

# POLÍMEROS EN SOLUCIÓN Y APLICACIÓN DE LOS POLÍMEROS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

**Iraima J. Fernández**

PDVSA-Intevep. Departamento de Manejo Integrado de Producción, Urbanización Santa Rosa, Sector El Tambor, Los Teques, Estado Miranda, 1201. Venezuela

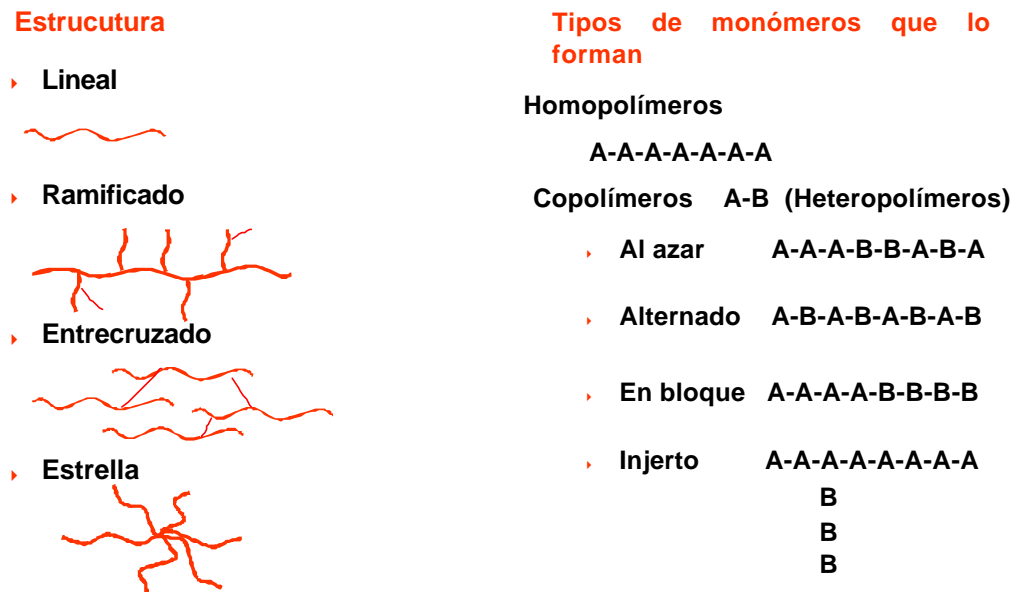
**1. Polímeros en solución.** Las soluciones de polímeros son, obviamente, mezclas líquidas de largas cadenas de polímeros y pequeñas moléculas de disolvente. Ellas juegan un papel muy importante en el campo del estudio y la aplicación de polímeros desde dos puntos de vista; en primer lugar las soluciones poliméricas se utilizan para caracterizar la estructura de múltiples polímeros mediante técnicas como viscosimetría, cromatografía de exclusión molecular (SEC o GPC) y dispersión de luz, entre otras. En segundo lugar, los polímeros en solución son utilizados para controlar las propiedades reológicas y la estabilidad de múltiples sistemas comerciales; como por ejemplo, pinturas, productos farmacéuticos, alimentos y producción de crudo.

Dependiendo de la estructura química los polímeros pueden ser: solubles en agua, dispersables en agua, solubles en disolventes orgánicos o dispersables en disolventes orgánicos.

Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Dentro de los polímeros solubles en agua un grupo muy importante son los polielectrolitos. Estos son polímeros cuyos monómeros pueden perder iones de bajo peso molecular y pasar a ser eléctricamente cargados. Estos iones que se desprenden reciben el nombre de contraiones. Estos polímeros pueden ser clasificados como aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos, dependiendo del tipo de carga que se genere sobre la cadena de polímero.

Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. La estructura depende de la naturaleza de la

unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y la distribución de los monómeros en la cadena. Las macromoléculas pueden ser lineales o ramificadas y las unidades repetitivas pueden estar arregladas al azar, alternante, en bloque o en injerto (Figura 1).

