

ACIPET

Desarrollo de un nanocompuesto de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) eficaz para reducir la degradación termoquímica de HPAM por iones divalentes y monovalentes en procesos de inyección de polímeros “Polymer flooding”

Autor(es): Jhon Fredy Gallego (UNALMED), Lady J. Giraldo (UNALMED), Samira Heidari (UNALMED), Camilo A. Franco (UNALMED) and Farid B. Cortes (UNALMED)

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

En los procesos de polymer flooding, se desea un aumento en la viscosidad del polímero y una reducción de los efectos degradativos del polímero, que generalmente es la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). En este trabajo se estudió el efecto de inhibición del nanocompuesto de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) sobre la degradación termoquímica de HPAM, ya que es un agente quelante de iones y también promueve la reticulación de un polímero. Se utilizaron nanopartículas de sílice pirógena (NP) modificadas con EDTA para reducir la degradación termoquímica de HPAM después de siete días a 70 °C. Varias soluciones poliméricas preparadas a partir de dos sales diferentes (cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de sodio (NaCl)), tres concentraciones distintas de nanocompuesto EDTA (200, 500 y 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y dos concentraciones diferentes de HPAM (1000 y 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) se evaluaron. El nanocompuesto se caracterizó por adsorción de N_2 , espectrofotometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR), termo gravimetría (TGA), dispersión de luz dinámica (DLS) y potencial Zeta. Las pruebas de estabilidad confirmaron el efecto positivo del nanocompuesto en la reducción de la degradación termoquímica de las soluciones poliméricas. Los resultados revelaron que agregar 0, 200 y 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de nanocompuesto a una solución polimérica que incluye 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de HPAM, 10000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl , y 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la viscosidad de HPAM se redujo en un 73.5 %, 18 % y menos del 1 % después de 7 días (70 °C), respectivamente. Además, el nanocompuesto a 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ también redujo la degradación de HPAM en presencia de las dos sales discretizadas evaluadas por separado. Mediante la prueba de adsorción, se concluyó que la adsorción de cationes y la cantidad remanente de iones adsorbidos después del proceso de desorción fue mayor para el nanocompuesto que para la nanopartícula de sílice base. Dado que hay más afinidad entre los iones de calcio (iones divalentes) y HPAM que con los iones de sodio (iones monovalentes); y el EDTA reduce la afinidad del nanocompuesto por el polímero, el rendimiento del nanocompuesto se reduce con el tiempo con iones monovalentes. Sin embargo, el nanocompuesto actuó efectivamente con ambas sales. Por lo tanto, este nuevo nanocompuesto de EDTA es una excelente opción para implementarse en procesos de inundación de polímeros que inhiben la degradación termoquímica de HPAM.

Palabras clave: Recuperación química mejorada de petróleo (CEOR), degradación de polímeros, poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), nanopartículas.

Introducción

Dado que los métodos convencionales mejoran la recuperación de petróleo hasta en un 65 %, existe la necesidad de métodos mejorados de recuperación de petróleo (EOR) para aumentar la eficiencia de la recuperación de petróleo. La inyección de polímeros es un método EOR bien conocido y exitoso, que mejora la eficiencia de barrido al reducir la relación de movilidad y minimizar la permeabilidad relativa al agua y el petróleo de las areniscas (Clarke et al., 2015; Thomas, 2019). El tipo de polímero y la condición media severa tienen papeles importantes en el rendimiento del polímero. Por ejemplo, aunque HPAM es un polímero popular en química, es susceptible a condiciones biológicas, mecánicas, químicas y térmicas adversas. La deformación mecánica resulta del alto esfuerzo

cortante y la rotura de la red (especialmente cerca de los pozos). La ruptura de una red viscoelástica se define como degradación química, resultante del proceso de oxidorreducción e hidrólisis. En la degradación térmica, la temperatura aumenta el proceso de hidrólisis y convierte algunos grupos acrilamida en grupos acrilato. Las interacciones ion-dipolo debilitan los enlaces NH y C = O en los grupos acrilamida, donde los grupos carboxilo tienen cargas negativas. Por lo tanto, en la salmuera, los grupos acrilato son atraídos a la superficie de los iones, provocando que el polímero se enrolle y pierda su viscosidad (Corredor et al., 2019).

Por otro lado, en los últimos años la nanotecnología ha mostrado un enorme potencial en las industrias del Petróleo y Gas con varios tipos de aplicaciones en procesos EOR (Agista et al., 2018). La nanotecnología se ha convertido en una solución extraordinaria para abordar los problemas existentes en los procesos de inyección de polímeros. Los resultados revelaron que, debido a la adición de NP a la solución de polímero, las fuerzas de retención y capilaridad disminuyeron y la viscosidad de la solución de polímero aumentó, por lo tanto, la recuperación de aceite aumentó hasta un 67 %. Promover la dispersión de NP en una solución de polímero mejoraría la viscosidad de la red de polímero y, en consecuencia, reduciría su tiempo de degradación. Se ha aprobado que la aplicación de NPs con superficie hidrofóbica mejora las interacciones entre NPs y polímeros, resultando en una mejor eficiencia de barrido (Zheng et al., 2017). Giraldo et al. descubrió que una solución nanopolimérica preparada a partir de HPAM y NP de sílice aumenta el tiempo de degradación térmica del polímero (Giraldo et al., 2017). Abdullahi et al. demostraron que agregar NP de dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de titanio (TiO_2) a la solución de HPAM mejoraría las interacciones de los cationes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) con el polímero, lo que disminuye la degradación química de HPAM (Abdullahi et al., 2019). En la misma línea, El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha sido conocido como un agente complejo de iones metálicos. Dado que el EDTA es un ligando hexa-dentado, podría formar un complejo más fuerte y estable que los ligandos mono-dentados o bidentados (Skoog A. et al., 2014). El EDTA como agente quelante forma un complejo de barra con iones divalentes (Yappert & DuPre, 2009) y un complejo débil con iones monovalentes (Chen & Reid, 2006).

De este modo, de acuerdo con lo reportado en literatura no existe mayor información sobre la aplicación de NP funcionalizadas con EDTA para procesos de inyección de polímeros como un método químico mejorado de recuperación de petróleo (CEOR). Por lo tanto, en este estudio, se examinó el efecto de las NP de sílice funcionalizadas con EDTA (nanocompuestos de EDTA) en la degradación térmica de la solución de HPAM, que es el objetivo principal en los procesos de inundación de polímeros. El propósito de este estudio fue lograr una viscosidad de 10.0 cP. a la velocidad de cizallamiento de 7.3 s⁻¹ (70 °C) después de 7 días para una solución de polímero preparada a partir de cloruro de calcio (CaCl_2 , 2000 ppm) y cloruro de sodio (NaCl , 10000 ppm). Para determinar la cantidad mínima de nanocompuestos de HPAM y EDTA para el mantenimiento de la viscosidad, se examinaron dos y tres concentraciones diferentes de nanocompuestos de HPAM (1000 y 2000 mg. L⁻¹) y EDTA (200, 500 y 1000 mg. L⁻¹) en tres diferentes soluciones salinas. Además, se intentó ilustrar el papel del EDTA libre, las NPs de sílice pirógena, los iones (Na^+ y Ca^{2+}) en la degradación termoquímica del polímero.

Metodología

Material

Se empleó poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada (HPAM) con una masa molar de 6–8 millones de Daltons y 30% de hidrólisis, como polímero principal, adquirido de Flopaam 3230S, Nalco, Colombia. Sal de sodio del ácido etilendiaminotetraacético 2-hidrato (Na_2EDTA , >99 %), preparado a partir de PanReac AppliChem., EE. UU. Se adquirieron nanopartículas de sílice (SiO_2) con un tamaño de 7 nm y un área de superficie específica de 389 m²/g de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU. En la preparación de las soluciones salinas se utilizaron cloruro de sodio (NaCl , >99%) y cloruro de calcio deshidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, >99%), obtenidos de PanReac AppliChem., EE. UU.

