

## Mejoramiento de polímeros HPAM para aplicaciones en recobro mejorado del petróleo usando nanoestructuras base sílice: un enfoque estático y molecular.

K Zapata Universidad Nacional de Colombia, I Moncayo Ecopetrol, L Corredor Ecopetrol, H Quintero Ecopetrol, E Manrique Ecopetrol, FB Cortes, R Ribadeneria, CA Franco Universidad Nacional de Colombia.

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.

Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

### Resumen

Los polímeros tipo poliacrilamidas parcialmente hidrolizada (HPAM) usados en recuperación terciaria (EOR), son sensibles a las condiciones de cizallamiento, las altas temperaturas y la alta salinidad de los yacimientos. Este estudio tuvo como objetivo evaluar a condición estática y molecular la capacidad de nanoestructuras base sílice (Nps.) para proteger termoquímicamente el HPAM y el efecto del tipo de ion sobre la alteración de la viscosidad.

Las nanoestructuras fueron suministradas y caracterizadas en tamaño, perfil químico y térmico. Así mismo, se evaluó el efecto del nanomaterial sobre el comportamiento reológico de HPAM en presencia de cationes monovalentes, divalentes y trivalentes. Adicionalmente, se construyeron las isotermas y se determinaron las propiedades termodinámicas de adsorción de HPAM sobre la Nps. Para las simulaciones moleculares, se consideró un polímero con grupos acrilato distribuidos aleatoriamente, mientras que la nanopartícula se representó como una superficie plana. Los resultados permitieron la identificación de nanoestructuras 0D con un tamaño menor a 100 nm, grupos de Silicio y alta estabilidad térmica, y una relación directa entre la valencia de los iones y la degradación química de HPAM, alcanzando pérdidas de viscosidad de hasta el 94%, en presencia de iones polivalentes. Las Nps redujeron la degradación de HPAM en todos los sistemas evaluados, mejorando la viscosidad hasta en un 16%. El proceso de adsorción de HPAM sobre Nps. fue espontáneo, exotérmico y no entrópico. Se concluyó que la adsorción de HPAM sobre las nanoestructuras fue menor en con cationes polivalentes debido a un mayor auto-plegamiento de las cadenas poliméricas. La adsorción de las cadenas de HPAM a la superficie de las Nps incrementó el radio de giro del polímero hasta en un 23%, mejorando la viscosidad de las soluciones. Este trabajo es pionero en la comprensión de los mecanismos de interacción polímero-ion-nanoestructura a nivel microscópico y macroscópico.

### Introducción

La Agencia Internacional de la Energía (EIA) estableció que la demanda mundial de combustibles fósiles aumentará un 33% para el año 2035 [1]. Esta situación, acompañada del agotamiento de los yacimientos de hidrocarburos livianos considerados fuentes convencionales de energía fósil, ha generado la necesidad de explorar y explotar fuentes no convencionales y/o aumentar la cantidad de petróleo recuperado de los yacimientos que ya están en producción [2]. Formalmente, el factor de recobro de los yacimientos de hidrocarburos maduros a nivel mundial se encuentra entre 20 y 40%, y en Colombia esta cifra se acerca al 20%.

Sin embargo, este porcentaje puede optimizarse a nivel nacional, con el desarrollo de tecnologías de recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR), que son básicamente un conjunto de técnicas que tienen como objetivo mejorar las condiciones de flujo del crudo en el medio poroso, a través de procesos físicos, térmicos y químicos, aumentando su recuperación [3]. De todos los métodos de Recuperación Mejorada de Petróleo, la Recuperación Química (CEOR) ha sido reportada como la técnica EOR con la tasa más alta de efectividad. CEOR es una metodología basada principalmente en el uso de tensoactivos y polímeros. Los surfactantes se utilizan para reducir las fuerzas capilares y disminuir las tensiones interfaciales entre las fases desplazada (aceite) y desplazante (agua), lo que favorece la recuperación de aceite por flujo miscible [4] mientras que los polímeros mejoran la eficiencia de barrido al aumentar la viscoelasticidad del fluido desplazante [5] ya que cuando el crudo es desplazado solo por agua, la relación de movilidad petróleo/agua es tal que el agua se interdigita a través del yacimiento, formando canales preferenciales y haciendo ineficiente el barrido, por lo que las soluciones poliméricas generan un efecto pistón mejorando la eficiencia del barrido de petróleo a nivel macroscópico. A pesar del buen desempeño de las tecnologías CEOR, existen fenómenos indeseables durante el proceso que, de ser controlados, conducirían a

tecnologías mejoradas en términos de viabilidad técnica y económica. Por ejemplo, está la alta inestabilidad fisicoquímica de los polímeros y la abrupta reducción de su capacidad viscosificante por efecto de las condiciones de operación y de yacimiento [5], [6]. Se han probado múltiples polímeros comerciales en la industria del petróleo y el gas, sin embargo, la poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada (HPAM) es la más utilizada [7]. HPAM es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico muy sensible a la pérdida de viscosidad cuando se somete a condiciones de estrés mecánico, térmico y químico propias de los yacimientos [8]. Específicamente, la presencia de iones en solución afecta las redes viscoelásticas formadas por las cadenas poliméricas. El mecanismo y los fenómenos de la degradación química están aún en estudio y no existe un consenso o una única teoría aceptada. Uno de los mecanismos propuestos es que los grupos carboxilatos del polímero generan un efecto de doble capa que se repele entre sí por sus cargas negativas y estira la cadena; una cadena alargada tendrá más sitios activos para interactuar con el solvente y otras cadenas, creando una red viscoelástica más estable y organizada [9]. Pero, la presencia de iones en la solución interrumpe y evita las interacciones intermoleculares mencionadas, compactando la estructura, resultando en pérdidas de viscosidad. Se han implementado varios tratamientos para mejorar la resistencia de HPAM a condiciones adversas, entre ellos, el uso de mayores concentraciones de polímero y, en la última década, el uso de nanopartículas para mejorar el desempeño viscoelástico de polímeros destinados a la recuperación [10]–[13]. Sin embargo, todos los estudios han revelado los beneficios de las nanopartículas en relación con la protección térmica y mecánica [10]–[12], [14]–[18], pero no existen estudios relacionados con el diseño de nanopartículas para la captura de cationes responsables de la degradación química de polímeros HPAM, ni la validación mediante simulaciones moleculares de los resultados experimentales que permitan comprender la fenomenología asociada a la interacción Polímero-Ion-Nanopartícula. Muchos autores han demostrado el efecto deletéreo de los cationes sobre la estructura de HPAM [19]–[24], la hipótesis se basa en la compactación de moléculas poliméricas al reducir la repulsión electrostática del grupo acrilato cuando están en presencia de cationes. La disminución de la repulsión molécula-molécula ha permitido a los autores explicar la reducción del tamaño hidrodinámico, el alto nivel de hidrólisis y la menor viscosidad que presentan las moléculas de HPAM en presencia de sal. Asimismo, los autores han encontrado una relación directa entre la valencia del ion y el deterioro de las moléculas de HPAM. Sin embargo, ninguno de estos estudios ha validado sus resultados e hipótesis mediante simulaciones a nivel molecular. Algunos autores han validado los resultados experimentales con simulaciones moleculares, sin embargo, han realizado sus desarrollos sobre sistemas de una sola sal, lo que permite realizar comparaciones, pero no representa un escenario real de campo [25], [26]. Otros autores, como Abdel-Azeim et al. [27], incorporaron fluidos (salmueras y petróleo crudo) del yacimiento para evaluaciones experimentales y simulación molecular, pero no incorporaron nanopartículas para mejorar HPAM durante sus pruebas. Finalmente, algunos estudios reportan la mejora de las propiedades viscosas de los fluidos utilizando nanopartículas, validando los resultados a nivel molecular, sin embargo, ninguno de estos estudios se realizó con el polímero más utilizado en aplicaciones de CEOR, como HPAM [19], [28]. ]–[31]. Hasta donde sabemos, no existen reportes sobre el desempeño experimental y molecular de nanofluidos basados en HPAM a condiciones de yacimiento que permitan explicar los resultados a nivel molecular. Dados los antecedentes, el objetivo de esta propuesta fue evaluar macroscópicamente (experimentalmente) y microscópicamente (simulación molecular), el desempeño de moléculas de HPAM sometidas a degradación termoquímica bajo diferentes escenarios salinos que consideran condiciones de yacimiento.

## Materiales

Las partículas utilizadas en la presente investigación fueron nanopartículas amorfas comerciales de sílice fumarica con tamaños de 7 nm (Sigma Aldrich, USA) etiquetadas como Nps. El polímero utilizado fue poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada (HPAM) de peso molecular entre 6 y 8 millones de Daltons [31], para la preparación de las salmueras sintéticas, cloruro de sodio (NaCl), cloruro de calcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y cloruro de Hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Todas las sales fueron compradas (Sigma Aldrich, USA) con grados de pureza  $\geq 96\%$ .

## Métodos

**Funcionalización de nanopartículas.** Para la funcionalización se utilizó el método de impregnación en exceso [32]. Las Nps se pusieron en contacto con una solución sobresaturada del agente funcionalizante (amina). A continuación, la mezcla se colocó en un sonicador durante 2 horas después de dejarla en agitación a 100 rpm durante 24 horas. Finalmente, el sólido se separó por centrifugación, se secó en estufa a 120 °C durante 8 horas. Las nanopartículas resultantes se etiquetaron como NP funcionalizadas con amina (A-Nps) y se almacenaron hasta su uso. Se espera que la concentración de agente funcionalizante esté entre 4 y 5 %p/p.

