

Proyecto Integrador Profesional

TRATAMIENTO DE AGUA EN UN
PROCESO DE RECUPERACIÓN
MEJORADA DE PETRÓLEO PARA
DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE
POLIACRILAMIDA

Coronado Paula Valeria

Ikaczyk Ximena Ailin Angelina

Directora: Dra. Laura Gabriela Fernández



Laboratorio de Operaciones

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional Del Comahue

Neuquén, Patagonia Argentina

2025

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos profundamente a nuestra directora de tesis la Doctora Laura Gabriela Fernández por su entusiasta guía, su invaluable apoyo y su paciencia a lo largo de todo el proceso, pero especialmente por su calidez humana.

A nuestra familia y amigos, quienes nos brindaron su amor y motivación constante, siendo grandes pilares en los momentos más desafiantes.

Finalmente, agradecer a la institución Universidad Nacional del Comahue por proporcionarnos los recursos, el espacio para desarrollar este proyecto y permitirnos acceder a la educación pública.

RESUMEN

La creciente demanda de agua dulce en la industria petrolera plantea grandes desafíos ambientales y operativos. Entre los principales se destaca la gestión y el tratamiento eficiente de aguas de producción que contienen poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), polímero ampliamente utilizado en procesos de recuperación mejorada (EOR) debido a sus propiedades reológicas y a su elevada solubilidad en agua. No obstante, su presencia residual genera riesgos operativos y resulta difícil de remover con los tratamientos convencionales para agua producida.

Este trabajo surge ante la necesidad de desarrollar soluciones sostenibles y eficientes que faciliten la reutilización del agua, reduzcan riesgos operativos, como obstrucciones, y contribuyan a mitigar los impactos ambientales derivados de la presencia de HPAM residual en las aguas producidas.

Se propone el desarrollo de un tratamiento que permita la remoción eficiente mediante procesos de adsorción, empleando arcillas caolínicas —de amplia disponibilidad regional— modificadas por técnicas de *grafting*, con el fin de mejorar su capacidad adsorbente.

Como alternativa, se evalúa la aplicación de procesos de degradación química mediante oxidación con peróxido de hidrógeno, bajo condiciones controladas de temperatura, concentración y salinidad.

Los resultados indican que la adsorción con arcillas activadas químicamente presenta un alto potencial para la remoción de HPAM en sistemas modelo bajo condiciones controladas en laboratorio. Sin embargo, en muestras reales, la eficacia del proceso aún no ha sido completamente validada, lo que evidencia la necesidad de continuar con estudios que evalúen su desempeño en matrices más complejas y en condiciones representativas del entorno operativo.

En contraste, los ensayos de oxidación demostraron una degradación significativa del polímero en presencia de peróxido de hidrógeno bajo condiciones definidas de temperatura, concentración y salinidad. Estos resultados permitieron establecer correlaciones empíricas con capacidad predictiva, útiles para anticipar el comportamiento del sistema dentro del rango experimental evaluado.

La degradación química representa una alternativa viable y adaptable para el pretratamiento de aguas de producción en la industria petrolera, con gran potencial para su implementación a escala industrial, sujeto a validaciones complementarias.

Palabras clave: Recuperación mejorada de petróleo, HPAM, tratamiento de aguas, adsorción, arcillas modificadas, oxidación química.

ABSTRACT

The increasing demand for freshwater in the oil industry poses significant environmental and operational challenges. Among the main issues is the management and efficient treatment of produced water containing partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), a polymer widely used in enhanced oil recovery (EOR) processes due to its rheological properties and high water solubility. However, its residual presence poses operational risks and hinders removal by conventional treatment methods applied to produced water.

This work arises from the need to develop sustainable and efficient solutions that facilitate water reuse, reduce operational risks such as blockages, and help mitigate the environmental impacts associated with residual HPAM in produced waters.

The development of a treatment process enabling efficient removal through adsorption is proposed, employing kaolinitic clays — widely available regionally — modified via grafting techniques aimed at optimizing their adsorbent performance.

Alternatively, the application of chemical degradation processes via hydrogen peroxide oxidation is evaluated under controlled temperature, concentration, and salinity conditions.

Results indicate that adsorption using chemically activated clays shows high potential for HPAM removal in model systems under controlled laboratory conditions. However, its effectiveness in real samples has yet to be fully validated, highlighting the need for further studies to assess performance in more complex matrices and conditions representative of operational environments.