Se utilizó un análisis termo gravimétrico (TGA Q500, Inc., New Castle, DE) para caracterizar las nanopartículas de sílice recubiertas con Na_2EDTA (N_2 gaseoso, 77 K). Los grupos funcionales de las nanopartículas de sílice recubiertas con Na_2EDTA y las nanopartículas de sílice sin recubrimiento se identificaron mediante análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, 650 a 4500 cm⁻¹) y espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, EE. UU.). Después de 4 horas de sonicación y dispersión completa de NP en agua (10, 20, 50, 100 ppm), se midió el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas en un dispositivo de dispersión de luz dinámica (DLS) (NanoPlus-3, celda de vidrio de 0,9 ml, Micromeritics, Norcross, ATL). Los puntos de potencial zeta se midieron a diferentes valores de pH (agua desionizada) en un dispositivo de dispersión de luz electroforética (ELS). Las áreas superficiales y las isothermas de adsorción de nitrógeno se calcularon con Autosorb-1 (Quanta Chrome, Florida, EE. UU.) y Brunauer, (Emmett y Teller, modelo BET), respectivamente. Se empleó un reómetro rotacional Kinexus Pro+ (Malvern Instruments, Worcestershire - Reino Unido) equipado con un cartucho de cilindro Peltier para analizar las soluciones de polímero preparadas utilizando la geometría de los cilindros concéntricos a diferentes velocidades de corte (de 0.001 a 250 s⁻¹ a 25 °C).

Métodos.

Preparación de las soluciones salinas. En este estudio, se prepararon tres soluciones salinas sintéticas diferentes; el primero se obtuvo al agregar 2000 mg de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10000 mg de NaCl a 1.0 mL de agua desionizada. El segundo incluyó solo 2000 mg. L⁻¹ de

CaCl₂·2H₂O. Para preparar la tercera solución salina se utilizaron únicamente 10000 mg. L⁻¹ de NaCl.

Preparación del nanocompuesto EDTA. El nanocompuesto de EDTA se obtuvo a partir de la impregnación de sílice pirógena en exceso de solución. Para ello, las nano partículas sedimentadas con Na₂EDTA se dejaron en contacto con agua desionizada y luego se agitaron (300 rpm, 23 °C) durante 24 horas. Finalmente, los nanocompuestos se secaron (120 °C) durante 8 horas y se recogieron los agentes quelantes (EDTA), y se lavaron cuidadosamente para eliminar el Na₂EDTA que no había reaccionado.

Preparación de las soluciones de polímero base. La degradación del polímero sería diferente si interactúa con iones de calcio (divalente) o iones de sodio (monovalente). Para detectar el efecto de cada ion, se prepararon tres soluciones de polímero base diferentes (S1-7, S2-1 y S3-1) a partir de cada una de las soluciones salinas (S1, S2 y S3). Para ello, se añadieron 1000 mg. L⁻¹ de HPAM a las soluciones salinas y se agitó durante 3 horas (300 rpm, 23 °C). Para investigar el papel de la concentración de polímero en su degradación térmica, se prepararon de manera similar otras tres soluciones de polímero base (S1-8, S2-5 y S3-5) que incluían 2000 mg. L⁻¹ de HPAM a partir de soluciones salinas (S1, S2 y S3).

Preparación de las soluciones o nanosoluciones de polímero-EDTA. Para evaluar el efecto químico del EDTA libre sobre la viscosidad del polímero, se prepararon tres soluciones diferentes de polímero-EDTA (S1-10, S2-4 y S3-4) sin la presencia de NP. Para lograrlo, a cada una de las soluciones salinas (S1, S2 y S3) se les adicionó 5,6 mg. L⁻¹ de EDTA libre, mientras el agitador mezclaba completamente las soluciones (300 rpm, 23 °C). Luego se adicionó a cada uno de ellos 1000 mg. L⁻¹ de HPAM y las soluciones se agitaron a 300 rpm durante tres horas.

Se prepararon nanosoluciones de polímeros para evaluar el efecto de las NP en la degradación del polímero sin la presencia de EDTA libre. Para ello, a las soluciones salinas (S1, S2 y S3) se les añadió una determinada cantidad (0,20 wt. % de NPs) de NPs de sílice pirógena para obtener nanosoluciones (S1-9, S2-3 y S3-3) con 1000 mg. L⁻¹ de HPAM. Para preparar las nanosoluciones de polímero-EDTA, a cada una de las soluciones salinas preparadas (S1, S2 y S3) con una determinada cantidad de HPAM se les añadieron por separado diferentes concentraciones de los nanocompuestos de EDTA (200, 500 y 1000 mg. L⁻¹) y HPAM (1000 y 2000 mg. L⁻¹).

Tabla 1: Lista de todas las soluciones poliméricas y nano dispersiones preparadas

| | | CaCl ₂ ·2H ₂ O (mg.L ⁻¹) | NaCl (mg.L ⁻¹) | HPAM (mg.L ⁻¹) | EDTA (mg.L ⁻¹) | NPS (wt.%) | Nanocompuesto de EDTA (mg.L ⁻¹) |
|----|-------|---|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|--|
| S1 | S1-1 | 2000 | 10000 | 1000 | 5.60 | 0.19 | 200 |
| | S1-2 | 2000 | 10000 | 1000 | 14.00 | 0.49 | 500 |
| | S1-3 | 2000 | 10000 | 1000 | 28.00 | 0.97 | 1000 |
| | S1-4 | 2000 | 10000 | 2000 | 5.60 | 0.19 | 200 |
| | S1-5 | 2000 | 10000 | 2000 | 14.00 | 0.49 | 500 |
| | S1-6 | 2000 | 10000 | 2000 | 28.00 | 0.97 | 1000 |
| | S1-7 | 2000 | 10000 | 1000 | | | |
| | S1-8 | 2000 | 10000 | 2000 | | | |
| | S1-9 | 2000 | 10000 | 1000 | | 0.20 | |
| | S1-10 | 2000 | 10000 | 1000 | 5.60 | | |
| S2 | S2-1 | 2000 | | 1000 | | | |
| | S2-2 | 2000 | | 1000 | 5.60 | 0.19 | 200 |
| | S2-3 | 2000 | | 1000 | | 0.20 | |
| | S2-4 | 2000 | | 1000 | 5.60 | | |
| | S2-5 | 2000 | | 2000 | | | |
| S3 | S3-1 | | 10000 | 1000 | | | |
| | S3-2 | | 10000 | 1000 | 5.60 | 0.19 | 200 |
| | S3-3 | | 10000 | 1000 | | 0.20 | |
| | S3-4 | | 10000 | 1000 | 5.60 | | |
| | S3-5 | | 10000 | 2000 | | | |

Pruebas de estabilidad. El reómetro rotacional Kinexus Pro+ se utilizó para evaluar la estabilidad térmica de las soluciones de polímeros. Para ello, se colocaron 200 mL de cada una de las muestras en los frascos de vidrio, sellados con film transparente y se midieron sus viscosidades. Luego, las muestras se extrajeron del dispositivo y se mantuvieron en un horno a 70 ° C durante siete días. Después de

siete días, se realizaron las mismas pruebas en las muestras para evaluar el efecto de la temperatura en la viscosidad del polímero. Con base en la norma API RP-63, Prácticas Recomendadas para la Evaluación de Polímeros utilizados en Operaciones Mejoradas de Recuperación de Petróleo (American Petroleum Institute, 1990), se tomaron valores de viscosidad dinámica a la velocidad de corte de 7.3 s⁻¹. En todos los experimentos, la pérdida de viscosidad se calculó de acuerdo con las soluciones de polímero base (S1-7, S1-8, S2-1 y S3-1) y se registraron las desviaciones medias. Para aumentar la precisión, se realizaron mediciones de reología por duplicado.

Para evaluar el efecto del nanocompuesto de EDTA sobre la viscosidad y encontrar la cantidad mínima de nanocompuesto de EDTA para mantener la viscosidad cerca del objetivo, se realizaron pruebas de estabilidad (70 °C y siete días) en las nanosoluciones de polímero-EDTA (S1-1 a S1-6, S2-2 y S3-2). Se consideró que la viscosidad objetivo era de 10,0 cP a una velocidad de cizallamiento de 7.3 s⁻¹ y 70 °C después de siete días. Para distinguir el efecto separado de EDTA y NP en la viscosidad, también se realizaron pruebas estables en las soluciones de polímero que solo incluyen EDTA (S1-10, S2-4 y S3-4) y solo incluyen NP (S1-9, S2-3 y S3-3), respectivamente. Para examinar el efecto de los iones en la viscosidad, se examinaron dos soluciones salinas diferentes (S2-2 y S3-2) en las mismas condiciones de nanocompuestos de EDTA (200 mg. L⁻¹) y HPAM (1000 mg. L⁻¹).

