SÍNTESIS Y FORMULACIÓN DE UN FLUIDO PARA MODIFICACIÓN DE PERMEABILIDAD RELATIVA BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE SIO_2-POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA (HPAM)

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se relaciona con la síntesis y formulación de un fluido basado en nanopartículas de sílice funcionalizado con poliacrilamida parcialmente hidrolizada para modificar la permeabilidad relativa en yacimientos de petróleo con alto influjo de agua (cortes de agua de 50% a 90%), mejorar la eficiencia de recuperación de hidrocarburos y disminuir la producción de agua en la fuente.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Cuando se habla de medio poroso de un yacimiento de petróleos existen tres propiedades importantes que deben ser consideradas para evaluar el flujo de fluidos. Inicialmente está la porosidad que se traduce en capacidad de almacenamiento, la permeabilidad como capacidad de un fluido a fluir en dicho medio poroso y por último saturación de fluidos in-situ que indica cómo está ocupada la porosidad por fluidos como aceite, gas y agua(Humberto et al., n.d.).

Otra propiedad importante es la humectabilidad o mojabilidad, se entiende como la capacidad que tiene una superficie a dejarse mojar por un fluido. Dicho fluido se conoce como fase mojante y tendrá menor movilidad a través de dicha superficie. En general, en el ámbito del flujo de fluidos en medios porosos, existen rocas preferencialmente mojadas por agua, otras mojadas al aceite y mojabilidad mixta. Dicho comportamiento depende de la mineralogía, litología e interacción química de la roca y los fluidos(Humberto et al., n.d.). Se ha documentado acerca del uso de nanopartículas para producir cambios de humectabilidad y lograr aumentar la recuperación de hidrocarburos.(Dos Santos et al., 2005)(Betancur, 2015; Binshan et al., 2006; Cortés et al., 2017; Seid Mohammadi et al., 2014)

En el año 1976, Sparling reportó un estudio de cómo las poliacrilamidas eran los polímeros predilectos a ser usados como modificador de la permeabilidad relativa (RPM), presenta una síntesis de 19 trabajos de campo donde evidencia éxitos y fracasos, concluyendo de su trabajo algunos fenómenos que no podían entenderse y que debía estudiarse(Sparlin, 1976).

En 1982, Schneider realizó un estudio en estado estable de sistema polímeros y crudo y el comportamiento de permeabilidades relativas en aproximadamente 18 núcleos en el orden de 50 a 1200 milidarcys. Evidenció el comportamiento e influencia de concentración de polímeros en el cambio de permeabilidad relativas(Schneider & Owens, n.d.).

Zaitoun y Kohler, en 1982 evaluaron un nuevo sistema de reticulación utilizando poliacrilamida no iónica y un reticulador orgánico en el laboratorio para aplicaciones de control de agua en pozos de alta permeabilidad. El gel delgado no era muy sensible a la salinidad y era estable hasta 70 ° C. La reacción fue óptima a un pH entre 6 y 8,5 y, por lo tanto, en condiciones habituales de depósito. En este rango de pH, fue lo suficientemente lento para que la mezcla de polímero / reticulante se inyectara fácilmente durante varias horas. Después de un tiempo de cierre de un día, el gel delgado se formó in situ. Compararon el rendimiento del gel delgado con el del polímero tradicional, y realizaron experimentos de flujo de dos fases en paquetes de arena de alta permeabilidad. El gel delgado indujo una caída considerable en la permeabilidad relativa al agua (con valores de krw divididos por un factor de 100 y más), mientras permaneció bastante permeable al aceite. La reducción selectiva de krw con respecto a kro fue un orden de magnitud mayor con el gel delgado que con el polímero individual(Zaitoun et al., 1991).

Seright, en 1986 modeló matemáticamente la colocación de un RPM a base poliacrilamida en pozos de producción y examinar el efecto potencial de la invasión de gelantes en zonas productoras de petróleo. Se presta especial atención a la importancia de dos fenómenos. La primera es la histéresis de las curvas de permeabilidad relativa del aceite / agua durante la secuencia de "inyección, bombeo" utilizada durante la colocación del gel en pozos de producción. El segundo fenómeno es que los geles (o polímeros) pueden reducir la permeabilidad relativa al agua más que al petróleo.

Stanley, en 1997 revisó el mecanismo, la aplicación y los resultados de laboratorio mediante los cuales un polímero anfótero (APM) reduce el corte de agua, con un énfasis principal en los casos de Indonesia. El producto puede reducir exitosa y económicamente la producción de agua, a menudo con el beneficio adicional de una mayor producción de hidrocarburos. Los resultados también indican que los reservorios de arenisca de alta permeabilidad con problemas de producción de agua pueden beneficiarse de los tratamientos APM. Los resultados de laboratorio y de campo muestran una buena aplicación del producto en situaciones de alto cizallamiento y a temperaturas de hasta 275 ° F(Stanley et al., 1997).