In contrast, oxidation assays demonstrated significant polymer degradation in the presence of hydrogen peroxide under defined temperature, concentration, and salinity conditions. These results enabled the establishment of empirical correlations with predictive capacity, useful for anticipating system behavior within the evaluated experimental range.

Chemical degradation represents a viable and adaptable alternative for the pretreatment of produced water in the oil industry, with high potential for application in industrial-scale treatment schemes, subject to complementary validations.

Keywords: Enhanced oil recovery, HPAM, water treatment, adsorption, modified clays, chemical oxidation.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDO

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2. CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	4
2.1 Recuperación mejorada del petróleo. Generalidades	4
2.1.2 Inundación con polímeros	4
2.2 Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM)	6
2.2.1 Estructura química y características	7
2.2.2 Factores que afectan el desempeño de HPAM	8
2.2.2.1 Efecto de las sales en la estructura de las HPAM	9
2.2.2.2 Efectos de la concentración en las soluciones poliméricas	9
2.2.2.3 Efecto del pH en las soluciones poliméricas	10
2.2.2.4 Efecto de la temperatura en las soluciones poliméricas	10
2.3 Procesos de Remoción de HPAM	10
2.3.1 Adsorción sobre materiales sólidos	10
2.3.1.1 Importancia de la adsorción en la remoción de contaminantes	11
2.3.2 Arcillas como adsorbentes	11
2.3.2.1 Caolinita: estructura y propiedades	11
2.3.2.2 Modificación química de la caolinita y su interacción con HPAM	12
2.3.3 Adsorción de HPAM sobre arcillas caolinitas químicamente modificadas	13
2.4 Procesos de Oxidación para la Degradación de HPAM	13
2.4.1 Agentes oxidantes: definición y ejemplos	13
2.4.2 Mecanismo de oxidación de HPAM	14

3. CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	16
3.1 Soluciones de HPAM	16
3.1.1 Polímeros utilizados en los ensayos	17
3.1.2 Preparación de la solución de HPAM	17
3.1.3 Preparación de soluciones diluidas de HPAM a partir de soluciones madres	19
3.2 Arcillas Modificadas	20
3.3 Adsorción de HPAM	21
3.3.1 Método de Bleach	24
3.3.2 Método de Yodo-Almidón	28
3.4 Oxidación de HPAM	30
4. CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS	34
4.1 Adsorción de HPAM	34
4.1.1 Evaluación de la interacción HPAM–arcilla en condiciones controladas	34
4.1.1.1 Ensayo 1 – Medición de absorbancia en muestras sintéticas	34
4.1.1.2 Ensayo 2 – Medición de absorbancia de muestras reales	37
4.1.1.3 Ensayo 3 – Interacción con agentes químicos industriales	39
4.1.1.3.1 Método de yodo-almidón	41
4.1.1.4 Ensayo 4 – Reproducibilidad de capacidad adsortiva en arcillas	42
4.2 Oxidación de soluciones de HPAM	44
4.2.1 Evaluación de agentes oxidantes	44
4.2.2 Estudio cinético de la degradación de HPAM con H ₂ O ₂	52
5. CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	64
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Propiedades de las HPAM.....	17
Tabla 3.2: Composición de salmueras.....	18
Tabla 3.3: Resumen de ensayos llevados a cabo.	22
Tabla 3.4: Concentraciones de FLOPAAM y Absorbancia medida para la curva de calibración.	25
Tabla 4.1: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación en el dosaje de arcilla.	34
Tabla 4.2: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación de salinidad y bivalencia.....	35
Tabla 4.3: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación de la concentración de polímero.	36
Tabla 4.4: Ensayo de adsorción de muestras reales con dosaje de arcilla fijo.	38
Tabla 4.5: Efecto de agentes químicos sobre la retención de poliacrilamida y el uptake en arcilla	39
Tabla 4.6: Ensayo de adsorción con muestra sintética de HPAM 250 ppm y dosaje de arcilla 2g/L. Por método de yodo almidón.	42
Tabla 4.7: Ensayo de adsorción con muestra sintética de HPAM 100 ppm y dosaje de arcilla 2g/L.....	43
Tabla 4.8: Ensayo con Metanol e Hipoclorito de sodio.	44
Tabla 4.9: Efecto de la temperatura en la oxidación de HPAM con peróxido de hidrógeno.	46
Tabla 4.10: Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ sobre la degradación de HPAM a 80 °C.	47
Tabla 4.11: Ensayo de degradación de HPAM con reducción progresiva de H ₂ O ₂ a 80 °C	49
Tabla 4.12: Comportamiento de soluciones de HPAM de distinta concentración frente a oxidación con H ₂ O ₂ a 80 °C.....	50
Tabla 4.13: Ensayo con Peróxido de Hidrógeno a 20°C.....	52
Tabla 4.14: Ensayo con Peróxido de Hidrógeno 18 ppm a 20 y 40°C.....	55
Tabla 4.15: Ensayo cinético con Peróxido de Hidrógeno 901ppm a 20 °C.	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema del proceso de inundación con polímeros	6
Figura 2.2: Estructuras químicas representativas de (a) poliacrilamida (PAM), (b) PAM completamente hidrolizada, y (c) poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) [19]	7
Figura 2.3: Microscopía electrónica de barrido de la arcilla caolinita.	12
Figura 2.4: Ataque del peróxido de hidrógeno sobre la molécula de HPAM.	15
Figura 3.1: Equipo de agitación.....	19
Figura 3.2: Esquema del procedimiento experimental de adsorción y medición de soluciones de HPAM.....	23
Figura 3.3: Transmisión del haz de luz a través de una muestra.	24
Figura 3.4: Espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor.....	25
Figura 3.5: Curva de calibración de FLOPAAM (Absorbancia vs Concentración).....	26
Figura 3.6: Ajuste de curvas de calibración en función de la salinidad de aguas de producción reales.....	27
Figura 3.7: Screen Factor	30
Figura 3.8: Screen Factor en soporte.....	32
Figura 4.1: Efecto de la naturaleza iónica de salmueras sintéticas en la retención y uptake de Poliacrilamida	36
Figura 4.2: Adsorción de Poliacrilamida en función de la concentración de polímero	37
Figura 4.3: Porcentaje de retención en muestras reales.....	38
Figura 4.4: Comparación de concentración de HPAM antes y después del contacto con arcilla según agente químico agregado.....	40
Figura 4.5: Porcentaje de adsorción de HPAM según agente químico agregado	40
Figura 4.6: Efecto del metanol e hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones sobre el screen factor a 60°C.....	45
Figura 4.7: Efecto del metanol e hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones sobre el screen factor a 80°C.....	45
Figura 4.8: Efecto de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno sobre el Screen Factor de una solución polimérica de FLOPAAM 50 ppm a 80 °C.	48
Figura 4.9: Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre el screen factor (SF) de una solución polimérica de FLOPAAM 100 ppm, a 80 °C, a lo largo del tiempo.	49

Figura 4.10: Comparación de SF entre soluciones de HPAM a 50 y 100 ppm tratadas con H ₂ O ₂ a 80 °C	51
Figura 4.11: Comparación de SF entre soluciones de HPAM a 100 y 200 ppm tratadas con H ₂ O ₂ a 80 °C	52
Figura 4.12: Cinética de degradación del HPAM con H ₂ O ₂ a 20 °C para diferentes concentraciones iniciales de polímero.	54
Figura 4.13: Cinética de degradación de poliacrilamida (50 ppm) con H ₂ O ₂ a 40 °C evaluada mediante SF	56
Figura 4.14: Cinética de degradación de poliacrilamida (100 ppm) con H ₂ O ₂ a 20 °C evaluada mediante SF	57
Figura 4.15: Cinética de degradación de poliacrilamida (300 ppm) con H ₂ O ₂ a 40 °C evaluada mediante SF	57
Figura 4.16: Evolución del logaritmo natural del Screen Factor en función del tiempo de calentamiento a 20°C para soluciones de FLOPAAM a 200 ppm y 300 ppm	61
Figura 4.17: Linealización y simplificación de ajuste.....	62

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En la industria petrolífera el consumo de agua dulce representa una preocupación constante dado que a diario se requiere el uso de grandes volúmenes para las operaciones de producción y de tratamiento. Si bien se implementan de manera continua estrategias orientadas a la optimización de procesos para reducir el impacto sobre los recursos hídricos y minimizar la demanda, el ritmo acelerado de producción y del desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a incrementarla no necesariamente coincide con el ritmo de evolución y mejora en los procesos de tratamiento y gestión del agua.

