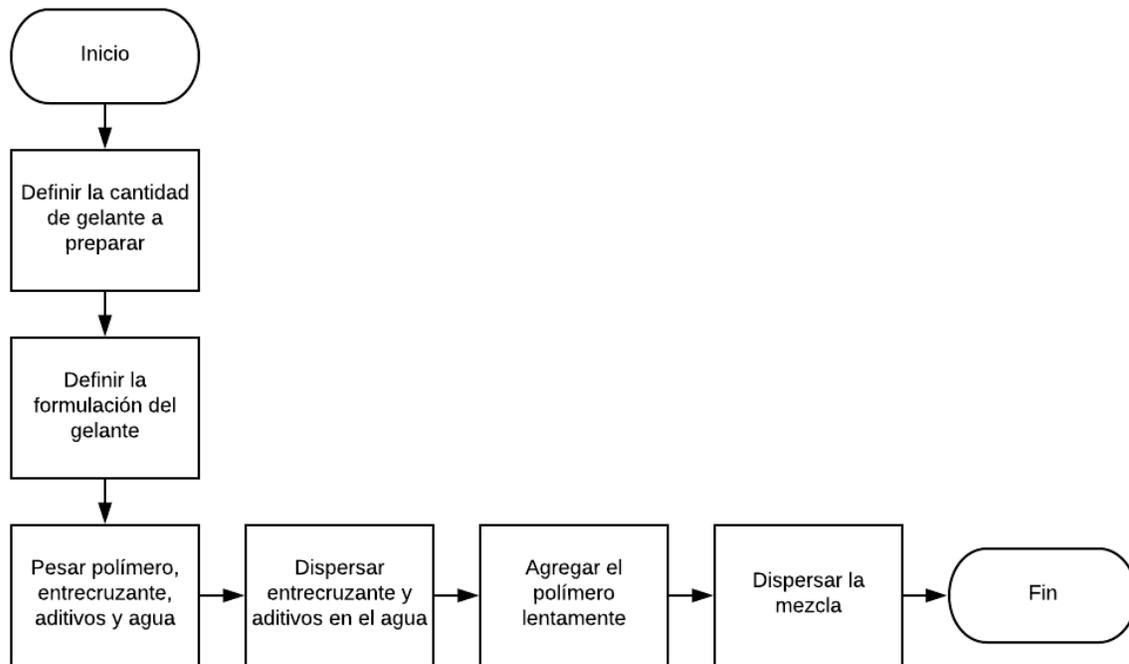


Fig. 14. Preparación de la mezcla gelante.

8.4.1.2. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Definir la cantidad de gelante a realizar. Se define la masa total de gelante tomando en cuenta los volúmenes de mezcla que son requeridos para pruebas futuras. Se recomienda un mínimo de 120 g de mezcla gelante.
2. Definir la formulación del gelante. Utilizando %w, definir los porcentajes de polímero, entrecruzante y aditivos que se desean para la mezcla gelante.
3. Pesar la cantidad de polímero, entrecruzante, aditivos y agua. Utilizando las ecuaciones 1, 2, 3 y 4, determinar las cantidades a pesar de los reactivos para la formulación planteada en el punto anterior.
4. Mezclar el entrecruzante con los aditivos y disolverlos en el agua. Se recomienda mantener en agitación constante por lo menos 5 minutos antes de proseguir al siguiente paso.
5. Agregar el polímero a la mezcla. Se debe agregar el polímero a la mezcla lentamente para evitar aglomeraciones (ojos de pescado).
6. Dispersar la mezcla por lo menos 24 horas para su posterior uso. Dependiendo de las concentraciones empleadas la dispersión podría no lograrse con agitadores magnéticos, se recomienda que para concentraciones superiores al 2%w de polímero se empleen agitadores mecánicos como el IKA.

Ecuaciones:

$$(1) \text{ Polímero(g)} = \frac{\%w \text{ Polímero}}{\%w \text{ Pureza del polímero}} M$$

$$(2) \text{ Entrecruzante(g)} = \frac{\%w \text{ Entrecruzante}}{\%w \text{ Pureza del entrecruzante}} M$$

$$(3) \text{ Aditivo (g)} = \frac{\%w \text{ Aditivo}}{\%w \text{ Pureza del aditivo}} M$$

$$(4) \text{ Agua(g)} = M - [\text{Polímero(g)} + \text{Entrecruzante(g)} + \text{Aditivo (g)}]$$

8.4.2. M002: Síntesis de gel

Actividad: Sintetizar gel *in situ* empleando la mezcla gelante resultante de M001.

8.4.2.1. Esquema de trabajo

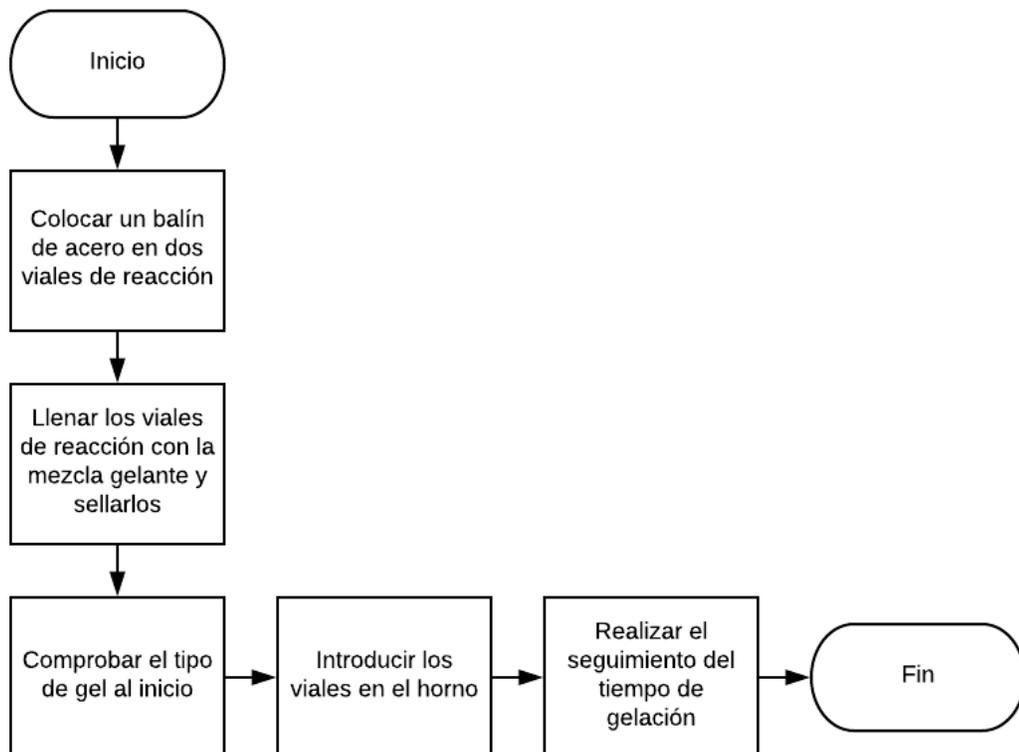


Fig. 15. Síntesis de gel *in situ*.

8.4.2.2. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Colocar un balón de acero inoxidable dentro de dos viales de reacción. Se hace con la finalidad de observar el estado de gelificación.
2. Llenar los viales de reacción con la mezcla gelante obtenida de M001, llenar hasta la marca de sujeción y posteriormente sellar adecuadamente los viales.
3. Comprobar el tipo de gel inicial. Se girará verticalmente 180° el vial de reacción y se permitirá al balón deslizarse por la mezcla gelante, con base en el anexo 1 se indicará el tipo de gel al que pertenece.
4. Introducir los viales al horno. El tiempo de gelificación comienza una vez que los viales se encuentran dentro del horno.
5. Realizar el seguimiento del tiempo de gelificación. Cada 30 minutos se tomará uno de los viales y se girará verticalmente 180° , de modo que el balón se desplace dentro del vial y pueda indicarse el grado de gelificación en ese momento (con base en el anexo 1), una vez realizada la observación el vial será regresado al horno. El seguimiento del tiempo de gelificación se detendrá hasta que se obtenga un gel rígido o bien hasta que el grado de gelificación se mantenga constante. Uno de los viales saldrá del horno mientras que el otro se mantendrá dentro para futuras pruebas.

8.4.3. M003. Seguimiento de la sinéresis de un gel *in situ*

Actividad: Realizar el seguimiento visual de la sinéresis para establecer la estabilidad térmica del gel *in situ*.

8.4.3.1. Esquema de trabajo.

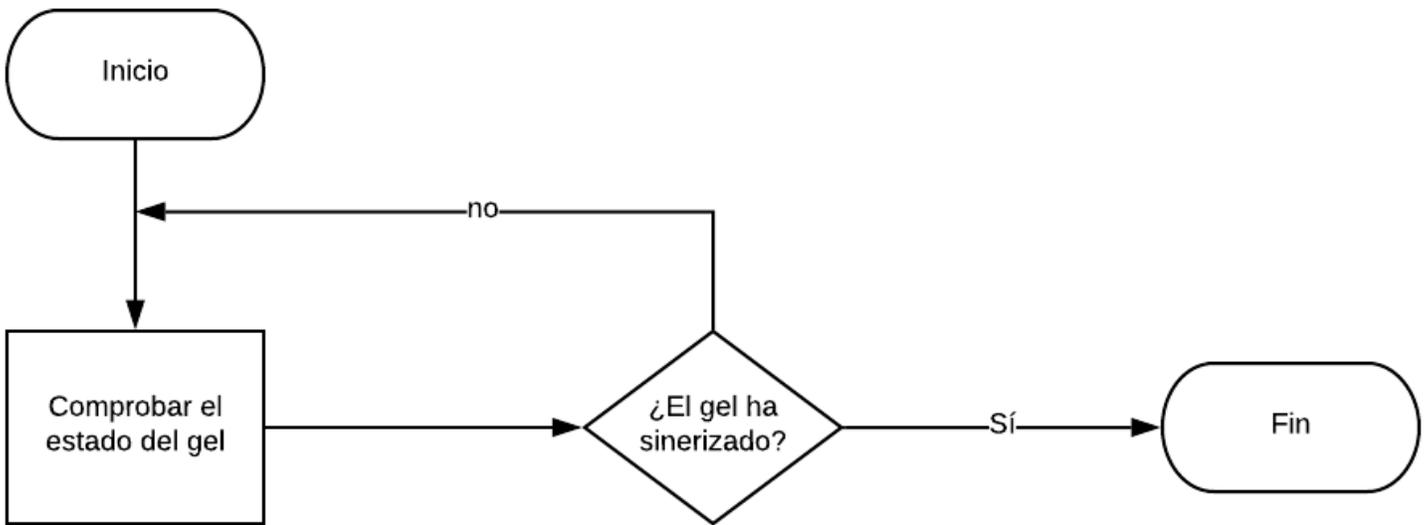


Fig. 16. Seguimiento de la sinéresis.