**Caracterización de nanopartículas.** Se utilizó el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología de las nanopartículas utilizando un microscopio LEO GEMINI-1530 (Carl Zeiss SMT AG, Alemania). Se realizó la espectrofotometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR) para evaluar los grupos químicos utilizando un espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, EE. UU.). Se usó análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar la estabilidad térmica usando un analizador termogravimétrico Q50 (TA Instruments, Inc., New Castle, DE) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, de 25 °C a 800 °C bajo N<sub>2</sub> y atmósferas de aire seco a un caudal fijo de 100 ml/min. Las mediciones de dispersión de luz dinámica (DLS) a concentraciones entre 10 mg/L y 100 mg/L se obtuvieron usando agua desionizada como medio dispersante y un nanoplus-3 Micrometrics (Norcross, ATL) como analizador

de partículas basado en la Ecuación Stokes - Einstein. Finalmente, se determinó el punto de carga cero relacionando el pH del medio con el potencial de carga superficial de la nanopartícula utilizando el analizador nanoplus-3 Micrometrics descrito anteriormente [33].

**Preparación de nanofluidos.** Nanofluido es el nombre que se le da al sistema HPAM salino en presencia de NP funcionalizadas con amina (A-Nps). Para evaluar la capacidad de A-NP para mejorar la tolerancia de las soluciones de HPAM a la sal, se utilizaron cuatro salmueras diferentes. Las primeras salmueras no corresponden a escenarios reales, pero permitían evaluar el efecto del tipo de ion sobre la degradación termoquímica de HPAM, mientras que la salmuera que contenía todos los iones, en adelante denominada salmuera completa, consistía en una salmuera simplificada que simulaba la corriente de inyección del campo de interés. Las Salmueras 1, 2 y 3 permitieron evaluar el efecto individual de los cationes mono-, -di- y trivalentes sobre la alteración de la estructura de las moléculas de HPAM y consecuentemente la pérdida de viscosidad, mientras que la salmuera 4 (todos los iones) permitió evaluar el efecto combinado del tipo de iones en el rendimiento de HPAM. Las formulaciones para cada salmuera se describen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Salmueras propuestas para la preparación de HPAM

Tipo	Salmuera	Sal	g/L
1	Na <sup>+</sup> - Salmuera monovalente	NaCl	15.4
2	Ca <sup>2+</sup> - Salmuera divalente	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15.4
3	Fe <sup>3+</sup> - Salmuera trivalente	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15.4
4	Na <sup>+</sup> - Ca <sup>2+</sup> - Fe <sup>3+</sup> - Salmuera completa (Equivalente a la salmuera de inyección del yacimiento de interés)	NaCl	14.25
		CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.15
		FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.015

Para la preparación de los nanofluidos se agregaron las A-NPs a una concentración de 100 mg/L en las salmueras descritas anteriormente y se agitaron a 100 rpm durante 30 minutos, luego se agregó el polímero HPAM hasta lograr concentraciones de 1100 mg/L, y se mezclaron durante 2 horas más hasta lograr la hidratación de HPAM y la correcta dispersión de las A-NPs según el método adaptado propuesto por Betancur et al. [34]. Como control se desarrollaron soluciones de HPAM en cada salmuera sin A-Nps

**Adsorción de HPAM sobre nanopartículas.** La capacidad de las A-NP para adsorber moléculas de HPAM en diferentes salmueras (Tabla 1) se evaluó utilizando ensayos de adsorción tipo lote a 25 °C, 40 °C y 60 °C variando la concentración de HPAM en 10 ml de cada salmuera y manteniendo la cantidad de A-NPs constante (100 mg). Las suspensiones se agitaron a 200 rpm a las temperaturas acordadas durante 24 h. La cantidad de HPAM adsorbida en las superficies de las A-NP en función de los diferentes tipos de iones a cada temperatura se determinó mediante termogravimetría y se refirió a la masa inicial del nanomaterial. Todas las isothermas se ajustaron al modelo de Equilibrio Sólido-Líquido (SLE) que se basa en un modelo termodinámico para describir, a nivel macroscópico, los equilibrios de adsorción de moléculas auto-asociadas sobre superficies sólidas basados en la "teoría química" según el método descrito por Franco et al. [30].

**Propiedades termodinámicas durante el proceso de adsorción.** Se calcularon propiedades termodinámicas, a partir de las isothermas, para caracterizar el fenómeno de adsorción y la espontaneidad del proceso de asociación partícula-HPAM bajo los diferentes escenarios. Las propiedades se estimaron a partir de la expresión clásica del cambio de energía libre de Gibbs  $\Delta G_{ads}^0$  [30] mostrada en la ecuación (1).

$$\Delta G_{ads}^0 = RT \ln K \dots\dots\dots(1)$$

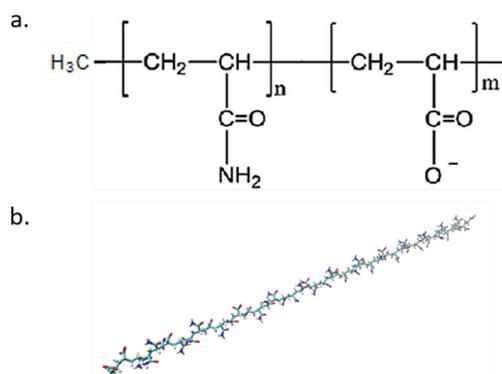
donde R es la constante universal para gases ideales (J/mol.K), T es la temperatura absoluta (K) y K es la constante de equilibrio de adsorción (valor dimensional). K está relacionado con la energía de adsorción encontrada con el modelo. Los cambios de entalpía de sorción ( $\Delta H_{ads}^0$ ) (J/mol) y entropía ( $\Delta S_{ads}^0$ ) (J/mol.K) se calcularon a partir de la gráfica de  $\Delta G_{ads}^0$  (J/mol) versus temperatura (K).

**Efecto de las A-NPs sobre la estabilidad termoquímica de las soluciones de HPAM a diferentes salinidades.** Para evaluar la capacidad de las A-NP para mitigar la degradación termoquímica de las soluciones de HPAM debido a la presencia de diferentes tipos de iones, se realizaron mediciones de la viscosidad de la solución de HPAM a 1100 mg/L en cada salmuera en presencia de A-Nps. como se describe a continuación: Los cuatro nanofluidos (Tabla 1) se dejaron a 62 ° C (temperatura del campo objetivo) durante 96 h sin agitación. Posteriormente, se analizó la viscosidad de los sistemas a 7.1/s utilizando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, Reino Unido) según el método descrito por Santamaria et al. [35] y utilizando geometría de cilindros concéntricos óptima para medir en

materiales de baja viscosidad. Como control se desarrollaron soluciones de HPAM en cada salmuera sin A-Nps. Para calcular la protección de los A-Nps se calculó la pérdida de viscosidad de cada sistema, y se comparó con la pérdida de viscosidad del HPAM en ausencia de iones (HPAM acuoso), esta comparación permite conocer en paralelo, medir el efecto del tipo de iones y las A-Nps sobre la pérdida de viscosidad de HPAM.

**Dinámica molecular.** La fase acuosa estuvo compuesta por HPAM, moléculas de agua y iones disueltos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), mientras que la fase sólida fue A-Nps. A continuación, se detalla cada una de las consideraciones estimadas para realizar las simulaciones de dinámica molecular.

**Cadena polimérica.** HPAM fue un monómero de acrilamida y acrilato de sodio, replicando  $n$  veces, como se muestra en la Figura 1a. Debido a la simetría de HPAM, una fracción de la cadena polimérica fue suficiente para representar las interacciones moleculares bajo diferentes condiciones [27], [34]. Inicialmente se construyó una molécula representativa de HPAM, con un peso molecular de 3569.69 Da y un grado de hidrólisis del 25%, distribuida aleatoriamente en la cadena polimérica, como se muestra en la Figura 1b.



**Figura 1.** Ilustración de monómeros de a) HPAM y b) molécula 3D utilizada en este estudio. Los carbonos, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno se representan con cian, blanco, azul y rojo, respectivamente.

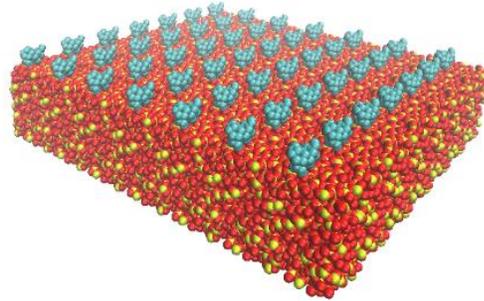
**Salmuera.** Se desarrollaron experimentalmente cuatro nanofluidos diferentes para evaluar el efecto del tipo de ion, y la acción combinada de estos, sobre la degradación termoquímica de las moléculas de HPAM. Las Salmueras 1, 2 y 3 permitieron evaluar el efecto de los cationes mono-, di- y trivalentes sobre la alteración de la estructura de las moléculas de HPAM, mientras que la Salmuera 4 (todos los iones) permitieron evaluar el efecto combinado del tipo de iones sobre el desempeño de HPAM. La Tabla 2 muestra la composición de las salmueras utilizadas durante el análisis molecular simulando los escenarios experimentales. Debido a la diferencia de peso de los iones evaluados, el número de iones difiere para cada salmuera. Para establecer el efecto de cada ion sobre el comportamiento reológico de la HPAM, utilizando el mismo número de iones en todos los casos, se realizaron evaluaciones adicionales utilizando el mismo número de iones, y diferentes concentraciones para las tres salmueras. Para ello se utilizaron 494 iones, equivalentes a una concentración molar de 0,258 M. En la tabla 2 se muestran las cantidades y concentraciones de cada ion, disueltos en 140023 moléculas de agua. Todas las cantidades descritas fueron seleccionadas para reproducir las concentraciones macroscópicas evaluadas experimentalmente.

**Tabla 2.** Composición de las salmueras utilizadas durante la simulación molecular análoga a las salmueras experimentales

Salmuera	Sal	Concentración (g/L)	Numero de iones
1	NaCl	15.0	494
2	CaCl <sub>2</sub>	15.0	260
3	FeCl <sub>3</sub>	15.0	196
4	NaCl	14.25	967
	CaCl <sub>2</sub>	1.15	27
	FeCl <sub>3</sub>	0.015	1

**Superficie de sílice.** Los sistemas de simulación se diseñaron con superficies de sílice funcionalizadas (A-Nps) y no funcionalizadas (Nps) para comparar el rendimiento. La figura 2 muestra la superficie Nps de 21609 Å<sup>2</sup> funcionalizada con 49 moléculas de amina.