Es relevante destacar que la disponibilidad de agua no es ilimitada, y se enfrenta a restricciones tanto naturales como normativas. En la provincia de Neuquén, las regulaciones priorizan el uso de agua de recursos superficiales (lagos y ríos), y la extracción de agua dulce de acuíferos subterráneos está fuertemente restringida, permitiéndose principalmente en casos excepcionales o cuando no existan alternativas, autorizándose con mayor frecuencia la utilización de acuíferos con aguas de alto contenido salino [1].

Dentro de las operaciones de recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés), además, se emplea una amplia variedad de productos químicos para optimizar la extracción. Entre estos se incluyen surfactantes, gelificantes, polímeros, biocidas y dispersantes, entre otros. Uno de los métodos más utilizados consiste en la inyección de soluciones poliméricas en el reservorio para modificar la viscosidad del agua de inyección. En este contexto, las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) destacan como los agentes más utilizados debido a su versatilidad y bajo costo. Sin embargo, su empleo también implica el desafío de removerlas eficientemente del agua producida.

El agua no tratada de producción, que contiene HPAM residual, puede generar interferencias en los sistemas de tratamiento y la infraestructura industrial, provocando acumulación de residuos, obstrucciones, incrustaciones, corrosión de equipos y reduciendo la eficiencia operativa. Además, al verterse en sumideros o sistemas de disposición, genera riesgos como la saturación de los sistemas de almacenamiento y la

posible migración hacia las napas subterráneas, alterando los ecosistemas acuáticos, interfiriendo con los procesos biológicos y afectando la biodiversidad local [2][3].

A pesar del creciente uso de HPAM, aún no existen tratamientos específicos y definidos para su remoción del agua producida. Las plantas de tratamiento de aguas (PTA) convencionales actuales no están preparadas para separar los componentes utilizados en las técnicas de recuperación mejorada. Por lo tanto, es necesario tratar de forma independiente el agua de producción que contiene HPAM residual.

Las HPAM pueden presentarse en tres tipos de estructura: catiónica, aniónica y no iónica. El presente trabajo se enfoca específicamente en la poliacrilamida parcialmente hidrolizada de carácter aniónico, utilizada como aditivo en lodos de perforación para estabilizar esquistos, modificar la viscosidad, reducir la fricción, controlar la pérdida de fluidos y lubricar. Este polímero es adecuado para su uso tanto en agua dulce como en salmueras a alta temperatura, lo que la hace una opción versátil en distintos escenarios operativos.

Con el objetivo de contribuir al desarrollo de soluciones innovadoras para enfrentar los desafíos técnicos de la industria de Oil & Gas, este proyecto se centró en la purificación del agua de producción proveniente de procesos EOR que contienen HPAM. Para ello, se evaluaron tecnologías orientadas tanto a la separación como a la degradación del polímero. En la etapa de separación, se empleó un proceso de adsorción utilizando arcillas activadas como adsorbentes (caolinita injertada con grupos amino), evaluado específicamente en condiciones de salmuera con alta concentración de iones monovalentes y bivalentes, los cuales interactúan con los grupos aniónicos de las poliacrilamidas, dificultando su separación y remoción. En este contexto, se analizó el efecto de variables como pH, salinidad y temperatura sobre las propiedades fisicoquímicas del polímero y su impacto en la eficiencia del proceso de adsorción. Por otra parte, se investigó la degradación del HPAM mediante procesos de oxidación con agentes fuertemente oxidantes.

La búsqueda de tecnologías eficientes para la purificación del agua de producción no solo responde a necesidades operativas de la industria de Oil & Gas, sino que también contribuye a la gestión responsable de un recurso crítico como el agua. En este sentido, es responsabilidad de todo profesional involucrado minimizar el consumo de recursos hídricos y mitigar el impacto ambiental asociado. Los recientes avances tecnológicos

implementados en nuestro país favorecen el uso eficiente del agua y promueven la reutilización de agua de retorno en procesos de estimulación, contribuyendo a reducir el consumo de agua dulce.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Desarrollar y optimizar un proceso de tratamiento de agua aplicado en la recuperación mejorada de petróleo, que permita reducir eficientemente la concentración de poliacrilamida residual, minimizando su impacto ambiental y facilitando la reutilización del agua en el proceso.

1.2.2 Objetivos específicos

Analizar la factibilidad técnica del uso de arcillas regionales modificadas como agente material adsorbente para la remoción de poliacrilamidas presentes en aguas de producción, evaluando su capacidad de retención bajo condiciones controladas.