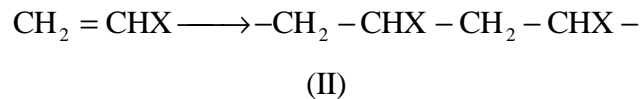
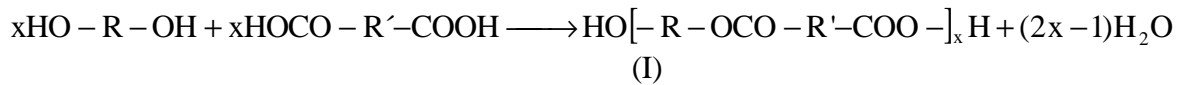


**Figura 1.** Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.

**1.1. Métodos de síntesis.** La síntesis de polímeros consiste en unir cientos o miles de unidades de bajo peso molecular. El producto de estas reacciones comúnmente no es homogéneo, consiste en una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares (una distribución de pesos moleculares alrededor de una media). Incluso cuando la síntesis implica la unión de unidades monoméricas diferentes, el producto resultante es una mezcla de macromoléculas con una distribución variada de los monómeros en las cadenas de polímero.

Existen principalmente dos métodos para producir polímeros **(I) por condensación** y **(II) por adición**. Las características de los monómeros determinan cuál de ellos utilizar. Sin embargo, ambos permiten obtener toda la gama de estructuras poliméricas señaladas en la Figura 1. La mayoría de los polímeros que se utilizan en soluciones, dispersiones y geles son producidos por reacciones de adición vía radicales libres. Una vez preparados, los polímeros pueden ser

modificados mediante reacciones de post-polimerización, como funcionalización y entrecruzamiento.



**1.2. Métodos de caracterización.** El conocimiento de la estructura de los polímeros es importante para el entendimiento de las propiedades. El comportamiento de los polímeros en solución depende en particular del tipo de grupo funcionales que forman el polímero, de la manera y la proporción en que dichos grupos funcionales están distribuidos y del peso molecular. Los parámetros más usualmente caracterizados son la estructura química de las unidades repetitivas, la fracción molar de monómeros y su distribución de secuencias y el peso molecular. Las propiedades reológicas en solución se evalúan usualmente para obtener información acerca del tamaño, forma y el comportamiento de las moléculas en solución.

**1.2.1. Determinación de la estructura.** Los métodos más comúnmente utilizados para estudiar la estructura química son RMN, infrarrojo y análisis elemental. Estas técnicas también se utilizan para determinar la microestructura de los polímeros y la composición de co- y terpolímeros.

Para determinar la composición de polielectrolitos cargados también se pueden emplear técnicas como titulación de coloides o titulaciones potenciométricas o conductimétricas. La titulación de coloides es un método volumétrico donde un polielectrolito aniónico o catiónico es titulado con un polielectrolito de carga opuesta. Esta técnica ha sido más frecuentemente utilizada para determinar la composición de polielectrolitos catiónicos. Las titulaciones potenciométricas o conductimétricas se han utilizado con más frecuencia para determinar el grado de hidrólisis en poliacrilamidas hidrolizadas o el contenido de ácido acrílico en varios copolímeros.

**1.2.2 Estudios de viscosidad en soluciones diluidas.** La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. En el caso de los polielectrolitos, el volumen hidrodinámico depende, no sólo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, un incremento de la viscosidad de la solución.

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente. En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos:

#### **Viscosidad relativa**

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la solución de polímero y  $\eta_o$  es la viscosidad del disolvente puro.

#### **Viscosidad específica**

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \quad (2)$$

#### **Viscosidad reducida**

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3)$$

donde  $c$  es la concentración de polímero. Ésta es una medida de la habilidad de un polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente.

### Viscosidad inherente

$$h_{inh} = \frac{\ln h_r}{c} \quad (4)$$

Aun en soluciones muy diluidas las moléculas de polímero son capaces de interacciones intermoleculares. Las dos contribuciones a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el disolvente y la interacción entre las moléculas del polímero y la solución. Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener las viscosidades inherente y reducida comúnmente conocidas como viscosidad intrínseca

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0} \quad (5)$$

La viscosidad intrínseca tiene las unidades de masa/volumen y es una medida del tamaño de una molécula en solución. Es una medida de la habilidad de una molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares.