En 2001, Eoff describe el desarrollo y la optimización en laboratorio de un RPM polimérico. El material resultante puede describirse mejor como un polímero en

cepillo que consiste en una estructura principal polimérica injertada con metoxipolietilenglicol (MPEG). Se discuten varias fases del desarrollo, como la optimización del peso molecular del polímero de la cadena principal y la concentración de MPEG injertado. También se proporcionan detalles de las evaluaciones de laboratorio, incluida una discusión sobre el uso de celdas de flujo de presión múltiple para pruebas de reducción de permeabilidad, el efecto de la concentración de polímero y el efecto de las saturaciones.

En un trabajo desarrollado en 2013, Vásquez sintetiza en un documento lecciones aprendidas de más de 3000 tratamientos con este sistema RPM. Una amplia variedad de casos históricos destaca en este documento, que discute diferentes tipos de reservorios, terminaciones de pozos y mecanismos de producción de agua, entre otros. Además del control del agua, la aplicación de este sistema RPM se ha extendido a la fracturación hidráulica, la estimulación ácida y las intervenciones de reparaciones excesivamente equilibradas. Se examinan todos los casos. A menudo, los tratamientos RPM se aplican en condiciones de yacimientos / pozos fuera de sus capacidades operativas. Uno de los principales objetivos de este documento es ayudar a los operadores con el proceso de selección de pozos candidatos para este tratamiento RPM(Vasquez & Eoff, 2013).

Por otra parte, lograr que los tratamientos se adhieran a los granos de la roca yacimiento y permanezcan allí es un reto. El tema de adsorción de nanopartículas y tratamientos también han sido documentados en la literatura (Bagrezaie & Pourafshary, 2015; Le et al., 2011; Zargartalebi et al., 2015)(Zargartalebi et al., 2015) y consiste en lograr una carga determinada en los fluidos ,para alcanzar una interacción entre la roca y el fluido y de esta manera obtener la adsorción mediante fuerzas electrostáticas.

Binshan Ju, en 2006 propuso un modelo matemático bidimensional que considera la migración y adsorción de nanopartículas de óxido de silicio hidrofílicas y el cambio de humectabilidad en la roca del yacimiento, y desarrolló un simulador para predecir cuantitativamente los cambios en la permeabilidad relativa y efectiva de las fases de petróleo y agua y recuperación de petróleo en arenisca después de conducir agua.

Mohsen Seid Mohammadi, en 2014 estudió el efecto de algunas nanopartículas en la alteración de la humectabilidad y la recuperación de petróleo de arenisca y algunas rocas de yacimientos de carbonato. evidenció el efecto de γ-Al_2O_3 sobre la alteración de la humectabilidad de uno de los depósitos de carbonato de Irán.
Betancur, en 2015 evaluó el efecto del tamaño de partícula, el área y la acidez superficiales de las nanopartículas de sílice sobre la inhibición del daño de formación causado por los asfaltenos. Además, se sintetizó nanopartículas con

estructura núcleo-cubierta de sílice-magnetita. Estas nanopartículas tienen una alta capacidad de adsorción y pueden recuperarse durante la etapa de producción debido a las propiedades magnéticas del núcleo. De hecho, las nanopartículas sintetizadas redujeron con éxito la agregación de asfaltenos y la posterior precipitación / deposición a través de la adsorción de estos compuestos en las nanopartículas.

Guzmán, en 2017 presentó una investigación experimental sobre la adición de nanopartículas a un fluido comercial de fractura que se usa comúnmente para depósitos herméticos de condensado de gas, con el objetivo de mejorar su rendimiento en el comportamiento reológico y su capacidad para reducir el daño de formación asociado con el uso de fluidos de fractura. Se emplearon nanopartículas con tamaños de partícula medios de 8 y 19 nm con modificaciones superficiales básicas y ácidas para modificar un fluido de fractura comercial.

Hoy en día se utilizan en los pozos con alta producción de agua, algunos fluidos base agua, o base aceite para alteración de la mojabilidad; sin embargo, cuando los pozos sobrepasan los cortes de agua del 80%, estos surfactantes no son suficientes y es necesaria la implementación de un RPM (Restrepo et al., 2013).

Antes de inyectar un RPM en las formaciones o estratos de un yacimiento, se deben evaluar de manera estática y dinámica la eficiencia y buen desempeño de los fluidos en contacto con los fluidos de yacimiento y con la roca. Inicialmente, se determina la solubilidad de los fluidos, la compatibilidad, la mojabilidad, la detergencia y la tensión interfacial (Vasquez & Eoff, 2013). Estas pruebas se realizan en función de determinar que lo que se inyecte en un pozo no tenga efectos negativos y vaya en contravía del objeto del tratamiento que para todo efecto es mejorar o mantener la productividad. Posteriormente, se deben realizar las pruebas dinámicas roca-fluido en núcleos o rocas a condiciones de presión y temperatura de yacimiento para evaluar el desplazamiento in situ y el comportamiento del flujo (Zabala et al., 2017).