Determinar las condiciones operativas óptimas para favorecer la eliminación de poliacrilamida, considerando variables como temperatura, salinidad del medio, dosaje y tiempo de contacto con el agente material e interacción con otros agentes químicos.

Evaluar los umbrales de tolerancia del sistema frente a incrementos progresivos de salinidad y concentración de iones divalentes en la salmuera, con el propósito de analizar su impacto en la eficiencia del proceso de tratamiento.

Analizar la reproducibilidad de la capacidad adsorbente de arcillas regionales modificadas a lo largo del tiempo, mediante la comparación de muestras activadas en distintos momentos.

Determinar la eficacia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante en la degradación de poliacrilamida en solución, a partir de ensayos realizados bajo distintas condiciones de temperatura, concentración de H_2O_2 , salinidad y tiempo de reacción.

Estudiar la cinética de degradación de la poliacrilamida en solución bajo distintas condiciones operativas. A partir de los datos experimentales obtenidos, desarrollar una correlación empírica que permita predecir el comportamiento del sistema según la concentración inicial de polímero, dentro del rango de condiciones evaluadas, minimizando la necesidad de realizar nuevos ensayos.

2. CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Recuperación mejorada del petróleo. Generalidades

La producción de petróleo en los yacimientos incluye tres fases: recuperación primaria, secundaria y terciaria (o mejorada). En la recuperación primaria, la presión natural del yacimiento impulsa el petróleo hacia el pozo, proceso que puede complementarse mediante técnicas de elevación artificial, como el uso de aparatos individuales de bombeo (AIB) [4][5].

Por otro lado, la recuperación secundaria prolonga la vida productiva del yacimiento manteniendo su presión y favoreciendo el barrido del hidrocarburo mediante la inyección de agua o gas para desplazar el petróleo hacia los pozos de producción [6][7].

Una vez que el petróleo más accesible ha sido extraído, se emplean técnicas de recuperación terciaria para incrementar la producción [8][9]. Existen tres métodos principales:

- Recuperación térmica: consiste en la inyección de vapor para reducir la viscosidad del petróleo pesado y facilitar su flujo hacia el pozo productor.
- Inyección de gas: emplea gases como el gas natural, nitrógeno o dióxido de carbono para desplazar el petróleo hacia el pozo o disolverse en él, reduciendo así su viscosidad y mejorando su extracción.
- Inyección química: emplea agentes químicos como polímeros para optimizar la inyección de agua, o surfactantes para reducir la tensión interfacial y favorecer el desplazamiento del petróleo atrapado en la roca por fuerzas capilares [10].

Aunque estas técnicas han demostrado ser efectivas, su aplicación está limitada por los costos elevados y la variabilidad de su eficacia. Además, a medida que aumenta el uso de HPAM en los procesos de EOR, surge el desafío de eliminar estos polímeros del agua producida.

2.1.2 Inundación con polímeros

La inundación con polímero es una técnica de recuperación mejorada ampliamente utilizada en la industria petrolera, que consiste en la inyección de agua con polímeros en el reservorio para mejorar la eficiencia del barrido y aumentar la producción de petróleo.

La adición de polímeros incrementa la viscosidad del agua, lo que favorece el desplazamiento del crudo y optimiza su extracción. [11].

Los principales objetivos de la utilización de esta técnica son: mejorar la eficiencia del barrido al reducir la permeabilidad al agua, aumentar la producción de petróleo atrapado en los poros de la roca en ciertas condiciones, reducir la movilidad del agua inyectada para lograr un desplazamiento más uniforme y mitigar el efecto de las heterogeneidades del reservorio [11].

En la mayoría de los casos, la inyección de polímeros no altera la saturación residual del petróleo, ya que no afecta significativamente la mojabilidad de la roca ni las fuerzas capilares que retienen el petróleo en los poros. Su principal efecto es aumentar la viscosidad del agua, lo que mejora el barrido y disminuye la diferencia de movilidad entre el agua y el petróleo [12].

La relación de movilidad (M) se define como el cociente entre la movilidad del fluido desplazante (agua) y la movilidad del fluido desplazado (petróleo). Para lograr un desplazamiento eficiente, la relación de movilidad (M) debe ser menor a uno, es decir, el petróleo debe ser más móvil que el agua; esto mejora la eficiencia del barrido y reduce la canalización del agua a través del reservorio [13].