Estos valores fueron seleccionados para reproducir la densidad de funcionalización de amina en la superficie de las NPs equivalente a un valor de 4,8% en peso determinado experimentalmente.



**Figura 2.** Superficie A–Nps. Los átomos de sílice se representan en amarillo, el oxígeno en rojo y las moléculas de amina en cian.

**Detalles computacionales.** Para tener una representación confiable de cada sistema, fue necesario seleccionar adecuadamente los potenciales moleculares que representan a cada especie. Esta selección se basó en informes de la literatura, considerando estudios de simulación molecular de sistemas poliméricos similares a los desarrollados en este estudio [27], [34]. Las moléculas de amina y HPAM se modelaron utilizando los potenciales optimizados para simulaciones de líquidos (OPLS) con una descripción completamente atómica, que se usa ampliamente para la descripción fenomenológica de sistemas poliméricos (Ec. 1) [27]. Las energías de interacción intermolecular de Van der Waals y electrostática se describen utilizando un modelo de Lennard-Jones 12-6 y Coulombic, respectivamente. En el caso de las interacciones intramoleculares se utilizaron modelos armónicos para describir los enlaces y ángulos, mientras que para representar las torsiones de la molécula se utilizó una función coseno periódica, como se muestra en la Ecuación 1.

$$U_{(r_{ij},q_{ij},\theta,l)} = \sum_{i,j}^{cargas} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum \sum 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{diedrales} u_{dih}(\phi) + \sum_{angulos} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{enlaces} \frac{k_l}{2} (l - l_{eq})^2 \dots\dots\dots(2)$$

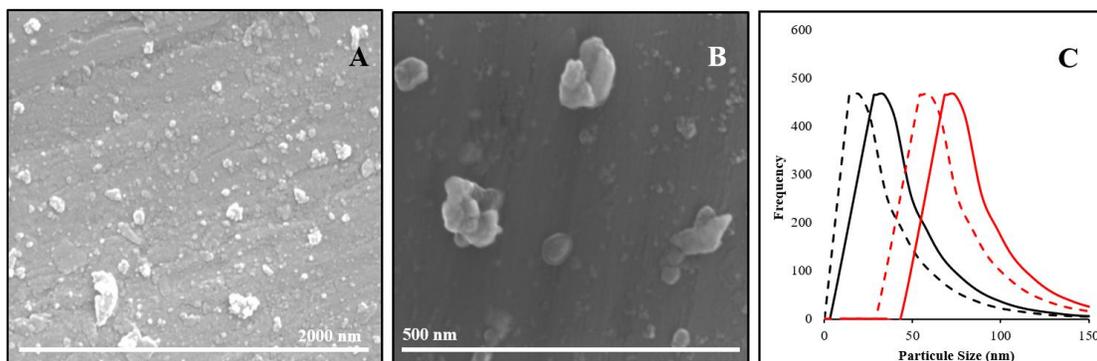
El potencial SPC/E [28] se utilizó para modelar las moléculas de agua, tal como se muestra en la Ecuación 3. Esta es una interacción potencial de tres puntos que considera a la molécula de agua como una estructura rígida, con un término de Lennard-Jones para la repulsión y las interacciones de Van der Waals para los átomos de oxígeno y un término coulombiano para las interacciones electrostáticas de las cargas ubicadas en los tres átomos de la molécula. En cuanto a los iones disueltos en la fase acuosa, se utilizaron los potenciales optimizados para simulaciones de líquidos (OPLS) descritos anteriormente, considerando cargas puntuales en cada ion y sus interacciones de van der Waals utilizando un modelo Lennard-Jones 12-6.

$$U_{(r_{oo},q_{ij})} = 4\epsilon_{oo} \left( \frac{A}{r_{oo}^{12}} - \frac{B}{r_{oo}^6} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \dots\dots\dots(3)$$

Todos los sistemas evaluados fueron inicialmente optimizados energéticamente, utilizando un conjunto NVT (es decir, con un número de partículas, volumen y temperatura constantes) para garantizar que el sistema alcance un mínimo de energía. Luego, se usó un conjunto NPT (es decir, número constante de partículas, presión y temperatura) para encontrar la densidad de equilibrio de la solución de polímero. Finalmente, cuando el sistema alcanza el equilibrio, se utilizó un conjunto NVE (es decir, número constante de partículas, volumen y energía). Promediar las propiedades de interés descritas en la sección de metodología (radio de giro, viscosidad, factor de forma, desplazamiento cuadrático medio y energías de interacción). Todas las simulaciones de dinámica molecular se realizaron utilizando el software libre LAMMPS [29]. Se utilizó el software de visualización VMD [36] para obtener las imágenes y las funciones de distribución radial. La temperatura y la presión fueron controladas por el termostato Nose-Hoover y el barostato, respectivamente. Los parámetros de interacción entre átomos de diferente naturaleza fueron definidos por las reglas de mezcla de promedios geométricos. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se calcularon utilizando el método partícula-partícula-partícula-malla [37]. El radio de corte se estableció en 10 Å, para interacciones de Van der Waals, y 12 Å para interacciones electrostáticas, de acuerdo con lo reportado en la literatura [27].

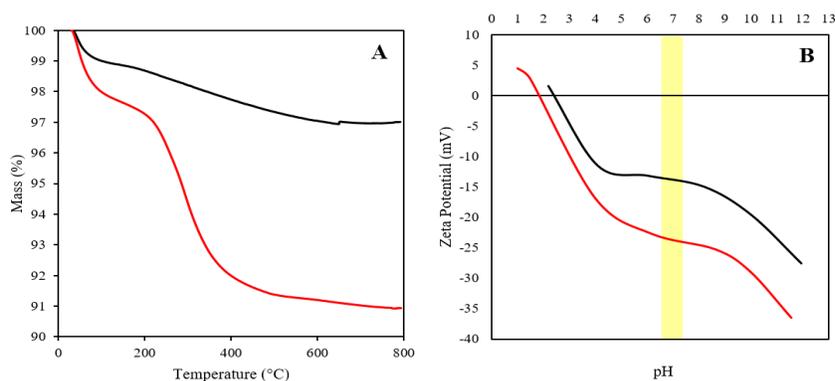
## Resultados

**Caracterización de las nanopartículas.** Las morfologías de NP y A-Nps se analizaron mediante imágenes SEM, los resultados se muestran en la Figura 3A y la Figura 3B, respectivamente. Las micrografías proporcionaron evidencia de estructuras esféricas que confirman su distribución tipológica de dimensión cero (0D) con tamaños para NPs y A-Nps entre 15 y 30 nm obtenidos por análisis de imágenes SEM. Los resultados de DLS para el tamaño de las nanopartículas mostraron una distribución unimodal centrada en 55 y 68 nm para Nps y A-Nps, respectivamente, como se ilustra en la Figura 3C. Se aprecia un aumento de tamaño, debido a la funcionalización, sin embargo, para todos los casos, se confirman las dimensiones nanométricas (<100 nm).



**Figura 3.** Imágenes SEM de a) NP y b) A-Nps, y c) Tamaño de partícula por SEM (líneas negras) y análisis DLS (líneas rojas) para NP (líneas discontinuas) y A-Nps (líneas sólidas).

Los resultados termogravimétricos revelaron una cantidad de amina funcionalizante en la superficie de la NP de 4,8 % en peso, lo que también muestra que se requieren temperaturas superiores a 400 °C para pérdidas de masa de solo el 9 % (Figura 4B), lo que evidencia la alta estabilidad térmica de los materiales a base de sílice. Ambas nanopartículas se consideran aniónicas, ya que a pH 7 presentan potenciales de carga entre -10 y -30 mV (Figura 4C), siendo más aniónica/básica la estructura funcionalizada ó A-Nps (-25 mV) en comparación con la estructura control ó Nps (-15 mV) gracias a la presencia de grupos amino en el primer caso. Según la teoría de Brønsted-Lowry, los grupos amino desprotonados son nucleófilos con densidad de carga negativa y sitios electrostáticos importantes para futuras interacciones químicas. La naturaleza de ambas estructuras permite predecir que una vez incorporadas Nps y A-Nps a las aguas de inyección, que suelen tener un pH entre 5 y 7, la dispersión está garantizada gracias a la repulsión electrostática entre las partículas primarias.



**Figura 4.** A) Perfiles termogravimétricos y B) Potencial zeta para NPs (línea negra) y A-Nps (línea roja)

Finalmente, los espectros FTIR para Nps y A-Nps revelaron bandas entre 800-850  $\text{cm}^{-1}$ , 600 -1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1100-1800  $\text{cm}^{-1}$  y 1800-2400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos Si-H, Si-OH, Si-O y SiH<sub>4</sub>, respectivamente. En particular, una banda entre 4000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del enlace Si-NH<sub>2</sub> relacionado con la amina funcionalizante sobre Nps como se muestra en la Figura 5.

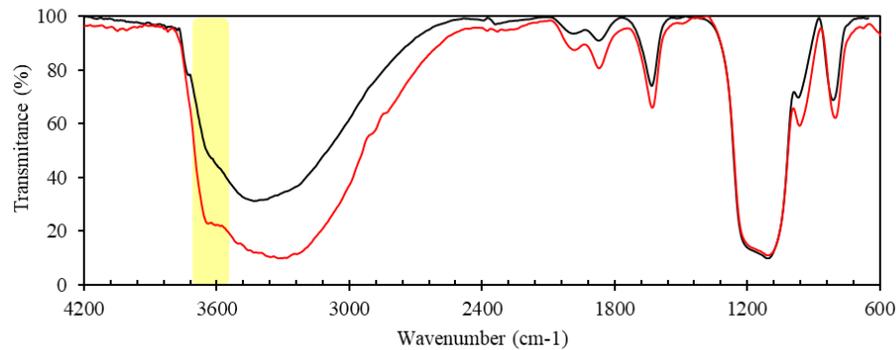


Figura 5. Espectro infrarrojo para NP (líneas negras) y A-NP (líneas rojas)

**Isotermas de adsorción y propiedades termodinámicas.** La capacidad de las nanopartículas para adsorber moléculas poliméricas se evaluó mediante adsorción por lotes. Las isotermas de adsorción se ajustan al modelo SLE para HPAM en A-NP bajo los cuatro sistemas de sal como se muestran en la Figura 6.

