



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

GELES POLIMÉRICOS ENTRECruzADOS ORGÁNICAMENTE COMO BLOQUEADORES NO SELECTIVOS PARA MEDIO POROSO HOMOGÉNEO

TESIS DE LICENCIATURA
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN MATERIALES

PRESENTA

JESÚS CONCEPCIÓN MACUXTLE MALPICA

DIRECTOR DE TESIS

DR. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

CO-DIRECTOR DE TESIS

DRA. NATALYA VICTOROVNA LIKHANOVA



PUEBLA, PUE., MAYO 2023

Agradecimientos

A Ignacia Malpica Valdivia

Por ser la mejor madre que pude haber tenido, a quien tengo la suerte de tener siempre a mi lado incondicionalmente y por ser la persona más ejemplar que he conocido en mi vida; el amor y respeto al prójimo que me has mostrado, hoy son los valores más grandes que poseo.

A Aurelio Macuixtle Itehua

Apa Lelo Q.E.P.D fuiste como un padre, quien me brindó amor a manos llenas sin tener la necesidad de hacerlo, aprendí mucho de ti y gracias a todo lo que podía ver de tu persona, tengo la intención de ser un hombre honorable.

A mis hermanas Rosa, Luz María y Verónica Macuixtle Malpica

Por el esfuerzo que hicieron a lo largo de todos estos años de universidad, gracias a ustedes yo tuve la oportunidad de cumplir todos mis objetivos académicos que nos llenan de orgullo en la familia.

A mis asesores de tesis Dr. Octavio Olivares Xometl y Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Por ser tan gentiles y solidarios durante la realización de la presente, especialmente gracias por darme la oportunidad de estar en el instituto y aprender de ustedes sin limitarse a compartir su valioso conocimiento. A ambos, mi más sincero respeto y admiración.

Al Instituto Mexicano del Petróleo

Por el apoyo en la realización de las pruebas experimentales, así como también, por rodearme de excelentes profesionales de la investigación.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Por ser mi casa de estudios universitarios, a la comunidad BUAP que me recibió con los brazos abiertos desde el primer día y me brindó oportunidades únicas en mi vida universitaria.

Índice General

I. ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
II. ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
III. ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	V
IV. RESUMEN.....	VI
V. ABSTRACT.....	VII
VI. INTRODUCCIÓN.....	VIII
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	10
2. JUSTIFICACIÓN.....	11
3. OBJETIVOS.....	12
3.1 GENERAL.....	12
3.2 ESPECÍFICOS.....	12
4. HIPÓTESIS.....	13
5. MARCO TEÓRICO.....	14
5.1 ORIGEN DE LA PRODUCCIÓN DE AGUA EN EL YACIMIENTO.....	14
5.1.1 <i>Acuífero activo</i>	14
5.1.2 <i>Inyección de agua-Recuperación secundaria</i>	16
5.2 CLASIFICACIÓN DEL AGUA PRODUCIDA Y LOS MECANISMOS DE SU INTRUSIÓN.....	17
5.3 CONTROL DE AGUA.....	20
5.3.1 <i>Métodos mecánicos</i>	21
5.3.2 <i>Métodos químicos</i>	22
5.4 ESTADO DE ARTE DE GELES POLIMÉRICOS.....	24
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
6.1 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMERO BASE.....	35
6.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE LOS SISTEMAS GELANTES.....	36
6.3 PRUEBAS ISOTÉRMICAS DE LA ESTABILIDAD DE LOS GELES.....	37
6.4 GRADO DE HINCHAMIENTO DE LOS GELES.....	38
6.5 PRUEBAS DE BLOQUEO DEL AGUA EN EL MEDIO POROSO.....	38
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
7.1 CARACTERIZACIÓN DE TERPOLÍMERO.....	42
7.2 FORMACIÓN DEL GEL RÍGIDO.....	44
7.3 PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DE GEL.....	46
7.4 RESISTENCIA TÉRMICA DEL GEL.....	52
7.5 EFICIENCIA DE GEL PARA EL BLOQUEO DEL AGUA EN EL MEDIO POROSO.....	56

8. CONCLUSIONES.....	63
9. REFERENCIAS	64

I. Índice de Figuras

Figura 1. Acuífero activo en operaciones de extracción.	15
Figura 2. Desplazamiento del hidrocarburo en la recuperación mejorada.	17
Figura 3. CAP dinámico.....	18
Figura 4. Fractura entre pozo inyector y productor.....	19
Figura 5. Conificación de agua.	20
Figura 6. Tapón mecánico en bloqueo de acuífero.	22
Figura 7. Monómeros utilizados para la obtención del terpolímero.....	35
Figura 8. Estructura del terpolímero utilizado para preparación de los geles.	35
Figura 9. Configuración experimental en la prueba de permeabilidad.	41
Figura 10. RMN de ¹ H del terpolímero P(AA-VP-LI).	42
Figura 11. TGA de ¹ H del terpolímero P(AA-VP-LI).	43
Figura 12. Esquema de hidrólisis del reticulante HMTA.....	44
Figura 13. Esquema de formación de 2,4,6 tri(hidroximetil)benceno-1,3-dioles a partir de los reticulantes resorcinol y HMTA.....	45
Figura 14. Esquema de formación de metilenglicoles del terpolímero y formaldehído.	45
Figura 15. Esquema de formación de la red tridimensional de terpolímero reticulado.	45
Figura 16. Esquema de reacción de bisulfito de sodio con el oxígeno disuelto en el medio acuosos.	46
Figura 17. Las fotografías del gel de la serie R-1.0 formado después de un día de exposición a 160 °C: a) antes de secar y b) después del proceso de secado.	47
Figura 18. Apariencia de los geles de la serie R-0.9 a lo largo de tiempo.	52
Figura 19. Apariencia de los geles de las series R-1.0 y R-1.1 después de 24 horas de exposición a 160 °C.	53
Figura 20. Apariencia de los geles de la serie R-1.0-F después de 5 días de exposición a 160 °C..	54
Figura 21. Apariencia de los geles de la serie R-1.0-F después de 30 días de exposición a 160 °C.	55
Figura 22. Apariencia del núcleo después de la prueba de control del agua.....	62

II. Índice de Tablas

Tabla 1. Composición de agua de producción.....	36
Tabla 2. Composición de los sistemas gelantes formados.	37
Tabla 3. Códigos de apariencia visual del gel por el método de Sydansk.....	37
Tabla 4. Composición de la roca Berea (% peso).	39
Tabla 5. Característica de la roca Berea.	39
Tabla 6. Datos de TGA de terpolímero.	44
Tabla 7. Porcentaje de hinchamiento de los geles.	47
Tabla 8. Códigos de apariencia visual de los geles de este estudio, según la escala de Sydansk después de la exposición a temperatura de 160 °C varios días.	56
Tabla 9. Los FRR calculados a base de la prueba en núcleo.....	60

III. Índice de Gráficas

Gráfica 1. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-0.9 durante el tiempo de 0.5 a 10 días a temperatura de 160 °C.	49
Gráfica 2. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-1.0 durante el tiempo de 0.5 a 30 días a temperatura de 160 °C.	50
Gráfica 3. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-1.1 durante el tiempo de 0.5 a 10 días a temperatura de 160 °C.	51
Gráfica 4. Comportamiento de la presión diferencial durante la caracterización del núcleo de la roca.	57
Gráfica 5. Comportamiento de la presión diferencial durante la inyección de la salmuera a al núcleo de la roca posterior a 24 horas después de inyección del sistema gelante.	58
Gráfica 6. Comportamiento de la presión diferencial durante la inyección del agua al núcleo de la roca posterior a 10 días de añejamiento del núcleo con el gel.	59
Gráfica 7. Comportamiento de la presión diferencial vs gastos de inyección durante la prueba en núcleo con el gel colocado.	60
Gráfica 8. Eficiencia del bloqueo del agua por un gel in situ en el núcleo de la roca.	61

IV. Resumen

En la presente investigación se desarrolla una solución a la producción excesiva de agua en las operaciones de extracción de petróleo por medio de un sistema químico. El gel sintetizado es caracterizado y evaluado en un núcleo de roca para determinar su eficiencia como bloqueador de la permeabilidad bajo condiciones específicas de temperatura y salinidad en nuestro país.

En el capítulo 5 se enlistan el origen y los tipos de intrusión de agua en los yacimientos de petróleo, describiendo la forma en la que afectan a la formación y su interés desde el punto de vista económico. Seguido se dan a conocer los dos métodos principales de control de agua producida, mencionando sus ventajas y desventajas en sus respectivas aplicaciones. Por último, se presenta una revisión del estado de arte de sistemas químicos aplicados en las cercanías de pozos petroleros y su eficiencia al corte de agua.

En el capítulo 6 se detalla la metodología experimental llevada a cabo en la investigación. Por una parte, la formulación y caracterización del gel polimérico y, por otra parte, se precisan los parámetros de la prueba en el núcleo de arenisca y el procedimiento realizado. El capítulo 7 contiene el análisis de resultados, comenzando con la caracterización de la estructura polimérica y el comportamiento térmico del polímero, continuando se presenta el grado de hinchamiento y comportamiento térmico del sistema tras meses de exposición a temperatura de 160 °C. Finalmente se detalla su rendimiento como modificador de permeabilidad en el núcleo de la roca.

Al término de la presente se enumeran las conclusiones pertinentes al sistema químico y su alcance de aplicación de acuerdo con los resultados obtenidos.

V. Abstract

In the present research work, a solution to the excessive production of water during oil extraction operations by means of a chemical system is developed. A gel synthesized for this purpose was characterized and evaluated in a rock core in order to assess its efficiency as permeability blocking agent under specific temperature and salinity conditions that are characteristic in our country.

In Chapter 5, the origin and water intrusion types present in oil reservoirs are listed, describing the way through which a given formation is affected and their interest from the economic point of view. Afterward, the two main methods for controlling production water are introduced, mentioning the advantages and disadvantages of their application. Finally, a review of the state of the art of chemical systems employed near oil wells and their water cut efficiency is carried out.

Chapter 6 deals in detail with the experimental methodology performed throughout the research. On the one hand, the formulation and characterization of the polymeric gel are shown and on the other hand, the test parameters in the sandstone core and carried out procedure are specified. Chapter 7 features the analysis of results starting with the polymeric structure characterization and polymer thermal behavior; then, the swelling degree and thermal behavior of the system after three months of exposure to 160 °C are established and discussed, respectively. In the end, the polymer performance as permeability modifier of the rock core is analyzed.

The conclusions drawn from testing the chemical system and application scope are described according to the obtained results.

VI. Introducción

En las actividades de explotación y producción en la industria del petróleo, los altos volúmenes de agua coproducida dentro de un pozo es uno de los mayores retos a los que se enfrentan los ingenieros.

El control de agua en el fondo del pozo productor de aceite es un tema de interés, ya que no solo afecta las condiciones de recuperación del crudo, sino también, es un factor económico a considerar. A partir de las cantidades de agua producida con respecto a los volúmenes de petróleo recuperados, se puede determinar la viabilidad económica de la producción. Por tal motivo, es indispensable el estudio y desarrollo de metodologías que permitan controlar la elevada producción de agua en el proceso de recuperación con el fin de alargar la vida útil del pozo.

Varios estudios se han realizado en el área de control de corte de agua, por lo general en etapas tardías del proceso de recuperación, donde se tiende a producir elevados volúmenes de agua. De las metodologías utilizadas destacan los métodos mecánicos y químicos por su versatilidad de aplicación.

Dichos métodos funcionan de forma similar modificando la permeabilidad de la roca, bloqueando el paso del fluido dentro del medio poroso, sin embargo, la falta de conocimiento de las condiciones geológicas y escasos estudios realizados al yacimiento han generado un gran número de casos en los que la solución para el control de corte de agua sea el erróneo. El diagnóstico del problema específico en el fondo del pozo se vuelve un factor determinante para desarrollar una estrategia adecuada que solucione en mayor medida los inconvenientes del agua coproducida.

El uso de bloqueadores, sean mecánicos o químicos, dependerá del problema presente en el pozo. Regularmente, el uso de modificadores de permeabilidad químicos son una mejor opción en situaciones donde existe un acuífero activo próximo o alguna fractura en la matriz rocosa, mientras que los tapones mecánicos se utilizan en las cercanías del pozo productor por alguna falla en la tubería.

Dentro de los métodos químicos, los geles poliméricos a base de poliacrilamida (PAM) son los más comunes. El costo y la reactividad con diversos reticulantes hacen que PAM siga siendo mayormente utilizado en la producción de geles con buenas propiedades reológicas.

1. Planteamiento del Problema

En las operaciones de extracción de crudo, la intrusión de agua se da principalmente por fracturas y zonas de alta permeabilidad de las rocas en las cercanías del pozo productor durante la inyección de agua como medio de desplazamiento de los hidrocarburos o la presencia de un acuífero activo por empuje hidráulico.

En nuestro país, el problema se agrava teniendo en consideración que las regiones donde se ubican los yacimientos más importantes presentan fracturas que se extienden por la matriz rocosa, produciendo sobre muy altos cortes de agua. La mayoría de los yacimientos explotados en México se encuentran en etapas maduras del proceso, con grandes volúmenes de fluidos de recuperación inyectados, lo que impacta directamente en la factibilidad económica de la producción del hidrocarburo y un costo elevado de tratamiento cuando el agua emerge a la superficie. Además, el agua coproducida contiene alta cantidad de sales disueltas y la temperatura en el fondo de pozo, por lo regular, está por encima de 100 °C.

2. Justificación

La producción de agua en las actividades de explotación en la industria del petróleo tiene un fuerte impacto en la viabilidad de los proyectos. Se estima que aproximadamente tres barriles de agua son producidos por cada barril de petróleo extraído. Ahora, teniendo en cuenta que dicha agua debe ser tratada cuando llegue a la superficie para ser reutilizada ya sea en el mismo yacimiento o en otras actividades, el costo del manejo de agua producida se eleva hasta miles de millones de dólares. Es muy común que las producciones de hidrocarburos se vean limitadas por los costos tan elevados que conlleva el exceso de agua, lo que, en algunos casos, causa que sea más factible económicamente dejar de explotar el yacimiento.

En las últimas décadas se ha puesto demasiado esfuerzo en encontrar alternativas eficientes para el control de agua producida a través de selladores mecánicos o químicos que bloqueen su paso a la formación, reduciendo significativamente el agua no deseada y al mismo tiempo aumentando la producción de hidrocarburos.

La principal y de la que tratará esta investigación es el uso de un gel polimérico reticulado a base de terpolímero iónico, que contiene en su estructura los monómeros, como acrilamida, vinilpirrolidona y líquido iónico. En la industria petrolera los bloqueadores de permeabilidad para control del agua en los pozos de producción se basan sobre geles a base de polímero sintético de poliacrilamida (PAM), el cual posee varias ventajas como su elevado peso molecular, grado de hidrólisis y su bajo costo de producción. Sin embargo, aunque la PAM rinde adecuadamente para la mayoría de los casos al corte de agua, se ha señalado que lo seguro es utilizarla en un límite de 90 °C en el yacimiento. Dado que en nuestro país la temperatura de los yacimientos supera los 100 °C y en algunos casos llega hasta 180 °C, es necesario desarrollar sistemas gelificantes nuevos con eficiente bloqueo del agua en los pozos de producción de petróleo que respondan a las condiciones actuales de los yacimientos mexicanos.

3. Objetivos

3.1 General

Evaluar la eficiencia de un sistema químico gelante a base de terpolímero iónico/resorcinol/hexametilentetramina a condiciones de salinidad (45,000 ppm de sólidos totales disueltos) y temperatura de 130 °C cuando es aplicado en un núcleo de roca arenisca como bloqueador no selectivo para los fluidos.

3.2 Específicos

- ✚ Sustentar el sistema químico elegido y explicar la metodología llevada a cabo en la presente investigación.
- ✚ Formar el gel, caracterizarlo según la escala Sydansk y estudiar su comportamiento térmico.
- ✚ Determinar el grado de sinéresis e hinchamiento presentado por el sistema bajo condiciones extremas de temperatura y salinidad.
- ✚ Obtener factores de resistencia residual al flujo de agua inyectada en el núcleo de la roca.

4. Hipótesis

El emplazamiento de un volumen determinado de solución gelante podría formar una barrera tridimensional evitando el flujo de agua por canales de alta permeabilidad en la roca en la zona cercana al pozo productor dentro de un yacimiento maduro con condiciones extremas de temperatura y salinidad.

La gelificación *in situ* del terpolímero reticulado bloquea los poros de la roca resistiendo al flujo de agua y permitiendo el aislamiento temporal de un intervalo de pozo productor de aceite, así disminuyendo los gastos de tratamiento de agua, además, posibilitando la redistribución de los fluidos en la zona cercana al pozo, siendo una opción rentable para los yacimientos con altos cortes de agua.

5. Marco teórico

5.1 Origen de la producción de agua en el yacimiento

El agua está presente en cada yacimiento petrolero, siendo el fluido más abundante dentro del mismo.¹ Si bien es cierto que el agua está localizada en los poros de las rocas junto al aceite, la mayor cantidad de agua producida proviene de zonas donde se acumula agua por la baja permeabilidad de las rocas, agravándose por la inyección de agua para la recuperación secundaria del hidrocarburo. Es evidente que el correcto entendimiento de las causas de producción excesiva de agua es fundamental para tomar decisiones sobre las posibles soluciones al corte de agua.

Al inicio de la extracción de aceite, la mezcla agua-aceite llega a la superficie con una mejor proporción que en etapas tardías del proceso. Esto debido a que cuanto mayor sea la recuperación del aceite, se requerirá mayor cantidad de fluido que lo desplace, de esta manera, la factibilidad de aceite extraído dependerá de los volúmenes de agua producida.²

La producción de agua es inevitable en la extracción de aceite debido a la variedad de formas en las que estará presente en el yacimiento. Así, se puede clasificar de acuerdo a su origen.

5.1.1 *Acuífero activo*

Gran cantidad de yacimientos petroleros tienen en común localizarse en regiones donde existen zonas con grandes cantidades de agua almacenada, llamados acuíferos.³ El agua migra hacia el pozo productor naturalmente por la caída de presión durante la producción, desplazándose a través de las rocas adyacentes y convirtiéndose en agua indeseada sino se controla, como se muestra en la Figura 1.