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{(k_w/\mu_w)}{k_o/\mu_o} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

λ_w = movilidad del agua (k_w/μ_w)

λ_o = movilidad del petróleo (k_o / μ_o)

k_w = permeabilidad efectiva al agua (mD)

k_o = permeabilidad efectiva al petróleo (mD)

μ_w = viscosidad del agua (cP)

μ_o = viscosidad del petróleo (cP)

La saturación residual del petróleo se define como la fracción de volumen de los poros de la roca que permanece ocupada por petróleo después de un proceso de desplazamiento, como inyección de agua o polímeros.

En la Figura 2.1 se ilustra el proceso de inundación con polímeros como técnica de recuperación mejorada de petróleo y se distinguen dos zonas principales:

- La primera corresponde al fluido desplazante, compuesto por agua y polímero, representado en color celeste. Este fluido se inyecta a través del pozo inyector con el propósito de aumentar la viscosidad del agua y de este modo, mejorar la eficiencia del barrido en el yacimiento [14].
- La segunda zona, en color naranja, corresponde al fluido desplazado, constituido por hidrocarburos presentes originalmente en la formación. El avance del fluido desplazante desde el pozo inyector hasta el pozo productor permite movilizar el crudo y favorecer su extracción [14].

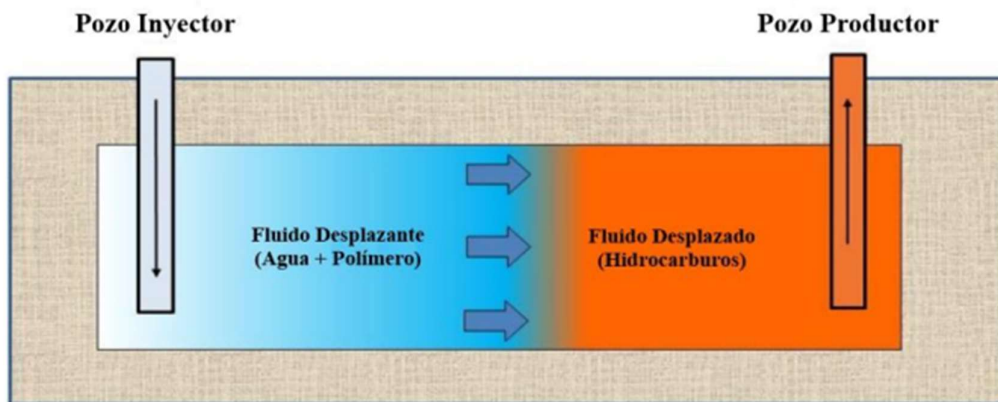


Figura 2.1: Esquema del proceso de inundación con polímeros

2.2 Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (HPAM)

La poli(acrilamida-co-ácido acrílico), comúnmente conocida como poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), es el copolímero sintético más ampliamente utilizado en la industria del petróleo y gas, especialmente en procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos [15][16]. Además, la HPAM se emplea en procesos de clarificación y separación de sólidos en el tratamiento de efluentes [17].

La función principal de la HPAM en aplicaciones de recuperación mejorada es incrementar la viscosidad del agua de inyección, lo que permite reducir la relación de

movilidad entre el agua y el petróleo, optimizando la eficiencia del barrido y, en consecuencia, aumentando la recuperación de hidrocarburos. Ver Ecuación (2.1).

2.2.1 Estructura química y características

La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es un copolímero sintético lineal obtenido mediante la hidrólisis parcial de la acrilamida, que incorpora unidades de ácido acrílico en su cadena principal. Como resultado de este proceso, la molécula de HPAM contiene grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$), los cuales le confieren carga negativa y una elevada solubilidad en agua.

La HPAM se caracteriza por su alto peso molecular, generalmente en el rango de 2×10^6 a 20×10^6 g/mol (Dalton, Da) [18]. Esta elevada masa molar contribuye significativamente a su capacidad para aumentar la viscosidad de las soluciones acuosas, propiedad fundamental para su aplicación en procesos de recuperación mejorada [34].

En la Figura 2.2 se presenta la estructura química de la poliacrilamida (PAM), su forma completamente hidrolizada y la HPAM, destacando los cambios estructurales que resultan del proceso de hidrólisis parcial. En particular, se observa la conversión parcial de los grupos amida ($-\text{CONH}_2$) en grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$), lo que incrementa la carga aniónica de la molécula y modifica sus propiedades fisicoquímicas.