En La patente **US4476931A** se muestra una solución de tratamiento a pozo para cambiar la permeabilidad relativa de una formación que produce mucha agua. La solución se prepara mezclando un material polimérico anfótero, un disolvente mutual y un agente tensioactivo en un líquido portador de salmuera. La solución de tratamiento de pozos se inyecta en la formación a velocidades de bombeo por debajo del gradiente de fractura de la formación. El pozo se cierra brevemente, después de lo cual se puede reanudar la producción. La solución de tratamiento y el método enseñados reducen la permeabilidad al agua de la formación productora sin afectar sustancialmente la permeabilidad de la formación al petróleo y al gas.

En La patente **BR112017014046A2** Se presentan composiciones y métodos para tratar agua subterránea y una formación productora de hidrocarburos para reducir la permeabilidad al agua de la formación sin reducir sustancialmente la permeabilidad a los hidrocarburos de la formación. En una realización, el método incluye proporcionar un fluido de tratamiento que incluye un fluido base y un modificador de permeabilidad relativa que incluye un polímero de al menos un monómero hidrófilo y al menos un monómero hidrófilo modificado hidrófobamente, en el que el polímero incluye una fracción de sulfonato; e introducir el fluido de tratamiento en al menos una parte de una formación subterránea.

Por otra parte, la patente **WO2013119936A3** muestra Un fluido que contiene una solución acuosa hiposalina viscosa de primer y segundo polímeros catiónicos que incluyen grupos de amonio cuaternizado, en el que el primer polímero catiónico incluye una estructura de polímero de base hidrófila y el segundo polímero catiónico incluye un polímero de base lipófila También se describe un método para introducir el polímero viscoso fluido en un primer intervalo inicial de una formación subterránea, y desviar con el fluido viscoso un fluido de tratamiento desde el primer intervalo inicial a un segundo intervalo inicial.

A partir de los conceptos vistos, el estado del arte y antecedentes revisados se puede argumentar que la propuesta plantea un nuevo desarrollo de materiales que pudieran generar resultados muy atractivos para la disminución de la producción de agua. Inicialmente las *nanopartículas de silicio* (Sheshdeh, 2015) tienen una aplicación comprobada en yacimientos de petróleo donde se encuentran gargantas del medio poroso de hasta 300 y 600 micras. Por otra parte los polímeros con grupos funcionales hidrolizables, como por ejemplo, la poliacrilamida parcialmente hidrolizada que ha sido estudiada en los últimos años, para recobro mejorado (Ding et al., 2018; Pérez-Robles et al., 2019; Shamlooh et al., 2019)(Pérez-Robles et al., 2019) muestra como este tipo de material promete buenos resultados.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

Figura 1. Montaje empleado para la síntesis de nanopartículas de óxido de silicio.

Figura 2. Esquema de las reacciones llevadas a cabo durante la síntesis sol-gel de las nanopartículas de SiO_2. En la primera fase se observa una hidrólisis y posteriormente una condensación

Figura 3. Esquema representativo de la activación superficial de carácter ácido de las nanopartículas de óxidos metálicos.

Figura 4. Esquema de reacción de la modificación superficial de las nanopartículas de óxidos metálicos con grupos amino.

Figura 5. Esquema de reacción de la funcionalización de los nanocompuestos aminados con HPAM. Se observa la activación de grupos carboxílicos con el uso de EDC.

Figura 6. Producto obtenido de la síntesis de nanopartículas de SiO_2 aminadas y funcionalizadas con HPAM.

Figura 7. Espectro FTIR de Nanopartículas de óxido de silicio con activación ácida.

Figura 8. Espectro FTIR de Nanopartículas de óxido de silicio con grupos aminos.

Figura 9. Dispersiones Nanopartículas de óxido de silicio.

Figura 910. Resultados formulaciones SiO_2-HPAM surfactantes.

Figura 11. Resultados formulaciones SiO_2-HPAM pH.

Figura 12 Resultados formulaciones SiO_2-HPAM fuerza iónica.

Figura 13. Resultados formulaciones SiO_2-HPAM Temperatura.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCIÓN

Un proceso para la obtención de un fluido modificador de permeabilidad relativa que comprende las siguientes etapas: Síntesis de nanopartículas de Oxido de sílice, modificación superficial de las nanopartículas de sílice con grupos amino y polimerización in situ con poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Este desarrollo puede ser usado para cambiar las tendencias de flujo de la fase acuosa en el yacimiento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención está relacionada con un proceso de producción de un nuevo fluido nano RPM para control de aguan en la fuente que comprende las siguientes etapas:

- Síntesis de nanopartículas de óxido de sílice
- Aminación de las nanopartículas de sílice con aminopropil - trietoxisilano (APTES).
- Polimerización de las nanopartículas aminadas.

1. Síntesis de nanopartículas de óxido de sílice

La síntesis de las nanopartículas se realizó por el método Stöber modificado. En un balón de fondo redondo de 500 mL se colocaron entre 200 mL y 400 mL de agua destilada y entre 2 y 4 g de tensoactivo Polietilenglicol (PEG) 400, con el resto de agua, y se somete a sonicación en un baño ultrasonido. El montaje de la reacción se observa a continuación en la figura 1.