Los acuíferos pueden ser clasificados por el grado de mantenimiento de presión que ejercen dentro del yacimiento.⁴ Los primeros son los acuíferos activos, en los cuales existe una igualdad entre el flujo de agua y la extracción total de la formación, caracterizados por una lenta y constante declinación de presión que permite el equilibrio de la producción. Los segundos son los acuíferos limitados, que, por lo contrario, no compensan la caída de presión

durante la producción, teniendo que suministrar energía al sistema para arrastrar la formación.

Los altos volúmenes de agua provenientes de acuíferos deben ser tratados por modificadores de permeabilidad de las rocas que impidan el paso del agua hacia la zona de producción. Para esto, los ingenieros en yacimientos deben hacer un diagnóstico que permita controlar los gastos de agua sin dañar la producción de aceite. Sin embargo, si se hace un correcto uso del empuje hidráulico, como comúnmente se nombra a la energía que proporcionan los acuíferos activos sobre el yacimiento, puede ser suficiente para desplazar en un 40-70 % el hidrocarburo inicial y obtener factores de recuperación más altos.⁵

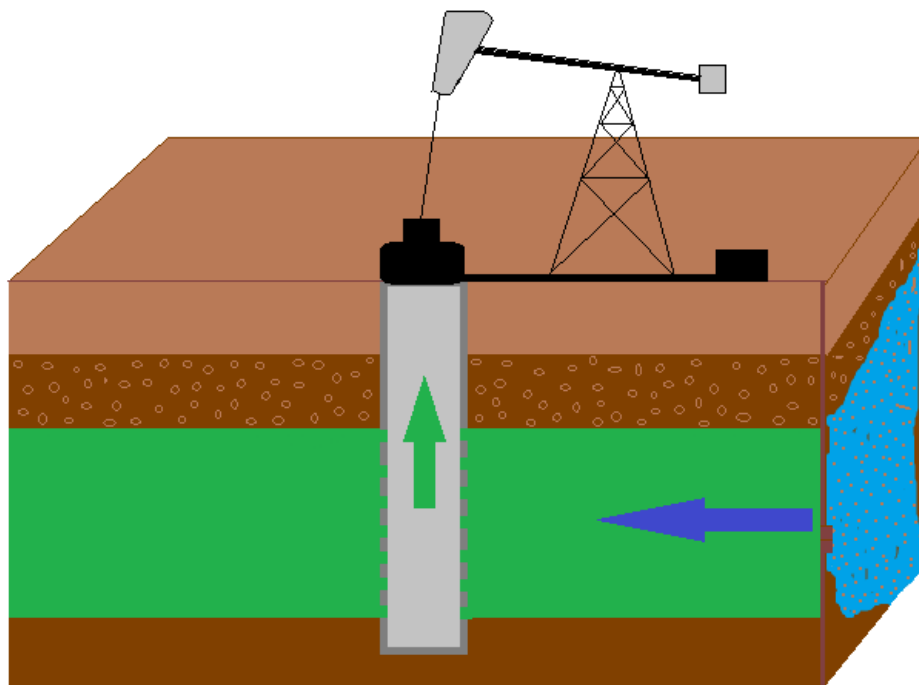


Figura 1. Acuífero activo en operaciones de extracción.

5.1.2 Inyección de agua-Recuperación secundaria

La segunda etapa de la extracción de aceite consiste en introducir energía desde fuera mediante la inyección de altos volúmenes de agua o gas (según las propiedades del yacimiento) que empuje la salida de la formación cuando la caída de presión no es compensada por el gas disuelto, capas de gas o algún acuífero presente en el yacimiento, véase en la Figura 2. El fluido inyectado comúnmente es agua, debido a su disponibilidad y bajo costo.⁶ Dado que las condiciones del yacimiento varían, la inyección de agua puede ser de distintas formas, siendo las más comunes la inyección periférica y por patrones de inyección. En la inyección periférica, el pozo inyector se localiza en el perímetro del yacimiento, cerca del contacto aceite y agua, o directamente en el acuífero, desplazando la formación hacia el pozo productor. Por otro lado, cuando se usan patrones de inyección, el arrastre de aceite es más localizado, ya que se utilizan varios pozos de inyección intercalados con pozos productores en forma lineal o alrededor.⁷

La inundación de agua puede aumentar la recuperación de aceite en un 10 a 30 %.⁶ Sin embargo, se tienen que tomar en cuenta varios factores para declinarse entre un método de inyección de agua y otro. Por ejemplo, en el caso de la inyección periférica, el gran volumen que tienen los acuíferos causa la inyección de grandes cantidades de agua para poder desplazar la formación, además el proceso es más tardado. Los aspectos por considerar para la que la recuperación secundaria sea lo más exitosa posible son: la geometría del yacimiento, las propiedades de las rocas y la formación, características de la recuperación primaria, así como la profundidad del yacimiento.

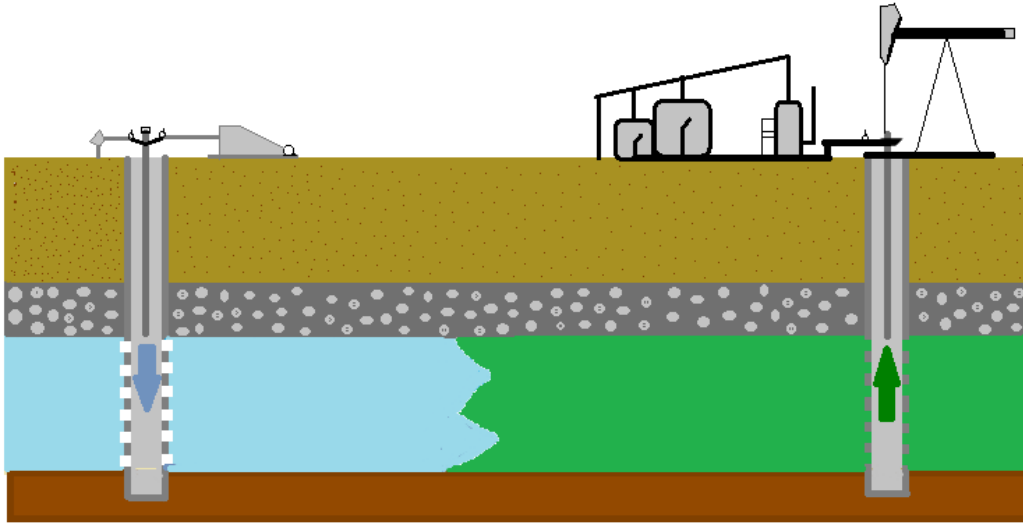


Figura 2. Desplazamiento del hidrocarburo en la recuperación mejorada.

5.2 Clasificación del agua producida y los mecanismos de su intrusión

El agua producida es toda aquella que emerge a la superficie desde los poros de las rocas, un acuífero activo adyacente o un pozo inyector de agua.⁸ Debido a que el agua es vital para la extracción del aceite y se encuentra presente durante todo el tiempo de producción, es de importancia definirla por su utilidad durante el proceso:

Agua buena: es el agua producida que se encuentra por debajo del límite económico en la relación agua-petróleo.⁹ Esta no se puede evitar sin disminuir el flujo de aceite, ya que tiene lugar de manera simultánea en los huecos de los poros de las rocas.

Agua de barrido: es la que proviene de un pozo inyector o un acuífero activo y es vital para el arrastre del petróleo en el yacimiento. Como se mencionó anteriormente, este tipo de agua producida es generada en grandes cantidades, por lo que, el tratamiento de esta determinará en mayor medida las reservas finales del yacimiento.¹⁰

Agua mala: es aquella que se produce en volúmenes mayores al límite económico dado por la relación agua-petróleo, por lo que la cantidad de petróleo recuperado no compensa los

gastos asociados al tratamiento del agua producida al llegar a la superficie.⁹ En estos casos cuando el agua inyectada ya no produce aceite por diversos factores como la canalización, se debe proceder a una recuperación mejorada si el yacimiento aún contiene cantidades considerables de hidrocarburo, cuando sea económicamente viable continuar con el proceso.

Existen varios tipos básicos de mecanismos de intrusión de agua en el pozo productor, algunos de los cuales pueden ser relacionados con la corrosión o fallas mecánicas en el revestimiento y tuberías, para solucionar este tipo de intrusión de agua se utilizan el cegado mecánico por medio de tapones, cemento o empacadores.¹¹

Sin embargo, existen varios mecanismos de intrusión del agua debido a la estructura del medio poroso alrededor del pozo productor o debido al tipo de pozo y su terminación.

- a) Contacto agua-petróleo dinámico: se origina en zonas donde la permeabilidad vertical es baja, ocasionando que el contacto agua-petróleo ascienda a un nivel donde existe una zona abierta del pozo durante la producción por empuje hidráulico. En un pozo vertical se puede solucionar utilizando un sistema mecánico como un tapón de cemento, mientras que en uno horizontal cualquier solución que abarque las cercanías del hueco que impida que el flujo de agua horizontal supere los límites de tratamiento y retarde la invasión de agua.

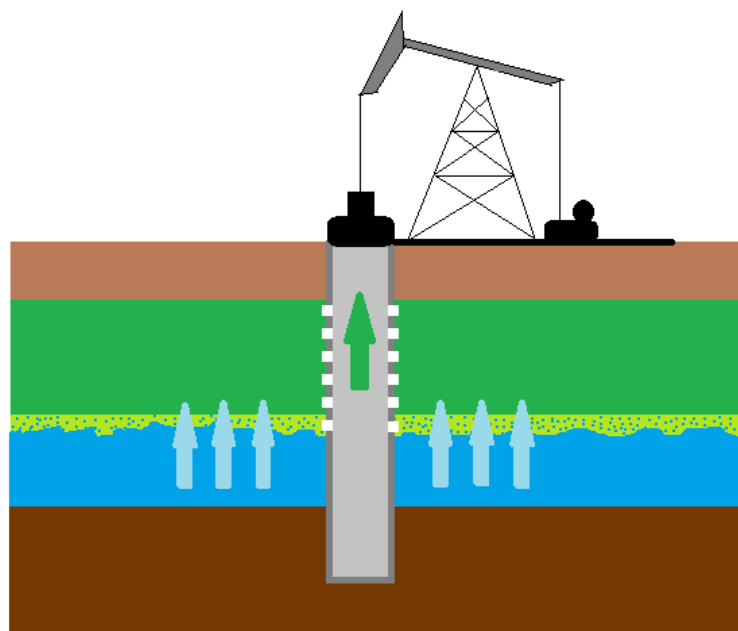


Figura 3. CAP dinámico.

- b) Fracturas o fallas entre inyector y productor: debido a fracturas naturales en el yacimiento, la inyección de agua puede invadir rápidamente los pozos productores. Para bloquear el paso de agua, se suelen utilizar geles.

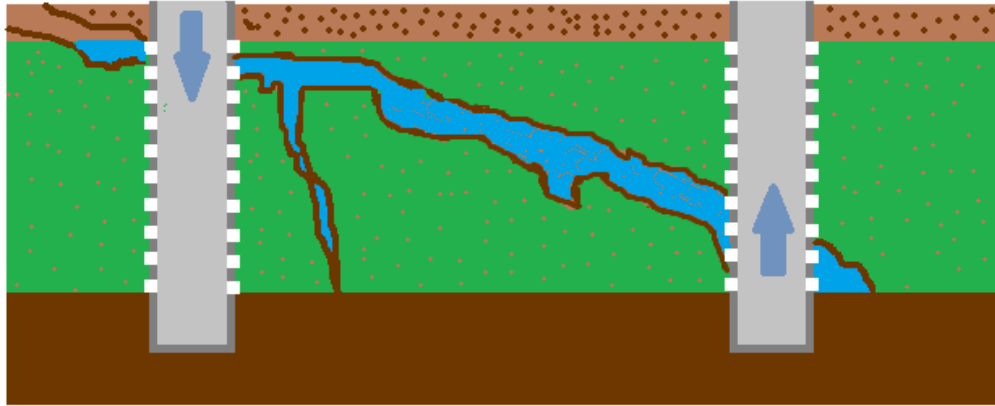


Figura 4. Fractura entre pozo inyector y productor.

- c) Conificación: en un pozo vertical cuando se tiene un contacto agua-petróleo cerca de los disparos del pozo inyector se suele formar una cúpide por la alta permeabilidad de la formación. Se debe de tener especial cuidado cuando los gastos de inyección sean altos, ya que aunque exista baja permeabilidad, se llegará a generar un cono de agua por empuje hidráulico desde el fondo del yacimiento.¹² En situaciones donde hay pequeños volúmenes de agua se coloca una capa de gel por encima del contacto agua-petróleo, sin embargo, no se podría colocar gel en zonas donde existen grandes cantidades de agua conificada por la dificultad de su emplazamiento. En este último caso se recomienda perforar uno o más huecos laterales de drenaje cerca del tope de la formación para reducir el efecto de conificación por caída de presión.

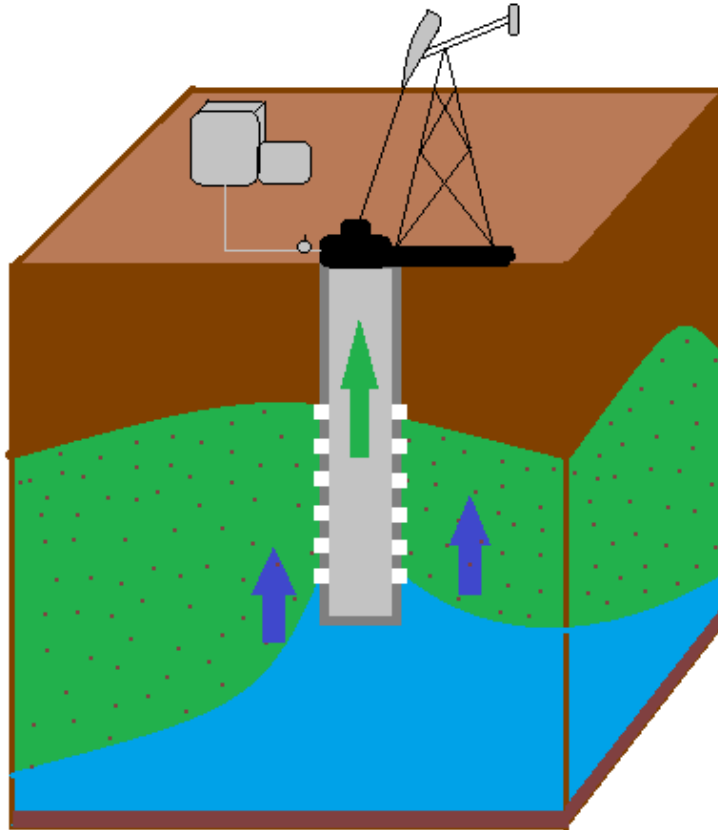


Figura 5. Conificación de agua.

5.3 Control de agua

Los tratamientos de corte de agua a nivel de pozo productor generalmente son de dos tipos: métodos mecánicos y químicos, o una combinación de ellos.¹³ Ambos deben cumplir con una serie de aspectos importantes en la producción de petróleo:¹⁴

- Nulo o mínimo daño a las zonas productoras de petróleo.
- Maximizar el bloqueo de zonas con alta producción de agua.
- Reducir la permeabilidad en canales de agua.

5.3.1 Métodos mecánicos

Los sistemas mecánicos se utilizan comúnmente en problemas relacionados con el pozo productor o en sus cercanías, como filtraciones en la tubería de revestimiento o ascenso de agua desde el fondo. Es sabido que los métodos mecánicos son menos costosos que los químicos, ya que no utilizan un equipo o instalaciones de apoyo para su implementación, sin embargo, se limitan a resolver problemas sencillos.¹⁵ El bloqueo se logra utilizando empacadores y selladores, que pueden ser clasificados como expandibles y no expandibles.¹⁶ Los expandibles incrementan su volumen hasta llenar la cavidad entre la fractura y el pozo, logrando aislamiento. Mientras que los no expandibles se inyectan en su forma natural como cementos y bloquean al secarse.

Empacadores expandibles: son elementos de diámetro pequeño, principalmente de goma, el cual se expanden dentro del pozo creando una barrera de aislamiento entre el pozo y la zona de agua no deseada.¹⁷ Existen diferentes tipos de empacadores expandibles con distintas características y propiedades, tales como: tapones puente, tubo expandible, empacadores de estrangulamiento e hinchamiento. Pueden ser colocados utilizando tubería flexible a través del pozo.

Estos sistemas pueden usarse para tapar una terminación de pozos con fondo abierto, donde existe una zona de agua debajo, instalando un tapón puente por arriba de la zona inundada sin que toque la formación encima de ella.¹⁸ También, suelen usarse cuando se tiene una zona de alta permeabilidad en medio de zonas productoras, acoplando un tubo expandible o un empacador de hinchamiento que abarque un diámetro mayor, bloqueando que el agua o fluido inyectado se canalice por dicha zona.

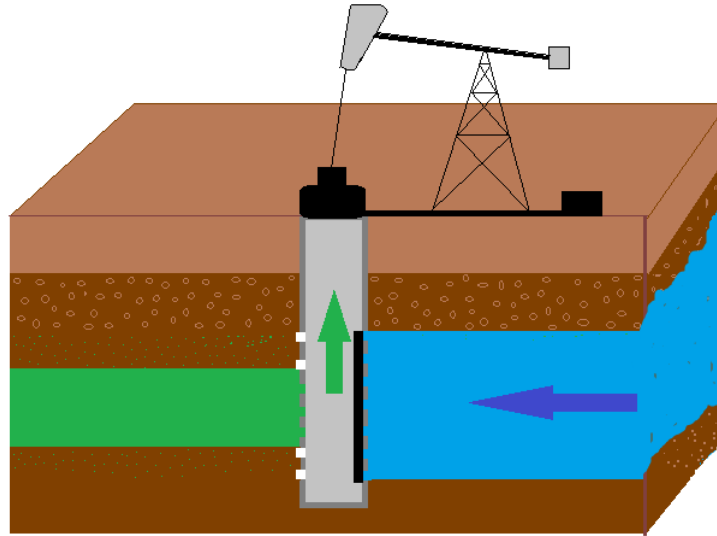


Figura 6. Tapón mecánico en bloqueo de acuífero.

Empacadores no expandibles: la cementación forzada y espumosa son los principales ejemplos de este tipo de selladores. Son comúnmente usadas cuando se presentan problemas de flujo de agua detrás de la tubería de revestimiento causado por la cementación primaria. La espuma de cemento se forma cuando un gas, generalmente nitrógeno, es inyectado a alta presión en una lechada base que contiene un agente espumante y estabilizador de espuma.¹⁹ Mientras que, en la cementación forzada, la lechada es bombeada y desplazada al área específica del pozo.²⁰ Ambas funcionan sellando la tubería de revestimiento llenando los canales y otras cavidades que eviten el paso de agua.