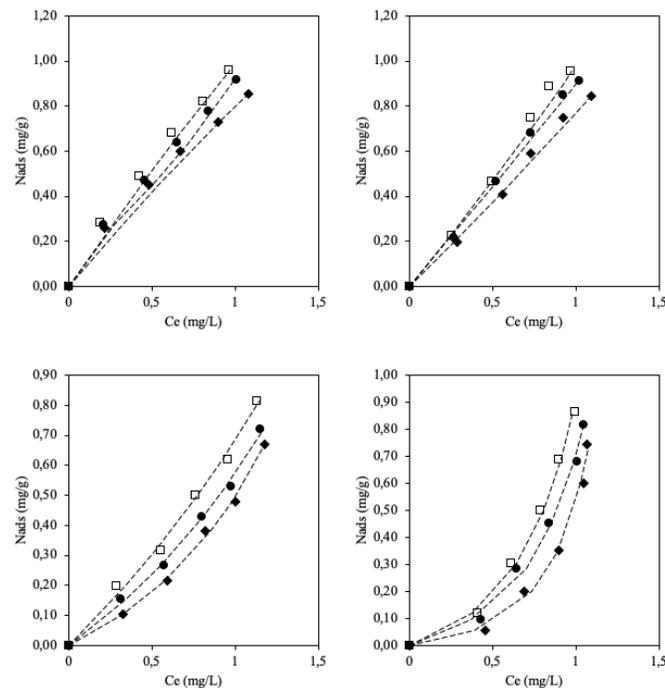


Figura 6. Isotermas de adsorción 25°C (♦), 40°C (●) and 62°C (◻) ajustadas al modelo SLE (---) para HPAM en A-NP bajo A)  $\text{Na}^+$  - Salmuera , B)  $\text{Ca}^{2+}$  - Salmuera , C)  $\text{Fe}^{3+}$  - Salmuera y D) Salmuera completa.

Para todos los sistemas evaluados se observó un desplazamiento hacia la derecha de las isotermas a medida que aumenta la temperatura, es decir, para el mismo valor de concentración, la cantidad de polímero adsorbido disminuye a medida que aumenta la temperatura. A temperaturas más altas, el polímero se activa a niveles de energía tales que se liberan de sus sitios de adsorción. Si la concentración de polímero se mantiene constante, el aumento de temperatura debilita la fuerza de interacción entre el par adsorbente, provocando una disminución en la cantidad de polímero retenido, esta hipótesis se verificará en pruebas de simulación molecular. Según la clasificación IUPAC, las isotermas C y D son isotermas tipo III, que se caracterizan por la baja afinidad entre el par adsorbente, en este caso HPAM sobre A-Nps en las salmueras 3 y 4. La Tabla 4 presenta los parámetros de la ajustado en el modelo SLE, se confirma que existe una relación entre el tipo de ion en solución y la capacidad de las A-NPs para adsorber moléculas de HPAM.

Tabla 4. Parámetros del modelo SLE mediante el ajuste de las isotermas de adsorción de las moléculas de HPAM sobre A-Nps.

Sistema salino	T (°C)	H (mg/g)	K (g/g)	R <sup>2</sup>
Na <sup>+</sup> - Salmuera 1	25	0.827	0.002	0.99
	40	0.866	0.003	0.99
	62	0.998	0.002	0.99
Ca <sup>2+</sup> - Salmuera 2	25	0.981	50.00	0.99
	40	1.002	13.32	0.99
	62	1.214	42.87	0.99
Fe <sup>3+</sup> - Salmuera 3	25	1.628	205.87	0.99
	40	2.227	434.72	0.99
	62	3.302	1009.25	0.99
Completa – Salmuera 4 (Na <sup>+</sup> + Ca <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	25	4.241	2520.50	0.99
	40	5.286	3101.86	0.99
	62	10.376	7102.31	0.99

Las isotermas revelaron que cuanto mayor es la valencia del ion, menor es la afinidad de HPAM por los A-NPs (valor del parámetro H) y, en consecuencia, menor es la probabilidad de formación del sistema nanocompuesto basado en A-Nps/HPAM que termoquímicamente protege las moléculas de polímero. Una posible explicación es una competencia entre los iones y las A-Nps para establecer interacciones con las moléculas de HPAM. Los resultados muestran que cuando hay iones polivalentes en la solución, la adsorción de HPAM sobre A-Nps disminuye, y los iones polivalentes interactúan electrostáticamente con las moléculas de HPAM, provocando su auto-plegamiento y por lo tanto la pérdida de viscosidad. Los resultados de la simulación molecular nos ayudarán a comprender los resultados. Por otro lado, el efecto del tipo de ion sobre la adsorción de HPAM en A-NPs parece ser más importante que el efecto de la temperatura, se observaron mayores cambios en el parámetro H debido al tipo de salmuera en comparación con los cambios sugerida por las variaciones de temperatura. Finalmente, el parámetro K obtenido del ajuste del modelo SLE, permitió concluir que la presencia de iones polivalentes favorece la autoasociación de cadenas poliméricas y la interacción entre moléculas de adsorbato formando cluster: probablemente los cationes disminuyen la repulsión electrostática entre el carbonilo grupos de los grupos acrilato de las moléculas de HPAM, mejorando la interacción adsorbato-adsorbato, estos resultados se correlacionan perfectamente con la simulación molecular. Las propiedades termodinámicas de sorción nos permiten entender la relación termodinámica entre el par adsorbente, HPAM y A-NPs bajo diferentes escenarios salinos. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades termodinámicas durante la adsorción de moléculas HPAM sobre A-NPs

Salmuera	Temperatura (°C)	$\Delta G_{ads}^0$ (J/mol)	$\Delta H_{ads}^0$ (J/mol)	$\Delta S_{ads}^0$ (J/molK)
Na <sup>+</sup>	25	-16,11	-16,56	0,09
	40	-15,04		
	62	-14,31		
Ca <sup>2+</sup>	25	-12,21	-4,42	0,05
	40	-9,79		
	62	-8,52		
Fe <sup>3+</sup>	25	6,83	-5,82	0,04
	40	-5,90		
	62	-5,34		
Salmuera completa	25	-2,46	-0,07	0,01
	40	-2,36		
	62	-2,15		

El valor negativo en el cambio de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}^0$ ) indica la espontaneidad termodinámica del proceso de adsorción, que se vuelve menos favorable a medida que aumenta la temperatura, y la presencia de iones polivalentes, estos resultados se correlacionan impecablemente con las conclusiones obtenidas mediante el modelo SLE. De manera similar, un valor negativo del cambio de entalpía ( $\Delta H_{ads}^0$ ) sugiere que el proceso ocurre exotérmicamente y el valor positivo del cambio de entropía ( $\Delta S_{ads}^0$ ) indica una tendencia a ordenar a través del proceso de adsorción. Los sistemas monovalentes aumentan la adsorción de HPAM sobre A-Nps aumentando el orden y cohesionando los grados de libertad de las moléculas poliméricas.

**Efecto de las A-NPs en la protección termoquímica de HPAM bajo diferentes escenarios salinos.** Para calcular el efecto del tipo de iones y la protección de los A-Nps, se calculó la pérdida de viscosidad de nanofluidos y se comparó con la pérdida de viscosidad del HPAM en ausencia de iones y nanopartículas, esta comparación permite conocer en paralelo el efecto del tipo de iones y A-Nps sobre la pérdida de viscosidad del HPAM. La Figura 7 muestra los resultados de viscosidad para HPAM expuesto a diferentes sistemas salinos en presencia y ausencia de A-NP.

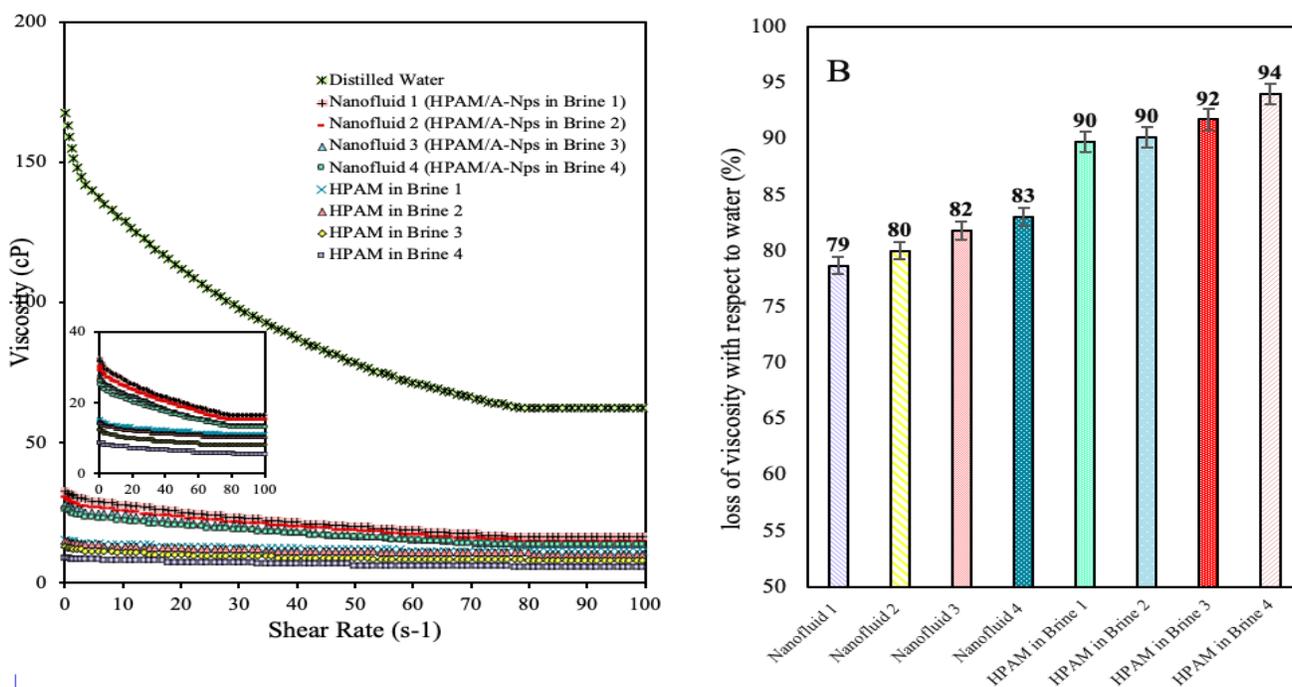


Figura 7. A) Perfiles reológicos de HPAM bajo diferentes escenarios salinos en presencia y ausencia de A-NPs, sistemas envejecidos por 96 horas a 62 °C y B) Pérdida de viscosidad HPAM determinada a 7/s según los perfiles reológicos. Se usó HPAM en agua destilada como control.