Prueba de adsorción y desorción en salmuera. Las pruebas de adsorción se realizaron fijando la cantidad de las dos sales utilizando salmuera S1 y variando la dosificación de nanopartículas de sílice o nanocompuesto de EDTA. Para esta prueba se fijó una concentración iónica inicial (Ci) con 10000 mg/L de NaCl y 2000 mg/L de CaCl₂. Se emplearon varias proporciones de volumen de solución a la masa de nanomaterial (nanopartículas de SiO₂ o nanocompuesto de EDTA) de 0,2 a 10 g/L. Se agregaron nanomateriales a la salmuera S1, se dispersaron y homogeneizaron a 300 rpm durante 6 hrs para lograr el estado de equilibrio de adsorción. Luego, los nanomateriales se separaron de la solución por centrifugación. Finalmente, la cantidad adsorbida (Nads) sobre el nanomaterial se determinó por balance de masa usando TGA bajo una atmósfera de aire que varía la temperatura de 25 a 800°C a una tasa de calentamiento fija de 10°C/min y un flujo de aire de 100 mL/min. Para el proceso de desorción, los nanomateriales se agregaron al agua desionizada y las soluciones se agitaron durante 6 h para lograr el estado de equilibrio. Luego, los nanomateriales se separaron por centrifugación. La cantidad adsorbida (Nads) sobre el nanomaterial se determinó por balance de masa usando TGA.

Prueba de adsorción en salmuera y polímero. Las pruebas de adsorción se realizaron fijando la cantidad de las dos sales usando salmuera S1 y una concentración de polímero de 1000 mg/L y variando la dosificación de nanopartículas de sílice o nanocompuesto de EDTA. Se emplearon diferentes proporciones de volumen de solución a la masa de nanomaterial (nanopartículas de SiO₂ o nanocompuesto de EDTA) de 0.2 a 10 g/l. Se agregaron nanomateriales a la salmuera S1, se dispersaron y homogeneizaron a 300 rpm durante 6 h para promover los procesos de adsorción y quelación de cationes. Se añadió polímero a la solución a una dosis fija de 1000 mg/l. Esta solución de polímero se agitó a 300 rpm durante 3 h y, posteriormente, los nanomateriales se separaron de la solución mediante centrifugación. Finalmente, la cantidad adsorbida (Nads) se determinó por balance de masa usando TGA.

Consideraciones teóricas

Isotermas de adsorción. El modelo SLE de equilibrio sólido-líquido se basa en la teoría de la adsorción de moléculas autoasociables como tensoactivos o polímeros en superficies sólidas. El modelo SLE se expresa mediante las Ecuaciones 1-3 de la siguiente manera (Montoya et al., 2014):

$$C_E = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{N_{ads,m}}\right) \dots\dots\dots \text{Ecuación (1)}$$

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \dots\dots\dots \text{Ecuación (2)}$$

$$\xi = \left(\frac{N_{ads,m} \cdot N_{ads}}{N_{ads,m} - N_{ads}}\right) \dots\dots\dots \text{Ecuación (3)}$$

Resultados

Caracterización. Los análisis de TGA revelaron que había un 2,8 % en peso de EDTA en la superficie de las NP de sílice impregnadas con Na₂EDTA. Se prepararon espectros FTIR para Na₂EDTA (Figura 1), nanocompuestos de EDTA (Figura 2) y nanopartículas de sílice pirogénica (Figura 2). El espectro de FTIR del nanocompuesto de EDTA (Figura 2) fue similar al espectro de las NP de sílice pirogénica, excepto por la banda característica de los grupos C=O que se presenta a 1712 cm⁻¹. La banda entre 2500 y 3760 cm⁻¹ pertenece a la vibración de los grupos Si-OH. Según los hallazgos de Sócrates (Socrates, 2001), el pico de 1458 cm⁻¹ puede corresponder a la combinación de la vibración de estiramiento del enlace CO de EDTA sobre las NP de sílice de fumárica y la vibración de deformación de OH de las NP de sílice.

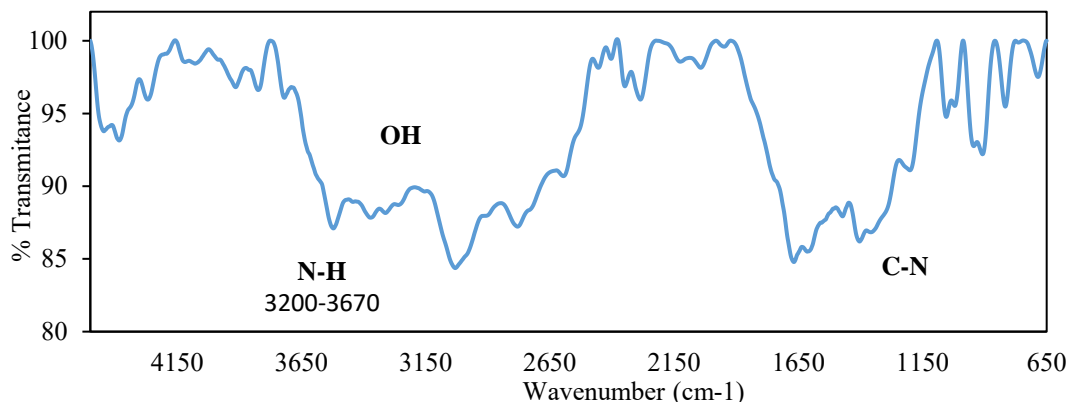


Figura 1. Espectro FTIR de Na₂EDTA.

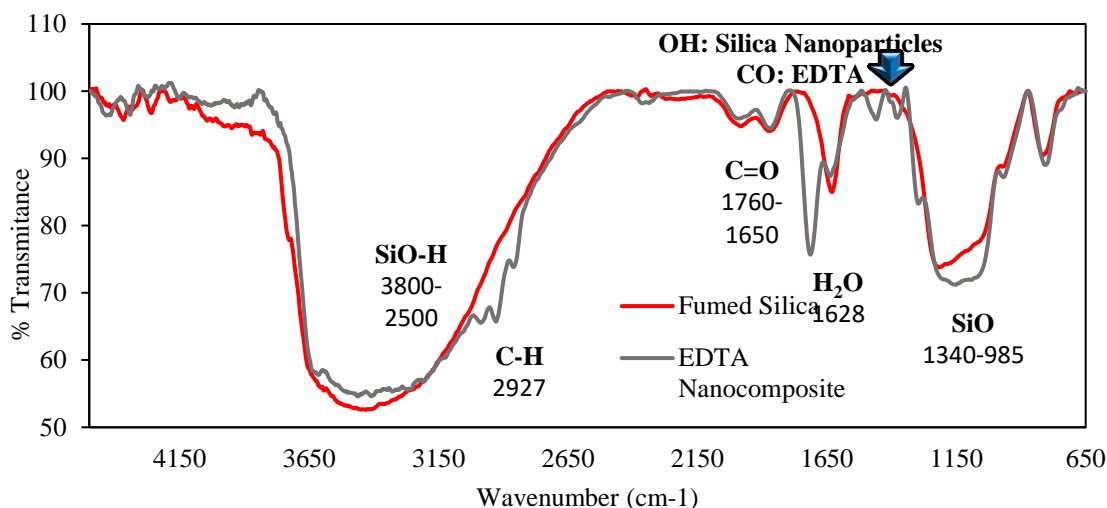


Figure. 2. Espectro FTIR para la sílice fumática y el nanocompuesto de EDTA.

Los resultados de DLS revelaron un diámetro hidrodinámico medio (Dp) de 10,8 nm para las NP de sílice pirógena, mientras que las NP de sílice funcionalizadas con EDTA tenían un diámetro hidrodinámico medio de 61,9 nm. El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) predijo el área superficial (SBET) de 389,0 m². g⁻¹ para las NP de sílice y de 217,5 m². g⁻¹ para el nanocompuesto EDTA. La Tabla 1 confirma la impregnación de NP de sílice pirógena.

Tabla 1. Área superficial y diámetro hidrodinámico medio de nanopartículas de sílice pirogénica y nanocompuestos de EDTA.

| Nanomaterial | Dp50 (nm) | S _{BET} (m ² /g) |
|-----------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Nanopartículas de sílice fumática | 10.8 | 389.0 |
| Nanocompuesto de EDTA | 61.9 | 217.5 |

El potencial zeta presentó valores negativos en la mayoría de los rangos de pH (3-12) (ver Figura 3), lo cual es habitual para las NP de sílice pirógena. En general, los nanocompuestos de EDTA tenían magnitudes ligeramente superiores a las NP de sílice pirógena en todo el rango de pH. En un rango de pH de 6 a 8, los nanocompuestos de EDTA y las NP de sílice pirógena tenían una potencial zeta similar, lo que indica inestabilidad inicial en agua desionizada.