8.4.3.2. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Comprobar el estado del gel. De los geles sintetizados en M002 una vez terminado el tiempo de gelificación, se comprobará visualmente la presencia de sinéresis, esta puede observarse como un cambio en la coloración del gel o también como un encogimiento del gel que se ve como la “aparición” de agua libre dentro del vial; cada 24 horas se revisará el estado del gel anotando el grado de sinéresis del mismo, hasta que la sinéresis sea alta (un encogimiento aparente del 25% del volumen original). Una vez que se alcance este grado de sinerización el vial será retirado del horno.

8.4.4. M004: Barrido de concentración

Actividad: Encontrar la relación óptima de polímero y entrecruzante que permita tener la mayor estabilidad termodinámica frente a la sinéresis.

8.4.4.1. Esquema de trabajo

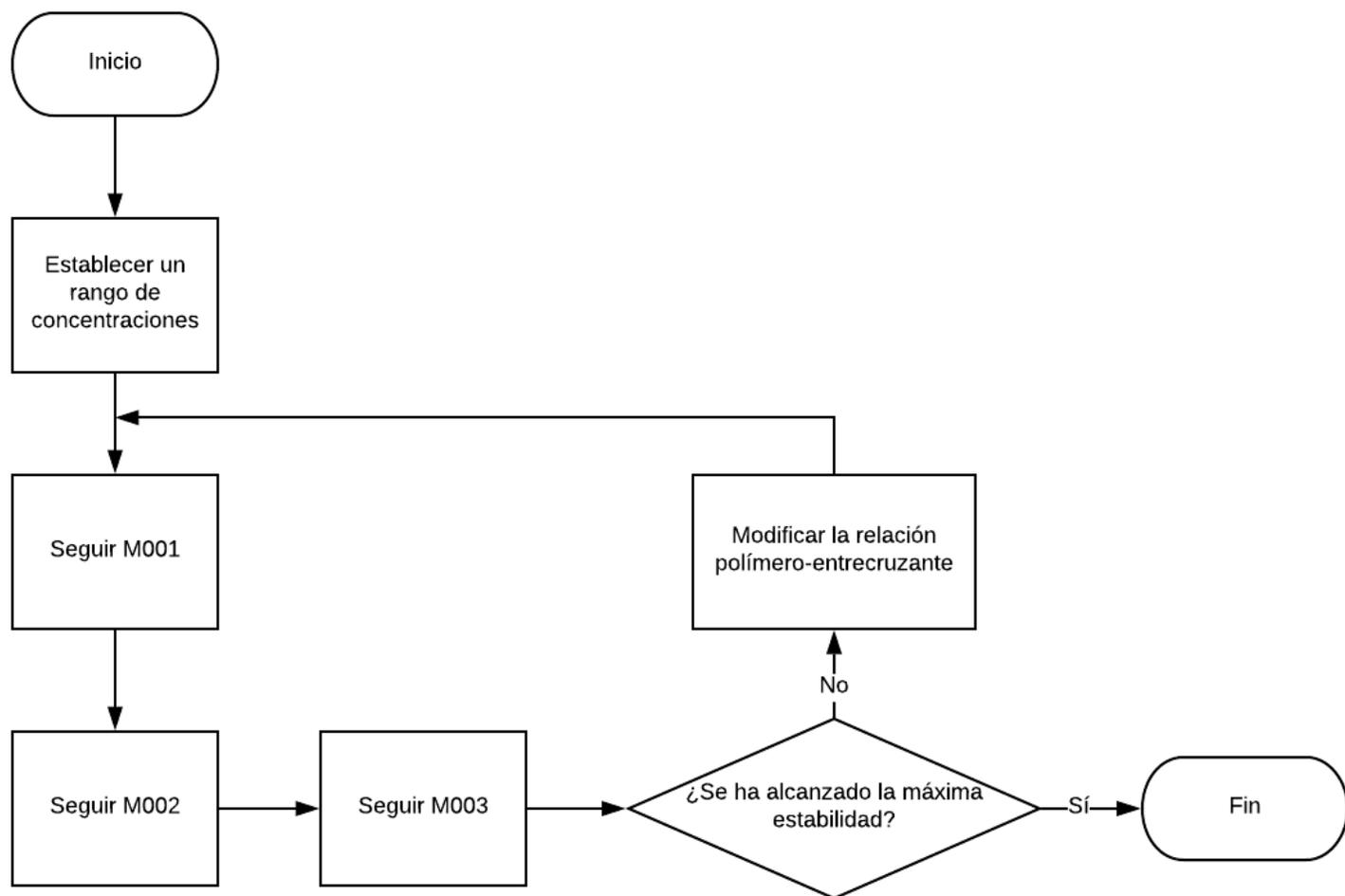


Fig. 17. Barrido de concentraciones.

8.4.4.2. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Establecer un rango de concentraciones. Definir el porcentaje de polímero y el porcentaje de entrecruzante entre los cuales se va a buscar la relación óptima (la que ofrezca mayor estabilidad frente a la sinéresis). El rango puede encontrarse por encima del 2% para el polímero y por debajo del 1% para entrecruzante (consultar el capítulo sobre la sinéresis).
2. Seguir la metodología “M001 Preparación de mezcla gelante”.
3. Seguir la metodología “M002 Síntesis de gel”.
4. Seguir la metodología “M003 Seguimiento de la sinéresis”.
5. Comprobar el tiempo que ha tardado el gel en presentar sinéresis, realizar el cambio de concentración de alguno de los reactivos manteniendo el otro constante, repetir desde el paso número 2 hasta completar el barrido de concentraciones o encontrar la formulación con mayor estabilidad termodinámica.

8.4.5. M005: Reología del gelante

Actividad: Determinar el comportamiento reológico de la mezcla gelante.

8.4.5.1. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Verter en una geometría de cilindros concéntricos 20 mL de la mezcla gelante (ver M001: Preparación de mezcla gelante).
2. Emplear el procedimiento interno de la USIP “ME55_Reología de polímeros geles y aceites.”
3. Recuperar el gelante para su empleo en “M002: Síntesis de gel”.

8.4.6. M006: Reología del gel *in situ*

Actividad: Determinar el comportamiento reológico del sintetizado.

8.4.6.1. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Verter en una geometría de plato plano de 25 mm aproximadamente 5 mL de muestra del gel sintetizado según el procedimiento M002: Síntesis de gel.
2. Emplear el procedimiento interno de la USIP “ME55_Reología de polímeros geles y aceites”. Analizar la reología oscilatoria mediante el procedimiento “Reología de Geles”.

8.4.7. M007: Reología del gel sinerizado

Actividad: Determinar el comportamiento reológico del gel sinerizado.

8.4.7.1. Procedimiento experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes, bata de laboratorio, calzado adecuado y lentes de seguridad.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Verter en una geometría plana de 25 mL aproximadamente 5mL de la muestra de gel sinerizado obtenido en el procedimiento “M003: Seguimiento de la sinéresis”.
2. Emplear el procedimiento interno de la USIP “ME55_Reologia de Polímeros Geles y Aceites.”. Analizar la reología oscilatoria mediante el procedimiento “Reología de Geles”.

Nota: ME55_Reologia de Polímeros Geles y Aceites, es un método interno de los laboratorios de la USIP.

Medición de viscosidad: Se realiza a una temperatura de 30°C con una rapidez de corte desde 0.01 s^{-1} hasta 100 s^{-1} .

Medición de G' y G'' : Se realiza a una temperatura de 30°C con una frecuencia angular de 10 rad/s.

9. Resultados y discusión

9.1. Selección de entrecruzante

Existían dos opciones de entrecruzante, los dos PEI, pero de diferente masa molecular (600 y 60 000), los datos bibliográficos aportan poca información con respecto a un criterio de selección para el entrecruzante cuando este se trata de un polímero.

Se realizó una prueba de selección de entrecruzante, para esta prueba se realizaron dos mezclas gelantes con la misma formulación, mismo polímero y misma agua, donde variaba únicamente la masa molecular del entrecruzante. En la figura 18 se comparan las viscosidades del gelante de una mezcla con 2% FA920 VHM y 2.2% de entrecruzante (PEI 600 y PEI 60 000), se puede observar un aumento en la viscosidad del gelante al aumentar la masa molecular del entrecruzante.

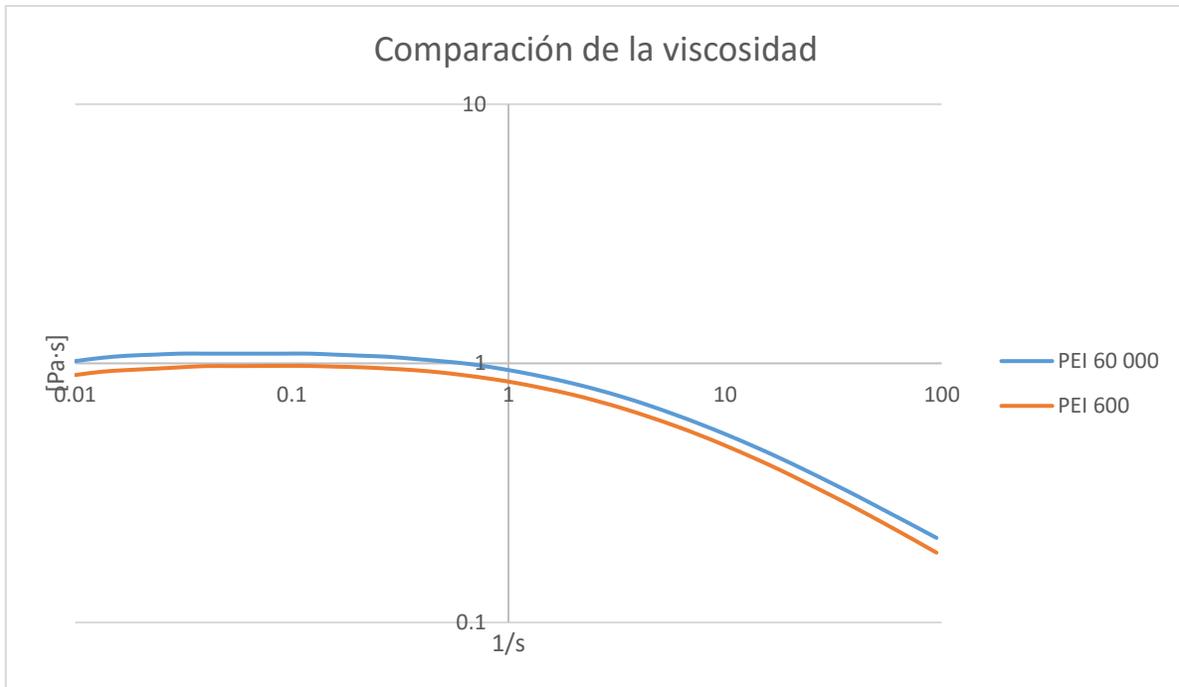


Fig. 18. Rapidez de corte contra viscosidad, comparación de viscosidad entre dos gelantes con la misma composición 2%-2.2% polímero-entrecruzante, variando masa molecular del entrecruzante PEI.