5.3.2 Métodos químicos

La heterogeneidad del yacimiento trae consigo problemas más complejos de producción de agua, los métodos químicos a base de sistemas poliméricos se han convertido en los de mayor aceptabilidad entre los ingenieros por su mayor versatilidad. Son aplicados en forma de dispersantes o geles. Los sistemas dispersantes modifican la permeabilidad relativa de las rocas reduciendo el paso del agua sin afectar la producción de crudo. Por otro lado, los sistemas gelantes bloquean totalmente la producción de agua en zonas de muy alta permeabilidad cerca de los pozos.²¹ Los sellos a base de polímeros sintéticos y naturales se han utilizado exitosamente en el corte de agua. Algunos parámetros de importancia a

considerar al aplicar métodos químicos tienen que ver con las propiedades del sistema; densidad, viscosidad, tiempo de gelación, estabilidad térmica y química, tiempo de inyección y resistencia.²²

Un gel es un sistema semisólido compuesto de una red polimérica entrecruzada por enlaces covalentes o no covalentes en un medio líquido.²³ Los geles poliméricos utilizados en el corte de agua pueden ser clasificados por la manera en la que se forman el yacimiento. Así, se tienen geles monoméricos *in situ*, geles poliméricos *in situ* y las partículas de gel preformadas.²⁴

Geles monoméricos *in situ*: Debido a su baja viscosidad (cercana a la del agua) una solución de monómero y reticulante es inyectada para invadir los poros de la roca y gelificar bajo las condiciones de temperatura y salinidad. La dificultad de controlar el tiempo de gelación dependiendo de la temperatura del yacimiento, además de la toxicidad del monómero de acrilamida limitan su aplicación.²⁵

Geles poliméricos *in situ*: Están compuestos por un polímero de elevado peso molecular y un reticulante, los cuales se inyectan en solución y gelifican dentro del yacimiento. El polímero sintético y natural mayormente usados son la PAM y la goma guar, respectivamente.²⁶ Los geles poliméricos con reticulantes inorgánicos están formados por iones metálicos, mientras que los reticulantes orgánicos forman enlaces covalentes con los grupos amidas que son más fuertes y estables a temperaturas elevadas comparados con los enlaces iónicos.²⁷

Partículas de gel preformadas: Son a base de derivados del polímero de acrilamida entrecruzados superabsorbentes capaces de aumentar su tamaño cientos de veces cuando están en contacto con el agua. Dependiendo de la zona donde serán aplicadas se pueden encontrar de forma comercial en diferentes tamaños, desde micrómetros hasta milímetros.²⁸ La diferencia con los geles poliméricos *in situ* es que el proceso de gelación se lleva a cabo antes de ser inyectados en el pozo y al contacto con la formación se hinchan obstruyendo el espacio de canales, reduciendo la permeabilidad.

5.4 Estado de arte de geles poliméricos

Dai et al.²⁶ llevaron a cabo la síntesis de un gel con PAM hidrolizada y un reticulante inorgánico como lo es acetato de zirconio para evaluar su estabilidad térmica, química y resistencia. Examinaron la estabilidad del sistema gelante a 28 °C en salmuera con iones metálicos encontrando que con aumento de la concentración de cationes metálicos se impide la formación del gel. El tiempo de gelación se ve afectado debido a que las sales inorgánicas disminuyen las fuerzas de repulsión entre los grupos cargados en las capas del polímero, lo cual permite la formación de enlaces más rápidamente. Mientras que la resistencia del gel disminuye por la reacción entre los grupos carboxilatos hidrofílicos del polímero con los cationes divalentes, dando como resultado un entrecruzamiento excesivo y formación de sitios cargados negativamente. También observaron que con aumento de la temperatura el tiempo de gelación disminuye, lo que se atribuye al movimiento molecular. El cizallamiento al sistema gelante disminuye la resistencia del gel y aumenta el tiempo de gelación ya que interrumpe los agregados moleculares que dan lugar a la reacción con el reticulante.

Zulhelmi y colaboradores²⁹ realizaron un estudio sobre la optimización de la formulación de un gel polimérico orgánico compuesto de PAM y polietilenimina (PEI) variando las concentraciones para obtener el mejor tiempo de gelación y viscosidad. Reportaron que a concentraciones mayores a 0.5 % de PEI el tiempo de gelación disminuye considerablemente debido a que incrementan los grupos amina, resultando en una velocidad de reticulación mayor; de igual manera con el aumento en la concentración de PAM los grupos amidas formarán rápidamente enlaces a elevadas temperaturas. Sin embargo, se observó que el tiempo de gelación se ve mayormente afectado por PAM que por PEI. Por otro lado, la viscosidad del sistema aumenta con la concentración de los reactivos; con una concentración de 2 % del polímero la viscosidad fue mayor a 400 mPa.s, esto a causa de las cargas electrostáticas negativas que promueve el engrosamiento de la solución;³⁰ al contrario con el reticulante, el cual no afecta significativamente la viscosidad. Durante el proceso de optimización, el sistema gelante polimérico fue ajustado para tener la viscosidad más baja posible y el mayor tiempo de gelación, se buscan estas características ya que una viscosidad baja incrementa la resistencia del gel al cizallamiento mientras que un tiempo de gelación prolongado mejora la propagación dentro de la matriz de la roca. Por último, al implementar

un diseño de experimento basado en la metodología de la superficie de respuesta (RSM) y un análisis matemático se obtuvo que las concentraciones óptimas de los compuestos son 1.5% w/v de PAM y 0.3% v/v de PEI, con lo cual se obtendría un tiempo de gelación máximo de 70.4 minutos y una viscosidad de 284.6 mPa.s.

Las partículas de gel preformadas son un tratamiento selectivo de remediación al control de agua, por su aplicabilidad Farasat et al.³¹ investigaron los efectos de la salinidad y temperatura en el porcentaje de hinchamiento de las partículas que es clave en su rendimiento dentro del yacimiento. Las partículas de gel preformadas fueron sintetizadas a base de PAM y N,N-metilenbisacrilamida (MBA) de reticulante. Se midió el volumen (tamaño) de las partículas antes y después del hinchamiento a un rango de temperatura y salinidad de 20-145 °C y de 0-225,000 ppm, respectivamente. Mediante el diseño de experimentos teniendo como variable las condiciones anteriores y aplicando el método de mínimos cuadrados determinaron que el aumento de la concentración de sales (principalmente NaCl) disminuye la proporción de hinchamiento, mientras que su resistencia aumenta³². Las altas temperaturas causan la interacción iónica de los grupos amida de las partículas que hidrolizan a grupos carboxílicos, lo que mejora el entrecruzamiento con los cationes metálicos presentes en el agua y por ende disminuye el volumen de hinchamiento. Además, se observó que la proporción de hinchamiento incrementa con la temperatura hasta llegar a 107 °C y a partir de ahí baja por la pérdida de agua.

Bai et al.³³ estudiaron la relación óptima de un sistema gelante utilizando un polímero soluble en agua de asociación hidrofóbica (HAP) y (PEI) como reticulante. Al explorar el efecto de concentraciones variables de ambos compuestos encontraron que el exceso de PEI causa que la viscosidad se reduzca. También notaron que el tiempo de gelación se ve afectado negativamente cuando la concentración de ambos aumenta por la mayor cantidad de puntos de reacción del reticulante. Por otra parte, al analizar el comportamiento de la gelación en presencia de sales observaron que el ion de calcio tiene un mayor efecto que el ion sodio en el sistema debido a su alta carga y tamaño. Por último, concluyeron que el tiempo de gelación aumenta considerablemente dentro del núcleo de la roca por el estrecho espacio de los poros, así como por la adsorción de la solución en las paredes, aun así, su experimento arrojó un

factor de resistencia residual mayor a 55 y un 98 % de corte de agua a un volumen de inyección de 5 mL/min lo cual es favorable.

Reena et al.³⁴ sintetizaron un hidrogel compuesto de polivinilpirrolidona, reticulado con resorcinol-formaldehído y mejorado con nanofibras de óxido de zinc (ZnO). La resistencia y tiempo de gelificación fue medida por el método de ruptura por vacío y el método de prueba de botella, respectivamente.³⁵ Notaron que al incrementar la concentración de sales (NaCl y CaCl₂) en un rango de 0.25-1 % a una temperatura de 90 °C la resistencia disminuía mientras que el tiempo de gelación aumentaba; debido principalmente a la formación de una doble capa iónica de las sales alrededor del polímero, lo que contrae las cadenas poliméricas prolongando el proceso de gelación y afectando la resistencia del gel. Al comparar estos resultados con un gel sin la adición de ZnO observaron que las nanofibras mejoran la resistencia y disminuyen el tiempo de gelación cuando su concentración es del 0.8-1% mostrando además estabilidad térmica a 92 °C. Para evaluar la eficacia del nuevo gel modificado realizaron una prueba en un núcleo de roca heterogénea obteniendo un factor de resistencia residual de 31.31 y un 97 % de reducción de permeabilidad, resultando mejorado el rendimiento de control de agua.

El-Karsani et al.³⁶ investigaron el módulo elástico de un gel polimérico con 0.7:0.3 % de PAM y PEI, respectivamente, bajo condiciones de alta temperatura (>100 °C). De manera semejante, ellos encontraron que la resistencia del gel se ve afectada por las sales disueltas, las cuales incrementan el tiempo de gelación eventualmente por la reducción de la velocidad de reticulación. Además, los resultados demostraron que cuando incrementan la concentración de PAM se obtienen mayores resistencias del gel en comparación con el incremento del reticulante. Utilizaron NaCl y NH₄Cl para prolongar el tiempo de gelación; notaron que si aumentaban la concentración se obtenían mejores tiempos y en particular con 30 000 mg/L de NH₄Cl logrando más de 500 minutos. Sin embargo, al añadir 120 000 mg/L de NH₄Cl se observó una reducción de un 35 % del módulo elástico del gel, el cual no se ve afectado con la misma concentración de NaCl.

Al-shajalee y colaboradores estudiaron las interacciones entre la roca, polímero y fluido aplicado para el control de agua producida. En este caso ellos se enfocaron en los polímeros utilizados para modificar la permeabilidad relativa de la roca arenisca hacia el agua mientras

tiene un efecto mínimo en la permeabilidad del petróleo o gas, es decir, del tipo selectivo.^{37,38} La interacción polímero-roca es llevada a cabo por un proceso de adsorción dependiente de la carga iónica del polímero y la carga de la superficie de la roca: en estudios anteriores se encontró que dicha adsorción es instantánea por los grupos catiónicos del polímero sobre la carga negativa de la superficie rocosa.³⁹ Sin embargo, la interacción entre el polímero y la roca no es la única que puede afectar la adsorción, es importante tomar en cuenta el medio salino de la formación en el yacimiento. Algunos investigadores reportaron que cuando incrementa la concentración de iones (por ejemplo, K^+ o Ca^{2+}) disminuye ligeramente la adsorción del polímero catiónico, atribuido a un apantallamiento electrostático de los iones presentes en la formación que interrumpe la interacción polímero-roca.^{40,41} Mientras que para los polímeros aniónicos, cuando incrementa la concentración de sales como Na^+ o Ca^{2+} también lo hace la atracción electrostática entre la roca y el polímero.

El pH también afecta considerablemente el proceso de adsorción, Tekin et al.⁴¹ concluyeron que el incremento del pH mejora la interacción de un polímero catiónico con las cargas negativas de la perlita expandida; por otro lado, Mishra et al. demostró que al bajar el pH existe una mejor adsorción de poliacrilamida hidrolizada parcialmente aniónica en una superficie de arena cargada negativamente, debido a que a un pH mayor hay una fuerza de repulsión entre el polímero aniónico con el grupo ácido carboxílico cargado negativamente y la carga negativa de la superficie de arena. Por otra parte, a mayor peso molecular del polímero también aumenta la interacción, por la mayor longitud de las cadenas.⁴² En un estudio de interacción dinámica al inyectar un polímero catiónico de poliacrilamida, la adsorción fue 15 veces mayor en comparación con una interacción estática.⁴³ El mecanismo propuesto por Al-Sharji fue la creación en primer lugar de una capa densa del polímero sobre la superficie, seguido por capas más ligeras encima.⁴⁴

En una investigación realizada por Daoyi et al.⁴⁵ presentaron el comportamiento de un sistema gelante compuesto de una poliacrilamida aniónica y un reticulante a base de resorcinol-hexametilentetramina a temperatura extremadamente alta. A una concentración del terpolímero mayor a 1.0 % el tiempo de gelación fue corto, alrededor de 4 h; mientras que al 0.4 % fue de 14 h pero su estabilidad física fue deficiente, por lo que recomendaron situarla en este intervalo de concentración. Por otro lado, la concentración del reticulante fue

posicionada entre 0.5-0.6 % como más efectiva, ya que una mayor concentración se acortaría el tiempo de gelación a 3 h. Para evaluar el efecto de la temperatura utilizaron una solución gelante con 0.6 % de terpolímero y 0.6 % de resorcinol-HMTA en un intervalo de 80-160 °C; notaron que conforme incrementaba la temperatura la oportunidad de colisiones efectivas entre las moléculas incrementaba, por lo tanto, la velocidad de entrecruzamiento fue rápida y por ende el tiempo de gelación fue corto. En un medio salino a concentraciones bajas el sistema no se ve afectado, sin embargo, cuando se tiene por ejemplo 2 mol/L o más de NaCl no se consigue un gel rígido a altas temperaturas. Corroboraron la estabilidad térmica del gel con un estudio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), determinaron a partir del punto de inflexión en el diagrama que a 240 °C los enlaces en el gel se destruían gradualmente hasta alcanzar esta temperatura.

El grupo de investigación liderado por Daoyi Zhu et al.⁴⁶ sintetizó un gel de alta estabilidad térmica que podría aplicarse en el campo petrolífero de Jidong, China. Usaron un terpolímero con monómeros de acrilamida, monómero vinílico de ácido sulfónico y N-vinil pirrolidona reticulado con HMTA y resorcinol. Para obtener la concentración óptima, realizaron varios ensayos en un rango de concentraciones de 0.2-1.0 % del polímero y de 0.4-0.7 % del reticulante. Notaron que al incrementar la concentración de ambos se disminuía el tiempo de gelación mientras se mejoraba su resistencia; dichas propiedades eran aceptables cuando las concentraciones estaban entre 0.6 % y 0.8 %, logrando una buena estabilidad térmica por 5 meses a 150 °C con muy poca sinéresis. Prepararon una solución gelante para evaluar su eficiencia en un núcleo de roca con dos fracturas de 0.2 y 0.4 mm de diámetro; los resultados mostraron una caída de presión de 24.32 y 34.76 kPa, respectivamente, con una eficiencia de bloqueo del 98.48 y 99.40 %. El experimento en un núcleo homogéneo arrojó una caída de presión de 15.90 kPa durante la inyección de agua, mientras que alcanzó bruscamente los 255.9 kPa con la inyección de una solución gelante de 0.6 % terpolímero y 0.6 % reticulante.

Chen y colaboradores⁴⁷ buscaron una solución para disminuir la producción de agua en el campo petrolero de Tahe en el noreste de China, donde las condiciones de temperatura y salinidad del yacimiento no permitía el éxito de un método de corte de agua tradicional. Propusieron un gel basado en Poliacrilamida/ácido sulfónico 2-acrilamido-2-metilpropano (PAM/AMPS) como polímero y HMTA/resorcinol/fenol como reticulantes orgánicos. Para

determinar las concentraciones finales del sistema, realizaron diferentes pruebas midiendo el grado de sinéresis; al incrementar la concentración de HMTA y fenol se aumentaba la sinéresis por arriba del 20 %, por lo que para reducirla añadieron 400 mg/L de otro reticulante, obteniendo mejores resultados con resorcinol e hidroquinona, finalmente declinándose por el primero por su bajo costo. También utilizaron la tiourea para evitar la degradación por oxidación, a 3000 mg/L disminuía el grado de sinéresis hasta un 10 % y a mayores concentraciones no había cambio. Al evaluar la eficiencia en un núcleo de arena de 2.5 cm y 20 cm de diámetro y altura, respectivamente, empleando 400 mg/L de cada reticulante encontraron una eficiencia del 90 % y un grado de sinéresis del 12.5 % después de 100 días a 130 °C.

Un gel a partir de PAM y HMTA/hidroquinona fue preparado por Baisali et al.⁴⁸ con el fin de obtener un sistema de baja toxicidad. Variaron la concentración del polímero de 1-3 % manteniendo constante 0.2 % hidroquinona y 0.3 % HMTA a 100 °C; los geles con alta concentración del polímero se formaron en menor tiempo comparado con los de menos concentración y mostraron una mejor resistencia al emplear el método de prueba de botella. Esto puede ser explicado según Jia et al.⁴⁹ porque cuando aumenta la concentración conlleva a la creación de más sitios de enlaces con el reticulante, acelerando la reacción. Esto último ocurre de manera similar cuando incrementa la concentración de los reticulantes y sales presentes en la solución, disminuyendo el tiempo de gelación. Midieron el efecto del pH en el gel resultante, encontrando que a pH entre 8.0-9.0 se consiguen geles rígidos en comparación con pH superiores, donde el grado de sinéresis es alto evitando que ocurra la gelificación. La prueba en un núcleo de arenisca arrojó una disminución de la permeabilidad de 3.823 D a 3.623×10^{-2} D después de llevarse a cabo la gelación *in-situ*, lo que demostró la eficiencia del gel al corte de agua.

Vega y colaboradores ajustaron un sistema químico para el bloqueo de agua producida en la cercanía de un pozo productor localizado en el campo Vizcacheras, Mendoza Argentina; el cual se encontraba con condiciones desfavorables de temperatura y salinidad.⁵⁰ El agua mala principalmente provenía de un acuífero activo, fluyendo por una zona de alta permeabilidad hacia el pozo productor, ocasionando un barrido areal deficiente. Dadas las condiciones del campo, buscaron un sistema químico comercial con reticulante orgánico que mejor

estabilidad mostrara a altas temperaturas. Para ello, utilizaron HAM/AMPS reticulado con HMTA/HQ variando las concentraciones para optimizar el gel resultante, comparando su estabilidad después de un tratamiento térmico a 95 °C por 30 días siguiendo el método de Sydansk. Encontraron un excelente rendimiento con 1 % p/p tanto del polímero como reticulantes asignándoles un código H según la metodología seguida. La inyección fue llevada a cabo en tres etapas mostrando un cambio de presión después de unos días representando un bloqueo que aumentó un 7 % la producción de aceite.