Posteriormente se agrega NH_4OH hasta pH 9 y finalmente por goteo se adicionan entre 15 y 20 mL de tetraetoxisilano (TEOS). La temperatura se eleva a rangos de 40 65°C y se deja reaccionar por una hora con sonicación constante con equipo de ultrasonido, el producto se deja enfriar a temperatura ambiente (20 – 25 ºC)y se centrifuga de 10000 a 12000 rpm durante 30 o 50 min (10 °C) con tres lavados de una solución EtOH/H2O, para remover el tensoactivo y recuperar las nanopartículas sólidas, estas se secan a temperatura de 80 a 105 °C durante un tiempo de 8 a 14horas. El esquema de reacción de síntesis de SiO_2 se observa a continuación en la figura 2.

Para la activación superficial de las nanopartículas de SiO_2, se llevó a cabo la inmersión de los productos sólidos en una solución de HCl 1M en una proporción de 5 % p/v en un matraz de vidrio. La activación superficial ácida se representa en la ***figura 3***. Esta solución se sometió a agitación magnética en un rango de 120 a

150 min y posteriormente se separó el precipitado de la solución por centrifugación de 9000 a 12000 rpm por 30 a 50 minutos a 10 °C con equipo centrífuga Sorvall™ ST 16.

2. Aminación de las nanopartículas de sílice con aminopropil - trietoxisilano (APTES).

Con el fin de llevar a cabo una modificación satisfactoria de grupos amino sobre la superficie de la nanopartícula de SiO_2, se empleó una proporción molar entre 1:1.3 y 1:1.7 eq-mol del óxido metálico (OM) con respecto al precursor silano APTES. De este modo, se tomó el sólido producto de la calcinación junto con tolueno en un balón de fondo redondo. El tolueno empleado en este paso fue previamente deshidratado por tratamiento con carbonato de sodio. La mezcla del OM/Tolueno entre 1:20p/v y 1:50 p/v fue puesta bajo agitación magnética a 300 rpm y a burbujeo con N_2 durante 20 min adicionando a la mezcla, entre 1% y 3% v/v de surfactante PEG 400. Al montaje se adicionó un condensador y recirculación de agua fría. Seguidamente se adiciona el APTES gota a gota y se permite la mezcla del sistema entre 5 y 10 minutos. Una vez asegurado el sistema de atmósfera inerte con nitrógeno gaseoso, se cierra con la inclusión de globo con N_2 en la parte superior del condensador. La configuración de la reacción es sometida a temperatura de reflujo y se permite la reacción por tiempo de 10h a 16 h. Las reacciones que trascurren en esta síntesis se muestran seguidamente en la ***figura 4***:

3. Polimerización de las nanopartículas aminadas.

De manera inicial, se llevó a cabo la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC). Para esto, estos dos compuestos se disolvieron en buffer fosfato pH 4.75 en una proporción molar entre 1:1.2 eq-mol y 1:2 eq-mol de COO^-/EDC. La concentración de HPAM en solución está entre 3% y 8% p/v. Esta solución se mantuvo bajo agitación constante a 120 rpm y temperatura entre 20°C y 30°C durante 30 a 50 minutos controlando el pH de modo tal que se mantenga invariable. Posteriormente, se adicionó un surfactante (Toximul 8323) entre 1% y 4% p/v con el fin de promover una mejor dispersión de las nanopartículas. Una vez finalizada esta etapa, se adicionaron lentamente las nanopartículas de óxido de silicio en una proporción de 0.1 y 1.3 % p/v en la mezcla de reacción. Esta reacción se mantuvo bajo agitación constante a 250 rpm durante 12h a 18 h a temperatura entre 20°C a 30°C. En la ***figura 5*** son representadas las reacciones, productos e intermediarios que ocurren durante la reacción aquí descrita. Una vez finalizado el tiempo de reacción se llevó a cabo la separación del sólido por centrifugación (8000 rpm a 12000 rpm, 20min a 40 min, 10 °C a 18°C) y secado (80 °C a 120 °C, 5h 10 h). A continuación, en la figura 6 se muestra un

registro fotográfico del producto final obtenido como resultado de los procedimientos experimentales llevados a cabo en esta etapa del proyecto.

Caracterización del producto

Para caracterizar el material obtenido se realizó Caracterización por Espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En la figura 7, se presenta el análisis de los espectros obtenidos para las nanopartículas de óxidos metálicos SiO_2 con activación superficial ácida y en la figura 8, la funcionalización mediante grupos amino.

Para la ejecución de esta caracterización se utilizó un espectrofotómetro, en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} que corresponde al infrarrojo medio, y que tiene una celda ATR acoplada con cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con ángulo de incidencia fijo de 45°.

De dicho espectro es importante resaltar la presencia de marcadas bandas de absorción que son características de los enlaces químicos de los óxidos de silicio que componen las nanopartículas, sean las vibraciones de flexión del enlace Si-O que se pueden observar a 808 cm^{-1}, la banda del estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si que aparece a 1057 cm^{-1} y la banda de deformación del enlace Si-O que aparece a 454 cm^{-1}; además, se puede apreciar la banda característica de la flexión del enlace Si-OH a 964 cm^{-1} que viene de los grupos silanol ubicados en la superficie de las nanopartículas. Se aprecian bandas características de humedad en la muestra a 1635 y 3400 cm^{-1} las cuales presentan una absorción muy leve.