Un aumento en la viscosidad del gelante permite una mayor efectividad al momento de usarlo como agente de barrido areal, pero no puede ser el único criterio de selección. En la figura 19 puede observarse cómo la viscosidad de los geles sintetizados aumenta a mayor cantidad de masa molecular del entrecruzante.

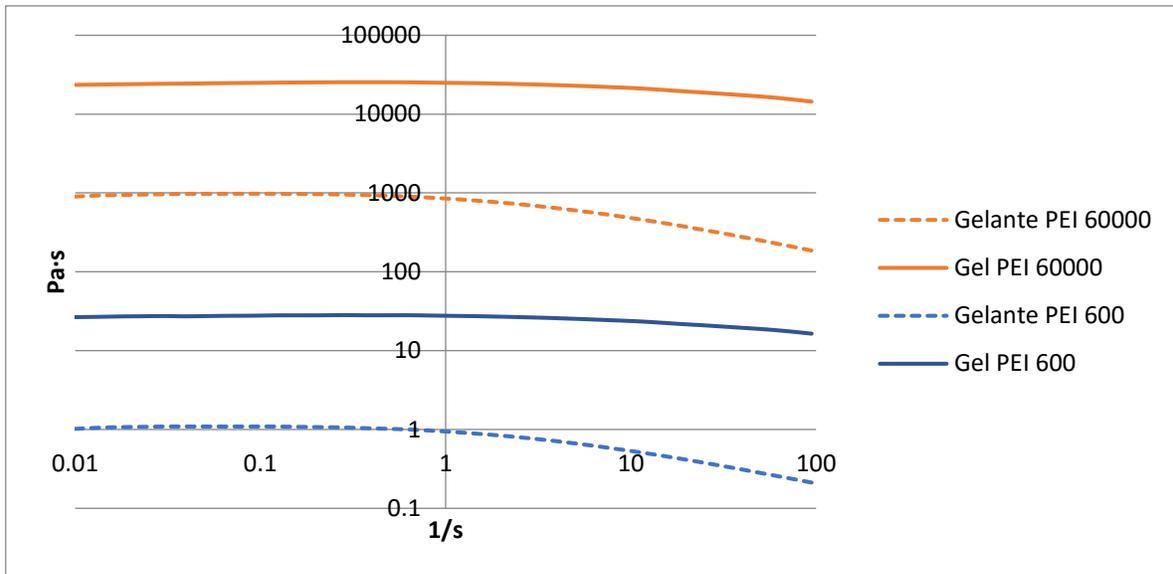


Fig. 19. Efecto de la masa molecular del entrecruzante en la viscosidad de los gelantes y los gels. Misma composición, mismo medio dispersante. Composición 2%-2.2% w/w polímero-entrecruzante.

Los efectos observados tanto en el gelante como en el gel son similares a los efectos reportados en la literatura, con un aumento en la masa molecular del polímero base, esto hace suponer que el entrecruzante mantiene el comportamiento característico de los polímeros, tanto en la viscosidad como en el tiempo de gelificación o la estabilidad frente a la sinéresis.

De los resultados obtenidos en esta primera etapa se selecciona como entrecruzante a PEI 60 000 por elevar la viscosidad de la mezcla gelante, la resistencia del gel sintetizado y teóricamente ofrecer una mayor estabilidad termodinámica.

9.2. Comportamiento del tiempo de gelificación

9.2.1 Análisis de tiempo de gelificación variando concentración de entrecruzante

Por medio del barrido de concentraciones, se observó la tendencia y se estudió el comportamiento del tiempo de gelificación. En las figuras 20, 21 y 22 se compara el tiempo de gelificación en función de las variaciones de la concentración de entrecruzante.

Se buscaba observar el comportamiento de los geles sintetizados en un rango de concentraciones de polímero desde bajas hasta altas (tomando como posible concentración óptima el 2% de polímero, el cual es reportado en la bibliografía), se eligieron las concentraciones de 0.7%, 1.4% y 2.1%, se descartaron las mezclas gelantes con concentración de polímero superiores por inviabilidad al momento de dispersar los polímeros (mezclas altamente viscosas que reptaban por la varilla de agitación mecánica y mezclas viscosas sin capacidad de dispersión por barra de agitación magnética).

Con relación al efecto de la concentración del entrecruzante en la mezcla gelante, se deseaba observar el efecto producido desde bajas hasta altas concentraciones (se indica en la bibliografía que la concentración óptima de entrecruzante se encuentra por debajo del 0.8%), tomando esto en consideración las concentraciones empleadas para el barrido de concentraciones del entrecruzante fueron 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.4% y 2.0%.

Establecido el rango para el barrido de concentraciones se procedió a evaluar el tiempo de gelificación, en las figuras 20, 21 y 22 se compara el tiempo de

gelificación en función de las variaciones de la concentración de entrecruzante, puede observarse una tendencia a disminuir el tiempo de gelificación a medida que la concentración de entrecruzante aumenta, este comportamiento es similar al que tendría un polímero base en función de su concentración para los geles estudiados en la literatura cuyo entrecruzante no sea un polímero (geles inorgánicos).

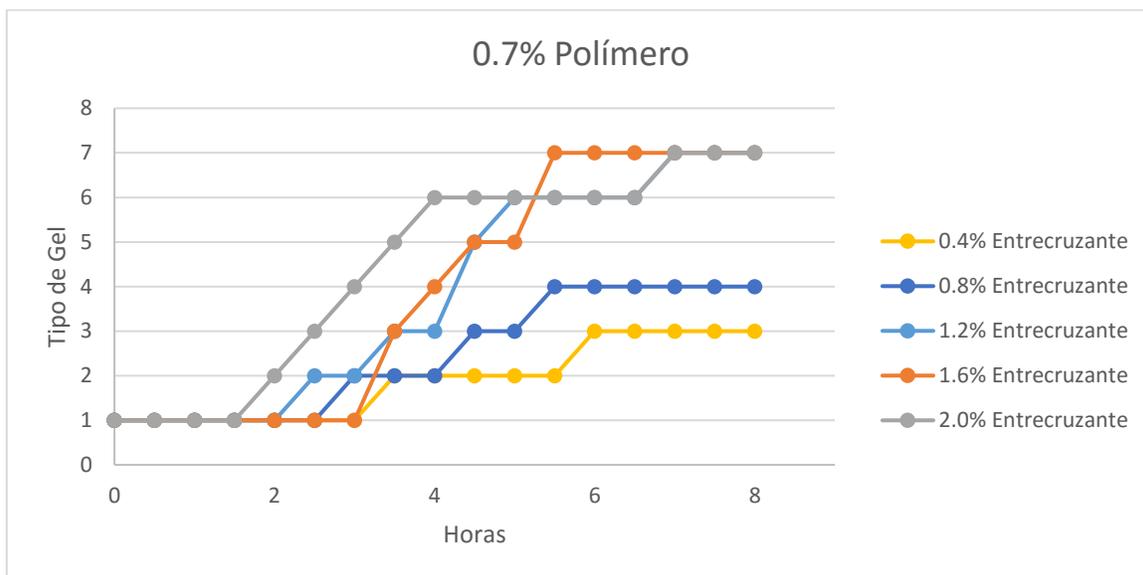


Fig. 20. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de entrecruzante para 0.7% de polímero en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

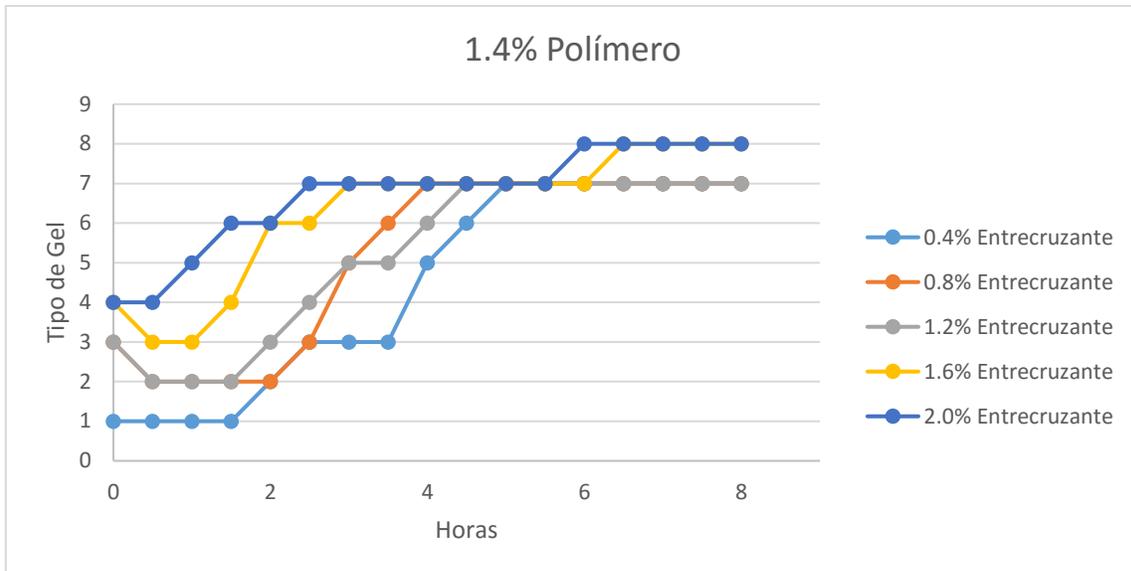


Fig. 21. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de entrecruzante para 1.4% de polímero en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