Los resultados mostraron que 1) Existe una fuerte afectación de las propiedades viscosas del polímero debido a la presencia de cationes en la solución. 2). Existe una relación directa entre la valencia de los iones presentes en la salmuera y la degradación termoquímica de HPAM, es decir, cuanto mayor es la carga del ion, mayor es el efecto sobre las propiedades viscosas y 3) Hay un efecto positivo de la presencia de A-Nps sobre la protección de HPAM indiferente a las condiciones salinas. La adición de iones mono, di y trivalentes al HPAM en ausencia de NP conduce a pérdidas de viscosidad del 89,7 %, 90,1 % y 91,7 %, respectivamente. Mientras que la presencia de los tres cationes combinados (salmuera 4) fue el peor escenario con pérdidas de viscosidad equivalentes al 94%. En general, la adición de iones a la solución de polímero generó una fuerte caída (>90%) en los valores de viscosidad en comparación con la viscosidad del HPAM preparado en agua destilada. Sin embargo, la ausencia de iones no es un escenario realista, ya que las aguas de inyección utilizadas durante los procesos de Recuperación Química Mejorada de Petróleo son generalmente salmueras de inyección obtenidas previamente del mismo pozo, así mismo, el uso de salmueras con un solo ion no es un escenario real, pero en el presente estudio servirán como insumo para entender mediante simulación molecular el efecto de los diferentes iones sobre el ataque químico a polímeros tipo HPAM. La inclusión de A-Nps en el HPAM preparado en las salmueras 1, 2, 3 y 4 provocó pérdidas de viscosidad del 78,7 %, 80,0 %, 81,8 % y 83,1 %, respectivamente. Los resultados muestran la efectividad de las A-NPs en la mejora de las propiedades viscosas de las soluciones poliméricas en diferentes sistemas salinos, a la adición de 100 mg/L de A-Nps mejoró hasta un 16 % en comparación con los sistemas sin A-NP. Para explicar el papel de los iones en la degradación de HPAM y la efectividad de A-Nps en la protección de sistemas poliméricos, se llevó a cabo la simulación molecular.

**Efecto de los iones individuales sobre el rendimiento del polímero HPAM.** Para especificar el grado de interacción entre cada catión y las moléculas de HPAM, se calcularon y compararon las energías entre el oxígeno del grupo carboxilato y cada especie iónica. Según los resultados (Figura 8), el orden de interacción fue  $\text{HPAM-Fe}^{3+} > \text{HPAM-Ca}^{2+} > \text{HPAM-Na}^+$ . Aunque el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  son iones polivalentes, la trivalencia del  $\text{Fe}^{3+}$  le permitió interactuar hasta 10 veces más con los átomos de oxígeno del grupo carboxilato de la HPAM. En consecuencia,  $\text{Fe}^{3+}$  generó una doble capa más delgada alrededor del grupo carboxilato, lo que permitió que la cadena fuera más compacta (menor viscosidad), en comparación con los otros dos iones. Estos resultados se correlacionan perfectamente con los hallazgos experimentales.

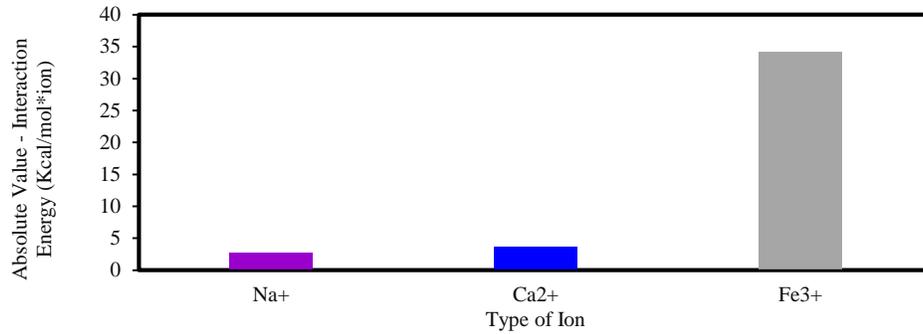
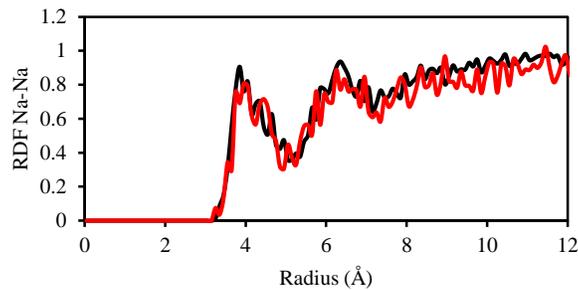


Figura 8. Energías de interacción entre el oxígeno del grupo carboxilato de la HPAM y cada catión ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Para profundizar en los cambios en la estructura interna del fluido cuando están presentes iones polivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), se utilizó el cálculo de la función de distribución radial. La figura 9 muestra los resultados entre los átomos de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . La comparación se realizó entre el sistema compuesto por  $\text{Na}^+$  (Salmuera 1) y el sistema completo (Salmuera 4). Los resultados indicaron que la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  no cambió significativamente la distribución de los iones de sodio en la salmuera completa, sin embargo, hubo un efecto marcado en la distribución de los átomos de  $\text{Cl}^-$  en la solución. En conclusión, la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  modificó además la distribución de los átomos de cloro debido a su carga polivalente que permitió que un mayor número de átomos de cloro estuvieran en las cercanías. Esto hizo posible que hubiera un mayor número de átomos de sodio "libres" capaces de interactuar con el HPAM. Este resultado también explicaría por qué cuando se agregan iones polivalentes a la salmuera, se produce una reducción abrupta de la viscosidad de la solución.

a.



b.

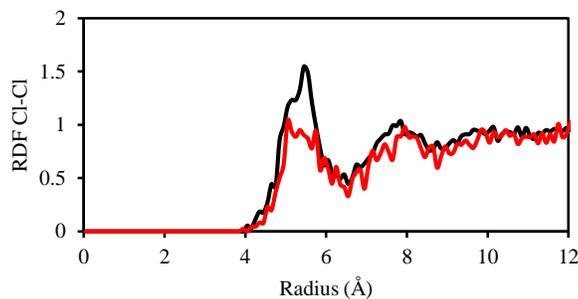
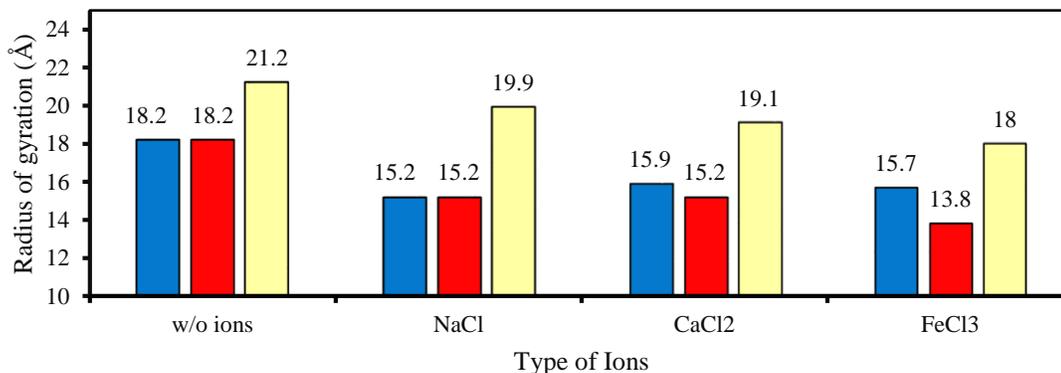


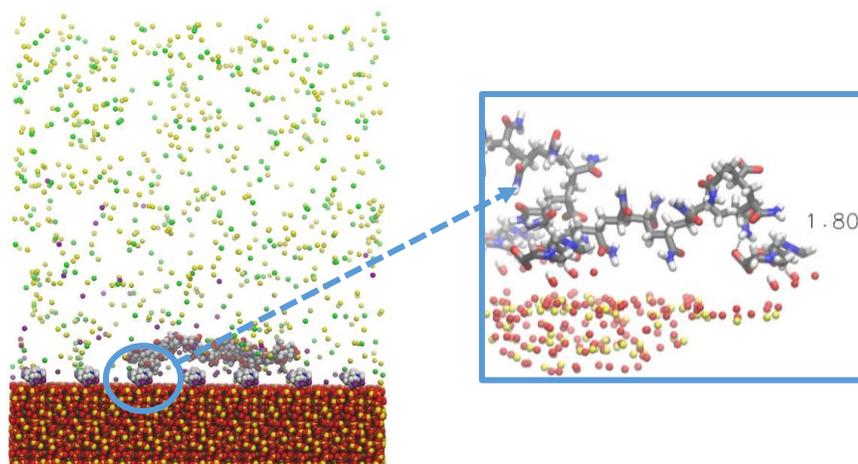
Figura 9. Función de distribución radial entre los átomos a)  $\text{Na}^+$  y b)  $\text{Cl}^-$  para sistemas compuestos de HPAM en Salmuera completa o Salmuera 4 (Línea Negra) y Salmuera compuesta solo de  $\text{NaCl}$  o Salmuera 1 (Línea Roja).