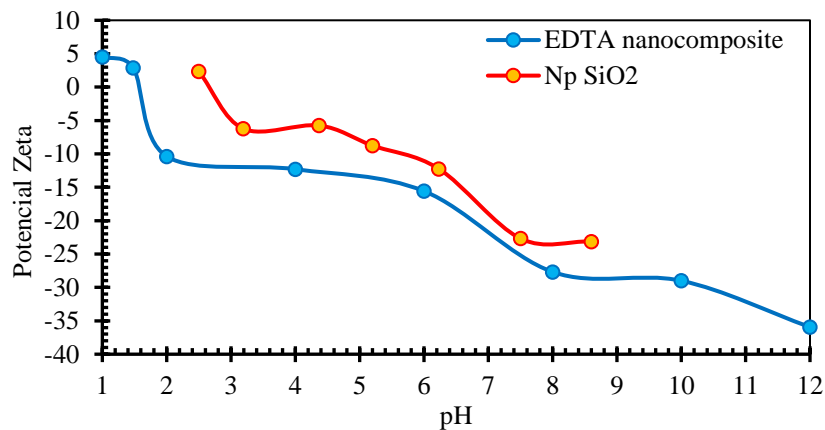


Figure 3. Potencial Zeta de las nanopartículas de la sílice fumárica y el nanocompuesto de EDTA.

Pruebas de adsorción

Adsorción y desorción en salmuera. Las isotermas de adsorción de cationes obtenidas de las pruebas de adsorción y modeladas por el modelo de Equilibrio Sólido Líquido se muestran en la Figura 4 para ambos sistemas, nanocompuesto EDTA y sílice pirógena. Los parámetros del ajuste del modelo se ilustran en la Tabla 2.

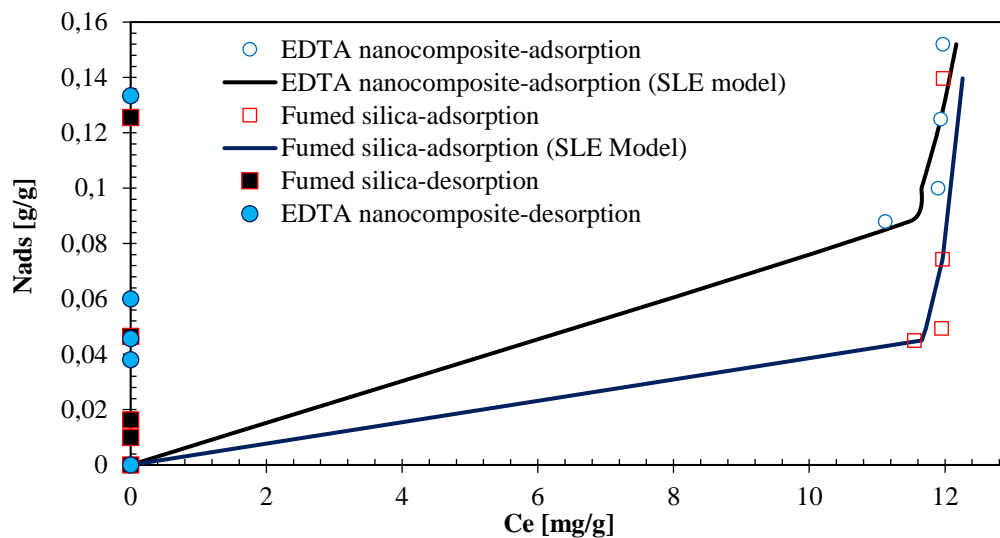


Figura 4. Isotermas de adsorción y desorción de cationes por sílice pirógena y nanocompuesto EDTA en salmuera S1.

Tabla 2. Parámetros estimados del modelo SLE para las isotermas de adsorción de cationes por sílice pirógena y nanocompuesto EDTA en salmuera S1.

| Sistema | H (g/g) | K (mg/g) | N (g/g) | RMSE% |
|-----------------------|----------|----------|---------|-------|
| Sílice fumárica | 21844.33 | 1670.48 | 14.00 | 2.95 |
| Nanocompuesto de EDTA | 2842.66 | 194.99 | 15.20 | 4.59 |

Adsorción en solución de polímero. La Figura 5 muestra los puntos de isotermas de adsorción experimentales del polímero HPAM en nanomateriales modelados por el modelo Equilibrio Líquido Sólido SLE para ambos sistemas, nanocompuesto EDTA y sílice pirrogénica que fijan la dosis de polímero. Los parámetros del ajuste del modelo se ilustran en la Tabla 3.

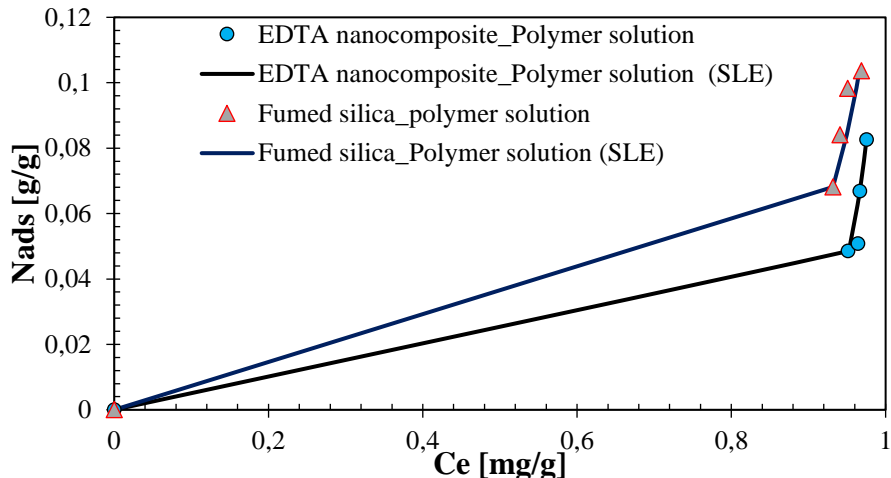


Figure 5. Isotermas de adsorción y desorción por sílice pirrogénica y nanocompuesto EDTA en salmuera S1 y 1000 mg/L de polímero.

Table 3. Parámetros estimados del modelo SLE para isotermas de adsorción por sílice pirrogénica y nanocompuesto EDTA en salmuera S1 y 1000 mg/L de polímero.

| Sistema | H (g/g) | K (mg/g) | N (g/g) | RMSE% |
|-----------------------|---------|----------|---------|-------|
| Sílice fumárica | 459.11 | 408.07 | 19.55 | 0.004 |
| Nanocompuesto de EDTA | 2064.31 | 1958.45 | 11.47 | 0.002 |

Degradación termoquímica del polímero. Se espera que el nanocompuesto de EDTA pueda reducir la degradación termoquímica de HPAM incluso más que las NP de sílice pirrogénica, ya que el nanocompuesto de EDTA puede actuar mediante dos mecanismos principales; primero, el componente de sílice en el nanocompuesto EDTA podría formar enlaces de hidrógeno entre sus grupos hidroxilo y los grupos de oxígeno o nitrógeno de HPAM, lo que promueve la adsorción de polímeros. En segundo lugar, hay atracciones ion-dipolo más fuertes entre la sílice y los iones que entre los grupos de acrilamida de HPAM y los iones (Abdullahi et al., 2019; Maghzi et al., 2014). Además, la adsorción de EDTA en el nanocompuesto forma complejos de armonía con cationes. La Figura 7 presenta esquemáticamente dos mecanismos mencionados.

Para evaluar el papel de los nanocompuestos de EDTA en la degradación del polímero, se realizaron varias pruebas de estabilidad en las nanosoluciones de polímero-EDTA (S1-1 a S1-6, S2-2 y S3-2).