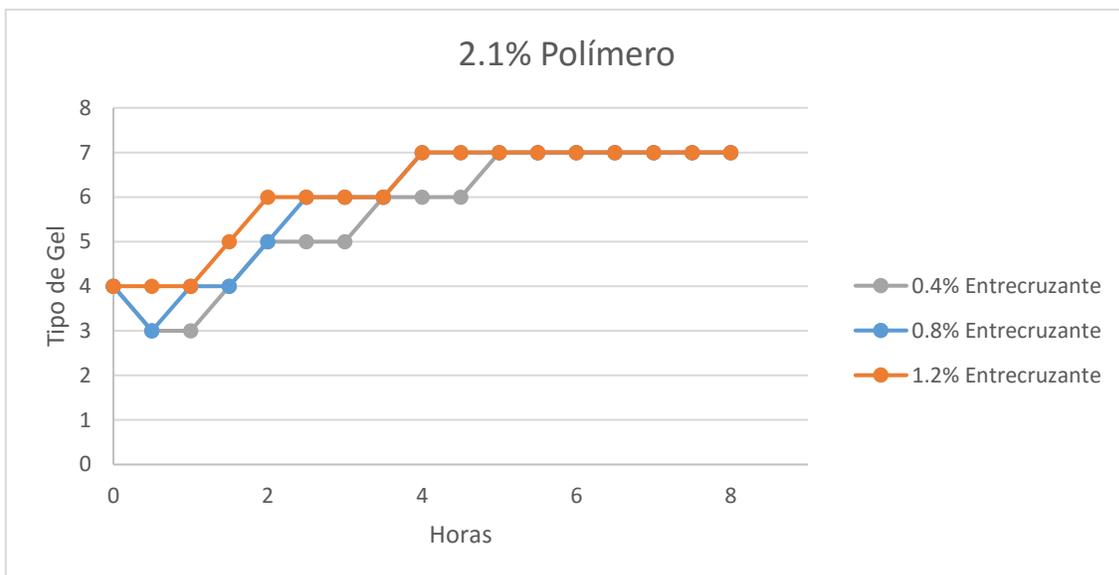


Fig. 22. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de entrecruzante para 2.1% de polímero en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

9.2.1.1 *Resultados del análisis del tiempo de gelificación variando concentración de entrecruzante*

El análisis del comportamiento de los geles a concentración constante del polímero base permite deducir que el comportamiento del entrecruzante, al ser un polímero, es similar o idéntico a que, si la mezcla gelante estuviera solo compuesta por polímero, con este comportamiento:

- No hay un aumento apreciable en la viscosidad del gelante.
- Reducción del tiempo de gelificación en función del aumento de concentración del entrecruzante.
- Los geles sintetizados obtienen una mayor rigidez a medida que aumenta la concentración de entrecruzante.

9.2.2. Análisis de tiempo de gelificación variando concentración de polímero

Para conocer los efectos en el tiempo de gelificación en función de la concentración de polímero se decide hacer el siguiente análisis.

Manteniendo las concentraciones de PEI 60 000 fijas se comparan las variaciones de FA920 VHM, en las figuras 23, 24 y 25 se realizan las comparaciones del tiempo de gelificación en función de la concentración de polímero base.

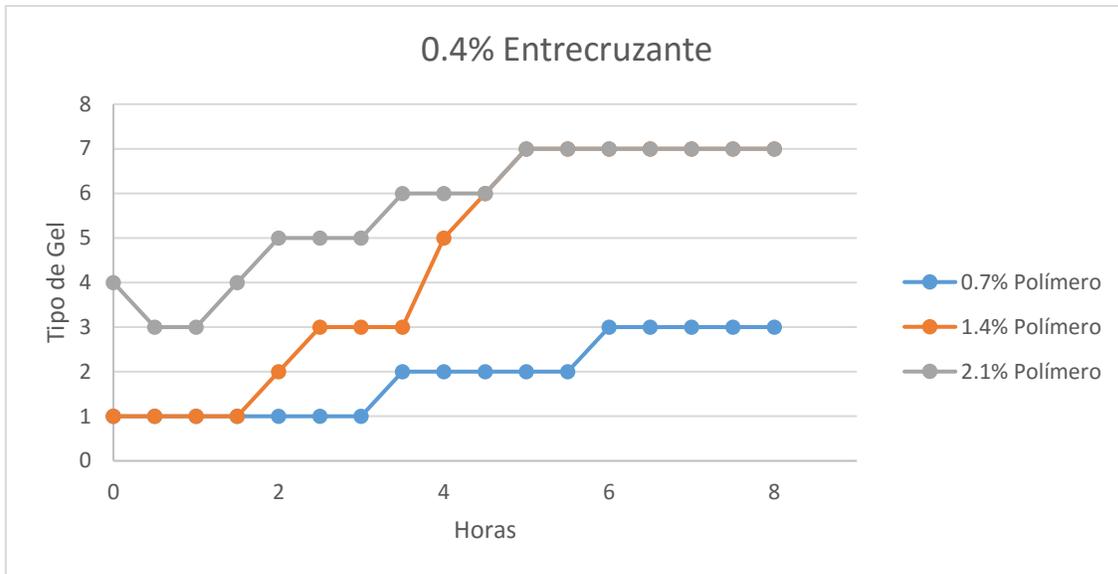


Fig. 23. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de polímero para 0.4% de entrecruzante en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

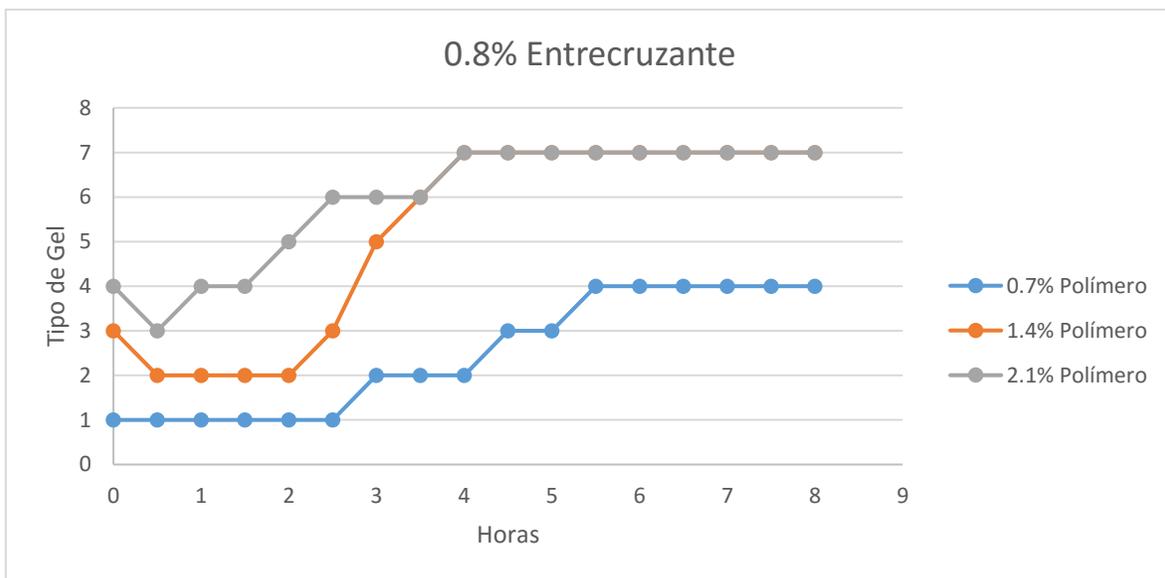


Fig. 24. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de polímero para 0.8% de entrecruzante en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

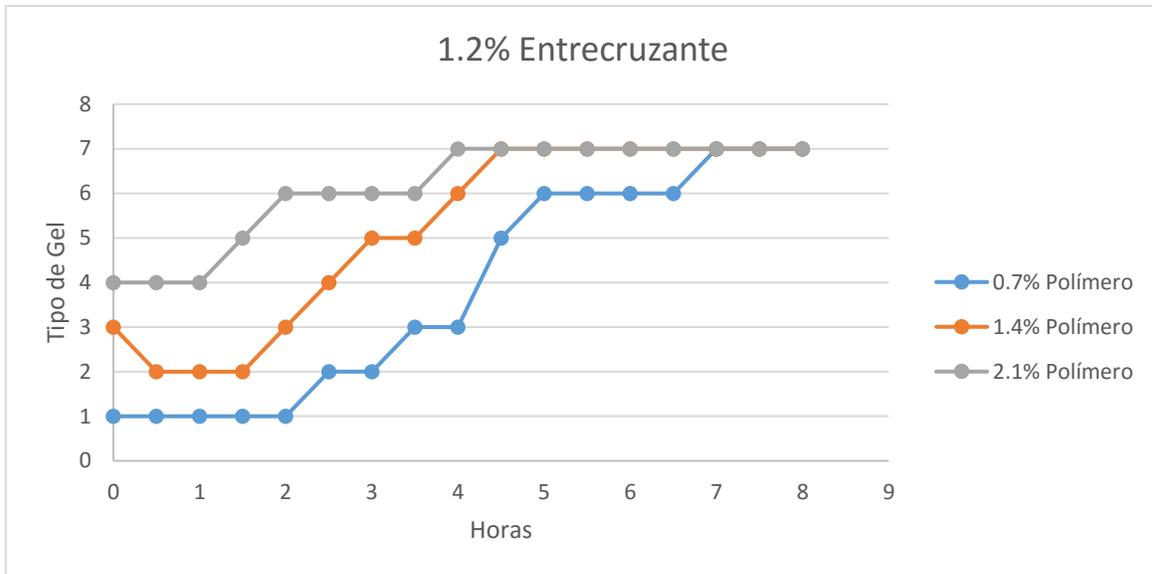


Fig. 25. Tiempo de gelificación a diferentes concentraciones de polímero para 1.2% de entrecruzante en agua congénita. Sistema FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000.

9.2.2.1 Resultados del análisis del tiempo de gelificación variando concentración de polímero

De la comparación de diferentes concentraciones de polímero base se obtiene el siguiente análisis.

El aumento de la concentración de polímero:

- Aumenta la viscosidad del gelante.
- Disminuye el tiempo de gelificación.
- Forma geles con mayor rigidez.