Del espectro presentado previamente, se debe hacer mención que no se encontró evidencia de absorciones asociadas al enlace Si-H de interés en la superficie de las nanopartículas, el cual presenta una banda representativa del estiramiento del enlace Si-H entre los 2100 y 2200 cm^{-1}, ni otras 2 absorciones reportadas por otros autores para este mimo enlace ubicadas alrededor de los 650 cm^{-1} y 900 cm^{-1}.

En el espectro FTIR obtenido de las nanopartículas funcionalizadas con grupos amino se observan las bandas de los enlaces tipo siloxano y silanol discutidos en la caracterización anterior. Además, se observa evidencia de los grupos amino en las nanopartículas como lo son las bandas de los estiramientos asimétricos y simétricos del NH_2 que aparecen alrededor de los 3335 cm^{-1}, la banda de estiramiento del enlace Si-N que aparece a 885 cm^{-1}, y la banda a 1545 cm^{-1} que se deben a la flexión de tijera del grupo amino

Una vez culminado el análisis de los espectros FTIR disponibles, se concluye que las nanopartículas de óxidos de sílice fueron sintetizadas exitosamente dado que

se aprecian vibraciones de los enlaces característicos O-M y en otros casos M-O-M reportados en la literatura que concuerdan con lo obtenido. Sin embargo, para determinar con certeza las características químicas superficiales de las nanopartículas posterior a los tratamientos de funcionalización, es necesario llevar a cabo pruebas adicionales como la obtención de espectros FTIR de cada uno de los precursores utilizados (nanopartículas sin tratamiento) y las técnicas de caracterización faltantes. No obstante, a lo anterior, con la información disponible se logró identificar la presencia de grupos hidroxilo que se esperan ubicados en la superficie de las nanopartículas para el caso de las nanopartículas de óxidos de Silicio.

EJEMPLOS

Resultados y análisis.

A continuación, se presentan los resultados y análisis de los experimentos realizados en la etapa de laboratorio y su respectivo análisis. En todos los casos se muestra registro fotográfico de las dispersiones preparadas después de 16 a 20 horas de reposo y una tabla resumen con anotaciones de los resultados obtenidos; teniendo en cuenta que en muchos experimentos las diferencias son mínimas o no se pueden apreciar claramente en las tomas fotográficas, se realizó seguimiento tras varios días a las preparaciones para identificar las diferencias que permitieran definir cuál presenta mayor estabilidad. La mejor formulación de nanofluido para cada caso aparece resaltada en amarillo en las tablas resumen.

En primer lugar, se realizaron experimentos para lograr dispersiones de las nanopartículas precursoras, es decir, nanomateriales de óxidos metálicos de Silicio sin funcionalizar. Cabe resaltar que el nanomaterial pasó por un tratamiento de digestión ácida, que comprende un proceso de protonación de los grupos funcionales superficiales de las nanopartículas, y una desprotonación una vez que las especies se retiran de solución; pero que pretende activar las nanopartículas para las reacciones de funcionalización.

Le elección de los solventes, surfactantes y la definición de concentraciones de los aditivos con los que fueron desarrollados los experimentos se basaron en información que han generado diferentes autores acerca del tema.
En capítulos posteriores se presentarán los resultados de experimentos realizados para las formulaciones con las nanopartículas funcionalizadas con polímero, las cuales fueron objeto de evaluación de la estabilidad según pH, fuerza iónica y temperatura.

Ejemplo 1. Nanopartículas de óxido de silicio.

La figura 9 muestra los resultados de los experimentos realizados para las nanopartículas de óxido de silicio sin funcionalizar y la Tabla 1 el resumen de resultados.
Teniendo en cuenta que la literatura se reporta punto isoeléctrico para nanopartículas de silicio a un pH=2 [1], se ajustó el pH de las formulaciones a 11 para generar repulsión electrostática y estabilidad en las suspensiones.

[1] Firhurst, D. (2013) The utility of Zeta potential measurements in the characterization of CMP slurries. Horiba Scientific. Webinar: 12 de Junio de 2013. Disponible en: https://www.slideshare.net/HORIBA/the-utility-of-zeta-potential-measurements-in-the-characterization-of-cmp-slurries Consultado el: 30 Ago 2019.

Tabla 1: Resultados formulaciones nanopartículas SiO_2.

ID	Material	Conc	Solvente	Surfactante	Resultado
A	SiO_2	100 ppm	Etanol	Ninguno	Buena dispersión
B	SiO_2	100 ppm	Etanol	PEI (poli-etilen-imina) 1%	Buena dispersión, mejor estabilidad que sin surfactante
C	SiO_2	50 ppm	Etanol	PEI (poli-etilen-imina) 1%	Buena dispersión, mejor estabilidad que sin surfactante
D	SiO_2	100 ppm	Etanol	TWEN 80 (Mono-oleato de Polioxietilen sorbitano)1%	Abundante precipitado
E	SiO_2	50 ppm	Etanol	TWEN 80 (Mono-oleato de Polioxietilen sorbitano) 1%	Abundante precipitado

Ejemplo 2. Nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con HPAM – Estudio del mejor surfactante.