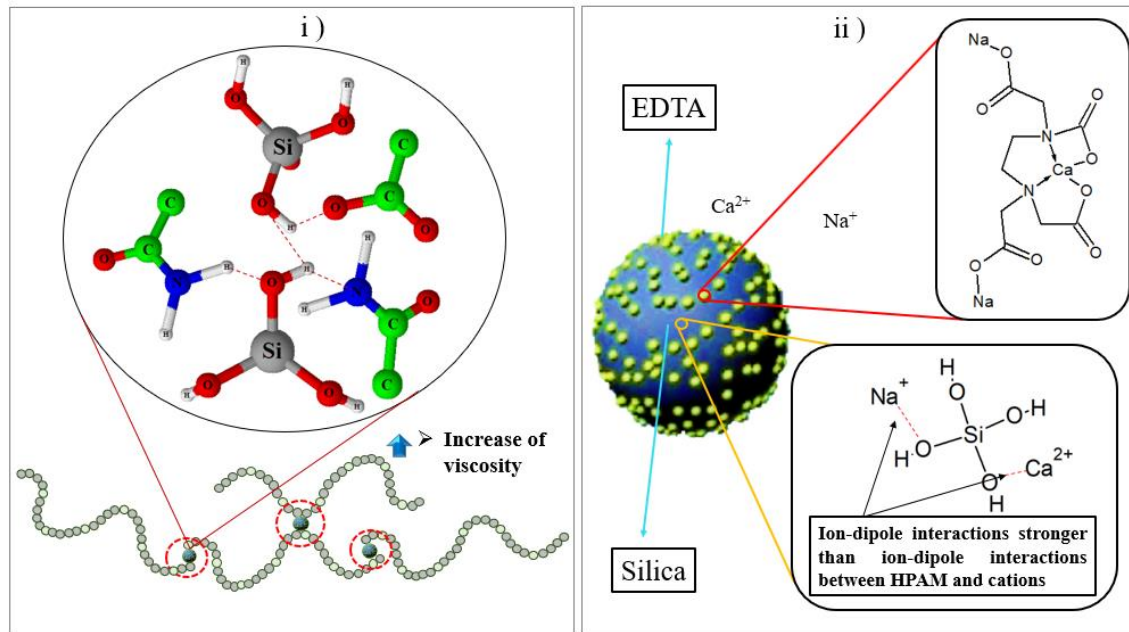
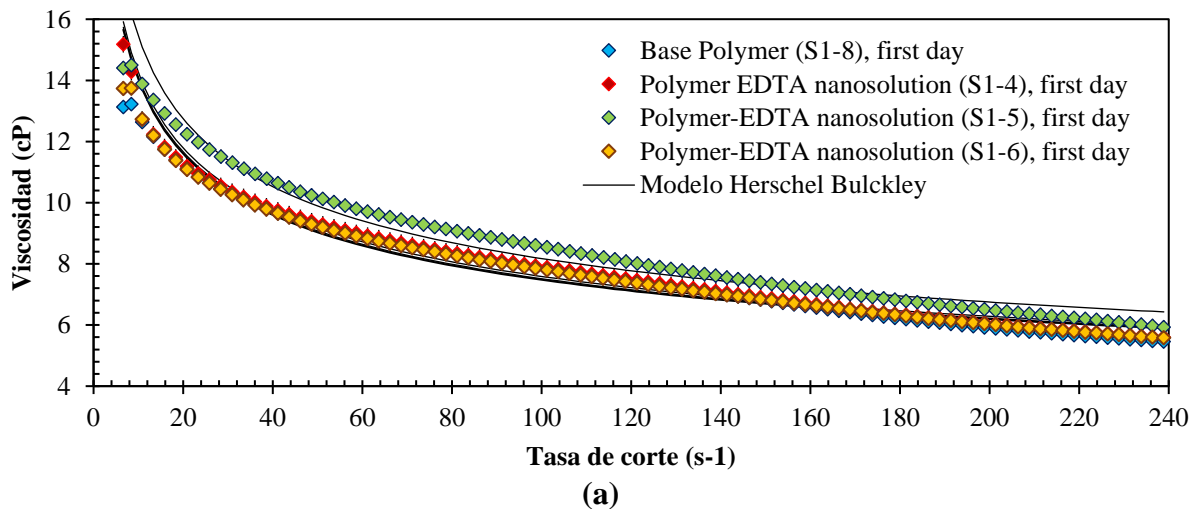


Figura 7. Esquema de los dos mecanismos principales que reducen la degradación del polímero mediante el uso de nanocompuestos EDTA.

Las Figuras 8 y 9 ilustran el comportamiento reológico de la solución de polímero base (S1-8) y nanosoluciones de polímero-EDTA preparadas a partir de soluciones salinas S1 que incluyen 2000 mg. L⁻¹ de HPAM (S1-4 a S1-6) en la primera y último día, respectivamente.



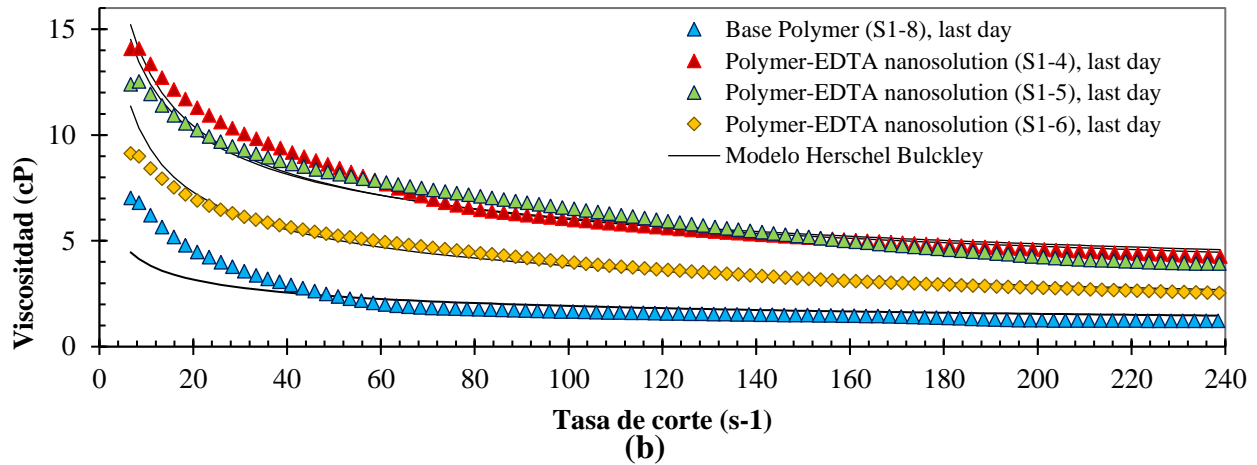


Figura 8. Viscosidad vs tasa de cizallamiento para las soluciones poliméricas incluyendo 2000 mg. L⁻¹ HPAM a) primer día y b) último día.

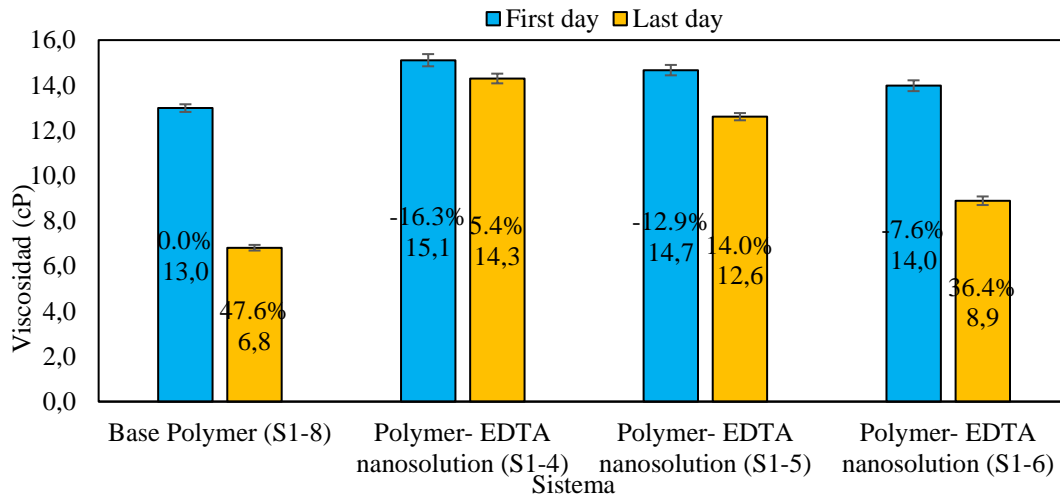
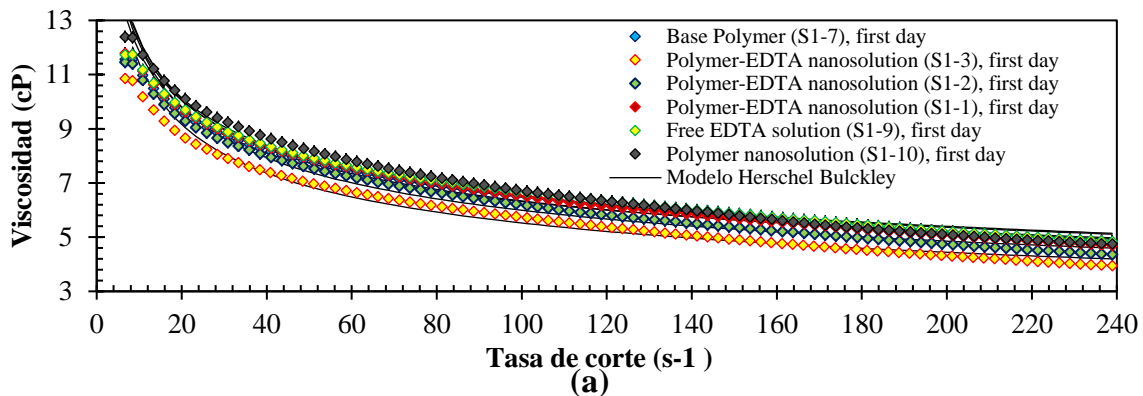