Poliacrilamida sulfonada con alto, medio y bajo contenido de grupos ABTS fue utilizada por Juárez et al.⁵¹ para sintetizar un sistema gelante con reticulantes orgánicos que mejoraran la inyectabilidad y estabilidad térmica. Seleccionaron PEI y HMTA/HQ como reticulantes variando la concentración del polímero, manteniendo la relación 13:1 y 1:2, respectivamente. También, añadieron bisulfito de sodio para reducir la cantidad de oxígeno disuelto y retardadores de gelación tales como sulfato de dextrano (DS) y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS). Realizaron un tratamiento térmico a 100 °C aplicando el método de Sydansk para evaluar la estabilidad del gel resultante y un estudio de reología para medir el tiempo de gelación. Obtuvieron un tiempo de gelación de 16 h en una muestra con PEI/AMPS con una resistencia de G-H a 90 h después del tratamiento y D a 162 h, mientras que con PEI/DS el tiempo de gelación se aumentó a 20 h con una resistencia de G-H a 90 h y F-H a 162 h. Por otro lado, con HMTA/HQ sin retardadores registraron un tiempo de gelación de 25 h con una resistencia de G a más de 120 h y B-D a las 600 h de tratamiento.

Jayakumar et al.⁵² investigaron el efecto de AMPS en distintas concentraciones para retardar el tiempo de gelación en un sistema HPAM reticulado con PEI para aplicaciones de corte de agua en yacimientos con fracturas a altas temperaturas. Utilizaron el método de Sydansk para evaluar la resistencia final del gel a 100 °C y una prueba de reología para determinar el tiempo de gelación. Notaron que a menor concentración de polímero y PEI se incrementa el tiempo de gelación, lo mismo sucede al aumentar la relación AMPS/PEI, obteniendo un gel más resistente de código H con un tiempo de gelación de 6 días. En comparación con un sistema HPAM reticulado con Cromo (III), este sistema alcanza 120 h de tiempo de gelación y una resistencia térmica de I, versus 7 min y un código de C con el reticulante inorgánico.

Beltagy et al. aplicaron un sistema químico de control de agua con reticulante orgánico en el campo de Saqqara, Egipto.⁵³ El yacimiento presentaba varios factores que complicaban el éxito de un tratamiento convencional de corte de agua; la temperatura es mayor a 160 °C, alto contenido de H₂S, variaciones de presión entre las zonas de interés y desviaciones del pozo. La producción de hidrocarburos permaneció estable durante un año, sin embargo, las condiciones comenzaron a declinar la producción hasta alcanzar un 95 % de corte de agua. Fueron necesarias varias perforaciones para revelar el intervalo dónde se originaba la mayor producción de agua, los datos fueron analizados mediante una herramienta de registro de producción (PLT). También, dadas las desviaciones de los pozos, fue requerido aplicar una tubería flexible (CT) para emplazar el sistema. La solución polimérica fue bombeada y mejorada con un retardador de gelación para mejorar su aplicabilidad por la alta temperatura, además al final se añadió una suspensión de sílice para incrementar la resistencia del gel al bloqueo sin que se produzca un sobre desplazamiento. Después del tratamiento, un análisis PLT mostró un aislamiento de 100 % en los intervalos tratados.

Li y colaboradores⁵⁴ propusieron un sistema químico a base de HPAM reticulado orgánicamente con HMTA/p-hidroxibenzoato de metilo mejorado con un polímero resistente a la temperatura y ácido oxálico como agente controlador del tiempo de gelación para ser aplicado en un núcleo de roca fracturada. El diferencial de presión obtenido mostró un aumento conforme disminuye la amplitud de la fractura a lo largo del núcleo, después de un mes el gel se deteriora y el efecto de bloqueo se va perdiendo. La compactibilidad del gel con agua de formación y un fluido de perforación sulfonado a alta presión y 150 °C por 8 h fue alta, influenciaron poco en la formación y resistencia final del gel.

En nuestro país, Ortiz y colaboradores⁵⁵ aplicaron un sistema de control de agua basado en un copolímero de Acrilamida/Acrilato de terc-butilo (PatBA) y PEI como reticulante. Las zonas productoras de los yacimientos donde se evaluó tienen una extensión de 30-107 m en la región sur, con fracturas naturales a lo largo y por arriba de 121 °C. Determinaron las condiciones en las que se encontraban los yacimientos antes de aplicar el sistema, ejecutándolo como sigue:

1. Se pone a prueba el pozo para corroborar que se puede llevar a cabo la introducción del tratamiento. Si es necesario, se recalcula el volumen permisible.

2. La integridad del conducto se evalúa llenando y presurizando a 500 psig.
3. La máxima velocidad y espacio de descarga para el enfriamiento.
4. La solución gelante es bombeada al máximo caudal posible.
5. La mezcla de cemento es bombeada a la máxima velocidad (acorde al diseño).
6. El desplazamiento con el sistema es iniciado.
7. El desplazamiento es completado hasta el tope de las perforaciones con agua dulce o tratada.
8. El pozo es cerrado inmediatamente.
9. El gel rígido es formado por completo en 48 horas, aproximadamente.

De los 93 pozos tratados, algunos presentaron un 100 % de control de agua, cuando tenían alrededor de un 80 % de agua producida antes de ser tratados. En otro, por ejemplo, no producía ningún barril de petróleo por día (BOPD), sin embargo, después del control de agua empezó produciendo 2,000 BOPD.

El pozo Abkatun-53^a localizado en el campo petrolífero de Abkatun al sureste del Golfo de México, presentaba una producción de agua elevada a causa de la combinación de agua conifcada y zonas con alta permeabilidad por fracturas que se extienden por el yacimiento. En febrero de 2005 estaba produciendo 4,725-2,196 BOPD con un corte de agua del 31.7 %. Debido a esto, Vázquez et al.⁵⁶ implementaron un método químico compuesto por PatBA/PEI en combinación con un cemento estándar. Alrededor de 315 bbl de la solución fueron inyectados a una razón de 2bbl/min a una temperatura de 141 °C. Después, el desplazamiento fue completado con la inyección de agua de mar y cerrado. La producción de agua fue disminuyendo sustancialmente conforme actuaba el gel, añadiendo un tratamiento con ácido de 190 bbl lo que permitió lograr un 3.7 % de corte de agua y aún un año después se mantuvo un alto control de agua. Adicionalmente, los investigadores buscaron mejorar el tiempo de gelificación a altas temperaturas para poder aplicarlo en yacimientos donde existen temperaturas mayores a 127 °C. Sintetizaron un retardador a base de carbonato soluble en agua para adecuar el tiempo de gelificación hasta 177 °C. A esta temperatura evaluaron el sistema con el nuevo retardador en un núcleo de arenisca obteniendo una reducción de la permeabilidad en función del tiempo durante la noche y al día siguiente un bloqueo total de la salmuera inyectada.

Mercado y su equipo de trabajo⁵⁷ presentaron algunos casos de aplicación en yacimientos terrestres y en alta mar al sur de México, obteniendo excelentes resultados después del tratamiento químico. Quince pozos con problemas de permeabilidad por la composición de carbonatos en la matriz rocosa y grandes fracturas formadas naturalmente conllevaron a problemas de conificación y canalización de agua.

Un pozo localizado en la plataforma continental en el Golfo de México, cerca de la costa de los estados de Tabasco y Campeche presentó una variación de permeabilidad por extensas brechas de dolomita con permeabilidades de 1,000-3,000 mD. Así, el sistema estable a altas temperaturas de PatBA/PEI fue empleado para formar una barrera horizontal y detener la producción de agua en la zona afectada, pudiendo perforar nuevos intervalos para la producción de crudo.

El pozo terrestre localizado en las fronteras de los estados de Tabasco y Chiapas al sur del país con una profundidad de 5518 m entubado y una temperatura de fondo aproximada de 149 °C igualmente presentó problemas de alta permeabilidad por estratos rocosos principalmente carbonatadas, así como una fractura en el fondo del pozo. Se bombeó el sistema antes mencionado en 3 etapas cada una seguida de una inyección de cemento espumoso, principalmente dirigidos a la zona de fractura. Los resultados fueron una reducción de la producción de agua de 90 a 0.2 % incluso 2 años después del tratamiento.

Otro caso fue en el mismo campo petrolífero terrestre con un pozo vertical de 5569 m de profundidad con una temperatura de 149 °C, cuya producción de agua fue incrementando en los últimos años hasta alcanzar un 97 % en una de sus zonas de producción. Por tal motivo, se implementó un método mecánico de bloqueo solo en este espacio y se perforó otra zona, sin embargo, el tapón mecánico no brindó un sello completo y el nuevo intervalo perforado pronto comenzó a producir agua en exceso. Debido a esto, el sistema de gel fue sugerido e implementado. La producción de petróleo continuó en esta zona perforada tapando solo una pequeña parte y permitiendo la extracción libre de agua. Al paso de 2 años se continuó la producción con el 95 % de corte de agua.

En las costas del sur del país se presentó un pozo con problemas de conificación de agua a una profundidad de 3824 m filtrada por la alta permeabilidad vertical. Desde 1992 empezó su producción, sin embargo, en 2005 comenzó a observarse el ascenso de agua producida en

el fondo. Para el 2008 la producción decayó a 1,902 BOPD con un corte de agua del 57 %. Para esto, 622 bbl del sistema fue bombeado a una temperatura en la formación de 143 °C, llevándose la gelificación durante 8 h. Nuevamente se efectuó una perforación unos metros arriba que inició su producción en 2,927 BOPD sin agua producida, y un año más tarde el pozo mostró un corte de agua por arriba del 95 %.

Hernández et al.⁵⁸ estudiaron la aplicabilidad del sistema gelante anterior, que ha sido usado en más de 100 trabajos alrededor del mundo para el control de agua. El sistema modificado combina el llenado de los poros con gel y partículas inertes que proporcionan un control de fugas, resultando en una penetración controlada y superficial que mejora el sobre desplazamiento del gel original para sellar la región cercana al pozo. Estas partículas pueden ser de sílica pulverizada, carbonato de calcio, almidón, etc. En su estudio, los investigadores variaron el porcentaje de sílica en la mezcla total, encontrando un mejor resultado cuando utilizaron el 50% con un menor volumen filtrado al paso de 30 min.

En esta tesis se reporta una metodología experimental de un sistema gelante compuesto por PAM/Resorcinol/HMTA mejorado con aditivos para el corte de agua en las cercanías de pozos. Está enfocada principalmente en la formulación, estabilidad térmica y eficiencia al barrido del gel reticulado, siendo una opción potencial al control de agua bajo las condiciones particulares en México.

6. Desarrollo Experimental

6.1 Caracterización de polímero base

El terpolímero fue sintetizado por la técnica de polimerización en solución acuosa, usando el método de radicales libres; el procedimiento de síntesis fue patentado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (*Diego Javier Guzmán Lucero, Natalya Victorovna Likhanova, Jorge Froylán Palomeque Santiago, Javier Guzmán Pantoja, Felipe De Jesús Guevara Rodríguez, Dennys Armando López Falcón, Alejandro Ortega Rodríguez, Norma Araceli García Muñoz. Polímeros iónicos solubles en agua resistentes a altas salinidades y altas temperaturas. Patente Mexicana MX/a/2017/013957. IMP-1085, Fecha Presen.: 31/oct/2017, Fecha de Otorgamiento 12/oct 2022*), el terpolímero fue registrado con la marca “Polyeca”.⁵⁹ Los monómeros utilizados en el polímero base se muestran en la Figura 7.

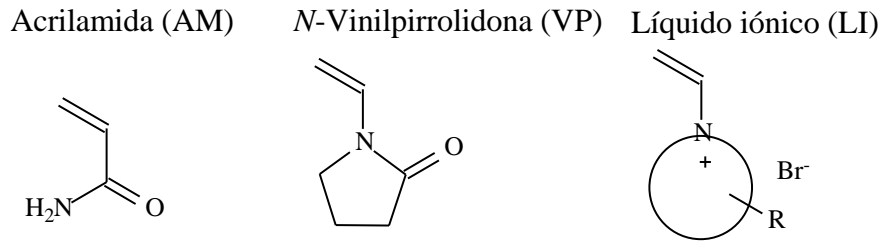


Figura 7. Monómeros utilizados para la obtención del terpolímero.

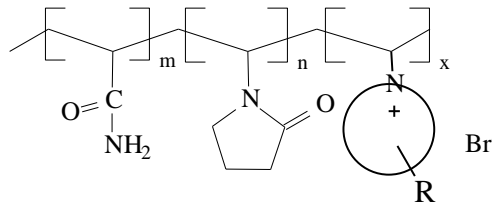


Figura 8. Estructura del terpolímero utilizado para preparación de los geles.

El terpolímero fue caracterizado para confirmar la estructura molecular por la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H). Los espectros de RMN de ^1H se registraron en el espectrómetro de marca Bruker de 600 MHz en agua deuterada (D_2O), los desplazamientos químicos se expresan en ppm.

Las propiedades térmicas se determinaron mediante análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) utilizando un Netzsch STA 409 en un ambiente de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.2 Preparación de soluciones de los sistemas gelantes

Se prepara la disolución al 1 %_{peso} equivalente al terpolímero, usando el producto sin purificar obtenido en la reacción de síntesis y el agua de producción de pozo petrolero con 45,461 ppm de sólidos totales disueltos constituida por 35,400 ppm de cloruro de sodio y 9,753 ppm de carbonato de calcio, la composición de agua obtenida con el método de Stiff&Davis se muestra en la Tabla 1.⁶⁰ Se disuelve y homogeniza la mezcla mediante agitador mecánico a 150 rpm durante 12 horas. A la disolución de terpolímero se agrega 0.4 ml de la disolución al 10 %_{peso} de hexametilentetramina en agua destilada y entre 0.9-1.1 ml de la disolución al 10 %_{peso} de resorcinol en agua destilada, formando la disolución del sistema gelante. Además, se agregan distintos aditivos, como la disolución de bisulfito de sodio al 1 %_{peso}, poliacrilamida no iónica (PAM) al 1 %_{peso} (Tabla 2). Los reactivos como resorcinol (99 %), hexametildiamina (99 %), bisulfito de sodio y PAM fueron recibidos del catálogo Sigma-Aldrich.

Tabla 1. Composición de agua de producción.

Dureza total (CaCO_3 y MgCO_3), mg/L	Salinidad (NaCl), mg/L	Concentración de Fe^{2+} , mg/L	pH a 21 °C	Índice de estabilidad Stiff&Davis	Sólidos totales disueltos, mg/L
9753	35400	0.08	7.1	-0.12	45480

Tabla 2. Composición de los sistemas gelantes formados.

N°	Serie																		
	R-0.9					R-1.0					R-1.1					R-1.0-F			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	
Terpolímero 1 %, ml	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
HMTA 10 %, ml	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PAM 1 %, ml	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
Bisulfito de sodio 1 %, ml	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0.75	0.75
Resorcinol 10 %, ml	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1	1	1	1	1	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1	1	1	1
Ftalato de amonio 10 %, ml	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.1	0	0

6.3 Pruebas isotérmicas de la estabilidad de los geles

Para realizar las pruebas isotérmicas se toman alícuotas de 10 ml de las disoluciones preparadas y se colocan en viales para alta temperatura y presión, se hace desplazamiento de oxígeno disuelto en la disolución, haciendo circular nitrógeno durante 20 minutos, se cierra herméticamente y se ingresa en estufa con sistema de sujeción y sellado para mantenerse a temperatura constante de 160 °C durante el tiempo como máximo de 180 días. Se realiza seguimiento desde el día 1 hasta el día 180, se retira el vial correspondiente de la estufa, manteniendo el cierre hermético y se les deja enfriar a temperatura ambiente, se observa el comportamiento de la solución conforme se va gelificando. Se utilizó el método de Sydansk⁶¹ para determinar la rigidez del gel formado siguiendo los parámetros de la Tabla 3.

Tabla 3. Códigos de apariencia visual del gel por el método de Sydansk.

Código	Tipo de gel	Comportamiento característico
A	Gel no detectable	La solución de gel parece tener casi la misma fluidez que una solución inicial.
B	Gel altamente fluido	El gel es comparativamente un poco más viscoso.
C	Gel que fluye	El gel fluye hasta la tapa tras la inversión.
D	Gel que fluye moderadamente	Una pequeña porción de gel no fluye a la tapa tras la inversión.
E	Gel que apenas fluye	Una pequeña porción de gel fluye lentamente hacia la tapa tras la inversión.

F	Gel que no fluye altamente deformable	No hay flujo de gel en la inversión (el gel fluye a poco menos de alcanzar el tapón del vial).
G	Gel que no fluye moderadamente deformable	El gel fluye aproximadamente a la mitad de la inversión.
H	Gel que no fluye ligeramente deformable	Solo la superficie del gel se deforma al invertir ligeramente.
I	Gel rígido	No hay deformación de la superficie del gel en la inversión.
J	Gel rígido resonante	Se puede sentir una vibración mecánica similar a un diapasón después de golpear el vial.

6.4 Grado de hinchamiento de los geles

Para la medición del grado de hinchamiento se toma una porción del gel retirado del horno, se pesa (W_h) y posteriormente se deja en una estufa de vacío a temperatura de 90 °C por 24 horas, una vez alcanzando el peso constante el remanente se vuelve a pesar (W_s) y se calcula el porcentaje de hinchamiento (% H), tomando en cuenta la cantidad de sales en el agua de producción (W_{sal}), mediante la ecuación 1:

$$\% H = \frac{(W_h - W_s + W_{sal})}{W_s} \times 100\% \quad (1)$$

6.5 Pruebas de bloqueo del agua en el medio poroso

Las pruebas fueron realizadas a temperatura de 130 °C, con presión de confinamiento de 3000 psi, después del proceso de caracterización del núcleo Berea no fracturado, saturación con salmuera, se colocó la solución gelante de la formulación “Serie R-1.0-F” con viscosidad de 8 cP, se dejó añejar el núcleo durante 24 h a temperatura de 130 °C con el fin de finalizar el proceso de entrecruzamiento y formación de gel rígido *in situ* del medio poroso.