Las ecuaciones más comunes para evaluar la viscosidad intrínseca son las ecuaciones de Huggins y Kraemer, dadas por las ecuaciones [6] y [7], respectivamente. El procedimiento más usual para determinar la viscosidad intrínseca es determinar la viscosidad relativa para diferentes concentraciones de polímero y representar los datos utilizando las ecuaciones [6] y [7] y entonces calcular el valor a concentración cero. En la Figura 2 se muestra una gráfica típica de este tipo de datos.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]_H + k_H [\eta]_H^2 c \quad (6)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta]_K - k_K [\eta]_K^2 c \quad (7)$$

Las medidas de viscosidad relativa de soluciones diluidas de polímeros se pueden llevar a cabo en una variedad de maneras incluyendo viscosímetros capilares, donde se registra el tiempo requerido por los dos fluidos para fluir entre dos marcas en un capilar. Alternativamente, se pueden usar también viscosímetros de cilindros coaxiales.

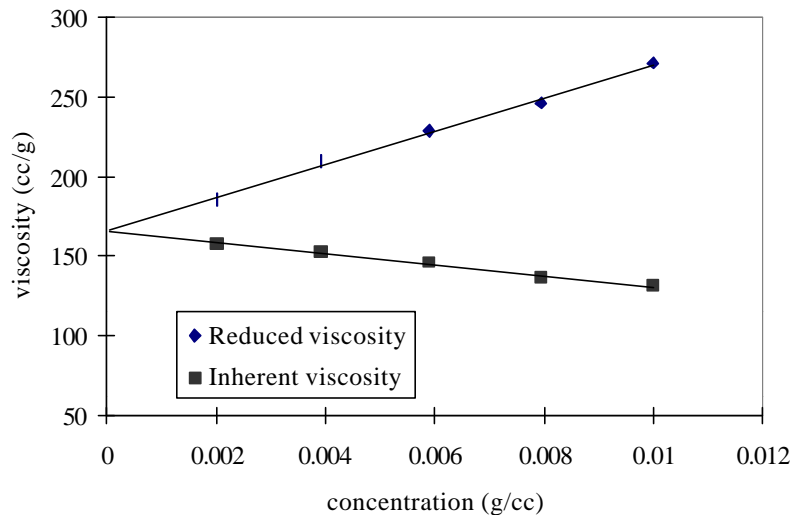


Figura 2. Evaluación de la viscosidad intrínseca para una solución de una poliacrilamida catiónica en una solución acuosa de NaCl 1 mol/L a 25 °C.

Las soluciones de polielectrolitos exhiben comportamientos particulares. Cuando se determina la viscosidad reducida de un polielectrolito en agua desionizada su valor aumenta abruptamente al disminuir la concentración del polielectrolito. Este efecto se hace más débil con la adición de sales. Sobre una concentración dada de sales, los polielectrolitos se comportan de manera similar a los no-polielectrolitos (Figura 3). El incremento en viscosidad se observa solo a bajas concentraciones de polielectrolito; a altas concentraciones el comportamiento es similar al observado para soluciones de no-polielectrolitos.

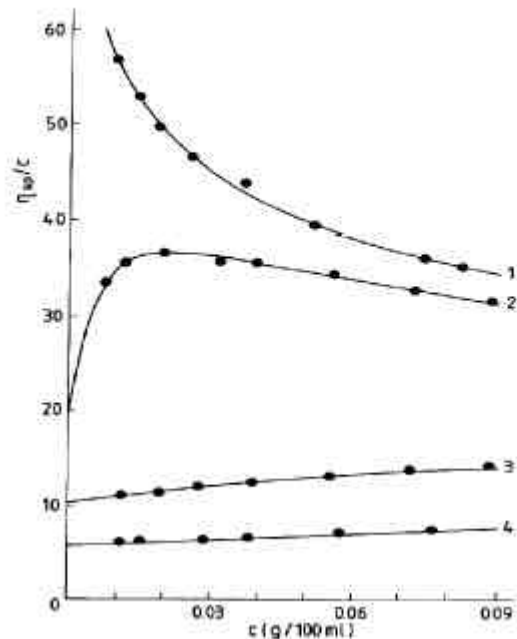


Figura 3. Dependencia de la viscosidad reducida en función de la concentración de polímero para soluciones acuosas de Na-carboximetilcelulosa a diferentes fuerzas iónicas: (1) no NaCl, (2)  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L NaCl, (3)  $5 \times 10^{-3}$  mol/L NaCl, (4)  $5 \times 10^{-2}$  mol/L NaCl.