La evaluación teórica estuvo enfocada a determinar el radio de giro del HPAM en soluciones con diferentes especies iónicas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) y el efecto de la inclusión de A-Nps a los sistemas. En física de polímeros, el radio de giro se define como la distancia promedio de cada átomo en la cadena del polímero con respecto a su centro de masa, lo que permite establecer el nivel de extensión de la cadena polimérica. Un valor de radio de giro bajo representa un polímero con una viscosidad baja, mientras que un radio de giro más alto corresponde a una solución de mayor viscosidad. La Figura 10 muestra el radio de giro obtenido para los sistemas evaluados a la misma fracción de masa de iones en solución (1,5% en peso) y la misma concentración molar de iones (0,258 M). Esta concentración molar de 0,258 M corresponde a la concentración de cada ion al 1,5 % en peso. Los resultados indicaron que en todos los casos la cadena polimérica permanece extendida en presencia de las A-Nps. La obtención de un radio de giro mejorado de hasta un 31 % se puede relacionar con la reducción de la degradación del polímero. En evaluaciones con la misma concentración molar, el orden de degradación fue  $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ , lo que indica que los iones polivalentes redujeron el radio de giro en mayor medida que los iones monovalentes.



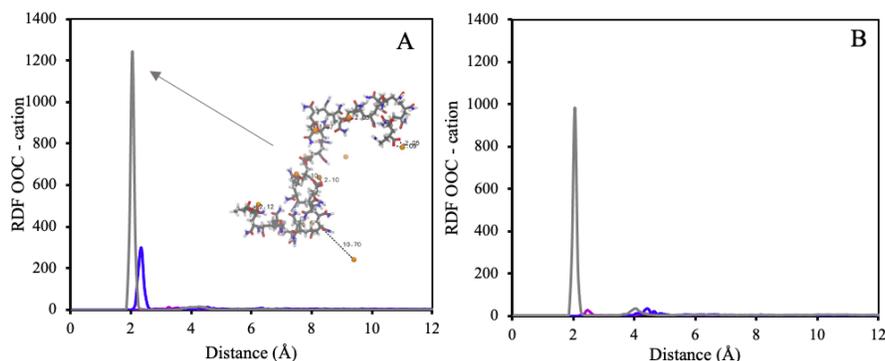
**Figura 10.** El radio de giro de HPAM para cada sistema en salmueras con iones individuales expresados en la misma fracción de masa de iones en solución (Azul) y la misma concentración molar de iones (Rojo) y HPAM preparado en cada salmuera con A-Nps (amarillo).

Los resultados indicaron que el radio de giro siempre fue mayor para los sistemas en presencia de A-Nps debido a la adsorción del polímero sobre ellos. La Figura 11 ilustra la configuración de adsorción de HPAM en A-Nps, mostrando la formación de un enlace de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carboxilato y el hidrógeno del grupo amina a una distancia de 1,8 Å. Este resultado sugirió que las A-Nps podrían actuar como un agente de entrecruzamiento. Las pérdidas de viscosidad serían menores ya que el A-Nps permite el depósito de la cadena polimérica en su superficie y con ello una mayor extensión molecular de la HPAM.



**Figura 11.** Adsorción de HPAM en A-Nps. Los átomos de A-Nps están representados en rojo (oxígeno) y amarillo (sílice) en la base, mientras que el oxígeno, el carbono, el nitrógeno, el hidrógeno, el calcio y el cloro están representados con rojo, gris, azul, blanco, verde, amarillo, respectivamente.

Finalmente, la Figura 12A muestra la función de distribución radial entre los iones evaluados y los oxígenos del grupo carboxilato de la HPAM en ausencia de A-Nps. La mayor intensidad de pico correspondió a la salmuera con  $\text{Fe}^{3+}$ , seguida de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ , indicando una mayor proximidad de los iones polivalentes que monovalentes al grupo carbonilo de las cadenas HPAM. El ion  $\text{Fe}^{3+}$  puede interactuar con dos oxígenos simultáneamente en contraste con el  $\text{Na}^+$  que interactúa con un solo oxígeno. Sin embargo, la Figura 12B muestra la función de distribución radial entre los oxígenos del grupo carboxilato de polímero y cada ion evaluado, pero en presencia del A-Nps. Los resultados indicaron que la estructura interna del fluido fue modificada por los A-Nps, debido a que la intensidad de los picos de la primera capa de coordinación se modificó, siendo menor para el sistema en presencia de A-Nps: incluso en el sistema en presencia de nanopartículas, sólo los iones  $\text{Fe}^{3+}$  son absorbidos químicamente en el oxígeno del HPAM.



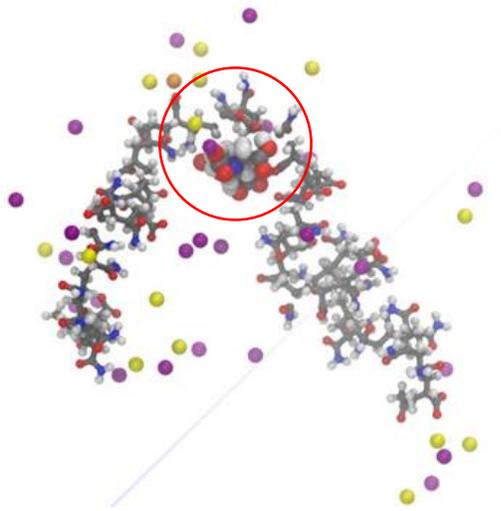
**Figura 12.** Función de distribución radial entre los oxígenos del grupo carboxilato (OOC) del HPAM y cada ion  $\text{Na}^+$  (Morado),  $\text{Ca}^{2+}$  (Azul) y  $\text{Fe}^{3+}$  (Gris) en A) ausencia y B) presencia de A-Nps. En la molécula de HPAM, los carbonos, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y hierro se representan con gris, blanco, azul, rojo y naranja, respectivamente.

**Efecto de la salmuera completa sobre el desempeño del polímero HPAM en presencia de A-Nps.** La siguiente evaluación teórica se centró en determinar el radio de giro ( $R_g$ ) del HPAM en salmuera completa bajo diferentes escenarios para evaluar más a fondo el efecto de la temperatura, la presencia de nanopartículas y el agente funcionalizante en el desempeño del HPAM. La Tabla 6 muestra el cambio del valor  $R_g$  para HPAM en diferentes condiciones. Los resultados mostraron un aumento de hasta un 16% en la  $R_g$  de la HPAM en su totalidad utilizando A-Nps. La temperatura ( $62^\circ\text{C}$ ) tuvo un efecto fuertemente deletéreo reduciendo el radio de giro del HPAM con A-Nps hasta en un 41% en comparación con el sistema a  $25^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, se determinó que la funcionalización de Nps (A-Nps) mejoró la  $R_g$  de la HPAM en la salmuera completa hasta en un 16,4% en comparación con el sistema con nanopartículas no funcionalizadas.

**Tabla 6.** Radio de giro ( $R_g$ ) del HPAM bajo diferentes escenarios para evaluar el efecto de la temperatura, las nanopartículas, las nanopartículas funcionalizadas y el agente funcionalizante en el desempeño del HPAM en salmuera completa.

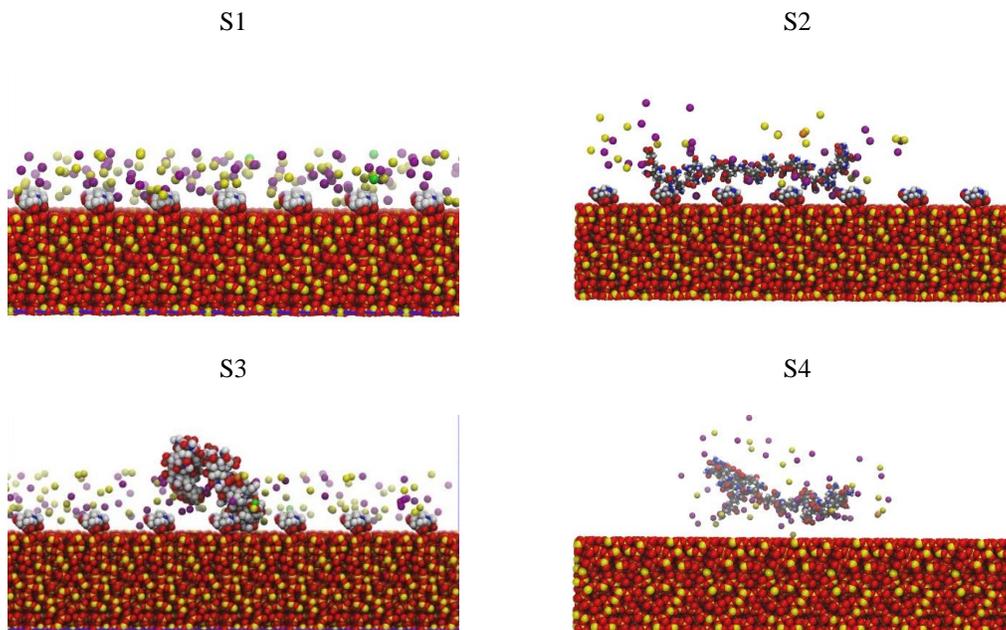
Sistema	$R_g$ ( $\text{Å}^\circ$ )	Observación
1 A-Nps/HPAM/Salmuera 4 at $25^\circ\text{C}$	21.3	Efecto de A-Nps
2 A-Nps/HPAM/Salmuera 4 at $35^\circ\text{C}$	12.5	Efecto de la temperatura
3 Nps/HPAM/Salmuera 4 at $25^\circ\text{C}$	18.2	Efecto de la nanopartícula
4 HPAM/Salmuera 4	18.3	Referencia
5 HPAM/Amina (1000 mg/L)/ Salmuera 4	14.1	Efecto del funcionalizante
6 HPAM/Amina (100 mg/L)/ Salmuera 4	17.7	Concentración del funcionalizante