Figura 9. El porcentaje de reducción de la viscosidad de las soluciones de polímero incluyendo 2000 mg. L⁻¹ HPAM a la velocidad de corte de 7,3 s⁻¹.

El comportamiento reológico de los nanocompuestos polímero-EDTA que incluyen 1000 mg. L⁻¹ de HPAM se muestra en las Figuras 10 y 11.



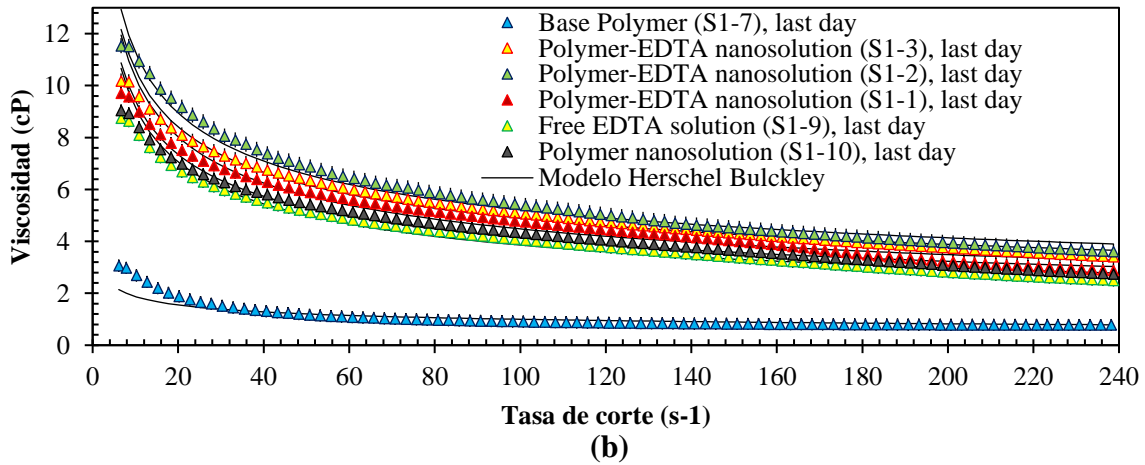


Figure 10. Viscosidad vs tasa de cizallamiento para las soluciones poliméricas incluyendo 1000 mg. L⁻¹ HPAM a) primer día y b) último día (S1).

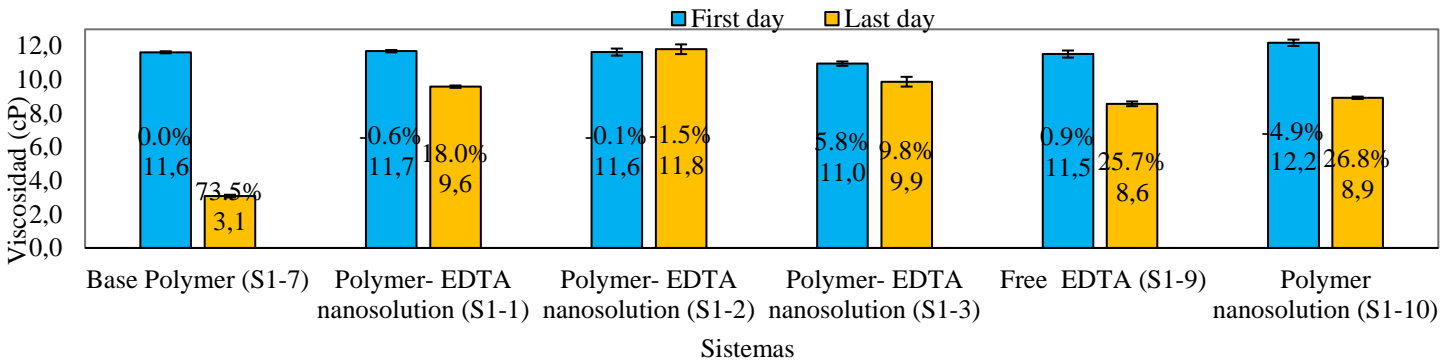


Figura 11. El porcentaje de reducción de la viscosidad de las soluciones de polímero que incluyen 1000 mg. L⁻¹ HPAM a la velocidad de corte de 7,3 s⁻¹ (S1).

Existe una alta afinidad entre los iones de calcio (iones divalentes) y HPAM, lo que resulta en una alta degradación del polímero. Para examinar el efecto de los iones divalentes en la reducción de la viscosidad, se prepararon cuatro soluciones de polímeros diferentes a partir de solución salina S2 y 1000 mg. L⁻¹ de HPAM (ver Figuras 12 y 13).

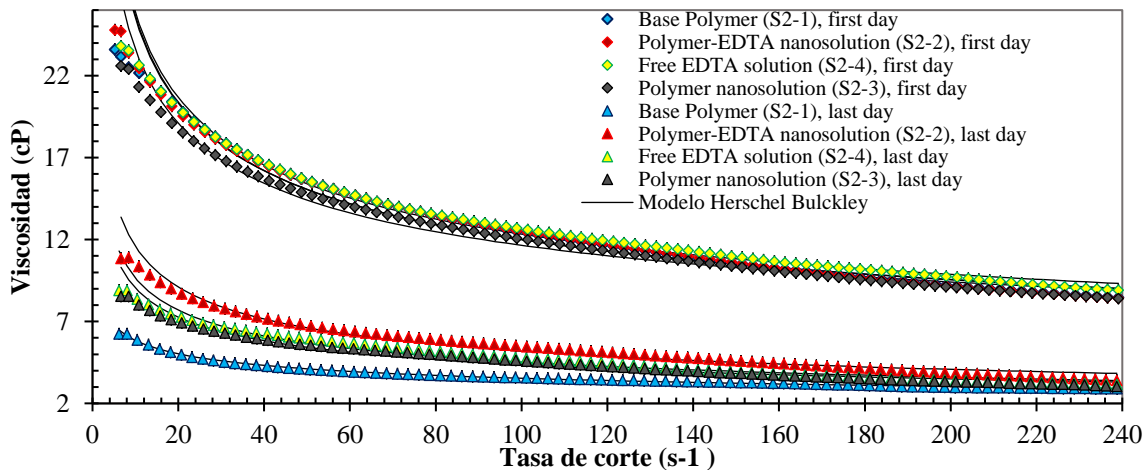


Figura 12. Viscosidad Vs Tasa de corte para sistemas poliméricos en salmuera S2 con 1000 mg/L de HPAM en el primer y último día.