Este comportamiento de los polielectrolitos se ha explicado tradicionalmente en términos de la extensión de cadena de los polielectrolitos. Al disminuir la concentración del polielectrolito, aumenta el grado de ionización. Los contraiones de las polisales forman una atmósfera iónica alrededor de la macromolécula. En soluciones diluidas, la atmósfera iónica es más grande que el diámetro del ovillo molecular y los grupos cargados se repelen unos a otros, incrementando la rigidez de la cadena y expandiendo el ovillo del polímero con un consecuente aumento en la viscosidad. La adición de sales de bajo peso molecular apantalla las cargas suprimiendo el efecto polielectrolito.

La viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca son ampliamente utilizadas solas o en conjunto con dispersión de luz para estudiar relaciones estructura-propiedad, los efectos del medio y la estabilidad de polímeros en solución.

El peso molecular viscosimétrico se puede calcular utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada [8] en la cual  $M_v$  es el peso molecular viscosimétrico promedio y  $K$  y  $a$  son constantes para un sistema dado polímero/disolvente/temperatura. Se puede calcular el peso molecular si se conocen los valores de  $K$  y  $a$  para un conjunto de condiciones particulares. Las constantes en la ecuación [8] se pueden determinar para establecer la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de muestras de calibración.

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (8)$$

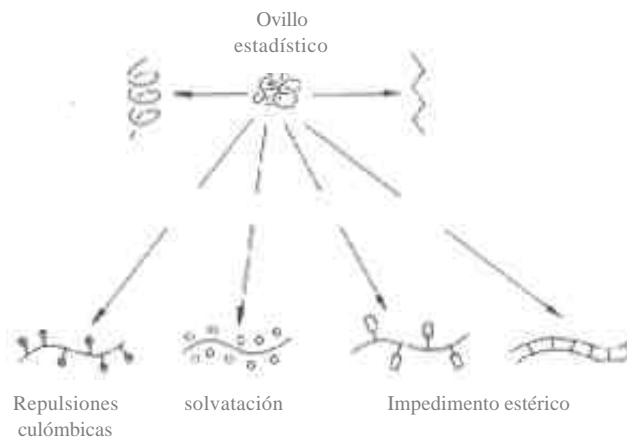
**1.2.3 Otras maneras de determinar el peso molecular.** Otras técnicas que suelen ser usadas para determinar el peso molecular son dispersión de luz, cromatografía de exclusión molecular y osmometría de membrana. La dispersión de luz puede dar información, no sólo del peso molecular absoluto, sino también del radio de giro y del segundo coeficiente virial de los polímeros en un disolvente dado.

**1 1. Propiedades en solución.** Los polímeros modifican la reología (viscosidad) de un líquido debido a su alto peso molecular. Además de los enredos entre cadenas y las interacciones polímero-disolvente. El comportamiento en solución se puede predecir considerando la estructura química y el volumen hidrodinámico (volumen ocupado por la cadena solvatada).

Por lo general, las soluciones acuosas de los polímeros solubles en agua muestran comportamiento pseudoplástico. Esto significa que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento.

La viscosidad de las soluciones poliméricas depende de la conformación de los polímeros en solución. En la Figura 4 se muestran los diferentes arreglos que se pueden encontrar en polímeros en solución acuosa y cómo las repulsiones coulombicas o el impedimento estérico pueden provocar la expansión de la cadena para incrementar la viscosidad de las soluciones. Usualmente, la viscosidad se incrementa al aumentar la concentración del polímero en solución.





**Figura 4.** Principios estructurales para polímeros en solución acuosa, los cuales llevan a la expansión del ovillo y por lo tanto a un incremento en viscosidad.

**1.4. Relaciones estructura - propiedad.** La estructura de los polímeros determina en qué aplicaciones se pueden utilizar. Por ejemplo, si se requiere un polímero viscosificante, éste debe generar un gran volumen hidrodinámico en solución, ya sea por su peso molecular, por repulsiones electrostáticas o por impedimentos estéricos. En el caso de requerir un dispersante, su estructura debe ser de peso molecular moderado y con cargas repartidas apropiadamente para rodear las partículas de arcilla.

En general, al aumentar el peso molecular y/o la concentración del polímero se incrementa la viscosidad de la solución. Sin embargo, cuando se trata de pesos moleculares muy elevados, los polímeros son propensos a la degradación por cizallamiento.

Otro aspecto que debe ser considerado son las interacciones que existen en disolución, ya sean iónicas, estéricas o hidrófobas. Casi siempre, de estas interacciones depende la extensión de la cadena de polímero y, por lo tanto, las propiedades que se le confiera a la disolución.