El factor de resistencia residual (FRR) ha sido adoptado para determinar el control del agua que se define como la resistencia al flujo de agua inyectada tras un tratamiento de gel

polimérico en el núcleo de la roca, lo que provee una cuantificación de la reducción de la permeabilidad.⁶² La ecuación que rige este fenómeno es la siguiente:

$$FRR = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\Delta P_1}{\Delta P_0} \quad (2)$$

Donde λ_0 y λ_1 son las razones de movilidad antes y después del tratamiento con el gel, respectivamente. En ambos casos ΔP es el diferencial de presión alcanzado por el fluido de interés (en nuestro caso es agua) una vez ha habido irrupción y se han alcanzado condiciones estacionarias de flujo a través del medio capilar o poroso (en caso de nuestra prueba ΔP es la diferencial de presión en núcleo antes de la colocación de gel). Dado que el ΔP_1 es la diferencial de presión en núcleo con el gel *in situ*, se calcula la capacidad de bloqueo de permeabilidad del gel como sigue:⁴⁶

$$\%E = \frac{\Delta P_1 - \Delta P_0}{\Delta P_1} \quad (3)$$

Siendo %E la eficiencia al corte de agua.

La composición y características del núcleo de la roca arenisca se muestran en las Tablas 4 y 5, respectivamente.

Tabla 4. Composición de la roca Berea (%peso).

Sílice (SiO ₂)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Óxido de Hierro (III) (Fe ₂ O ₃)	Óxido de Magnesio (MgO)	Óxido de Calcio (CaO)	Óxido de Hierro (II) (FeO)
93.13	3.86	0.11	0.25	0.1	0.5

Tabla 5. Característica de la roca Berea.

Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Área (cm)	Volumen total (cm ³)	Peso de la roca seca (g)	Peso de la roca saturada (g)	Volumen de poros (cm ³)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
5.046	12.372	20	247.41	518.6	570.6	52.0	22.2	152.5

El procedimiento es similar al usado por Wu et al.⁶³ como se describe a continuación:

1. El núcleo de arenisca Berea se caracteriza con agua en condiciones de prueba a 130 °C, 3000 psi de presión de poro y 4000 psi de presión de confinamiento, inyectando el agua a diferentes gastos: 60, 120 y 180 cm³/h.
2. El núcleo de la roca se satura con la salmuera.
3. Se inicia la inyección de 10 % del Volumen de Poro (VP) de la solución gelante al gasto de 1 cm³/h, desplazando el agua.
4. Después de haberse saturado, se mantienen las condiciones por un de 24 horas para completarse la gelación.
5. Se inyecta la salmuera para comprobar la resistencia al flujo a gastos de 1, 2, 60, 120 y 180 cm³/h.
6. El núcleo se aísla durante 10 días a temperatura de 130 °C.
7. Se inyecta la salmuera a diferentes gastos para comprobar la resistencia al flujo.
8. En todo momento se estuvo midiendo el diferencial de presión.

La configuración experimental para la prueba de permeabilidad se muestra en el Figura 9. Este consta del núcleo de arenisca dentro de un Horno Despatch, conectado mediante una serie de tuberías a transductores de presión, bomba de presión confinante y contenedores de fluidos, dirigidos por un sistema de bombeo Quizix Q5000 complementado con los softwares Quizix Pump Works y Pump Data & Controls. Los datos fueron almacenados en un software de adquisición de datos de National Instruments.

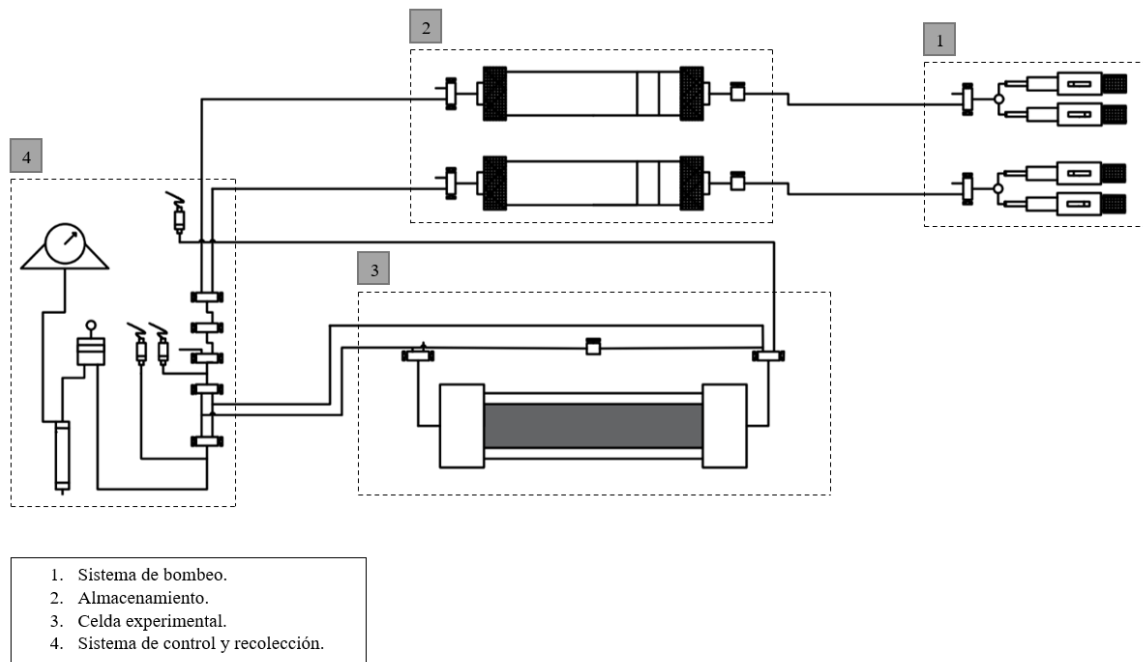


Figura 9. Configuración experimental en la prueba de permeabilidad.

7. Resultados y discusión

7.1 Caracterización de terpolímero

La estructura molecular del polímero base a partir de AM, VP y LI se confirmó mediante el espectro de RMN del protón. En la Figura 10 se presenta el espectro obtenido, la señal del anillo aromático del LI se aparece en forma de multiplete en la región de 7.5 ppm, así mismo las señales de la cadena alquílica del LI se presentan en 0.8 y 1.2 ppm, mientras que en la región 3.7-4.1 se encuentran las señales de VP y LI. Los protones del grupo γ -lactama de VP se aparecen en 3.12 ppm.^{64,65} En la región 1.4-2.3 se encuentran las señales de la cadena polimérica principal, además, se encuentran las señales de VP y LI.

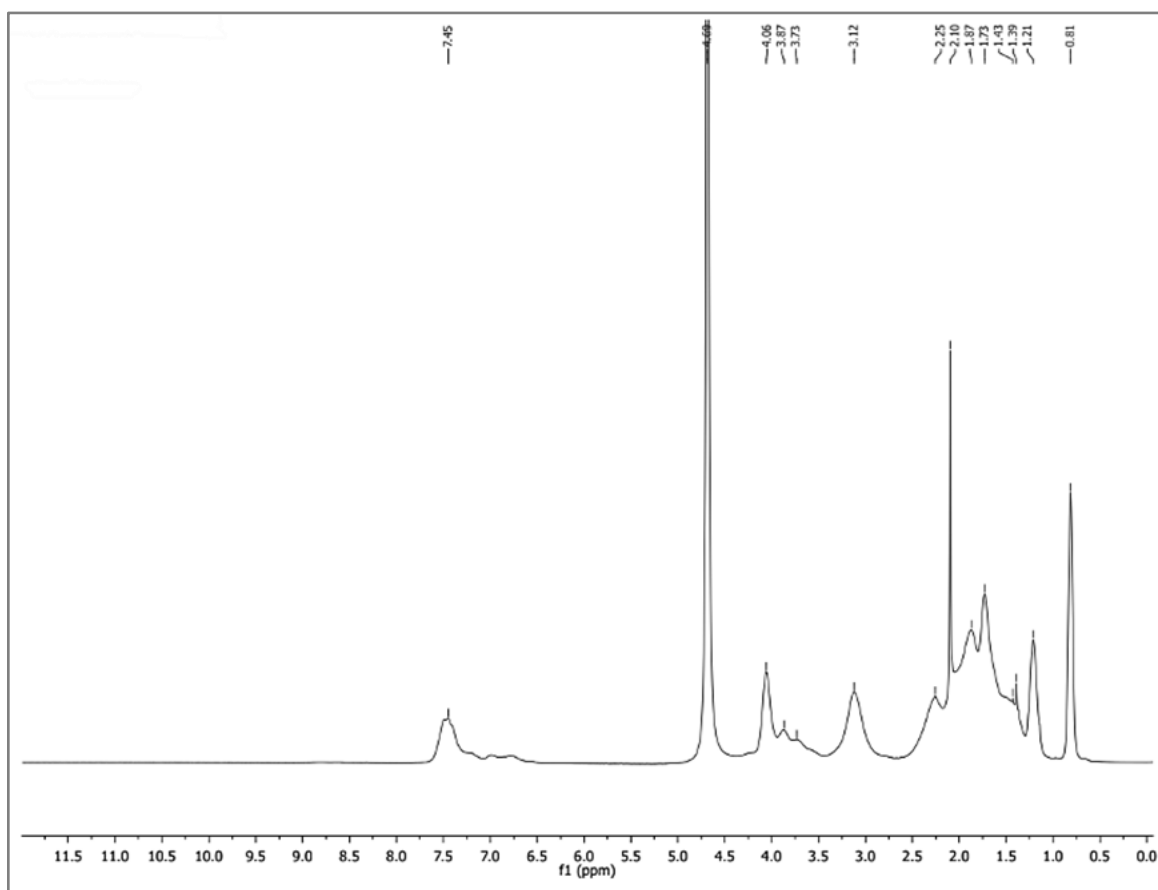


Figura 10. RMN de 1H del terpolímero P(AA-VP-LI).

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25-600 °C, como se puede ver en el termograma de la Figura 11. En un extremo del gráfico se muestra la curva característica de la pérdida de masa respecto a la temperatura, mientras que el otro extremo indica la velocidad de con la que ocurre este cambio.

El termograma del terpolímero presenta tres eventos: el primero, de 25 a 150 °C corresponde a la eliminación del agua remanente en el sistema y esta atribuido a la pérdida de 10.6 %_{peso}; el segundo evento a 297 °C con mayor pérdida de masa, alrededor de 50 %_{peso}, está asociado a la ruptura de los enlaces del grupo amida de AM y descomposición térmica de LI causando el desprendimiento de agua y amoniaco, por último, el tercer evento ocurre alrededor de 400 °C con la pérdida de 21 %_{peso} asignado a la ruptura de la cadena principal del polímero.^{66,67} La estabilidad térmica del terpolímero está relacionada con estructura química, cantidad y la distribución de los meros a lo largo de la cadena polimérica. La presencia de VP en estructura polimérica proporciona, en general, mayor estabilidad térmica al polímero final, ya que la descomposición térmica de un homopolímero polivinilpirrolidona compuesto exclusivamente de VP ocurre en una sola etapa a 420 °C.^{68,69}

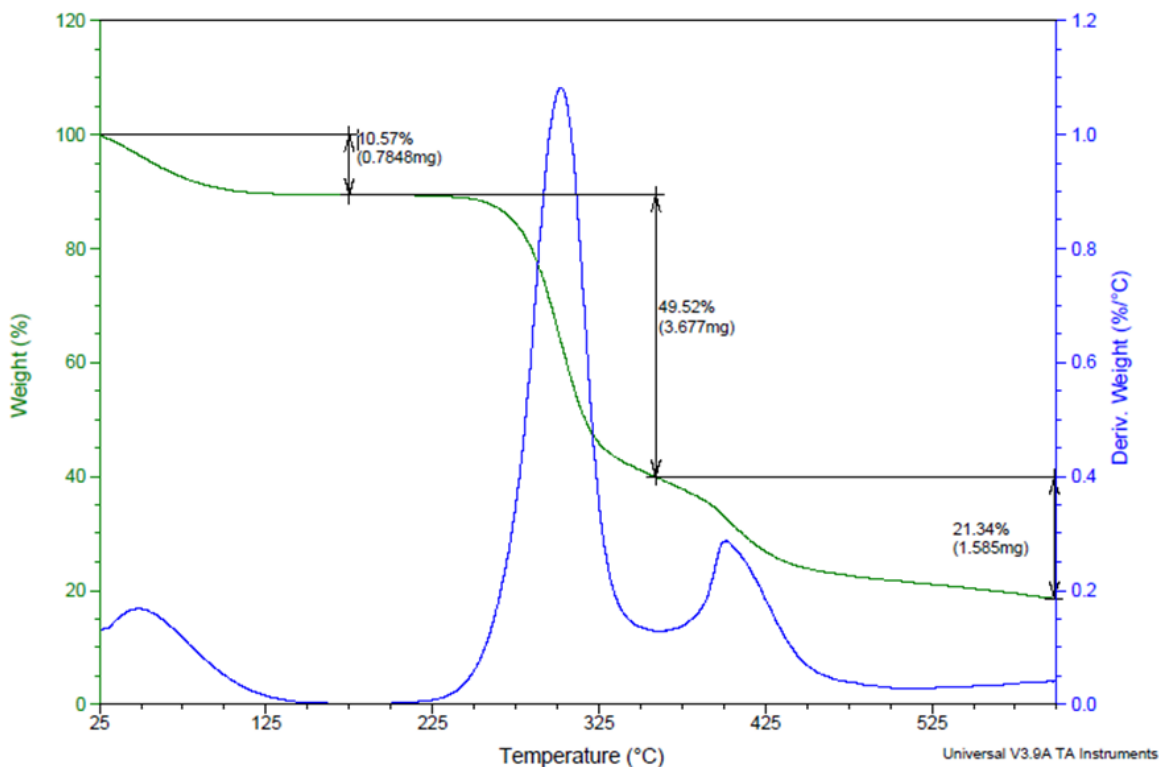


Figura 11. TGA del terpolímero P(AA-VP-LI).

El terpolímero superó los 200 °C sin tener una degradación, por lo tanto, el sistema es estable a la temperatura de aplicación, 160 °C. En la Tabla 6 se detallan las etapas de descomposición térmica del terpolímero.

Tabla 6. Datos de TGA de terpolímero.

Agua perdida en la primera etapa, %	Inicio de descomposición del terpolímero, °C	Primer pico de la 1 ^{era} derivada, °C	Peso perdido en la segunda etapa, %	Inicio de la tercera etapa de descomposición, °C	Segundo pico de la 1 ^{era} derivada, °C	Peso perdido en tercera etapa, %	Peso a 600 °C, %
10.57	225	297	49.52	358	400	21.34	18.57

7.2 Formación del gel rígido

El mecanismo de reacción entre el terpolímero base P(AA-VP-LI) y reticulantes (resorcinol y HMTA) usado en este estudio es llevado a cabo como sigue:

En la primera etapa (Figura 12) la HMTA (1) se hidroliza formando amoníaco y un compuesto inestable metanodiol (2), que se disocia para obtener formaldehído (3).

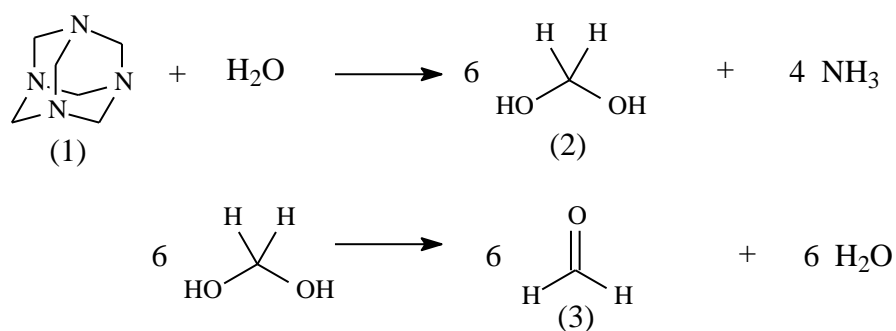


Figura 12. Esquema de hidrolisis del reticulante HMTA.

A su vez, el resorcinol (4) reacciona con el formaldehído generado formando 2,4,6 tri(hidroximetil)benceno-1,3-diol (5) (Figura 13).

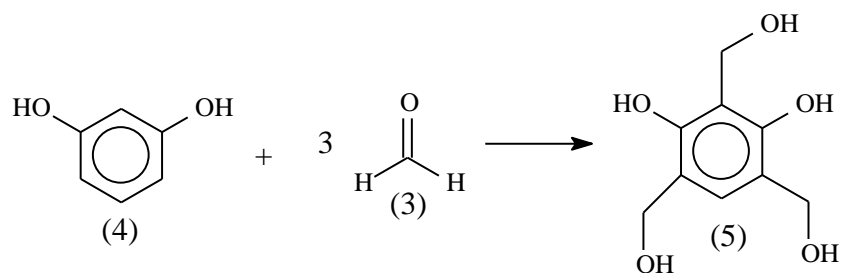


Figura 13. Esquema de formación de 2,4,6 tri(hidroximetil)benceno-1,3-dioles a partir de los reticulantes resorcinol y HMTA.

En la segunda etapa (Figura 14) los grupos amida del terpolímero base (6) se someten a una reacción de metilación con formaldehído formando los derivados de metilenglicoles (7).

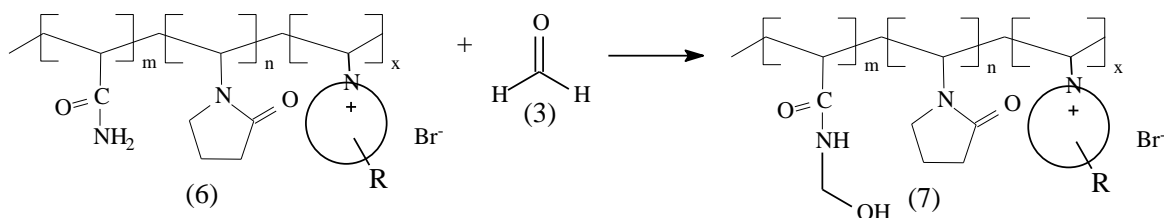


Figura 14. Esquema de formación de metilenglicoles del terpolímero y formaldehído.

Por último, en la tercera etapa (Figura 15) los productos anteriores reaccionan mediante deshidratación y condensación para formar el gel polimérico con una estructura tridimensional.