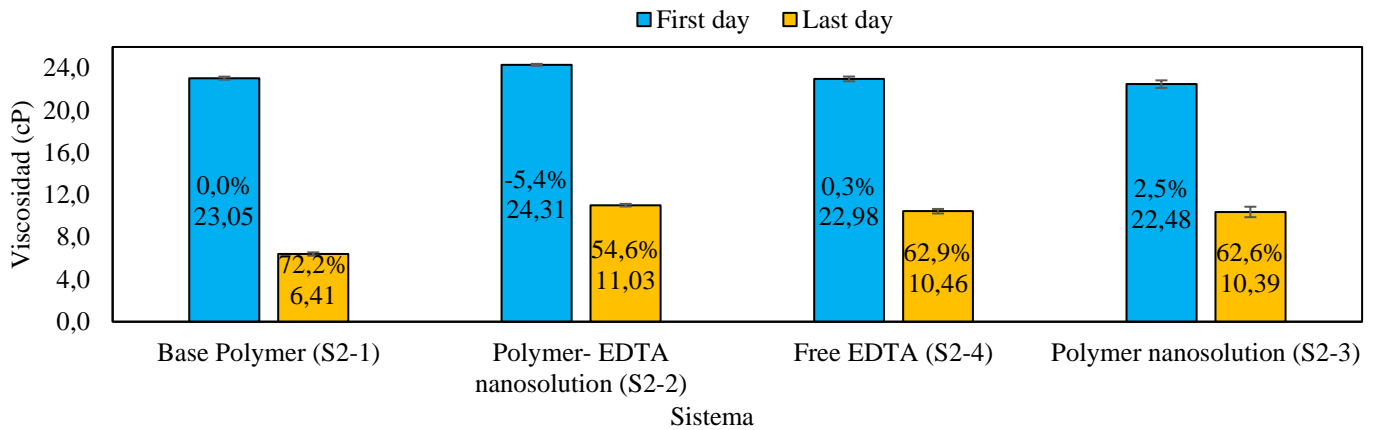


Figura 13. El porcentaje de reducción de la viscosidad de las soluciones de polímero que incluyen 1000 mg. L^{-1} HPAM a la velocidad de corte de $7,3 \text{ s}^{-1}$ (S2).

Para investigar el efecto de los iones de sodio en la reducción de la viscosidad, se prepararon cuatro soluciones de polímeros diferentes a partir de solución salina S3 y 1000 mg. L^{-1} de HPAM (S3-1 a S3-4) (ver Figuras 14 y 15).

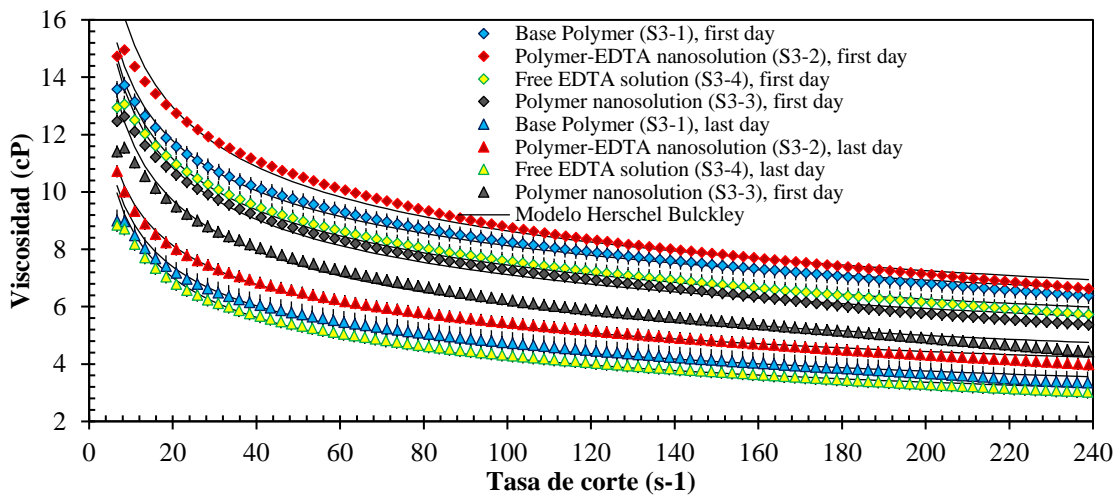


Figura 14. Viscosidad Vs Tasa de corte para soluciones de polímero preparadas a partir de S2 y 1000 mg. L^{-1} HPAM en el primer y último día.

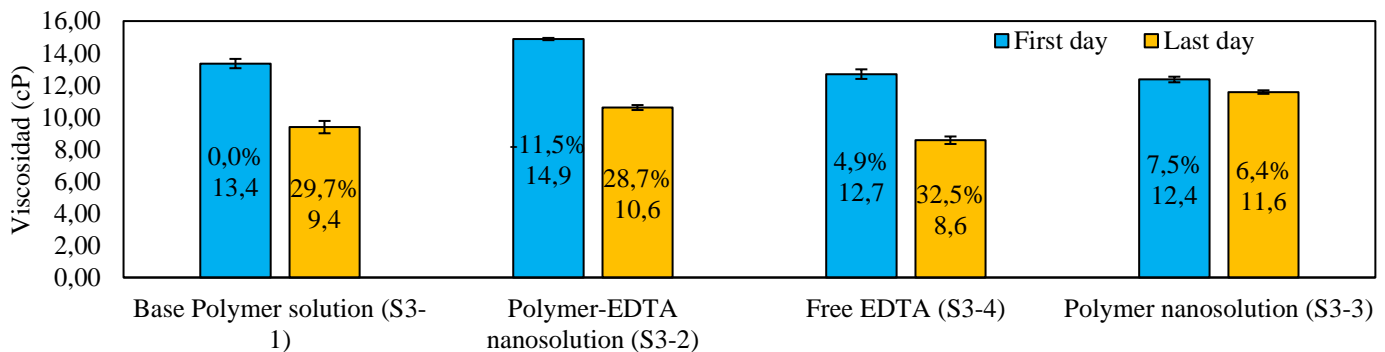


Figura 15. El porcentaje de reducción de la viscosidad de las soluciones de polímero que incluyen 1000 mg. L^{-1} HPAM a la velocidad de corte de $7,3 \text{ s}^{-1}$ (S3).

Discusión

Pruebas de adsorción

Adsorción y desorción en salmuera. Ambas isotermas de adsorción siguen un comportamiento Tipo III según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Thommes et al., 2015). Este tipo de isoterma de adsorción indica una baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato a bajas concentraciones de cationes. La cantidad de cationes adsorbidos en el nanocompuesto de EDTA fue mayor que para las nanopartículas de sílice pirógena, como se puede ver en la Figura 4. Esto se puede atribuir al hecho de que el EDTA en el nanocompuesto forma complejos de armonía con los cationes. El modelo SLE describió de manera correcta los resultados experimentales con valores de RMSE% < 5%. Los parámetros SLE se muestran en la Tabla 2, el parámetro H para ambos sistemas indica una mayor afinidad entre el nanocompuesto EDTA y los cationes, y el parámetro K indica una mayor autoasociación entre las moléculas de adsorbato para el sistema de sílice pirógena. Los puntos de desorción indican que una mayor cantidad de cationes permanecieron adsorbidos después del proceso de desorción para el nanocompuesto de EDTA, lo que puede atribuirse al hecho de que el EDTA forma complejos con los iones en la salmuera.

Adsorción en solución de polímero. Ambas isotermas de adsorción siguen un comportamiento Tipo III según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Thommes et al., 2015). Este tipo de isoterma de adsorción indica una baja afinidad entre el nanomaterial y el polímero a bajas concentraciones. Hay una adsorción de polímero más alta para la sílice pirógena. Esto se debe a que las nanopartículas de sílice tienen una mayor área superficial y, por tanto, un mayor número de sitios activos. Además, el HPAM es atraído por los grupos silanol de las nanopartículas y no por el EDTA, incluso el EDTA y el HPAM se repelen por cargas electrostáticas, lo que reduce la afinidad entre el nanocompuesto EDTA y el HPAM.

Degradación termoquímica del polímero. Las soluciones de polímero en las Figuras 8 y 9 mostraron un comportamiento no newtoniano y la viscosidad cambió con las velocidades de corte. Mientras que la solución de polímero base preparada a partir de solución salina S1 (S1-8) tenía una viscosidad de 13.0 cP el primer día. Ambas nanosoluciones de polímero-EDTA preparadas a partir de 200 (S1-4) y 500 (S1-5) mg. L⁻¹ de nanocompuesto de EDTA experimentaron en el último día una reducción de viscosidad de 5.4 y 14%, respectivamente. Por lo tanto, hubo una notable reducción de la degradación térmica del polímero debido al uso de nanocompuestos de EDTA, ya que la solución de polímero base sufrió una pérdida de viscosidad del 47.6 %.