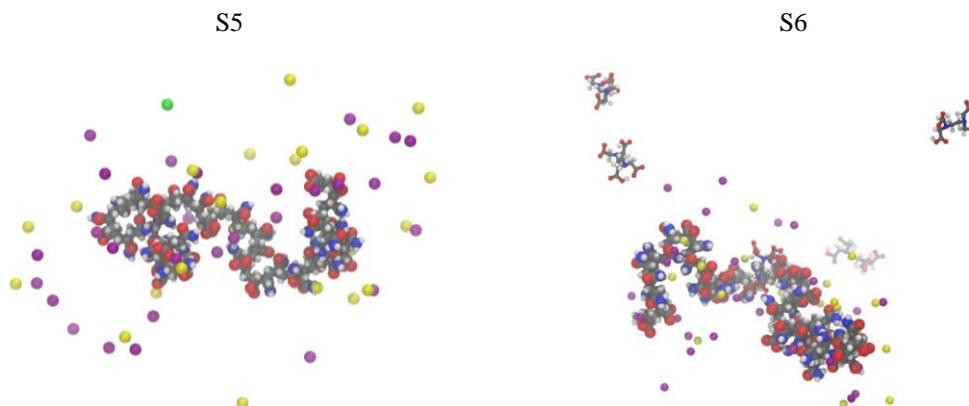
Por otro lado, se establece que la Amina en solución sin nanopartículas redujo el radio de giro de HPAM en salmuera completa en un 23 y 3% cuando se utilizó a concentraciones de 1000 mg/L y 100 mg/L, respectivamente. La razón es que el polímero y la amina pueden generar enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carboxilato del polímero y los hidrógenos de la amina, promoviendo que la cadena del polímero se acumule alrededor de la molécula de amina. La figura 13 describe la interacción de las cadenas HPAM con los grupos amino del agente funcionalizante.



**Figura 13.** Representación del enlace de hidrógeno entre HPAM y la amina en la solución. El círculo rojo destaca la formación de un enlace de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carboxilato del polímero y los hidrógenos de la amina. Los átomos de oxígeno se muestran en rojo, el carbono en gris, el nitrógeno en azul, el calcio en verde, el hierro en naranja, el sodio en púrpura y el cloro en amarillo.

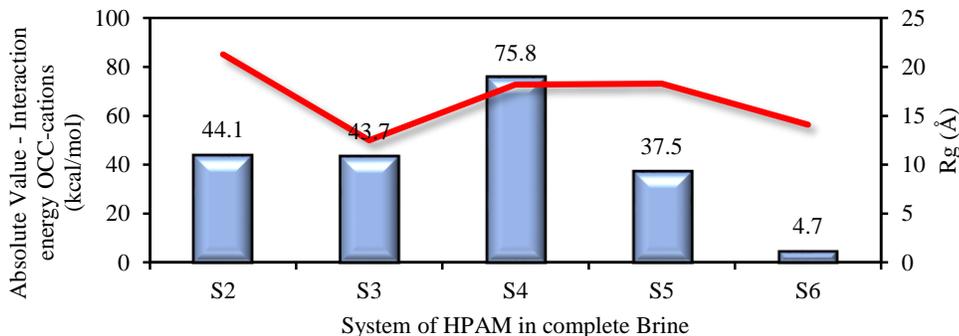
La Figura 14 muestra la configuración de equilibrio final de los sistemas establecidos en la Tabla 6. Los resultados mostraron que la configuración de la cadena polimérica cambiaba según las condiciones de cada sistema (S1: A-Nps/Salmuera 4 a 25°C, S2: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25 °C, S3: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 35 °C, S4: Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25 °C, S5: HPAM/Salmuera 4 y S6: HPAM/Amina (1000 mg/L)/Salmuera 4). Por ejemplo, en el sistema S2 el polímero queda adsorbido sobre el A-Nps, mientras que en el sistema S3 uno de los extremos de la cadena se desorbe disminuyendo el radio de giro del HPAM. En este caso, la diferencia de adsorción se debió a un aumento de la temperatura.





**Figura 14.** Configuración final de los sistemas evaluados. S1: A-Nps/Salmuera 4 a 25 °C, S2: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25 °C, S3: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 35 °C, S4: Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25°C, S5: HPAM/Salmuera 4, y S6: HPAM/Amina (1000 mg/L)/Salmuera 4. Los átomos de A-Nps están representados en rojo (oxígeno) y amarillo (sílice) en la base, mientras que el oxígeno, el carbono, el nitrógeno, el hidrógeno, el calcio y el cloro se representan con rojo, gris, azul, blanco, verde, amarillo, respectivamente.

Para sustentar los resultados en cuanto al radio de giro, se calcularon las energías de interacción entre el oxígeno del grupo carboxilato de HPAM (OOC) y los cationes presentes en una salmuera completa para el sistema “S” descrito anteriormente. La figura 15 muestra los resultados de las energías de interacción y el radio de giro para cada sistema. Para facilitar la interpretación de los resultados, las energías de interacción se expresaron en valor absoluto. Un valor de energía de interacción más alto indica una atracción más fuerte entre los cationes y el oxígeno OCC del HPAM en cada condición.



**Figura 15.** Energías de interacción entre el oxígeno del grupo carboxilato (OCC) y los cationes de la salmuera completa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) para los sistemas S2: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25°C, S3: A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 35°C, S4: Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25°C, S5: HPAM/Salmuera 4 y S6: HPAM/Amina (1000 mg/L)/Salmuera 4

Los resultados indicaron que cuanto mayor era la interacción con los cationes de la salmuera completa, menor radio de giro del polímero se obtenía y por tanto una reducción de la viscosidad de la solución. Las excepciones a esta tendencia fueron el sistema S2 y el sistema S6. En el primer caso, la reducción del radio de giro se debió al aumento de la temperatura, mientras que en el segundo caso se debió a los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de HPAM y los grupos amino de la molécula funcionalizante, como se explicó antes. La energía de interacción OOC-cationes de menor intensidad correspondió al sistema S5, seguido del S2 y finalmente la energía de interacción más fuerte correspondió al sistema S4. A partir de estos hallazgos se evidenció que el A-Nps redujo la interacción entre el oxígeno OOC del polímero y los cationes de la salmuera hasta en un 42%, lo que se traduce en un aumento del radio de giro del polímero del 17% (Tabla 6). A continuación, para respaldar los resultados de la energía de interacción, también se calculó el número de iones totales en la región cercana al oxígeno del grupo carboxilato de HPAM (OCC) para los escenarios descritos anteriormente (Figura 16). Los resultados se obtuvieron durante los dos últimos nanosegundos de simulación para los sistemas S2 y S3 sin obtener diferencias significativas entre ellos. Para el sistema a 298 K se obtuvo un promedio de 18 iones, 14 de ellos corresponden

a  $\text{Na}^+$  y 4 a  $\text{Cl}^-$ , mientras que para el sistema a 335 K se obtuvo un promedio de 19 iones (11  $\text{Na}^+$ , 1  $\text{Ca}^{2+}$ , 1  $\text{Fe}^{3+}$  y 6  $\text{Cl}^-$ ). Por lo tanto, aunque el número total de iones no cambió significativamente, se modificó la distribución de las especies de iones que interactuaban con el polímero. Considerando el número de iones de cada especie y su respectiva carga, se determinó que en la región cercana al polímero había un exceso de carga positiva de 10 para ambos sistemas (298 y 335 K). Sin embargo, aunque el exceso de carga positiva fue en promedio el mismo, los iones con cargas polivalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ , tienen la posibilidad de interactuar al mismo tiempo con más de un oxígeno del grupo carboxilato, generando que la cadena polimérica se recoja más. (menor viscosidad). El radio de giro del sistema a 335 K fue un 41 % menor en comparación con el sistema a 298 K.

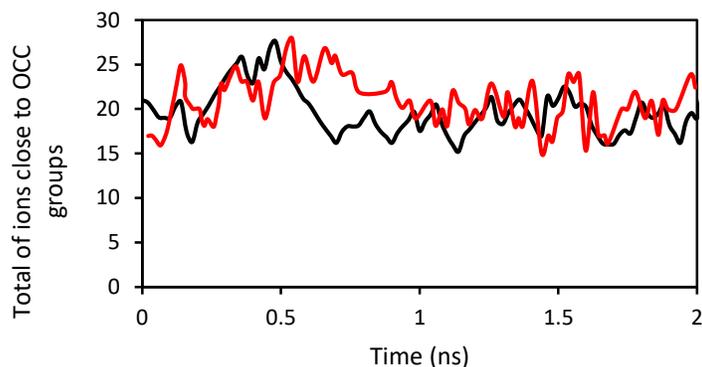


Figura 16. Número de iones totales en la región cercana a los oxígenos del grupo carboxilato (OCC), para A-Nps/HPAM/Salmuera 4 a 35°C o S3 (Línea Negra) y Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25 °C o S4 (línea roja) sistemas de superficie-HPAM-amina-salmuera a 298 K (línea amarilla) y 335 K (línea gris).