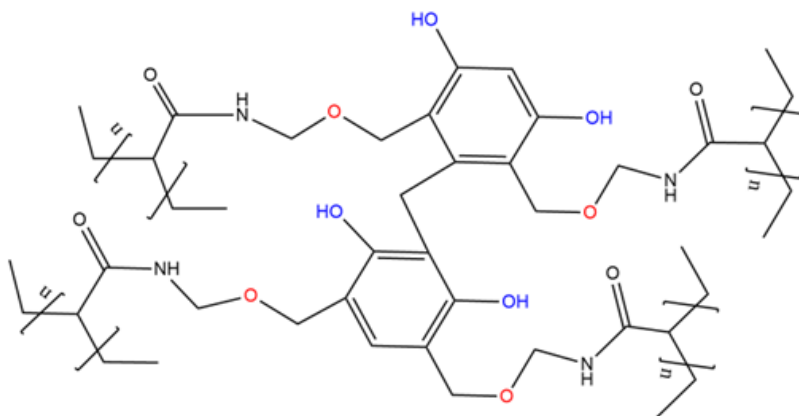


Figura 15. Esquema de formación de la red tridimensional de terpolímero reticulado.

Para la formulación de los geles se utilizó el agua de producción de un campo petrolero mexicano, el análisis de Stiff&Davis indica que el agua posee la concentración de las sales totalmente disueltas de alrededor de 45,000 ppm, mayoritariamente representados por el cloruro de sodio, con las trazas de cationes de hierro (II) e índice de estabilidad igual a -0.12, lo que significa que el agua posee tendencia más a ser corrosiva que incrustante.

Se prepararon tres series de los geles a base de terpolímero, agua de producción y reticulantes (resorcinol y HMTA) con diferente concentración de resorcinol para cada serie, además se preparó una formulación que conlleva, además del terpolímero y reticulantes, el secuestrante de oxígeno, como bisulfito de sodio, el cual reacciona con el oxígeno disuelto en el medio acuoso (Figura 16). A pesar de que en las formulaciones para formar los geles se desplaza el oxígeno a través del proceso de burbujeo de nitrógeno llevando la concentración de oxígeno disuelto menor de 1 ppm, sin embargo, la presencia en estos sistemas incluso las concentraciones bajas de oxígeno, como 10 ppb, pueden provocar la pérdida de viscosidad de polímeros y sinéresis prematura de los geles, por lo cual la adición de los secuestrantes de oxígeno es una práctica común para los productos poliméricos acuosos que estarán sometidos a las temperaturas altas durante un tiempo prolongado.⁷⁰

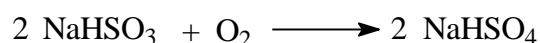


Figura 16. Esquema de reacción de bisulfito de sodio con el oxígeno disuelto en el medio acuosos.

Se agregan distintos aditivos, como la disolución de bisulfito de sodio al 1 %_{peso}, poliacrilamida no iónica (PAM) al 1 %_{peso} (Tabla 2). Los reactivos como resorcinol, hexametildiamina, bisulfito de sodio y PAM fueron recibidos del catálogo Sigma-Aldrich con la pureza de 99 %.

7.3 Porcentaje de hinchamiento de gel

Las concentraciones del reticulante en el sistema es muy importante ya que impacta directamente en el grado de reticulación del sistema gelante, fuerza del gel, su estabilidad a

lo largo del tiempo y el tiempo de gelación. Así, con un tiempo de gelación muy corto, el sistema no podrá ser transportado en solución a la zona de interés, mientras que si es demasiado largo, no tendrá resistencia al flujo ni suficiente estabilidad térmica para bloquear la zona.⁷¹

En las series R-0.9, R-1.0, y R-1.1 se realizaron evaluaciones sobre el efecto de la variación del porcentaje de reticulante (resorcinol) en el grado de hinchamiento en el sistema. El porcentaje de hinchamiento está relacionado con la eficiencia del gel como bloqueador de la permeabilidad.

En la Tabla 7 se dan a conocer el tiempo en el que se hicieron las medidas estando bajo las condiciones antes mencionadas del tratamiento térmico a 160 °C, el peso del gel antes y después de ser secado (Figura 17) para calcular el porcentaje de hinchamiento del gel.

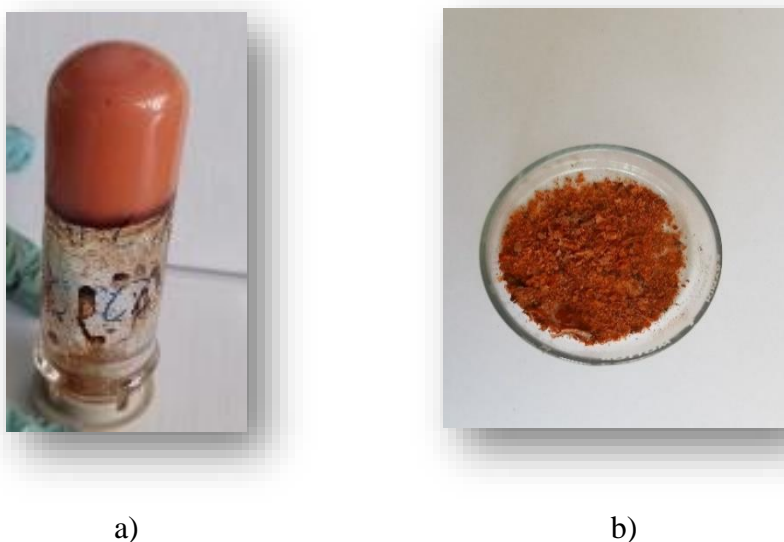


Figura 17. Las fotografías del gel de la serie R-1.0 formado después de un día de exposición a 160 °C: a) antes de secar y b) después del proceso de secado.

Tabla 7. Porcentaje de hinchamiento de los geles.

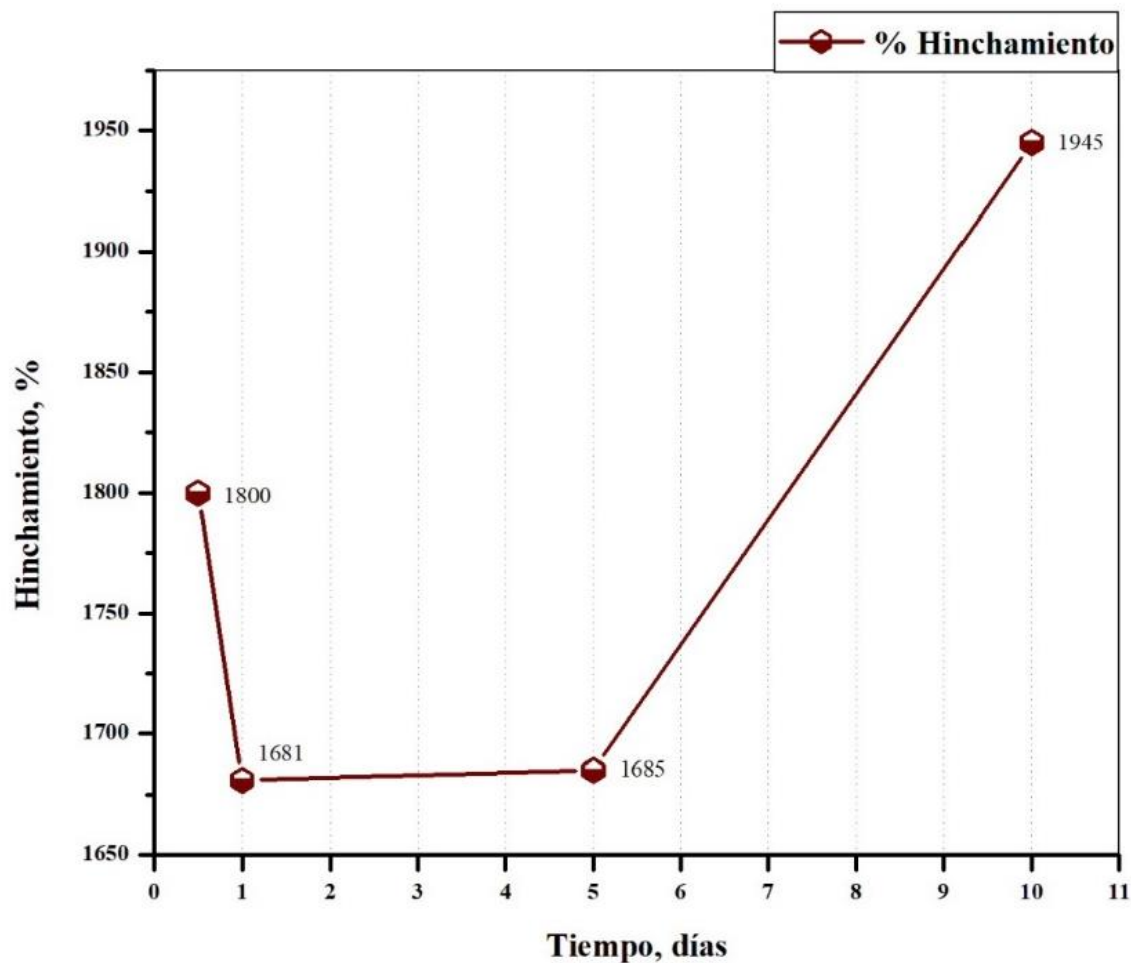
Serie	Tiempo, días	W _h , g	W _s , g	W _{sal} , g	%H, %
R-0.9	0.5	8.0457	0.4446	0.4023	1800
	1	1.2399	0.0731	0.0620	1681

	5	1.6695	0.0982	0.0835	1685
	10	3.0713	0.1577	0.1536	1945
R-1.0	0.5	8.3475	0.4400	0.4174	1892
	1	8.6863	0.4865	0.4343	1775
	5	8.0268	0.4139	0.4013	1936
	10	4.4471	0.2000	0.2224	2235
R-1.1	0.5	7.2578	0.3806	0.3629	1902
	1	7.8293	0.4521	0.3915	1718
	5	1.2321	0.0672	0.0616	1825
	10	3.7211	0.1970	0.1861	1883

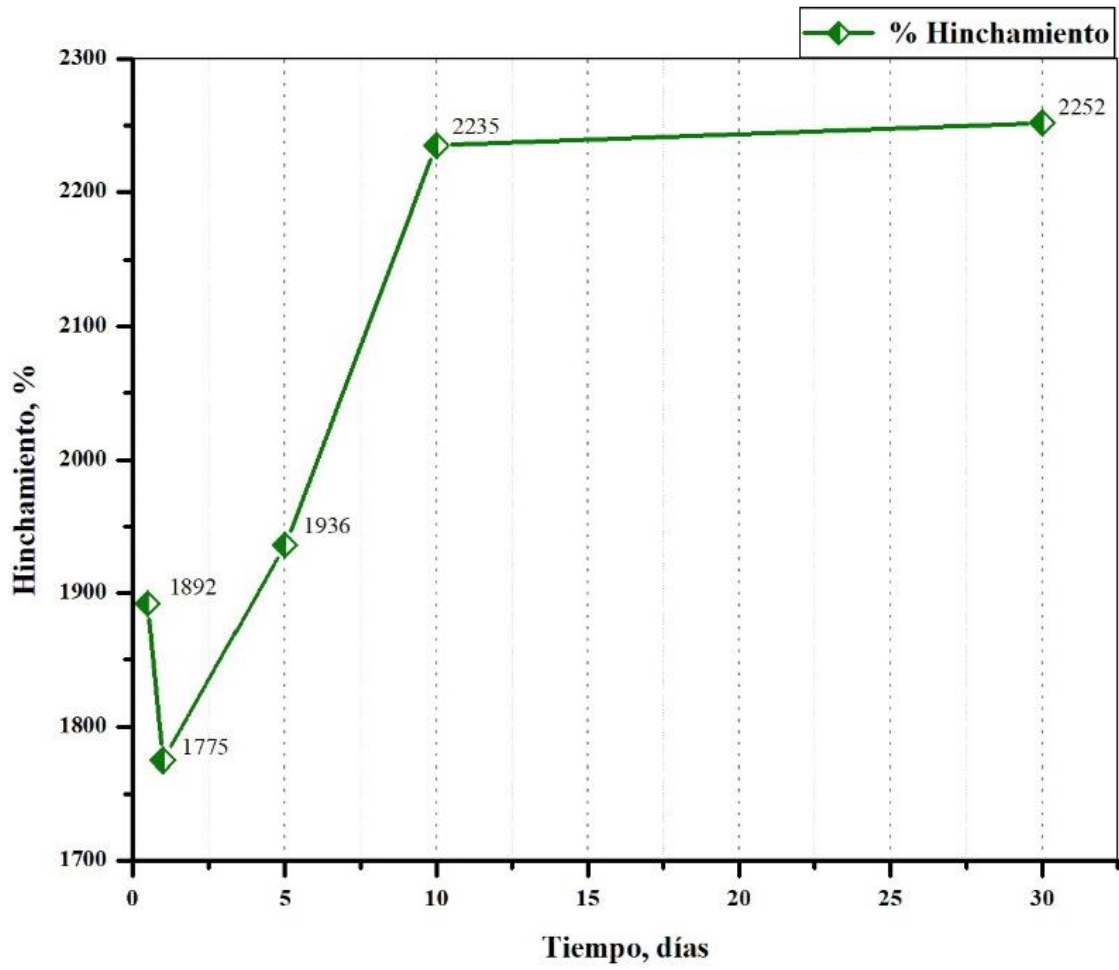
Para las tres series de los geles con diferente concentración de resorcinol se observa la tendencia de incremento el porcentaje de hinchamiento en los primeros 12 horas de la reacción y posteriormente a los diez días de exposición a temperatura de 160 °C. Además, al comparar los sistemas en las primeras 12 horas se aprecia que el aumento de la concentración del reticulante R provoca una reacción más acelerada con el polímero y HMTA, que se refleja en el incremento de porcentaje de hinchamiento mayor para la serie R-1.1 a comparación con otras series, mostrando la tendencia siguiente: R-1.1 (1902 %) > R-1.0 (1892 %) > R-0.9 (1800 %). Esta tendencia se atribuye a que el polímero se encuentre con más puntos de reacción del reticulante R causando un tiempo de gelación más corto. Sin embargo, la reacción química de entrecruzamiento y reacomodo entre el polímero y reticulantes continua después de 12 horas de exposición y prácticamente se finaliza para el décimo día de la exposición del sistema a temperatura. Como resultado se aprecia para las tres series una depresión de porcentaje de hinchamiento tras un día de exposición con el incremento paulatino hasta llegar al máximo para el décimo día (Gráficas 1-3).

Al transcurrir 10 días de exposición a temperatura de 160 °C el orden entre las series es el siguiente: R-1.0 (2235 %) > R-0.9 (1945 %) > R-1.1 (1883 %) R, donde la serie R-1.0 presenta mejor valor de porcentaje de hinchamiento. La disminución de los valores de hinchamiento para la serie con mayor cantidad de resorcinol puede ser explicada por el proceso de sinéresis, causada por una alta concentración de reticulante, ya que esta provoca

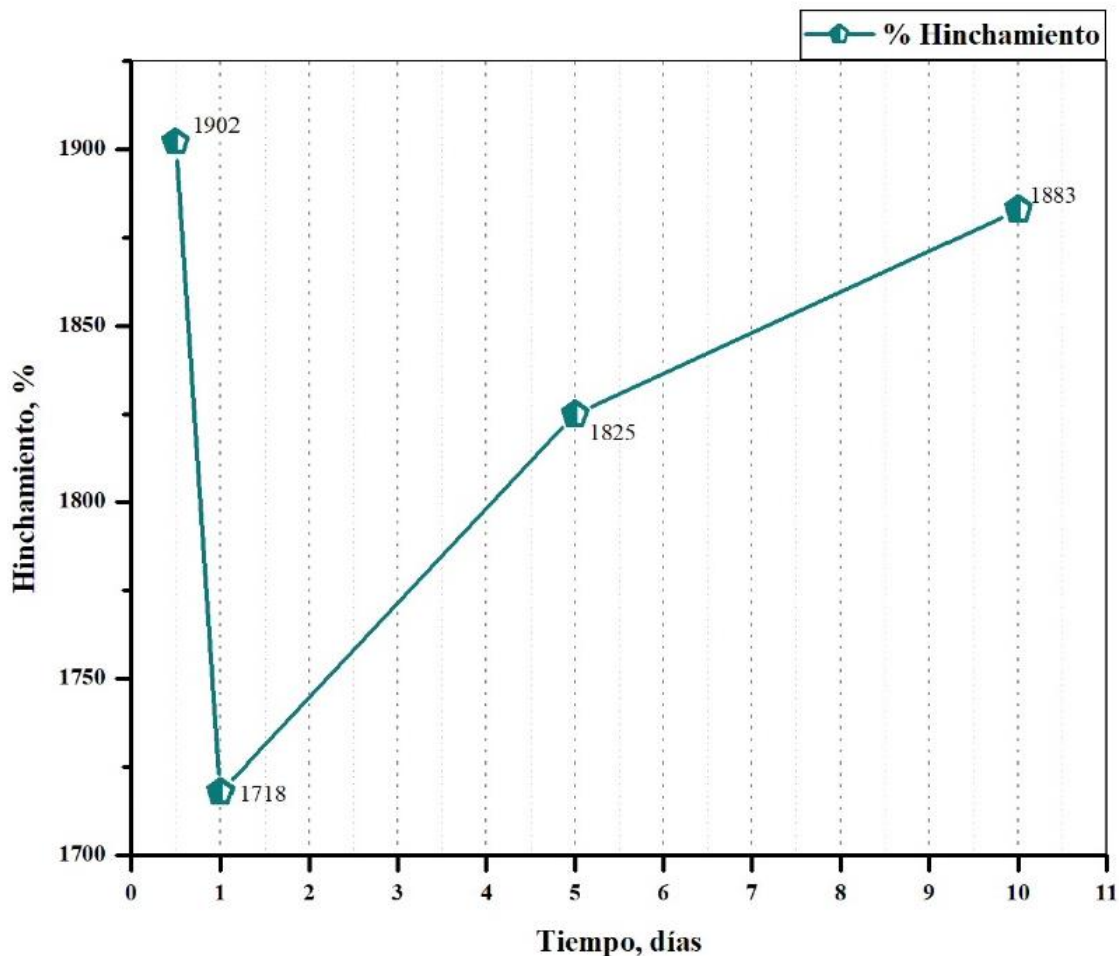
una formación de red muy densa con menor volumen de poros, induciendo que el agua se expulse de la red de gel y, al final, el volumen del gel se reduce.