Según las Figuras 10 y 11, hubo una alta degradación térmica (3,1 cP, 73,5 %) en la solución de polímero base preparada a partir de solución salina S1 (S1-7) después de 7 días. Las nanosoluciones de polímero-EDTA que incluyen 200 (S1-1) y 1000 (S1-3) mg. L⁻¹ de nanocompuesto de EDTA tuvieron una reducción de la viscosidad baja del 18 % (9,6 cP) y del 9,8 % (9,9 cP), respectivamente. Hubo una reducción insignificante de la viscosidad (11,8 cP) en la nanosolución de polímero-EDTA que incluía 500 mg. L⁻¹ de nanocompuesto de EDTA (S1-2) después de 7 días. Por lo tanto, se eligió el nanocompuesto EDTA de 500 mg. L⁻¹ como la concentración más efectiva de nanocompuesto. Sin embargo, para reducir la cantidad de nanocompuesto de EDTA, se seleccionó el nanocompuesto de polímero-EDTA preparado a partir de 200 mg. L⁻¹ de nanocompuesto de EDTA para realizar otras pruebas de reología. Los resultados revelaron que la solución de polímero base incluía 2000 mg. L⁻¹ de HPAM (S1-8) es más resistente a la degradación térmica que el de 1000 mg. L⁻¹ HPAM (S1-7) principalmente porque el polímero incluye 2000 mg. L⁻¹ HPAM tenía redes de polímeros más fuertes y estables. Por lo tanto, el nanocompuesto de EDTA tuvo un efecto más significativo en la reducción de la degradación térmica del polímero en las nanosoluciones de polímero-EDTA que incluyen 1000 mg. L⁻¹ HPAM que aquellos con 2000 mg. L⁻¹ HPAM.

Los resultados mostraron que las soluciones de polímeros que incluían solo NP de sílice pirogénica y EDTA libre tenían una degradación térmica considerable del 26,8 % (8,9 cP) y del 25,7 % (8,6 cP) después de 7 días, respectivamente, siendo un poco más eficaces las nanopartículas de sílice pirogénica que el EDTA libre. en solución de polímero para reducir la degradación térmica. Las Figuras 12 y 13 ilustran que la solución de polímero base (S2-1) tenía una viscosidad inicial de 23,1 cP a una velocidad de corte de 7,3 s⁻¹. La adición de 200 mg. L⁻¹ de nanocompuesto de EDTA a la solución de polímero (S2-2) mejoró la viscosidad de la solución de polímero hasta 24,3 cP, lo que significa la reducción de la degradación química inicial del polímero en un 5,4 %. Después de siete días, mientras que la reducción de viscosidad máxima (6,4 cP, 72,2 %) se produjo en la solución de polímero base (S2-1), la nanosolución de polímero-EDTA (S2-2) tuvo el valor de viscosidad máxima (11,0 cP) con una degradación porcentaje del 54,6% debido a los efectos termoquímicos. La solución de polímero que incluía solo NP (S2-3) tenía una viscosidad de 8,5 cP después de 7 días, mientras que la otra solución que incluía solo EDTA (S2-4) era de 8,7 cP. Por lo tanto, hubo una mayor pérdida de viscosidad (63 %) en las soluciones de polímero que incluían solo NP o solo EDTA libre en comparación con las soluciones que incluían nanocompuestos de EDTA.

Según las Figuras 14 y 15, la solución de polímero base (S3-1) y la nanosolución de polímero-EDTA (S3-2) tenían una viscosidad inicial de 13,4 y 14,9 cP a una velocidad de corte de 7,3 s⁻¹, respectivamente. Esto indica que el nanocompuesto de EDTA redujo la degradación química inicial del polímero en un 11,5 %. Después de siete días, aunque el nanocompuesto de polímero-EDTA mostró el valor de viscosidad inicial máxima, la nanosolución de polímero preparada solo con NP de sílice tuvo la cantidad máxima de viscosidad después de siete días y la degradación térmica más baja (11,6 cP, 6,4%). Sin embargo, dado que la reducción de la viscosidad para la solución de polímero base fue mayor que para la nanosolución de polímero y EDTA, el nanocompuesto de EDTA aún tuvo un efecto

positivo en la disminución de la degradación de la viscosidad. Esto significa que el EDTA en el nanocompuesto de EDTA inicialmente puede interactuar con los iones monovalentes de sodio (Na^+) formando complejos débiles, que pueden ser inestables. Por lo tanto, dado que la adsorción del polímero es mayor para las nanopartículas de sílice pirógena que para el nanocompuesto de EDTA, las nanopartículas de sílice pirógena reducen aún mejor la degradación térmica después de los siete días.

Conclusiones

En este estudio, se intentó evaluar el papel de los nanocompuestos de EDTA en la reducción de la viscosidad de las soluciones de polímeros. Los resultados confirmaron que la concentración de HPAM, la concentración de nanocompuesto de EDTA y el tipo de soluciones salinas podrían afectar el rendimiento del nanocompuesto de EDTA. Por ejemplo, el nanocompuesto de EDTA tuvo una eficiencia más significativa en las nanosoluciones de polímero-EDTA que incluían 1000 mg. L^{-1} de HPAM que aquellas con 2000 mg. L^{-1} de HPAM. Además, las soluciones salinas preparadas a partir de la sal de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fueron más responsables de los nanocompuestos de EDTA que aquellas con sales de NaCl . Los resultados confirmaron que hubo menos del 2% de reducción de la viscosidad en la nanosolución de polímero-EDTA que incluía 500 mg. L^{-1} de nanocompuesto de EDTA con polímero a 1000 mg/L . Por lo tanto, el nanocompuesto de EDTA es un gran nanomaterial para ser implementado en procesos de inundación de polímeros en el campo, reduciendo la cantidad requerida de polímero y disminuyendo la degradación termoquímica de la solución de polímero.

Referencias

- Abdullahi, M., Rajaei, K., Junin, R., & Bayat, A. E. (2019). Appraising the impact of metal-oxide nanoparticles on rheological properties of HPAM in different electrolyte solutions for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 172, 1057–1068. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.013>
- Agista, M. N., Guo, K., & Yu, Z. (2018). A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/app8060871>
- American Petroleum Institute. (1990). Recommended practices for Evaluation of Polymers used in Enhanced Oil Recovery Operations. <https://doi.org/10.6015/psrp.13.01.0125>
- Chen, M., & Reid, R. S. (2006). Solution speciation in the aqueous Na(I)-EDTA and K(I)-EDTA systems. *Canadian Journal of Chemistry*, 71(5), 763–768. <https://doi.org/10.1139/v93-100>
- Clarke, A., Howe, A. M., Mitchell, J., Staniland, J., & Hawkes, L. A. (2015). How Viscoelastic-Polymer Flooding Enhances Displacement Efficiency. *SPE Journal*, 21(03), 0675–0687. <https://doi.org/10.2118/174654-pa>
- Corredor, L. M., Husein, M. M., & Maini, B. B. (2019). A review of polymer nanohybrids for oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102018. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102018>
- Giraldo, L. J., Giraldo, M. A., Llanos, S., Maya, G., Zabala, R. D., Nassar, N. N., Franco, C. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). The effects of SiO_2 nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159, 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.009>
- Maghzi, A., Kharrat, R., Mohebbi, A., & Ghazanfari, M. H. (2014). The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery. *Fuel*, 123, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.017>
- Montoya, T., Coral, D., Franco, C. A., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2014). A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the “chemical theory.” *Energy and Fuels*, 28(8), 4963–4975. <https://doi.org/10.1021/ef501020d>
- Skoog A., D., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). Complexation and Precipitation Reactions and Titrations. In C. Simpson, S. Kiselica, A. Landsberg, & R. Schwartz (Eds.), *Fundamentals of analytical chemistry* (Ninth, pp. 414–437). Mary Finch.
- Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies, third edition. In John Wiley & Sons, LTD. <https://doi.org/10.1002/jrs.1238>
- Thomas, A. (2019). Chemical Enhanced Oil Recovery Methods. In *Essentials of Polymer Flooding Technique* (pp. 27–31).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Yappert, M. C., & DuPre, D. B. (2009). Complexometric Titrations: Competition of Complexing Agents in the Determination of Water Hardness with EDTA. *Journal of Chemical Education*, 74(12), 1422. <https://doi.org/10.1021/ed074p1422>

Zheng, C., Cheng, Y., Wei, Q., Li, X., & Zhang, Z. (2017). Suspension of surface-modified nano-SiO₂ in partially hydrolyzed aqueous solution of polyacrylamide for enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 524(February), 169–177.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.026>