Los diseños experimentales para las nanopartículas funcionalizadas (tipo de solvente, surfactantes elegidos, concentraciones de aditivos) se basaron en información que se ha reportado en la literatura en estudios relacionados con el tema, que aportan un punto de partida en cuanto a las características de los nanomateriales y en cuanto a la estabilidad del polímero fluidizado[2 3 4 5 6 7].

Ejemplo 3. Evaluación *de surfactante – Nanopartículas de SiO_2-HPAM.*

La figura 10 muestra registro fotográfico de los experimentos realizados y la Tabla 2 un resumen de los resultados obtenidos. Es importante señalar que la bibliografía

[2] Hu, Z. et al. (2017) Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles. Ind. Eng. Chem. Res, 56, 3456−3463.
[3] Yousefvand, H. et al. (2017) Stability and flooding analysis of nanosilica/ NaCl /HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering 162 283–291.
[4] Jazeyi, H. et al. (2014) Polymer-Coated Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery. J. APPL. POLYM. SCI. APP.40576.
[5] Ma, Q. et al. (2015) Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. Polymer Degradation and Stability 121 69 - 77.
[6] Khan, M. et al. (2008) Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. Asia-Pac. J. Chem. Eng.; 3: 579–585
[7] Samanta, A. et al. (2010) Effects of Alkali, Salts, and Surfactant on Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. J. Chem. Eng. Data ed 55; 4315–4322.

apunta al agua como mejor solvente para el material, y los surfactantes aniónicos para estabilizar las cadenas poliméricas, sin embargo, en este experimento se probó el etanol como solvente.

Tabla 2: Resultados formulaciones nanopartículas SiO_2-HPAM surfactantes.

ID	Material	Conc	Solvente	Surfactante	Resultado
A	Si - HPAM	100 ppm	Agua	Alfoterra 4S (alcohol-C_{14}-propoxi-sulfato de sodio) 0,1%	Parcialmente suspendido, poco precipitado
B	Si - HPAM	100 ppm	Agua	SDS (dodecilsulfato de sodio)0,1%	Disperso, coloides en suspensión
C	Si - HPAM	100 ppm	Agua	PEI (poli-etilen-imina) 1%	Parcialmente disperso, poco precipitado
D	Si - HPAM	100 ppm	Etanol	PEI (poli-etilen-imina) 1%	Precipitado
E	Si - HPAM	100 ppm	Etanol	Alfoterra 4S (alcohol-C_{14}-propoxi-sulfato de sodio) 0,1%	Precipitado
F	Si - HPAM	100 ppm	Etanol	SDS (dodecilsulfato de sodio) 0,1%	Precipitado

Se observa que los resultados no se correlacionan con lo obtenido para las nanopartículas precursoras.

Ejemplo 4. Nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con HPAM – Estudio del mejor valor de pH.

Para determinar el pH en el cual las formulaciones presentan mejor estabilidad, se diseñaron ensayos de suspensiones de nanopartículas funcionalizadas con polímero disueltas en el solvente y surfactante que mejores resultados arrojaron según las pruebas presentadas anteriormente.

Para el presente caso se prepararon formulaciones de nanopartículas de óxido de silicio funcionalizado con HPAM disueltas en agua y añadiendo surfactante SDS al 0,1%, con variación de pH a los siguientes valores: 1, 4, 7, 10 y 13.

La figura 11 muestra registro fotográfico de los experimentos realizados y la tabla 7 un resumen de los resultados obtenidos

Tabla 3: Resultados formulaciones nanopartículas SiO_2-HPAM pH.

Material	Conc	Solvente	Surf	pH	Resultado
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	1	Precipitado
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	4	Precipitado
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	7	Disperso – poco microgel en suspensión
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	10	Disperso – microgel en suspensión
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	13	Precipitado - microgel en suspensión

Ejemplo 5. Evaluación de Fuerza iónica – Nanopartículas de SiO_2-HPAM.

Para la evaluación de fuerza iónica se inocularon diferentes concentraciones de NaCl en las preparaciones de nanofluidos, las demás variables de la preparación (tiempo de sonicación, pH, cantidad de surfactante, solvente) se mantuvieron constantes para hacer comparables los resultados solamente a nivel de diferencias en la concentración de sal que tiene cada solución.

La figura 12 muestra registro fotográfico de las nanodispersiones preparadas y la tabla 4 un resumen de los resultados.

Tabla 4: Resultados formulaciones nanopartículas SiO_2-HPAM fuerza iónica.

Material	Conc	Solvente	Surf	[NaCl]	Resultado
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	0	Disuelto
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	0,05 M	Disuelto, mayor estabilidad tras 48 hs
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	0,1 M	Presencia de agregados
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	0,5 M	Precipitado

Ejemplo 6. Nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con HPAM – Estudio de estabilidad a diferentes temperaturas.