**1.4.1 Factores que afectan el comportamiento de las soluciones poliméricas en medio acuoso.**

**1.4.1.1 Influencia de las sales.** Con el aumento de la concentración salina, muchos polímeros solubles en agua muestran una fuerte disminución en la viscosidad. El efecto de iones divalentes es aun más pronunciado que el de iones monovalentes; la presencia de cationes divalentes en pequeñas cantidades puede ocasionar, incluso, el fenómeno de floculación del polímero. Este efecto salino es de importancia en polímero con grupos ionizables.

**1.4.1.2 Influencia de la temperatura.** En relación con este aspecto, hay dos factores que deben ser considerados (a) la temperatura a la que se somete el polímero, y (b) el período de tiempo que se mantenga esta condición. En general, las soluciones poliméricas pierden viscosidad con el incremento de la temperatura; por otro lado, cuando las soluciones de polímeros pasan períodos de tiempo prolongados a elevadas temperaturas, ocurre degradación de las cadenas poliméricas, lo cual también afecta la viscosidad de la solución.

**2. Aplicaciones de los polímeros en solución en la industria petrolera.** Los polímeros solubles en agua, tales como carboximetilcelulosa, goma xantano, poliacrilamidas y poliacrilamidas modificadas, son utilizados como aditivos en muchas etapas del proceso de perforación, producción, transporte y procesamiento de crudo. En particular, se usan en la recuperación mejorada de crudos en mezclas para el arrastre de crudo y como geles para control del perfil de inyección. Estos mismos geles también se utilizan para el control de la producción de agua y gas durante las operaciones de producción de crudo. Otras aplicaciones son como aditivos para lodos de perforación, en sistemas para pérdida de circulación y durante tratamientos de estimulación en geles de fracturamiento hidráulico. Adicionalmente, también existen aditivos poliméricos para el control de la deposición de escamas y de parafinas y asfaltenos. A continuación, se mencionan los ejemplos de su aplicación en lodos de perforación y como mezclas para el arrastre de crudo en recuperación mejorada.

**2.1 Fluidos de perforación.** Un fluido de perforación se compone de una serie de aditivos químicos; su principal función es facilitar la perforación de un agujero dentro de un reservorio con el mínimo daño a los instrumentos de perforación y a la formación rocosa. El fluido se inyecta a través de una tubería desde la superficie y se expulsa por el trépano (la mecha de perforación que

va cortando las formaciones rocosas); así, este fluido circula desde el fondo de la perforación hacia la superficie. Un fluido de perforación debe ser capaz de:

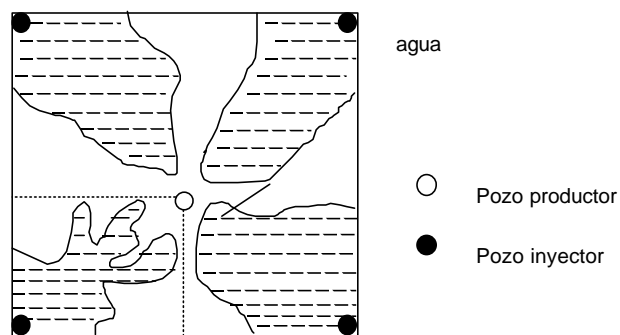
- ◆ Transportar los recortes de la perforación desde el fondo del agujero hacia la superficie.
- ◆ Mantener frío y limpio el trépano.
- ◆ Mantener la estabilidad de las secciones no soportadas del agujero.
- ◆ Funcionar como elemento transportador de cortes de formación (ripios) y estabilizador del hoyo.
- ◆ Prevenir la pérdida de fluido (aceite, gas o agua) hacia las rocas permeables perforadas.
- ◆ Mantener en suspensión los recortes y derrumbes en el espacio anular cuando se detiene la operación de perforación.

Los polímeros cumplen varias funciones en los lodos de perforación. En primer lugar se utilizan como viscosificantes. Como se mencionó anteriormente, las soluciones acuosas de los polímeros solubles en agua muestran comportamiento pseudoplástico. Esto significa que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento. Este comportamiento es deseable en polímeros utilizados en lodos de perforación, ya que durante la operación de perforación, las soluciones deben ser lo suficientemente fluidas para facilitar el bombeo de la mezcla, y cuando la operación se detiene la viscosidad debe aumentar para que los sólidos se mantengan en suspensión.