El aumento de la temperatura, en términos de la escala atómica, se traduce en un aumento de la energía cinética media de las moléculas del sistema. Esto implica que los átomos que componen la cadena polimérica tienen una mayor velocidad. Por lo tanto, la energía cinética del polímero puede exceder la energía de adsorción, permitiendo la desorción de uno de los extremos de la cadena, como se demostró. Considerando que la adsorción del HPAM en A-Nps es una de las principales razones por las que la cadena polimérica permanece estirada (mayor radio de giro), la desorción de uno de los extremos del polímero aumenta los grados de libertad del polímero. Esto se evidencia por una reducción en la energía de adsorción del polímero debido al aumento de temperatura. La energía de adsorción del sistema a 298 K fue de -5,37 kcal/mol, mientras que a 335 K la energía de adsorción fue de -5,26 kcal/mol, es decir obtuvo una reducción del 2%. Esta reducción en la degradación del polímero se debió principalmente a dos fenómenos, el primero es la adsorción del polímero sobre las A-Nps y el segundo es la capacidad de las A-Nps para secuestrar iones y evitar la interacción de estos con los grupos carboxilato de la Cadenas HPAM. Este último fenómeno se corroboró comparando el número total de iones en la región cercana a la superficie (<math>20\text{\AA}</math>), para la salmuera completa con sistema A-Nps y S2. La Figura 17 muestra la diferencia entre la cantidad de iones en la región cercana a la superficie para ambos sistemas, A-Nps redujo la cantidad de iones disponibles para interactuar con HPAM.

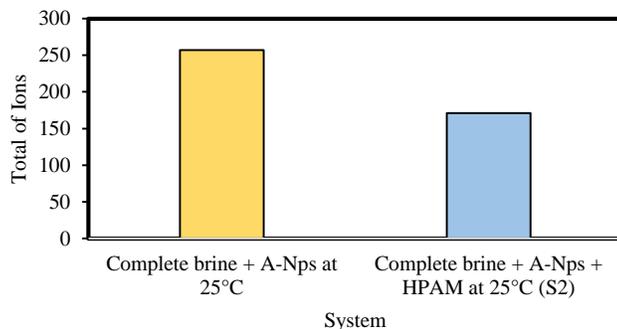


Figura 17. Número total de iones en la región cercana a la superficie para salmuera completa con sistema A-Nps y Nps/HPAM/Salmuera 4 a 25 °C (S4)

## Conclusiones

Los resultados de este trabajo brindan una comprensión fenomenológica de las interacciones involucradas durante la protección termoquímica de polímeros HPAM aplicados en recuperación, a través de la nanotecnología.

Las hipótesis propuestas y los resultados estáticos se correlacionaron con la simulación molecular. Los hallazgos se basan en 1) el efecto de los iones sobre la estructura tridimensional del polímero, cuanto mayor es la valencia del ion en solución, mayor es su capacidad de interactuar electrostáticamente con el oxígeno de los grupos carboxilato de las cadenas poliméricas, con la consiguiente reducción del radio de giro polimérico y la caída abrupta del valor de la viscosidad y 2) la capacidad de las nanoestructuras para mejorar las propiedades viscosas de HPAM en todos los escenarios salinos, a través de la interacción a través de enlaces de hidrógeno y la capacidad de la nanoestructura para reducir los iones totales en la vecindad del grupo carboxilato, lo que sugiere un aumento en el radio de giro y un mejor desempeño viscoso y finalmente 3) La ineficacia de la nanopartícula no modificada o el agente modificador para mejorar de manera individual el desempeño de HPAM. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que se lleva a cabo un enfoque experimental y teórico para dilucidar el mecanismo de degradación química de las soluciones de polímero HPAM en presencia de nanopartículas funcionalizadas. Los hallazgos obtenidos en este estudio contribuyen a establecer criterios fenomenológicos para mejorar la aplicación de nanotecnología y polímeros en procesos EOR.

## Referencias

- [1] "Energy Information Administration," in *International Energy Outlook DOE/EIA-0484*, 2010.
- [2] J. D. Guzmán, D. Pineda, C. A. Franco, Ó. F. Botero, S. H. Lopera, and F. B. Cortés, "Effect of nanoparticle inclusion in fracturing fluids applied to tight gas-condensate reservoirs: Reduction of Methanol loading and the associated formation damage," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 40, pp. 347–355, Apr. 2017.
- [3] J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, "Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1371–1383, 2018.
- [4] C. WU, G.-L. LEI, C. YAO, K. SUN, P. Gai, and Y. CAO, "Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 38, no. 6, pp. 684–690, 2010.
- [5] D. C. Standnes and I. Skjevrak, "Literature review of implemented polymer field projects," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 122, pp. 761–775, Oct. 2014.
- [6] F. B. Cortés et al., "Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications," *Molecules*, vol. 23, no. 7, Jun. 2018.
- [7] A. Thomas, N. Gaillard, and C. Favero, "Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 67, no. 6, pp. 887–902, 2012.
- [8] B. Wei, L. Romero-Zerón, and D. Rodrigue, "Oil displacement mechanisms of viscoelastic polymers in enhanced oil recovery (EOR): a review," *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 113–121, 2014.
- [9] H. Yousefvand and A. Jafari, "Enhanced Oil Recovery Using Polymer/nanosilica," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 565–570, 2015.
- [10] A. K. Idogun, E. T. Iyagba, R. P. Ukwotije-Ikwut, and A. Aseminaso, "A review study of oil displacement mechanisms and challenges of nanoparticle enhanced oil recovery," *Soc. Pet. Eng. - SPE Niger. Annu. Int. Conf. Exhib.*, 2016.
- [11] M. Sabet, S. N. Hosseini, A. Zamani, Z. Hosseini, and H. Soleimani, "Application of nanotechnology for enhanced oil recovery: A review," *Defect Diffus. Forum*, vol. 367, pp. 149–156, 2016.
- [12] S. A. Irfan, A. Shafie, N. Yahya, and N. Zainuddin, "Mathematical modeling and simulation of nanoparticle-assisted enhanced oil recovery - A review," *Energies*, vol. 12, no. 8, pp. 1–19, 2019.
- [13] X. Sun, Y. Zhang, G. Chen, and Z. Gai, "Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress," *Energies*, vol. 10, no. 3, 2017.
- [14] G. Cheraghian, "Effect of nano titanium dioxide on heavy oil recovery during polymer flooding," *Pet. Sci. Technol.*, 2016.
- [15] H. A. Yousefvand and A. Jafari, "Stability and flooding analysis of nanosilica/ NaCl/HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, 2018.
- [16] G. Cheraghian, S. S. Khalili Nezhad, M. Kamari, M. Hemmati, M. Masihi, and S. Bazgir, "Adsorption polymer on reservoir rock and role of the nanoparticles, clay and SiO<sub>2</sub>," *Int. Nano Lett.*, 2014.
- [17] E. Aliabadian, M. Kamkar, Z. Chen, and U. Sundararaj, "Prevention of network destruction of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM): Effects of salt, temperature, and fumed silica nanoparticles," *Phys. Fluids*, 2019.
- [18] A. Maghzi, R. Kharrat, A. Mohebbi, and M. H. Ghazanfari, "The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery," *Fuel*, 2014.
- [19] K. S. Sorbic, "Polymer-improved oil recovery," 2013.
- [20] S. Feng et al., "Effect of specific ions in preparing water on viscosity of polyacrylamide solution," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 268, no. PART 1, pp. 442–446, 2013.
- [21] K. Spildo and E. I. Ø. Sæ, "Effect of Charge Distribution on the Viscosity and Viscoelastic Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide," *Energy and Fuels*, 2015.
- [22] J. F. Liu et al., "Decrease in viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solution caused by the interaction between sulfide ion and amide group," *J. Pet. Sci. Eng.*, 2018.

- [23] R. Yuan, Y. Li, C. Li, H. Fang, and W. Wang, "Study about how the metal cationic ions affect the properties of partially hydrolyzed hydrophobically modified polyacrylamide (HMHPAM) in aqueous solution," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 434, pp. 16–24, 2013.
- [24] K. H. Patel, R. Chockalingam, and U. Natarajan, "Molecular dynamic simulations study of the effect of salt valency on structure and thermodynamic solvation behaviour of anionic polyacrylate PAA in aqueous solutions," *Mol. Simul.*, vol. 43, no. 9, pp. 691–705, 2017.
- [25] P. Chen, L. Yao, Y. Liu, J. Luo, G. Zhou, and B. Jiang, "Experimental and theoretical study of dilute polyacrylamide solutions: Effect of salt concentration," *J. Mol. Model.*, 2012.
- [26] L. Yao, P. Chen, B. Ding, J. Luo, B. Jiang, and G. Zhou, "Molecular design of modified polyacrylamide for the salt tolerance," *J. Mol. Model.*, vol. 18, no. 9, pp. 4529–4545, 2012.
- [27] S. Abdel-Azeim and M. Y. Kanj, "Dynamics, Aggregation, and Interfacial Properties of the Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Polymer for Enhanced Oil Recovery Applications: Insights from Molecular Dynamics Simulations," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 3, pp. 3335–3343, 2018.
- [28] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," *J. Phys. Chem.*, 1987.
- [29] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.*, 1995.
- [30] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. A. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltene sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, 2013.
- [31] J. C. Lizcano Nino, F. V. H. De Sousa, and B. Z. L. Moreno Rosangela, "Less-concentrated hpam solutions as a polymer retention reduction method in ceor," *Fuentes el Revent. Energ.*, vol. 18, no. 1, pp. 75–92, 2020.
- [32] M. Bowker, A. Nuhu, and J. Soares, "High activity supported gold catalysts by incipient wetness impregnation," *Catal. Today*, vol. 122, no. 3, pp. 245–247, 2007.
- [33] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 168–177, 2014.
- [34] S. Betancur et al., "Importance of the Nanofluid Preparation for Ultra-Low Interfacial Tension in Enhanced Oil Recovery Based on Surfactant–Nanoparticle–Brine System Interaction," *ACS Omega*, vol. 4, no. 14, pp. 16171–16180, Oct. 2019.
- [35] O. Santamaria, S. H. Lopera, M. Riazi, M. Minale, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Phenomenological study of the micro- and macroscopic mechanisms during polymer flooding with SiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 198, p. 108135, 2021.
- [36] W. Humphrey, A. Dalke, and A. Shulten, "VMD: Visual Molecular Dynamics," *J. Mol. Graph.*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [37] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*. New York, 1988.