9.2.3. Análisis del barrido de concentraciones para el tiempo de gelificación

Realizado un análisis del comportamiento del gelante y del tiempo de gelificación en conjunto se observan los siguientes resultados:

- La viscosidad del gelante es afectada en mayor medida por la concentración del polímero.
- El tiempo de gelificación se ve afectado en mayor medida por la concentración del entrecruzante.

9.3. Comportamiento frente a la sinéresis

Los geles sintetizados fueron añejados a temperatura de yacimiento (92°C), se les realizó el seguimiento de la sinéresis como lo marca la metodología "M003: Seguimiento de la sinéresis"; en la figura 26 se muestra la estabilidad del gel frente a la sinéresis y los días que han transcurrido sin que esta se presente.

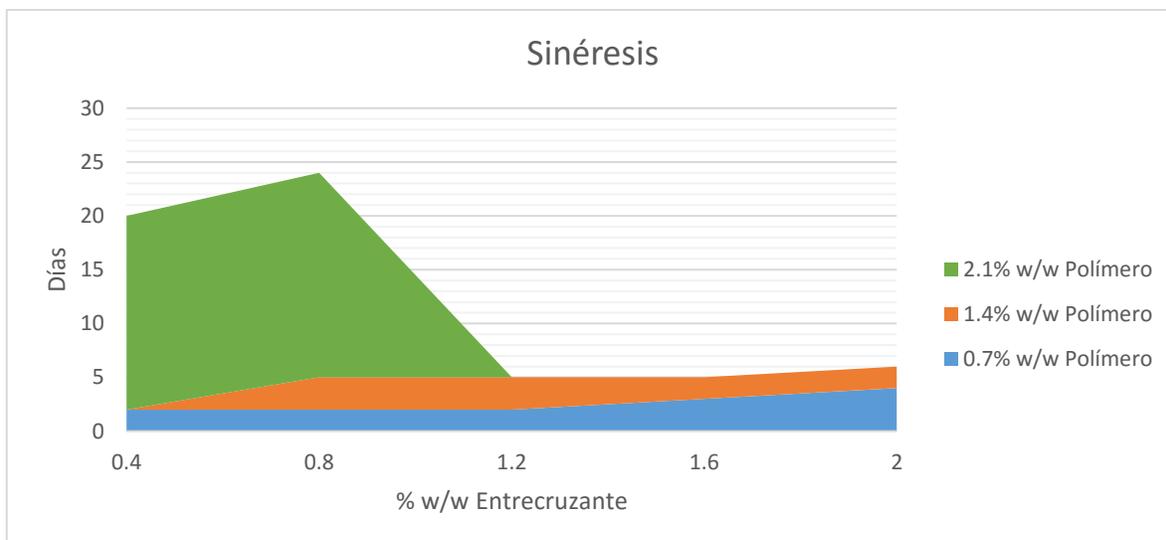


Fig. 26. Estabilidad del gel frente a la sinéresis en el barrido de concentraciones para geles de FA920 VHM y PEI 60 000 (polímero-entrecruzante).

Como se puede observar en la figura 26, la estabilidad del gel tiene una zona máxima que después cae abruptamente; esta zona muestra cómo la estabilidad termodinámica se encuentra en una concentración de polímero base por encima del 2.0%, para este experimento el valor se encontró en 2.1%, mientras que por otra parte podemos ver cómo el aumento del entrecruzante aumentaba la estabilidad de los geles; sin embargo, es importante remarcar que, si bien el entrecruzante aumentó la estabilidad, solo lo hizo hasta cierto punto, porque pasando la concentración ideal (2.1% de polímero y 0.8% de entrecruzante) la estabilidad del gel cae, presentando un alto grado de sinéresis en solo dos días.

9.3.1. Resultados del comportamiento frente a la sinéresis

Del seguimiento a la sinéresis de los geles sintetizados se obtuvieron los siguientes resultados:

- Existe una concentración óptima de polímero y entrecruzante que nos provee una estabilidad termodinámica que retrasa la presencia de la sinéresis, con un comportamiento similar al reportado para otros geles en la literatura.
- La concentración de polímero óptima se encuentra por encima del 2% (comportamiento similar al reportado en la literatura), para este caso en particular, la concentración se encuentra en 2.1%.
- La concentración óptima de entrecruzante se encuentra por debajo del 1.0% (comportamiento similar al reportado en la literatura), para este caso la concentración se encuentra en 0.8%.
- La aparición de la sinéresis ocurre con rapidez una vez que se sobrepasa la concentración óptima del entrecruzante, este comportamiento también se ve reportado en la literatura para geles con entrecruzantes inorgánicos.

9.4. Resultados conjuntos del barrido de concentraciones para tiempo de gelificación y para sinéresis

Por el comportamiento del gelante, el gel y el gel sinerizado, se llega a la conclusión de que el comportamiento de geles que utilizan polímeros como entrecruzante (en este caso PEI) es similar al de polímeros entrecruzados con otros agentes.

Para el caso de geles de poliacrilamida con PEI la relación óptima de concentraciones se encuentra en 2.1% para el polímero y 0.8% para el entrecruzante. Estos valores podrían cambiar si se realizan experimentos con intervalos de concentración más pequeños, sin llegar a 1.2% de entrecruzante (a

esta concentración el gel sintetizado presenta un alto grado de sinéresis a los dos días de añejamiento).

Con los resultados del barrido de concentraciones se empleó el gel sintetizado con composición de 2.1% poliacrilamida FA920 VHM y 0.8% PEI 60 000 para las siguientes evaluaciones:

- Viscosidad de mezcla gelante.
- Propiedades reológicas del gel *in situ*.
- Propiedades reológicas del gel sinerizado.

9.5. Comportamiento reológico del gel elegido

Para el gelante FA920 VHM entrecruzado con PEI 60 000 con formulación de 2.1% y 0.8% en masa respectivamente, en la figura 27 y 28 se midió la viscosidad empleando la metodología M005.

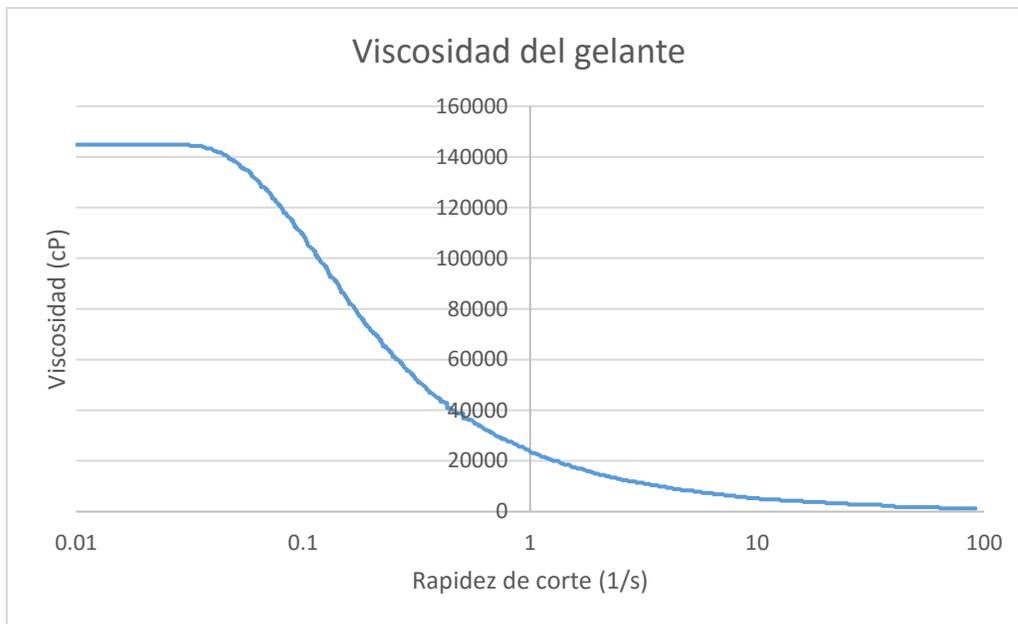


Fig. 27. Viscosidad del gelante FA920 VHM y PEI 60 000 (2.1% y 0.8%), en agua congénita.

9.6. Comportamiento reológico del gel *in situ*

En la figura 29 se muestra el comportamiento reológico del gel *in situ* formado por FA920 VHM y PEI 60 000 (2.0% y 0.8%), en agua congénita, este comportamiento fue medido con la metodología M006.

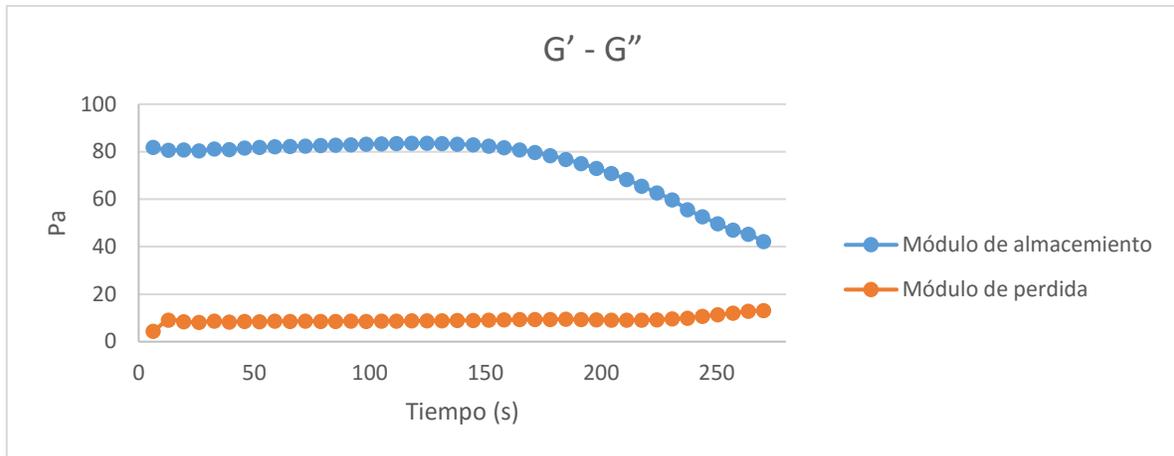


Fig. 28. Reología del gel sintetizado FA920 VHM y PEI 60 000 (2.0% y 0.8%), en agua congénita, frecuencia 10 rad/s.