Gráfica 1. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-0.9 durante el tiempo de 0.5 a 10 días a temperatura de 160 °C.



Gráfica 2. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-1.0 durante el tiempo de 0.5 a 30 días a temperatura de 160 °C.



Gráfica 3. La evolución de hinchamiento del gel de la serie R-1.1 durante el tiempo de 0.5 a 10 días a temperatura de 160 °C.

Como se muestra en la Gráfica 2, el porcentaje de depresión de hinchamiento entre 12 y 24 horas para la serie R-1.0 era de 6 %, mostrando un valor menor a diferencia con las series R-0.9 (7 %) y R-1.1 (10 %). Finalmente, en el caso de la serie R-1.0 se presentó el mayor porcentaje de hinchamiento para 1, 5 y 10 días a comparación con otras series, logrando superar la barrera de los 2235 %. Por esta razón para la serie R-1.0 se continuo el análisis de porcentaje de hinchamiento hasta el día 30, mostrando un comportamiento estable de gel ante la temperatura con los valores de hinchamiento de 2252 %.

7.4 Resistencia térmica del gel

Se evaluaron los efectos de la alta temperatura y salinidad en la formulación de las series de la Tabla 2. La adsorción de agua y formación del gel se llevó a cabo en todas las series en un tiempo de alrededor de 1 h, sin embargo, hubo diferencias significativas en el estado inicial del gel y posterior comportamiento tras días en el tratamiento.

La serie R-0.9 con menor concentración de reticulante se estudió de 1 a 180 días bajo condiciones de tratamiento térmico de 160 °C con una salmuera de 45,000 ppm de sólidos totales disueltos, véase en la Figura 18. Al transcurrir unos días la muestra se retiró del tratamiento para su análisis, la cual mostró resistencia a vibraciones tras la inversión del vial sin algún indicio de fracturamiento o expulsión de agua. Al paso de 60 días la muestra evaluada no se vio afectada. Tras 120 días en condiciones elevadas de temperatura y salinidad la muestra se observó estable, ya que no se fracturó tras la inversión, es decir, la reticulación polimérica es fuerte tanto que los iones de sales y la temperatura de 160 °C aún no son capaces de romper la red del terpolímero. Finalmente, la muestra con 180 días en el tratamiento como se observa no es demasiado distinta a la anterior, en este caso solo se notó que el gel rígido expulsó unas gotas de agua tras la inversión.

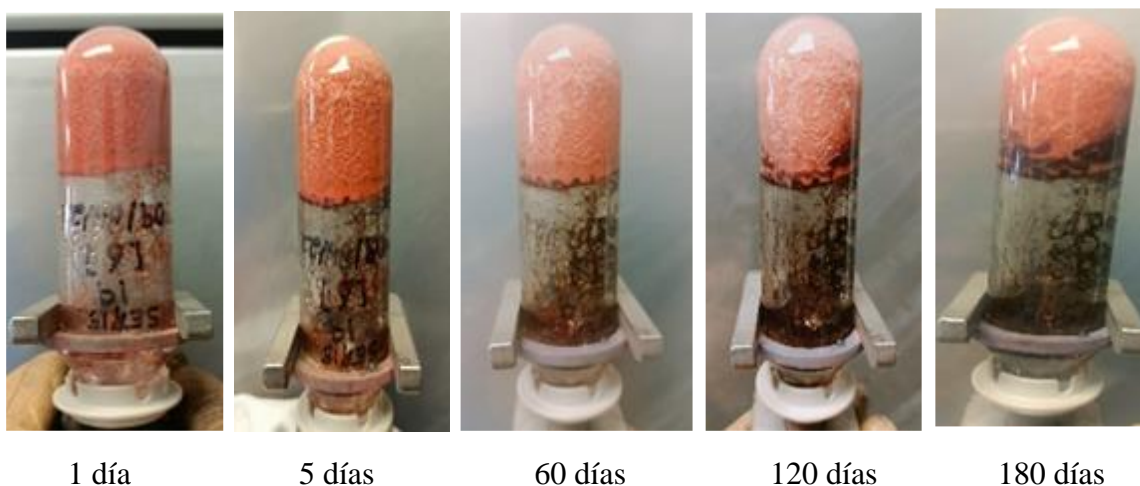


Figura 18. Apariencia de los geles de la serie R-0.9 a lo largo de tiempo.

En cuanto al gel de la serie R-1.0 resultante tras la reticulación después de 12 horas a temperatura de 160 °C éste se mostró muy flexible, deformándose la superficie al invertir el vial sin llegar a la fractura. Por otro lado, el gel de la serie R-1.1 gelificó al menor lapso debido a una mayor concentración de reticulante, pero de igual forma se tornó deformable después de 12 horas del proceso de entrecruzamiento. Las muestras analizadas después de las 24 horas más tarde presentaron un mejor agarre a la inversión del vial.

En la Figura 19 (a) y (b) se muestran los resultados obtenidos al paso de un día (24 horas) en el tratamiento térmico de la serie R-1.0 y R-1.1, respectivamente. Como se observa, los sistemas formados son los geles rígidos capaces de resistir incluso vibraciones en el vial tras la inversión y se asigna para estos geles la letra "I" según la escala de Sydansk (Tabla 3). En este punto los geles no deformables no expulsan agua ni muestran un cambio de fase respecto a la solución preparada, por lo que presentan una apta estabilidad química.



Figura 19. Apariencia de los geles de las series R-1.0 y R-1.1 después de 24 horas de exposición a 160 °C.

Debido a que los geles de la serie R-1.0 presentan mayor porcentaje de hinchamiento se decidió continuar con esta formulación básica creando la serie de geles R-1.0-F (Tabla 2). Para evitar el efecto prematuro de sinéresis con expulsión del agua por el efecto oxidante del oxígeno disuelto en la disolución del sistema gelante se agregó bisulfito de sodio como secuestrante de oxígeno a una concentración de 0.07 %_{peso}. Para incrementar el número de

los sitios activos en la reacción de entrecruzamiento se adiciono un reticulante secundario la PAM no iónica a la concentración de 0.09 %_{peso}. Asimismo, se agregó la disolución de ftalato de amonio, como plastificante.

En la Figura 20 se presentan las muestras de los geles de la serie R-1.0-F tras de 5 días de exposición a temperatura de 160 °C, los geles formados son rígidos sin evidencias de expulsión del agua. Sin embargo, la muestra R-1.0-F (1) con mayor concentración del ftalato de amonio (0.5 ml) presenta menor grado de resistencia mecánica al voltear el vial a comparación con las muestras que contienen 0.1 ml del ftalato de amonio R-1.0-F (2) o no lo contienen R-1.0-F (3).

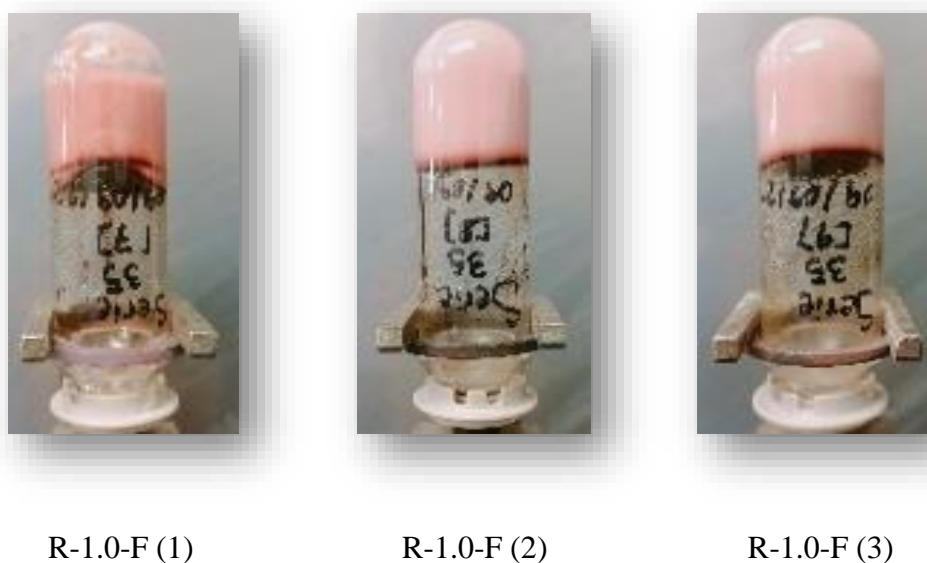


Figura 20. Apariencia de los geles de la serie R-1.0-F después de 5 días de exposición a 160 °C.

Se evaluó el comportamiento de la serie R-1.0-F al paso de un mes de estudio, como se observa en la Figura 21, el resultado fue semejante a lo de 5 días de exposición. La muestra R-1.0-F (1) se volvió a deformar tras la inversión, característico de un gel que no fluye y es moderadamente deformable, por lo que es posible asignarle el código G, como lo describe la metodología de Sydansk. Mientras que a las muestras R-1.0-F (2) y R-1.0-F (3) se asignó el código J de un gel rígido. Cabe mencionar que todas las formulaciones presentaron una gran

estabilidad química ante los cationes metálicos de las sales disueltas en el agua de producción. No se nota la expulsión del agua o sinéresis de los geles.



R-1.0-F (1)

R-1.0-F (2)

R-1.0-F (3)

Figura 21. Apariencia de los geles de la serie R-1.0-F después de 30 días de exposición a 160 °C.

La valoración asignada, según el código de Sydansk, para las muestras estudiadas a 160 °C en la presencia de salmuera con 45, 000 ppm de sólidos totales disueltos se muestran en la Tabla 8. Todas las series estudiadas presentaron buenos rendimientos bajo tales condiciones, así, formando un gel rígido resistente térmicamente, incluso después de varios días no se llegaron a fracturar al expulsar el agua en grandes cantidades. La adición del secuestrante de oxígeno logró mejorar la estabilidad de los geles con el paso de los días, los geles con el número 2 y 3 de la serie R-1.0-F no presentan expulsión de agua del sistema, tampoco cambio de color.

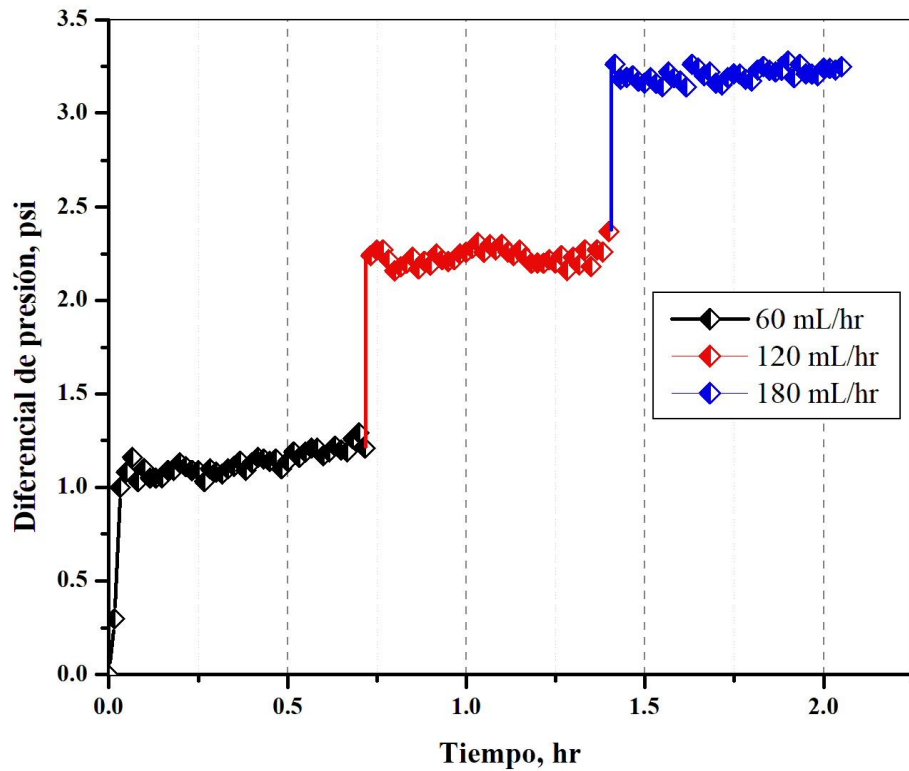
Tabla 8. Códigos de apariencia visual de los geles de este estudio, según la escala de Sydansk después de la exposición a temperatura de 160 °C varios días.

Tiempo, días	Códigos de apariencia visual					
	R-0.9	R-1.0	R-1.1	R-1.0-F(1)	R-1.0-F(2)	R-1.0-F(3)
1	I	I	I			
5	I	I	I	G	J	J
30				G	J	J
60	I					
120	I					
180	I					

7.5 Eficiencia de gel para el bloqueo del agua en el medio poroso

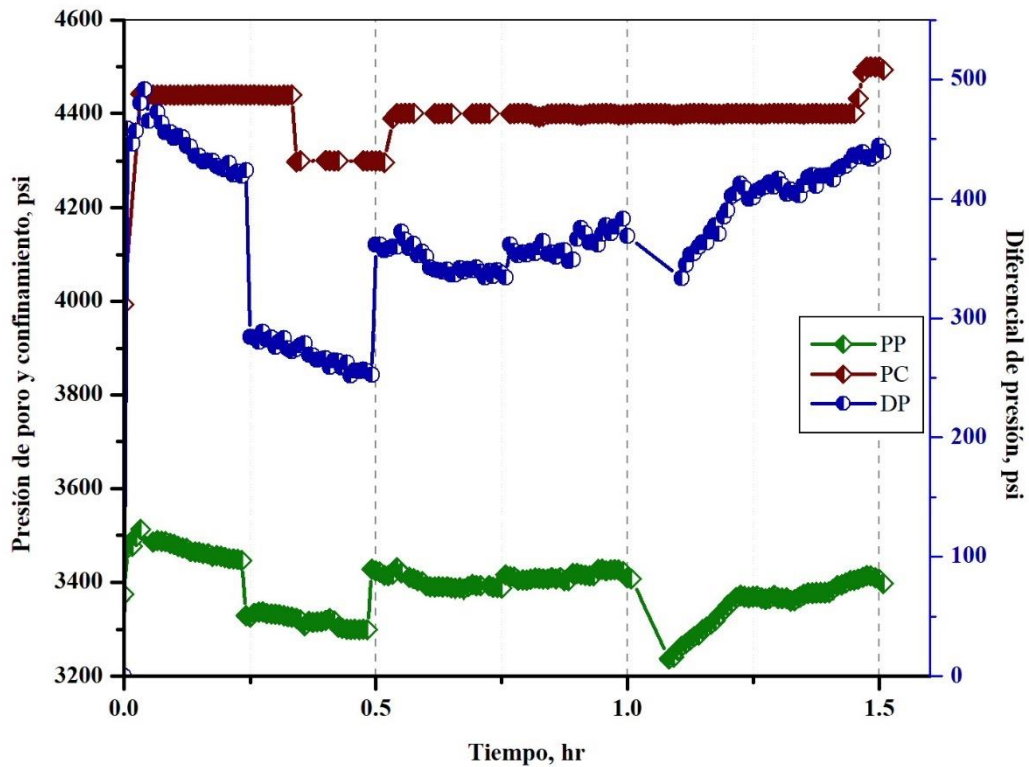
Para la prueba del bloqueo del agua se usó el sistema gelante R-1.0-F (3), el cual se inyecta al medio poroso, representado por el núcleo de la roca Berea. Bajo efecto de la temperatura (130 °C) empieza la reacción de entrecruzamiento entre el terpolímero y reticulantes, formando una estructura tridimensional con las cavidades donde se pueden alojar las moléculas del agua. De esta manera se forman los geles *in situ*, los cuales bloquean el paso de los fluidos, preferentemente del agua. Se realizó la medición del diferencial de presión y a base de los datos de este experimento se calculó el factor de resistencia residual (FRR) y %E definidos anteriormente.

El núcleo de arenisca Berea, colocado en forma horizontal, de 2 pulgadas de diámetro con la porosidad de 22 % y volumen poroso de 52 cm³, antes de plantar el sistema gelante, se caracterizó inyectando el agua a diferentes gastos: 60, 120 y 180 cm³/h (Gráfica 4). La permeabilidad de la roca por el agua resultó de 152.5 mD (Tabla 5) y las diferenciales de la presión oscilan entre 1 y 3.3 psi.



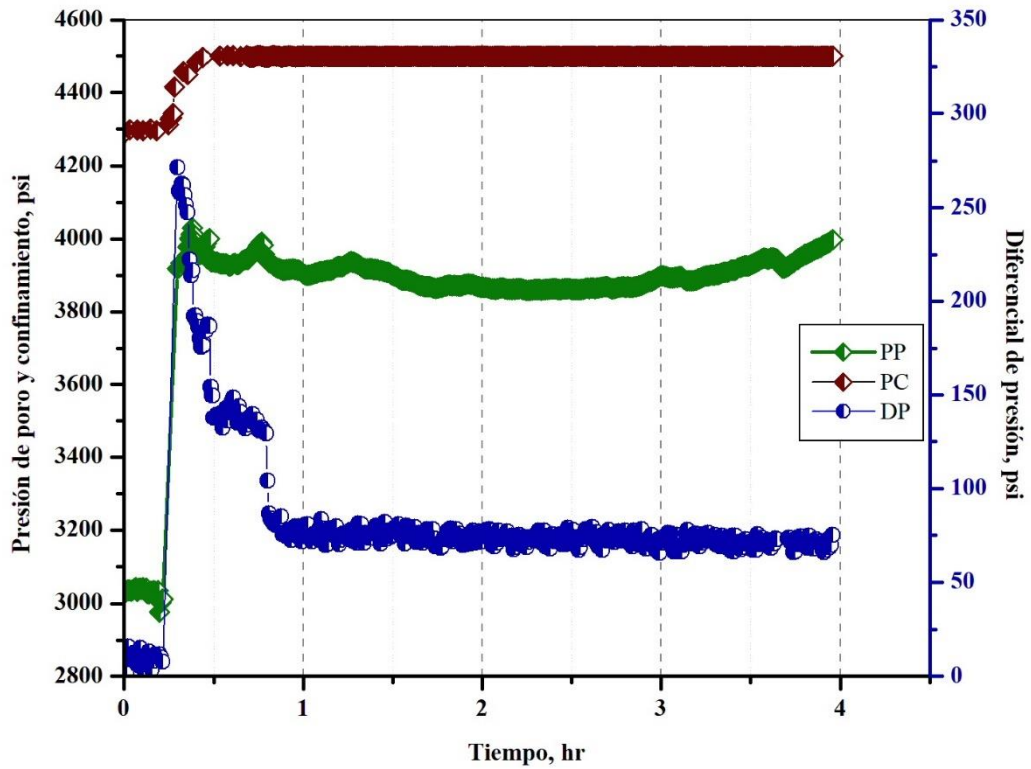
Gráfica 4. Comportamiento de la presión diferencial durante la caracterización del núcleo de la roca.