Por otro lado, los polímeros también son usados como defloculantes o floculantes de arcillas, según se requiera en un momento dado. Para ambos casos se suelen utilizar polímeros con

cargas aniónicas, pero en el caso de los defloculantes son polímeros de bajo peso molecular y como floculantes se emplean polímeros de elevado peso molecular.

Otra aplicación importante de los polímeros en lodos de perforación es como aditivos para controlar la pérdida de fluido. En este caso, los polímeros ayudan a formar una pasta en las paredes de la formación durante el proceso de perforación. Esta pasta previene la migración del fluido, con el que se está perforando, hacia la formación; lo cual evita que dicho fluido pierda sus propiedades y que la formación resulte dañada.



**Figura 5.** Diagrama esquemático de una operación de recuperación de crudo mediante la inyección de soluciones acuosas.

**2.2 Recuperación mejorada de crudo.** Como se mencionó anteriormente, otra importante aplicación de los polímeros en la industria petrolera es la inyección de soluciones acuosas, como un método de recuperación secundaria o terciaria de crudos. Esta técnica se basa en la inyección de soluciones acuosas bajo presión desde perforaciones externas para recuperar el crudo por una perforación central, como se muestra en la Figura 5. Un reservorio de crudo está formado por una matriz de roca porosa o arenosa, donde se encuentra una mezcla de crudo, agua (salmuera) y gas. Cuando se lleva a cabo una perforación, las presiones naturales del pozo proporcionan fuerza suficiente para extraer un 20 a 30% de crudo contenido en la formación. Una de las técnicas más efectivas para extraer el crudo restante es el arrastre con soluciones acuosas de viscosidad elevada. Esta técnica es capaz de proporcionar una extracción del 70% del crudo en la formación. El rol de éstos polímero en la recuperación mejorada de crudo es el de incrementar la viscosidad de la fase acuosa. Este aumento en la viscosidad puede mejorar la eficiencia de los procesos de

recuperación de crudo. Los polímeros solubles en agua reducen la movilidad de la fase acuosa incrementando su viscosidad y reduciendo la permeabilidad de la roca porosa al agua.

## Bibliografía

- Barth, H. "A Practical Approach to Steric Exclusion Chromatography of Water-Soluble Polymers". *J. Chrom. Sci.*, **18**, 409 (1980).
- Bekturov, E.A. y Bakauova, Z. Kh. "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution", Hüthing and Wepf, Germany, 1986, 204.
- Carico, R.D. y Bagshaw, F.R. "Description and Use of Polymers Used in Drilling, Workovers, and Completions", Artículo SPE 7747, Symposium of the SPE/AIME, New Mexico, October 30-31, 1978.
- Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kotz, J., Philipp, B., Seidel, Ch. y Stscherbina, D. "Poly-electrolytes. Formation, Characterization and Application", Hanser Publishers, Munich, 1994, 224-226.
- Fenyo, J.C., Laine, J.P. y Muller, G. "High Molecular Weight Hydrolyzed Polyacrylamides. II. Potentiometric Titrations", *J. Polym.Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 193 (1979).
- Guerrero, S., Baldorino, P. y Zurimendi, J. "Characterization of Polyacrylamides Used in Enhanced Oil Recovery", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 955 (1985).
- Kulicke, W.M., Bose, N. y Boulding, M. "The Role of the Polymers in Enhanced Oil Recovery" en "Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery", Stahl, A. and Schultz, D.N. (Ed.), Plenum Press, New York, 1988, 1-52.
- Lovell, P.A. "Dilute Solution Viscometry" en Comprehensive of Polymer Science. The Synthesis, Characterisation, Reactions & Applications of Polymers", Eastmond, G.C., Ledwith, A., Russo, S. And Sigwalt, P. Eds., Vol. 3, Pergamon Press, England (1989), 17-31.
- Moore, W.R. "Viscosities of Dilute Polymer Solutions" en Progress in Polymer Science", Vol. 1, Jenkins, A.D. (Ed.), Pergamon Press, United Kingdom, 1967, 3-6.
- Muller, G., Laine, J.P. y Fenyo, J.C. "High-Molecular-Weight Hydrolyzed Polyacrylamides. I. Characterization. Effect of Salts on the Conformational Properties", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 659 (1979).

Painter, P.C. y Coleman, M.M. "Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text".  
Technomic Publishing Company, Inc., USA, 1994.