En donde:

- G' : Módulo de almacenamiento, asociado con la energía almacenada en el material.
- G'' : Módulo de pérdida, asociado con la energía disipada por el material.

9.7. Comportamiento del gel a diferentes salinidades

Se reporta en la literatura que la salinidad afecta las propiedades del gelante, así como al tiempo de gelificación, viscosidad del gel y tiempo para aparición de la sinéresis, para conocer los efectos en geles de poliacrilamida entrecruzada con PEI se plantearon tres experimentos, estos experimentos sometieron al gel a tres condiciones de salinidad diferentes, estas fueron:

- Salinidad con agua del yacimiento.
- Agua desionizada.
- Agua de yacimiento con un agente secuestrante.

Dos de las condiciones son consideradas extremas (agua de yacimiento y agua desionizada), por otra parte, se empleó EDTA como agente secuestrante para observar los efectos de este agente en el gel.

Durante estos experimentos fue empleado como polímero base Superpusher SAV 225, el cual es un polímero de acrilamida, entrecruzado con PEI 60 000, a las condiciones de 92°C; se empleó una relación de polímero entrecruzante de 2.1% y 0.4% respectivamente con una concentración de EDTA de 1.5% (todos los porcentajes son por ciento masa), la elección de estas cantidades se deriva, por una parte, para polímeros y entrecruzantes de realizar pruebas de añejamiento más cortas, y la cantidad de EDTA proviene de experimentación hasta.

9.7.1. Efecto de la salinidad en el tiempo de gelificación

En la figura 30 se observa la comparación en los tiempos de gelificación para los tres geles, los tres contienen la misma composición 2.1% polímero y 0.4% entrecruzante, los geles se prepararon como indica la metodología M001 y M002. Los geles se identifican como:

- Agua congénita: Gel sintetizado que contiene agua congénita en su formulación.
- Agua destilada: Gel sintetizado que contiene agua desionizada en su formulación.
- EDTA: Gel sintetizado que contiene 1.5% de EDTA y agua congénita en su formulación.

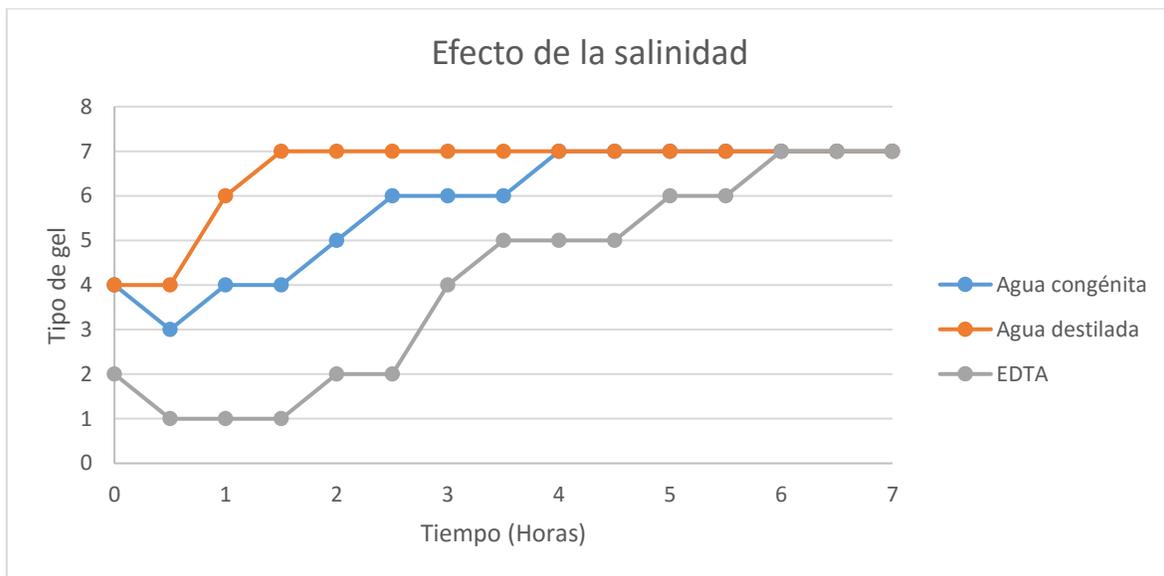


Fig. 29. Comparación del tiempo de gelificación para tres geles a diferentes salinidades con composición de 2.1% Superpusher SAV 225 y 0.4% PEI 60 000.

Puede observarse en la figura 30 que la presencia de otros agentes retarda la gelificación, se puede apreciar que en el gel sintetizado en agua desionizada el tiempo de gelificación tarda 1.5 horas en completarse, en comparación con las 5 horas que tarda el gel en condiciones normales de yacimiento o las 6 horas que tarda el gel que contiene EDTA, adicional a esto puede observarse una disminución de la viscosidad del gelante en los primeros estadios de la gelificación, un efecto que no puede observarse con el gel de agua desionizada.

9.7.1.1. Resultados del efecto de la salinidad en el tiempo de gelificación

Se puede concluir de los experimentos realizados a diferentes salinidades que:

- El aumento de la salinidad retrasa la gelificación.
- La adición de EDTA retrasa la gelificación.
- La adición de EDTA disminuye la viscosidad del gelante.
- La adición de EDTA no afecta aparentemente la viscosidad final del gel.

9.7.2. Comportamiento reológico de los geles a diferente salinidad

Para los geles sintetizados a diferentes salinidades fueron medidas sus propiedades reológicas empleando la metodología M006, fueron elegidos el gel en agua desionizada y el gel en agua congénita para comparar sus comportamientos.

En la figura 31 y 32 se observan las propiedades reológicas G' (Módulo de almacenamiento, *Storage Module*) y G'' (Módulo de pérdida, *Loss Module*), para los geles de 2.1% Superpusher SAV 225 y 0.4% PEI 60 000.

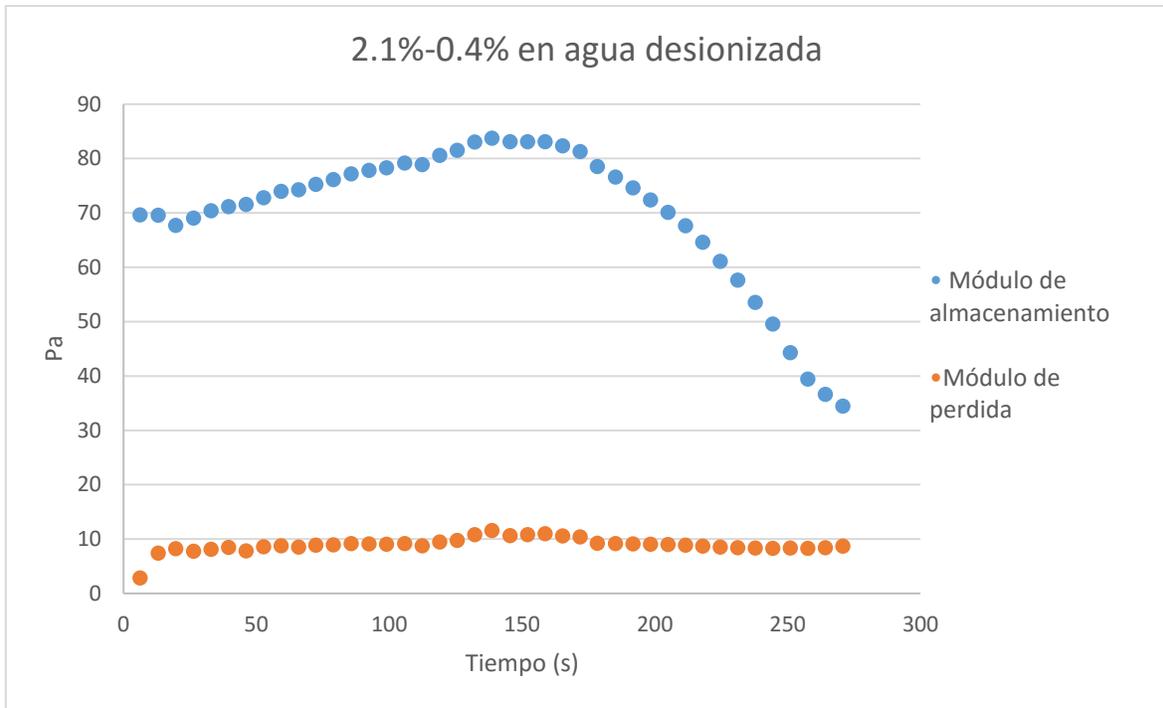


Fig. 30. Comportamiento reológico para 2.1% Superpusher SAV 225 y 0.4% PEI 60 000 en agua desionizada, frecuencia 10 rad/s.

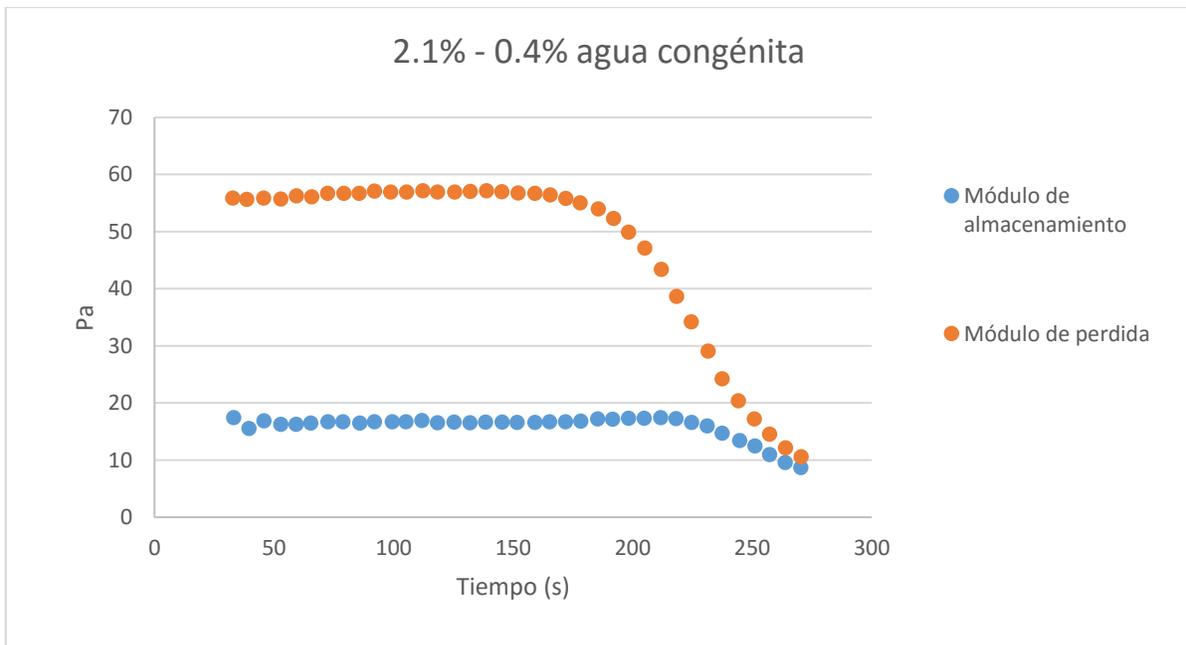


Fig. 31. Comportamiento reológico para 2.1% Superpusher SAV 225 y 0.4% PEI 60 000 en agua congénita, frecuencia 10 rad/s.