Para el estudio del impacto de la variable temperatura en la estabilidad de las dispersiones de nanopartículas funcionalizadas con HPAM se prepararon el mismo día 3 nanodispersiones iguales (20 mL, nanopartículas 100 ppm, solvente acuoso, surfactante 0,1%) e inmediatamente se terminó el proceso de preparación, se dejó un vial en reposo a temperatura ambiente (20 – 25ºC), se llevó un vial a incubación en horno a 50ºC y el restante se incubó en horno a 85ºC. Los registros fotográficos evidencian las muestras después de 16 hs de incubación y se ven en la figura 13.

Tabla 5: Resultados formulaciones nanopartículas SiO_2-HPAM Temperatura.

Material	Conc	Solvente	Surf	Temp	Resultado
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	Ambiente	Disuelto, trazas de microgel
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	50º C	Disuelto, trazas de microgel
Si-HPAM	100 ppm	Agua	SDS	85º C	Totalmente disperso

Ejemplo 7: Evaluación de RPM para campo san francisco

Para la determinación de permeabilidad efectiva aceite-agua a condiciones de yacimiento (125°F, 1400 psi de presión neta de confinamiento y 500 psi de presión de poro), se utilizó crudo muerto deshidratado del pozo San Francisco 60 y crudo Fiscalizado del campo San Francisco, cuyo valor de viscosidad estimada por datos de Viscosidad, a condiciones de presión y temperatura, en la prueba de comportamiento reológico de baja viscosidad en el laboratorio de Reología FIR, fue de 15.6 cP y 11.92 cP respectivamente (@ 125°F y 500 psi) de las muestras de crudo. Después de ejecutar protocolo de laboratorio se obtuvieron los siguientes resultados para una formulación de 100 pmm de nano RPM desarrollado en este trabajo.

Tabla 6. Valores de permeabilidad resultados prueba coreflooding tratamiento Nanofluido RPM ICP 100 ppm

Permeabilidades	Pre-tratamiento	Inyección tto	Pos-tratamiento	% Variación
Kabs (mD)	419.6	---	---	
Keo (mD)	326.98	---	271.16	17.07
Kew (mD)	35.46	---	25.3	28.65

En la prueba coreflooding el tratamiento Nanofluido RPM ICP 100 ppm SIO_2-HPAM presento una disminución del 17.07% a la permeabilidad efectiva al crudo y un 28.65% en la permeabilidad efectiva al agua.

REFERNCIAS

Alfarge, D., MingzhenWei, Bai, B., & Almansour, A. (2018). Numerical simulation study to understand the performance of RPM gels in water-shutoff treatments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *171*, 818–834. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.082

Bagrezaie, M. A., & Pourafshary, P. (2015). Improvement of surfactant flooding performance by application of nanoparticles in sandstone reservoirs. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, *58*(2), 97–102. https://doi.org/10.1627/jpi.58.97

Betancur, S. (2015). *Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos*. 94.

Binshan, J., Tailiang, F., & Mingxue, M. (2006). Enhanced Oil Recovery by Flooding with Hydrophilic Nanoparticles. *China Particuology*, *4*(1), 41–46.

Cortés, F. B., Pineda, D., Franco, C. A., Botero, Ó. F., Lopera, S. H., & Cortés, F. B. (2017). Effect of nanoparticle inclusion in fracturing fluids applied to tight gas-condensate reservoirs: Reduction of Methanol loading and the associated formation damage. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *40*, 347–355. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.02.032

Dos Santos, J. A. C. M., De Melo, R. C. B., & Di Lullo, G. (2005). Case history evaluation of RPMs on conform fracturing applications. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings*, *2005-June*. https://doi.org/10.2523/94352-ms

Eoff, L., Dalrymple, E. D., Reddy, B. R., & Everett, D. (2001). Structure and Process Optimization for the Use of a Polymeric Relative-Permeability Modifier in Conformance Control. *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, (June 2002), 77–90. https://doi.org/10.2523/64985-ms

Grattoni, C. A., Jing, X. D., & Zimmerman, R. W. (2001). Disproportionate Permeability Reduction When a Silicate Gel is Formed In-Situ to Control Water Production. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings*. https://doi.org/10.2523/69534-ms

Hill, F., Monroe, S., Mohanan, R., & Hughes, B. (2012). *SPE 154720 Water Management – An Increasing Trend in the Oil and Gas Industry*. (March), 20–22.

Hood, M. A., Mari, M., & Muñoz-Espí, R. (2014). Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles. *Materials*, *7*(5), 4057–4087. https://doi.org/10.3390/ma7054057

Humberto, F., Macualo, E., Ph, D., Humberto, F., & Macualo, E. (n.d.). *Fundamentos de ingenieria de yacimientos*.

Hu, Z. et al. (2017) Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles. Ind. Eng. Chem. Res, 56, 3456−3463.

Jazeyi, H. et al. (2014) Polymer-Coated Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery. J. APPL. POLYM. SCI. APP.40576.