La inyección de la disolución del sistema gelante se realizó bajo las condiciones de 130 °C y una presión de confinamiento de 4000 psi. Se colocó 10 % del VP de la disolución del sistema gelante, previamente saturado con salmuera, al final de la inyección se comenzó un ascenso del diferencial de presión debido a que se inició la reacción de entrecruzamiento entre los componentes del sistema. Al transcurrir 24 horas se reanudó la inyección de la salmuera a diferentes gastos (Gráfica 5).



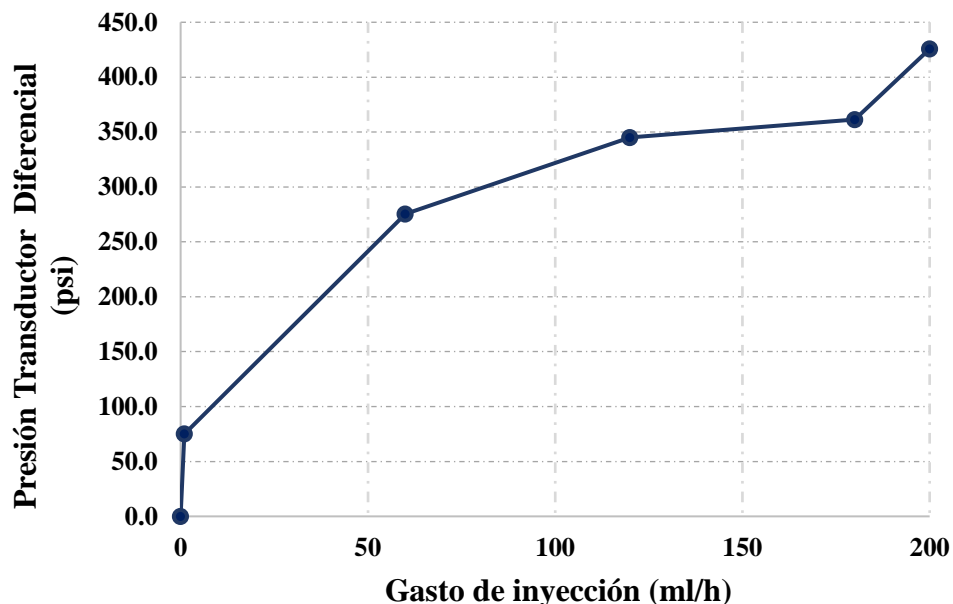
Gráfica 5. Comportamiento de la presión diferencial durante la inyección de la salmuera a al núcleo de la roca posterior a 24 horas después de inyección del sistema gelante.

La presión diferencial se incrementaba drásticamente incluso con el gasto del agua igual a 6 cm^3/h (Gráfica 5). El núcleo de la roca con el gel formado se dejó añejando durante 10 días a temperatura de 130 °C, al transcurrir el tiempo se reanudó la inyección de la salmuera con el gasto de 1 cm^3/h , ya que mayor gasto no fue admitido por el núcleo, debido al bloqueo efectivo del medio poroso por el gel (Gráfica 6).



Gráfica 6. Comportamiento de la presión diferencial durante la inyección del agua al núcleo de la roca posterior a 10 días de añejamiento del núcleo con el gel.

En general, con el incremento del gasto de inyección del agua se incrementa la presión diferencial desde 75 psi para el gasto de 1 cm³/h hasta 423 psi para el gasto de 200 cm³/h (Gráfica 7).



Gráfica 7. Comportamiento de la presión diferencial vs gastos de inyección durante la prueba en núcleo con el gel colocado.

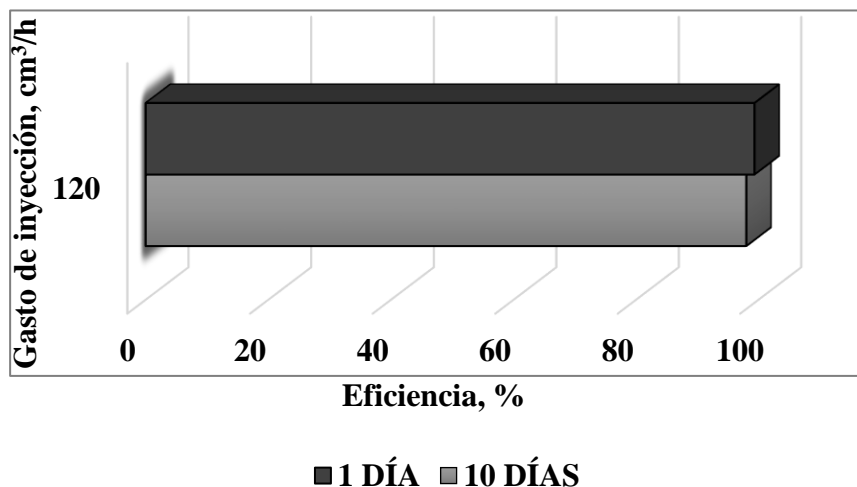
Los FRR fueron calculados usando los datos del diferencial de presión obtenidos de la inyección del agua con el gel *in situ* de la roca usando los gastos de 60, 120 y 180 cm³/h (Tabla 8).

Tabla 9. Los FRR calculados a base de la prueba en núcleo.

Gasto de inyección del agua, cm ³ /h	ΔP (Presión Diferencial, agua), psi	ΔP_1 (Presión Diferencial, gel), psi	FRR
60	1.2	275.4	229.5
120	2.3	345.0	150.0
180	3.2	361.4	112.9

En la Gráfica 8 se muestran los resultados de la eficiencia lograda por el sistema a determinado gasto de inyección. Nótese que los datos obtenidos de la prueba del núcleo muestran la relación de la estabilidad química y mecánica del gel al haber transcurrido siete días bajo las condiciones de presión y temperatura. Al terminar de bombear la disolución gelante al núcleo de arenisca se mantuvo la celda experimental en condiciones de prueba para posteriormente caracterizarlo con el flujo de agua bidestilada y obtener el ΔP después del

tratamiento. Los resultados del sistema fueron calculados tomando el promedio del ΔP antes y después del tratamiento a un gasto de inyección de $120 \text{ cm}^3/\text{hr}$. Para comprobar la resistencia del gel, se realizaron dos caracterizaciones al núcleo al paso de 1 y 10 días bajo condiciones de prueba.



Gráfica 8. Eficiencia del bloqueo del agua por un gel in situ en el núcleo de la roca.

La prueba de permeabilidad en el núcleo de arenisca evidencia la eficiencia al corte de agua del sistema químico sintetizado. Los cálculos mostraron una variación considerable del comportamiento del gel al transcurso de los días. A las 24 hrs del tratamiento se observó un bloqueo total del volumen inyectado superando los 300 psi del diferencial de presión. Mientras que después de 10 días bajo condiciones de prueba, el gel se mantenía fuerte, mostrando la eficiencia de 98 %.

En la Figura 22 se presentan las fotos al núcleo de roca retirado de la celda experimental después de la prueba. Como se demuestra, las únicas zonas abarcadas por la solución gelante es en la entrada de la cara de la formación de la roca con la penetración al 10 % del volumen del núcleo, sellando por completo el flujo por el resto del núcleo.



entrada

salida

90°

180°

270°

Figura 22. Apariencia del núcleo después de la prueba de control del agua.

8. Conclusiones

Se realizó la formación de los geles orgánicos a base de un terpolímero iónico y los reticulantes como resorcinol y hexametilentetramina.

Todas las formulaciones propuestas presentaron excelente resistencia hasta 180 días a la temperatura y salinidad (160 °C y 45,000 ppm de sólidos totales disueltos) obteniendo un código de I, G y J según la escala de Sydanks. Al aumentar la concentración de resorcinol se acelera la reacción de entrecruzamiento. Con la medición del porcentaje hinchamiento del sistema se identificó la concentración adecuada de resorcinol igual al 1 %_{peso}, así como el tiempo, equivalente a 30 días, durante cual el gel no presenta efecto de sinéresis.

El emplazamiento del sistema gelante en la prueba de permeabilidad de la roca Berea mostró rápidamente un incremento en el diferencial de presión tras la inyección de agua, imposibilitando la inyección de un volumen de poro mayor y evidenciando la eficiencia del 99 % al bloqueo de agua del gel en los poros de la roca. Por último, la eficiencia de bloquear el flujo de agua presentada por el gel *in situ* después de 10 días en la celda experimental a 130 °C y 4,000 psi de presión de confinamiento fue del 98%, revelando que el sistema sigue siendo igual de eficaz.

9. Referencias

1. Kuchuk, F.; Zeybek, M. *Middle East Well Evaluation Review* **1999**, 9.
2. Ortega Ramirez, A. T.; Marín Maldonado, D. F.; Ochoa Rodríguez, E. D. *revfue* **2019**, 17, 39.
3. Ahmed, T. H. *Reservoir engineering handbook*; 3rd ed.; Elsevier/Gulf Professional: Burlington, MA, **2006**.
4. Rodríguez, J.; Cabrera, E.; Condo, L. Factores que inciden en la alta producción de agua en campos del oriente ecuatoriano y posibles soluciones. Tesis, Escuela Superior Politécnica del Litoral: Guayaquil, Ecuador, **2014**.
5. Paris de Ferrer, M. *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*.
6. Vishnyakov, V.; Suleimanov, B.; Salmanov, A.; Zeynalov, E. In *Primer on Enhanced Oil Recovery*; Elsevier, **2020**; pp 53.
7. FACTORES DE RECUPERACIÓN DE ACEITE Y GAS EN MÉXICO **2010**.
8. Salgado, O. A. E. 85.
9. Elphick, J.; Kuchuk, F.; Romano, C.; Roodhart, L. *Oilfield Review* **2000**, 23.
10. Kuchuk, F.; Patra, S.; Narasimham, J.; Ramanan, S.; Banerji, S. *Middle East Well Evaluation Review* **1999**, 15.
11. Castiblanco, L. Control de agua en yacimientos de crudo pesado con acuífero activo y con contacto agua-petróleo: Alternativas Tecnológicas para los Campos de los Llanos Orientales, Universidad Nacional de Colombia: Medellín, Colombia, **2017**.
12. Hernández, A. Identificación del Origen y Control del Agua Producida, Universidad Nacional Autónoma de México: Ciudad de México, México., **2010**.
13. Taha, A.; Amani, M. *ChemEngineering* **2019**, 3, 51.
14. Joseph, A. .; Aji, J. A. In *All Days*; SPE: Tinapa - Calabar, Nigeria, **2010**; p SPE.
15. Permana, D. .; Ferdian, G. .; Aji, M. .; Siswati, E. . In *All Days*; SPE: Nusa Dua, Bali, Indonesia, **2015**; p SPE.
16. Sun, X.; Bai, B. *Petroleum Exploration and Development* **2017**, 44, 1022.
17. Wilson, P.; Hoffman, C. E. 6.
18. Samer, A. **2021**, 11.
19. Foamed cement. *PetroWiki* **2015**.
20. Cortes, V. CONTROL DE LA PRODUCCION DE AGUA EN POZOS PETROLEROS, Universidad Nacional Autónoma de México: Ciudad de México, México., **2008**.
21. Guzmán-Lucero, D.; Martínez-Palou, R.; Palomeque-Santiago, J. F.; Vega-Paz, A.; Guzmán-Pantoja, J.; López-Falcón, D. A.; Guevara-Rodríguez, F. de J.; García-Muñoz, N. A.; Castillo-Acosta, S.; Likhanova, N. V. *Chem Eng & Technol* **2022**, 45, 998.
22. Hasankhani, G. M.; Madani, M.; Esmaeilzadeh, F.; Mowla, D. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 275, 654.
23. Nayak, A. K.; Das, B. In *Polymeric Gels*; Elsevier, **2018**; pp 3.
24. Bai, B.; Zhou, J.; Yin, M. *Petroleum Exploration and Development* **2015**, 42, 525.
25. Vossoughi, S. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2000**, 26, 199.
26. Dai, C.; Zhao, G.; You, Q.; Zhao, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, n/a.
27. Sagbana, P.; Abushaikha, A. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. April 17, 2021, pp 2233.
28. Bai, B.; Wei, M.; Liu, Y. In *All Days*; SPE: Oklahoma City, Oklahoma, USA, **2013**; p SPE.

29. Amir, Z.; Mohd Saaid, I.; Mohamed Jan, B. *International Journal of Polymer Science* **2018**, 2018, 1.
30. Stokes, R.; Fennell, E. *Fundamentals Of Interfacial Engineering*; Wiley-VCH, Inc., **1997**.
31. Farasat, A.; Sefti, M. V.; Sadeghnejad, S.; Saghafi, H. R. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, 34, 1509.
32. *Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology*; Gerlach, G.; Arndt, K.-F., Eds.; Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2010**; Vol. 6.
33. Bai, Y.; Xiong, C.; Wei, F.; Li, J.; Shu, Y.; Liu, D. *Energy Fuels* **2015**, 29, 447.
34. Reena; Kumar, A.; Srivastava, V.; Mahto, V.; Choubey, A. K. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **2021**, 76, 67.
35. Reena; Kumar, A.; Mahto, V.; Choubey, A. K. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, 301, 112472.
36. El-Karsani, K. S. M.; Al-Muntasheri, G. A.; Sultan, A. S.; Hussein, I. A. *SPE Journal* **2015**, 20, 1103.
37. Al-shajalee, F.; Arif, M.; Myers, M.; Tadé, M. O.; Wood, C.; Saeedi, A. *Energy Fuels* **2021**, 35, 12809.
38. White, J. L.; Goddard, J. E.; Phillips, H. M. *Journal of Petroleum Technology* **1973**, 25, 143.
39. Chiappa, L.; Spe, A. M. 7.
40. Chiappa, L.; Mennella, A.; Lockhart, T. P.; Burrafato, G. **1999**, 10.
41. Tekin, N.; Dinçer, A.; Demirbaş, Ö.; Alkan, M. *Applied Clay Science* **2010**, 50, 125.
42. Grattoni, C. A.; Luckham, P. F.; Jing, X. D.; Norman, L.; Zimmerman, R. W. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2004**, 45, 233.
43. Al-Hashmi, A. R.; Luckham, P. F.; Grattoni, C. A. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2013**, 112, 1.
44. Al-Sharji, H. H.; Grattoni, C. A.; Dawe, R. A.; Zimmerman, R. W. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2001**, 56, 145.
45. Zhu, D.; Hou, J.; Wei, Q.; Wu, X.; Bai, B. *Energy Fuels* **2017**, 31, 1519.
46. Zhu, D.; Hou, J.; Wei, Q.; Chen, Y. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **2019**, 22, 100.
47. Chen, L.; Zhang, G.; Ge, J.; Jiang, P.; Zhu, X.; Lin, Y.; Han, S. In *All Days*; SPE: Brisbane, Australia, **2015**; p SPE.
48. Sengupta, B.; Sharma, V. P.; Udayabhanu, G. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, 81, 145.
49. Jia, H.; Pu, W.-F.; Zhao, J.-Z.; Jin, F.-Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 9618.
50. Vega, I. N.; Campomenosi, Á.; Hernández, M. I.; Moglia, D.; Peltier, J. In *Day 3 Mon, April 16, 2018*; SPE: Tulsa, Oklahoma, USA, **2018**; p D032S029R002.
51. Juárez, J. L.; Rodriguez, M. R.; Montes, J.; Trujillo, F. D.; Monzón, J.; Dupuis, G.; Gaillard, N. In *Day 1 Tue, December 01, 2020*; SPE: Virtual, **2020**; p D011S003R002.
52. Jayakumar, S.; Lane, R. H. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*; Society of Petroleum Engineers: The Woodlands, Texas, USA, **2013**.
53. Beltagy, A. E.; Taha, I.; Shawky, A.; Gaber, N. S.; Elwan, M. A. In *All Days*; SPE: Nusa Dua, Bali, Indonesia, **2015**; p SPE.
54. Li, Z.; Li, X.; Du, K.; Liu, H. *Upstream Oil and Gas Technology* **2020**, 5, 100014.
55. Polo, R. P. O.; Monroy, R. R.; Toledo, N.; Dalrymple, E. D.; Eoff, L.; Everett, D. 5.
56. Vasquez, J. 8.

57. Mercado, M.; Acuna, J.; Hernandez, R.; Vasquez, J.; Soriano, E.; Caballero, C. In *All Days*; SPE: Florence, Italy, **2010**; p SPE.
58. Hernandez, R. .; Vasquez, J. .; Cancino, V. .; Soriano, E. . In *All Days*; SPE: Lafayette, Louisiana, USA, **2010**; p SPE.
59. Instituto Mexicano del Petróleo Polyeca IMP.
60. Stiff, H. A.; Davis, L. E. *Journal of Petroleum Technology* **1952**, *4*, 213.
61. Sydansk, R.; Moore, P. *The Oil and Gas Journal*. January 20, 1992,.
62. Jennings, R. R.; Rogers, J. H.; West, T. J. *Journal of Petroleum Technology* **1971**, *23*, 391.
63. Wu, Z.; Yue, X.; Li, L.; Zhang, Y.; Yang, Z. *J. Cent. South Univ.* **2014**, *21*, 3225.
64. Mishra, A. K.; Patel, V. K.; Vishwakarma, N. K.; Biswas, C. S.; Raula, M.; Misra, A.; Mandal, T. K.; Ray, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2465.
65. Dutta, K.; Brar, A. S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3922.
66. Tolstikh, L. I.; Akimov, N. I.; Golubeva, I. A.; Shvetsov, I. A. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **1992**, *17*, 177.
67. Van Dyke, J. D.; Kasperski, K. L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1807.
68. Bayramgil, N. P. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1504.
69. Rao, V.; Latha, P.; Ashokan, P. V.; Shridhar, M. H. *Polym J* **1999**, *31*, 887.
70. Seright, R. S. . S.; Skjevraak, I. *SPE Journal* **2015**, *20*, 433.
71. Zhao, G.; Dai, C.; Zhang, Y.; Chen, A.; Yan, Z.; Zhao, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *482*, 115.