En la figura 33 se compara el comportamiento reológico entre el gel FA920 VHM y PEI 60 000 (2.0% y 0.8%) y el gel Superpusher SAV 225 y PEI 60 000 (2.1% y 0.4%), la comparación muestra que el gel sintetizado con Superpusher SAV 225 tiene un mayor módulo de pérdida, hay que tomar en cuenta que la formulación con SAV 225 tiene la mitad de entrecruzante empleado, de ahí que el módulo de almacenamiento es menor, pero dado el comportamiento reológico reportado en la literatura y en experimentos realizados durante la primera etapa de experimentación se puede suponer que, si se realiza una formulación con mayor concentración de entrecruzante, el módulo de almacenamiento aumentaría, y le daría al gel sintetizado una mayor resistencia a la deformación.

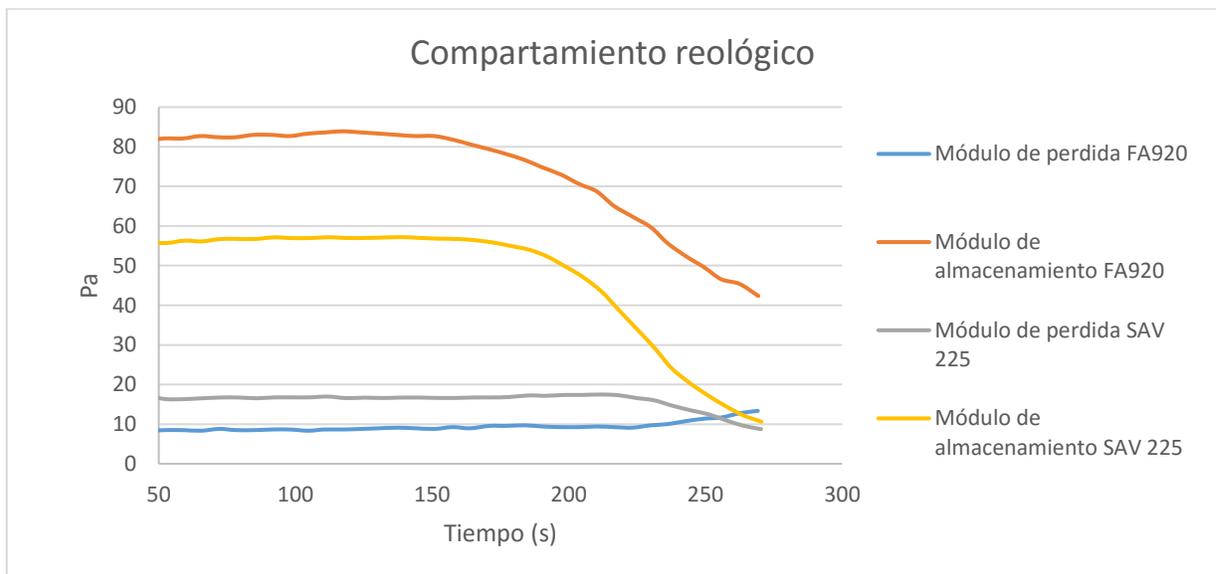


Fig. 32. Comparación del comportamiento reológico entre geles sintetizados con FA920 y SAV 225 entrecruzados con PEI 60 000 en agua congénita. Formulaciones 2.0%-0.8% y 2.1%-0.4% respectivamente, frecuencia 10 rad/s.

9.7.2.1. *Resultados del efecto de la salinidad en el comportamiento reológico en los geles*

La salinidad proporciona estabilidad a las propiedades reológicas, se puede observar cómo el módulo de almacenamiento del gel tiene un comportamiento constante y a la vez aumenta los valores del módulo de pérdida, esto puede traducirse a que el gel mantiene sus propiedades “sólidas” por mayor tiempo y más establemente en condiciones de salinidad que si no hubiera iones presentes en la red.

9.7.3. Comportamiento frente a la sinéresis a diferentes salinidades

Los geles sintetizados fueron añejados por un total de 2 meses, las observaciones realizadas son del tipo cualitativas.

El gel con agua de yacimiento muestra una coloración amarilla, en contraposición al color blanco inicial del gel, lo que indica un inicio de sinéresis. Sin embargo, no hay agua libre dentro del vial, por lo que se puede llegar a la conclusión de que la sinéresis apenas está comenzando.

El gel con agua desionizada presenta una coloración ámbar y hay algo de agua libre en el vial, esto es indicio de sinéresis, aunque sea poca, el gel ha cambiado su comportamiento dejando de ser un gel tipo H para convertirse en uno tipo B, es decir, ha perdido su firmeza estructural.

El gel con EDTA presenta una coloración blanca uniforme y hay presencia de agua libre en el vial, lo que indica que la sinéresis ha comenzado, pero aún mantiene su firmeza.

9.7.3.1. Resultados del efecto de la salinidad en la sinéresis del gel

Tras el análisis de los efectos cualitativos de la salinidad sobre la estabilidad de los geles se llega a los siguientes resultados:

- La ausencia de sales debilita la estructura del gel causando una sinéresis más rápida.
- La presencia de EDTA como agente secuestrante aumenta la estabilidad del gel retrasando la presencia de sinéresis.

10. Conclusiones

De esta investigación se obtienen los siguientes resultados:

- Los geles cuyo entrecruzante es un polímero, en este caso PEI, poseen un comportamiento similar a los geles que utilizan entrecruzantes inorgánicos reportados en la literatura, este comportamiento se extiende al tiempo de gelificación y a la aparición de la sinéresis.

- Las propiedades del entrecruzante PEI se comportan como si fuesen parte del polímero base, sus efectos en el tiempo de gelificación y en la aparición de la sinéresis son directos.
- Para el par de acrilamida-PEI se establece que la relación óptima entre polímero y entrecruzante ronda en 2.1% y 0.8% respectivamente.
- La ausencia de sales en la formulación debilita la estructura del gel, por lo que se genera sinéresis rápidamente.
- La presencia de EDTA (1.5%) en la formulación reduce la viscosidad del gelante.
- La presencia de EDTA (1.5%) en la formulación no cambia en gran medida las propiedades finales del gel (G' y G'').
- La presencia de EDTA (1.5%) en la formulación retrasa la aparición de la sinéresis.
- El polímero sintetizado con 2.1% SAV 225, 0.4% PEI 60 000 y EDTA 1.5% tiene una estabilidad ante la sinéresis superior a los 2 meses, es un posible candidato para pruebas posteriores.

Con base en la teoría de Flory (Flory, 1953), la efectividad del entrecruzante y la estabilidad termodinámica del gel frente a su encogimiento tiene dependencia con las energías libres del mezclado, de las deformaciones elásticas y de las contribuciones iónicas presentes en el medio dispersante.

Tras la experimentación realizada y los resultados individuales anteriormente expuestos, se puede llegar a la conclusión que. El empleo de EDTA como agente

secuestrante reduce la carga iónica del medio dispersante; a fin de que los nodos de la red presentan una mayor estabilidad frente al encogimiento, basados nuevamente en la teoría termodinámica de Flory, para todas formulaciones de geles que pudieran sintetizarse a futuro.

Puesto que las condiciones de yacimiento no pueden ser manipuladas, los únicos parámetros alterables son la composición de la mezcla gelante, de ahí la importancia localizar la relación óptima entre polímero y entrecruzante además de la adición de agentes que permitan una disminución en la carga iónica del medio dispersante.

11. Trabajo futuro

No es recomendable seguir aumentando la concentración del polímero, ya que la viscosidad alcanzada para el gelante es demasiado alta, tanto que es imposible realizar la dispersión con los instrumentos empleados; es de considerar que se busque aumentar la masa molecular del polímero base para aumentar su estabilidad frente a la sinéresis.

No hay estudios del comportamiento de los geles en medios sin iones, por lo que se considera realizar pruebas para ver el grado de afectaciones con diferentes iones, monovalentes o divalentes.

EDTA mostró ser un aditivo que mejora el comportamiento del gel, hay que realizar pruebas de la reología del gel y del gel sinerizado para comprobar esto y realizar experimentos con diferentes aditivos para observar el comportamiento de los geles.

Se recomienda aumentar la concentración de PEI para los geles sintetizados con SAV 225, hasta llegar al 0.8%, es posible que la resistencia del gel llegue a los 3 meses.