Khan, M. et al. (2008) Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. Asia-Pac. J. Chem. Eng.; 3: 579–585

Kohler, N., Rahbari, R., Han, M., & Zaitoun, A. (1993). Weak gel formulations for selective control of water production in high-permeability and high-temperature production wells. *Proceedings of the 1993 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 709–722. https://doi.org/10.2523/25225-ms

Le, N. Y. T., Pham, D. K., Le, K. H., & Nguyen, P. T. (2011). Design and screening of synergistic blends of SiO_2 nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *2*(3). https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/3/035013

Liang, J. T., Lee, R. L., & Seright, R. S. (1993). Gel placement in production wells. *SPE Production and Facilities*, *8*(4), 276–284. https://doi.org/10.2118/20211-pa

Lumley, J., & Daly, J. (2006). Water, water. *Australian and New Zealand Journal of*

Public Health, *30*(6), 503–504. https://doi.org/10.1111/j.1467-842X.2006.tb00775.

Ma, Q. et al. (2015) Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. Polymer Degradation and Stability 121 69 - 77.

Mennella, A., Chiappa, L., Lockhart, T. P., & Burrafato, G. (2001). Candidate and chemical selection guidelines for relative permeability modification (RPM) treatments. *SPE Production and Facilities*, *16*(3), 181–188. https://doi.org/10.2118/72056-PA

Minambiente. (2018). *18-Res 883 De 2018.Pdf*.

Morgan, J., Gunn, A., Fitch, G., Frampton, H., Harvey, R., Thrasher, D., … Kayser, C. (2002). Development and deployment of a “bullheadable” chemical system for selective water shut off leaving oil/gas production unharmed. *Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2002, ADIPEC 2002*. https://doi.org/10.2523/78540-ms

Nilsson, S., Stavland, A., & Jonsbraten, H. C. (1998). Mechanistic study of disproportionate permeability reduction. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, *1*, 335–344. https://doi.org/10.2523/39635-ms

Restrepo, A., Lopera, S., Ocampo, A., & Castro, E. (2013). Evaluation of RPMs in heterogeneous cores - Fracture scale do matter. *SPE - European Formation Damage Conference, Proceedings, EFDC*, *1*, 203–212. https://doi.org/10.2118/165105-ms

Samanta, A. et al. (2010) Effects of Alkali, Salts, and Surfactant on Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. J. Chem. Eng. Data ed 55; 4315–4322.

Schneider, F. N., & Owens, W. W. (n.d.). Steady-State Measurements of Relative Permeability for Polymer-Oil Systems. *Society of Petroleum Engineers of AIME, (Paper) SPE*.

Seid Mohammadi, M., Moghadasi, J., & Naseri, S. (2014). An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir Using γ-Al2O3 Nanoparticles. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, *3*(2), 18–26. https://doi.org/10.22050/ijogst.2014.6034

Seright, R. S. (1995). Reduction of gas and water permeabilities using gels. *SPE Production & Facilities*, *10*(2), 103–108. https://doi.org/10.2118/25855-pa

Sheshdeh, M. J. (2015). A review study of wettability alteration methods with regard to nano-materials application. *Society of Petroleum Engineers - SPE Bergen One Day Seminar 2015*, 513–524. https://doi.org/10.2118/173884-ms

Sparlin, D. D. (1976). Evaluation of Polyacrylamides for Reducing Water Production. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, *28*, 906–914. https://doi.org/10.2118/5610-PA

Stanley, F. O., Tanggu, P. S., Hardianto, & Marnoch, E. (1997). Amphoteric polymer improves hydrocarbon/water ratios in producing wells - An Indonesian case study. *SPE Production and Facilities*, *12*(3), 181–186. https://doi.org/10.2118/37016-PA

Stavland, A. (2010). How to apply the flow velocity as a design criterion in RPM treatments. *SPE Production and Operations*, *25*(2), 223–231. https://doi.org/10.2118/121850-PA

Vasquez, J., & Eoff, L. (2013). *A Relative Permeability Modifier for Water Control: Candidate Selection, Case Histories, and Lessons Learned after more than 3,000 Well Interventions*. https://doi.org/10.2118/165091-ms

White, J. L., Goddard, J. E., & Phillips, H. M. (1973). Use of Polymers To Control Water Production in Oil Wells. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, *25*, 143–150. https://doi.org/10.2118/3672-PA

Yousefvand, H. et al. (2017) Stability and flooding analysis of nanosilica/ NaCl /HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering 162 283–291.

Zabala, R., Sc, M., Guzman, J., Sc, M., Bahamon, I., Sc, M., … Ph, D. (2017). *Use of Nanotechnology in a Polymeric-Based Fracturing Fluid To Improve the Clean Up Process in Order To Reduce Residual Formation Damage*. 7.

Zaitoun, A., Rahbari, R., & Kohler, N. (1991). Thin polyacrylamide gels for water control in high-permeability production wells. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, *Pi*(pt 1), 263–272. https://doi.org/10.2523/22785-ms

5 Zargartalebi, M., Kharrat, R., & Barati, N. (2015). Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. *Fuel*, *143*(November), 21–27. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.040