12. Anexo 1. Código de resistencia de gel según SYDANSK

Código de resistencia de gel según SYDANSK		
Código	Definición	Ejemplo
A (1)	Ningún gel formado	
B (2)	Gel altamente fluido	
C (3)	Gel fluyente	

<p>D (4)</p>	<p>Gel moderadamente fluido</p>	
<p>E (5)</p>	<p>Gel escasamente fluido</p>	
<p>F (6)</p>	<p>Gel no fluyente altamente deformable</p>	
<p>G (7)</p>	<p>Gel no fluyente moderadamente deformable</p>	

<p>H (8)</p>	<p>Gel no fluyente ligeramente deformable</p>	
<p>I (9)</p>	<p>Gel rígido</p>	
<p>J (10)</p>	<p>Gel totalmente rígido</p>	

13. Bibliografía

- AL-ANAZI, M., S. H. AL-MUTAIRI, M. ALKHALDI, A. A. AL-ZAHRANI, I. S. AL-YAMI, M. N. GURMEN. (2011, junio). *Laboratory Evaluation of Organic Water Shut-off Gelling System for Carbonate Formations*. Ponencia presentada en el SPE European Formation Damage Conference, Noordwijk.
- AL-MUNTASHERI, G. A., H. A. NASR-EL-DIN y P. L. J. ZITHA. (2006, agosto). *Gelation kinetics of an organically cross-linked gel at high temperature and pressure*. Ponencia presentada en el 1st International Oil Conference and Exhibition, Cancún.
- (2008). "Gelation Kinetics and Performance Evaluation of an Organically Crosslinked Gel at High Temperature and Pressure", *SPE Journal*, vol. 13 (3), pp. 337-345.
- AL-MUNTASHERI, G. A., H. A. NASR-EL-DIN, K. AL-NOAIMI y P. L. J. ZITHA. (2009). "A Study of Polyacrylamide Based Gels Crosslinked with Polyethyleneimine", *SPE Journal*, vol. 14 (2), pp. 245-251.
- AL-MUNTASHERI, G. A., I. A. HUSSEIN, H. A. NASR-EL-DIN y M. B. AMIN. (2007). "Viscoelastic Properties of a High-Temperature Cross-linked Water Shut-Off Polymeric Gel", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 55 (1-2), pp. 56-66.
- AL-MUNTASHERI, G. A., L. SIERRA, F. O. GARZON, J. D. LYNN y G. A. IZQUIERDO. (2010, abril). *Water Shut-off with Polymer Gels in a High Temperature Horizontal Gas Well: A Success Story*. Ponencia presentada en el SPE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma.

- AMIRI, H. A. A. (2014). *Evaluation of Alkaline Sodium Silicate Gel for Reservoir In-Depth Profile Modifications to Enhance Water Sweep Efficiency in Sandstone Reservoirs*. Tesis doctoral inédita, University of Stavanger, Stavanger.
- Baetjer, A.M.; Bingham, D.J.; Enterline, P.E.; Mertz, W.; Pierce, J .O.; Bidstrup, P.L.; Cooper, W.c.; Anderson, D.M.; Redmon jr, J.(1974). «*Panel on chromium*». National Academy of Science, Washington D.C
- BAI, Y., C. XIONG, F. WEI, J. LI, Y. SHU, y D. LIU. (2015). “*Gelation Study on a Hydrophobically Associating Polymer/Polyethylenimine Gel System for Water Shut-off Treatment*”, *Energy Fuels*, vol. 29 (2). pp. 447-458.
- BAILEY B., J. TYRIE, J. ELPHICK, F. KUCHUK, C. ROMANO, y A. L. ROODHART. (2000). “*Water Control*”. *Oilfield Review*, vol. 12 (1), pp. 30-51.
- BROSETA, D., O. MARQUER, N. BLIN y A. ZAITOUN. (2000, abril). *Rheological Screening of Low-Molecular-Weight Polyacrylamide/Chromium(III) Acetate Water Shutoff Gels*. Ponencia presentada en el SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma.
- BRYANT, S. L., M. R. RABAIOLI y T. P. LOCKHART. (1996). “*Influence of Syneresis on Permeability Reduction by Polymer Gels*”, *SPE Production & Facilities*, vol. 11 (4), pp. 209-215.
- Cumming, Janet L. (2008) “*Environmental Fate, Aquatic Toxicology and Risk Assessment of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Cosmetic Uses*”. Griffith University. Queensland Australia.
- ELPHICK J. y R. S. SERIGHT. (1997). *A Classification Of Water Problem Types*. Ponencia presentada en el 3rd International Conference on Reservoir Conformance Profile Control, Water and Gas Shut off, Houston.

ELWORTHY, R.T. (1922). *A Field Method and Apparatus for the Determination by Means of Electrical Conductivity Measurements the Character of Waters Leaking into Oil and Gas Wells*. Informe resumido No. 605, Washington, DC: US Department of the Interior, Bureau of Mines.

EPRI. (1999). *Enhanced Oil Recovery Scoping Study*, Palo Alto: CA.

GRAHAM, T. (1876). *Chemical and physical researches (collected papers)*, Edinburgh.

1876

HARDY, M., W. BOTERMANS, A. HAMOUDA, J. VALDAL y J. WARREN. (1999, febrero). *The First Carbonate Field Application of a New Organically Cross-Linked Water Shutoff Polymer System*. Ponencia presentada en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas.

Huy Tuy, E.; Cabridenc, R.; Lepailleur, H. (1971): «Etude de la toxicité de seis de chrome vis á des microorganismes responsables de l'épuration». *Terres & Eaux* 1: 13-17.

JAYAKUMAR, S. y R. H. LANE. (2012, febrero). *Delayed Crosslink Polymer Gel System for Water Shutoff in Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs*. Ponencia presentada en el SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Louisiana.

Jia, H., W. F. PU, J. Z. ZHAO y F. Y. JIN. (2010). "Research on the Gelation Performance of Low Toxic PEI Cross-Linking PHPAM Gel Systems as Water Shutoff Agents in Low Temperature Reservoirs", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49 (20), pp. 9618-9624.

- JONES, P.W. y R. O. BAKER. (1992, abril). *Profile Control in Virginia Hills EOR Injectors*. Ponencia presentada en el SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Oklahoma.
- JORDAN, D. S, D. W. GREEN, R. E. TERRY y G. P. WILLHITE. (1981). "The Effect of Temperature on Gelation Time for Polyacrylamide/Chromium (III) Systems", *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 22 (4), pp. 463-471.
- Jouany, J.M.(1982): «Ecotoxicité directe et intégrée du chrome hexavalent sur deux niveaux trophiques associés: *Chlorella vulgaris* et *Daphnia magna*». *Environmental Pollution, Series A* 27: 207-221.
- KABIR, A. H. (2001, octubre). *Chemical Water & Gas Shutoff Technology - An Overview*. Ponencia presentada en el SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur.
- Kafil, V., & Omid, Y. (2011). "Cytotoxic impacts of linear and branched polyethylenimine nanostructures in a431 cells." *BioImpacts* : BI,1°.
- KOOHI, A. D., M. V. SEFTI, A. Z. GHALAM, A. M. MOGHADAM y S. Z. SABET. (2010). "Rheological Characteristics of Sulphonated Polyacrylamide/Chromium Triacetate Hydrogels Designed for Water Shut-off", *Iranian Polymer Journal*, vol. 19, pp. 757-770.
- KUCHUK, F. y M. SENGUL. (1999). "The Challenge of Water Control", *Middle East Well Evaluation Review*, vol. 22, pp. 25-43.
- MORADI-ARAGHI, A. (2000). "A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 26 (1-4), pp. 1-10.

- MORADI-ARAGHI, A. y P. H. DOE. (1987). "Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures", *SPE Reservoir Engineering*, vol. 2 (2), pp. 189-198.
- MORADI-ARAGHI, A., D. H. CLEVELAND E I. J. WESTERMAN. (1987, febrero). *Development and Evaluation of EOR Polymers Suitable for Hostile Environments: II-Copolymers of Acrylamide and Sodium AMPS*. Ponencia presentada en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio.
- NASR-EL-DIN, H. A. y K. TAYLOR. (2005). "Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 48 (3), pp. 141-160.
- NASR-EL-DIN, H. A., B. F. HAWKINS y K. A. GREEN. (1991, febrero). *Viscosity Behavior of Alkaline, Surfactant, Polyacrylamide Solutions Used for Enhanced Oil Recovery*. Ponencia presentada en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim.
- P.J. Flory. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York: Cornell University Press.
- PURKAPLE, J. D. y L. E. SUMMERS. (1988, abril). *Evaluation of Commercial Crosslinked Polyacrylamide Gel Systems for Injection Profile Modification*. Ponencia presentada en el SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Oklahoma.
- REDDY, B. R., L. EOFF, E. D. DALRYMPLE, K. BLACK, D. BROWN y M. RIETJENS. (2002). "A Natural Polymer-Based Cross-Linker System for Conformance Gel Systems" *SPE Journal*, vol. 8 (2), pp. 99-106.

- REDDY, B.R.R., F. CRESPO y L. S. EOFF. (2012, abril). *Water Shutoff at Ultralow Temperatures Using Organically Crosslinked Polymer Gels*. Ponencia presentada en el SPE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma.
- SMITH, J. E. (1995, febrero). *Performance of 18 Polymers in Aluminium Citrate Colloidal Dispersion Gels*. Ponencia presentada en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas.
- SORBIE, K.S. (1991). *Polymer-Improved Oil Recovery*, Londres: Blackie & Son.
- SORBIE, K.S. y R. S. SERIGHT. (1992, abril). *Gel Placement in Heterogeneous Systems With Crossflow*. Ponencia presentada en el SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Oklahoma.
- SYDANSK, R. D. (1990). "A Newly Developed Chromium(III) Gel Technology", *SPE Reservoir Engineering*, vol. 5 (3), pp. 346-352.
- SYDANSK, R.D. y G. P. SOUTHWELL. (2000). "More Than 12 Years' Experience With a Successful Conformance-Control Polymer-Gel Technology", *SPE Production & Facilities*, vol. 15, SPE-49315-MS.
- TABER, J. J., F. D. MARTIN y R. S. SERIGHT. (1997). "EOR Screening Criteria Revisited - Part 2: Applications and Impact of Oil Prices", *SPE Reservoir Engineering*, vol. 12 (3), pp. 199-206.
- TZIMAS, E., A. GEORGAKAKI, C. GARCIA CORTES, y S. D. PETEVES. (2005). *Enhanced Oil Recovery using Carbon Dioxide in the European Energy System*. Petten: Directorate General Joint Research Centre (DG JRC), Institute for Energy.
- VASQUEZ, J., F. CIVAN, M. S. THOMAS, E. D. DALRYMPLE, L. EOFF, B. R. REDDY y D. BROWN. (2003, Marzo). *Laboratory Evaluation of High-Temperature*

Conformance Polymer Systems. Ponencia presentada en el SPE Production and Operations Symposium, Oklahoma.

VASQUEZ, J., E. D. DALRYMPLE, L. EOFF, B. R. REDDY y F. CIVAN. (2005, febrero).

Development and Evaluation of High-Temperature Conformance Polymer Systems. Ponencia presentada en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas.

Wium-Anderson, S. (1974): «The effect of chromium on the photosynthesis and growth of diatoms and green algae». *Physiol. Plant* 32: 308-310

ZITHA, P. L. J., C. W. BOTERMANS, J. V. D. HOEK y F. J. VERMOLEN. (2002). "Control of Flow through Porous Media Using Polymer Gels", *Journal of Applied Physics*, vol. 92 (2), pp. 1143-1153.