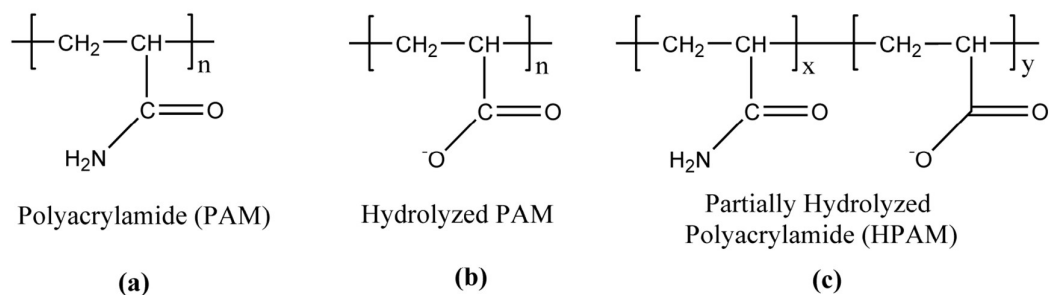


Figura 2.2: Estructuras químicas representativas de (a) poliacrilamida (PAM), (b) PAM completamente hidrolizada, y (c) poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) [19]

El grado de hidrólisis es un factor clave en las propiedades de la HPAM, ya que determina su comportamiento en solución. Si este valor es demasiado bajo, el polímero no se disolverá adecuadamente en agua. Por el contrario, si es demasiado alto, sus características pueden verse afectadas negativamente por la salinidad y la dureza del agua, debido a la mayor sensibilidad a la presencia de cationes, lo que puede inducir la formación de geles o precipitados. Generalmente el grado de hidrólisis de la HPAM oscila entre el 20% y el 35% [11].

En comparación con otros polímeros, la HPAM destaca por su alta viscosidad, lo que la hace especialmente útil en aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo (EOR). Esta propiedad está directamente relacionada con su estructura química, que contiene cargas negativas en su cadena principal. La repulsión entre estas cargas provoca la expansión de las moléculas del polímero, aumentando así la viscosidad de la solución incluso a bajas concentraciones, optimizando su eficiencia en aplicaciones industriales [18].

Sin embargo, la HPAM se degrada en condiciones de altas temperaturas y pH, generando fragmentos de menor peso molecular que dificultan los procesos de filtración y separación en plantas de tratamiento de agua.

2.2.2 Factores que afectan el desempeño de HPAM

En primer lugar, la salinidad y dureza del agua afectan la estabilidad de las soluciones de HPAM, ya que concentraciones elevadas de iones de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} neutralizan las cargas negativas del polímero, disminuyendo tanto su viscosidad como su solubilidad [14][20].

La temperatura del yacimiento es otro factor clave, ya que valores superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$ pueden degradar el polímero debido a reacciones de hidrólisis o a la ruptura de sus cadenas [14].

Por otro lado, el proceso de adsorción en la roca del yacimiento puede provocar la retención del polímero, disminuyendo su efectividad en el desplazamiento de fluidos [14].

Otro factor importante es la degradación mecánica por cizallamiento, causada por el paso del polímero a través de bombas e inyectores. Estos procesos contribuyen a la pérdida de viscosidad y, por lo tanto, a una menor eficiencia en la recuperación mejorada del petróleo.

Finalmente, la corrosión inducida por microorganismos y la acidificación del yacimiento representan uno de los principales desafíos en la industria del petróleo y gas. El crecimiento microbiano en los sistemas de tuberías, como gasoductos y oleoductos, afecta la integridad de los materiales y puede generar problemas operativos y de seguridad en las instalaciones de producción y transporte de hidrocarburos. La inyección del polímero HPAM puede agravar este problema, ya que las bacterias sulfato reductoras (SRB) utilizan el polímero como nutriente secundario, favoreciendo su proliferación. Estas

bacterias emplean el sulfato como aceptor de electrones en su metabolismo, generando sulfuro de hidrógeno (H_2S) como subproducto. El (H_2S) reacciona con el hierro (Fe) presente en las tuberías, causando corrosión y formando sulfuro de hierro (FeS) e hidrógeno molecular (H_2) [21].

2.2.2.1 Efecto de las sales en la estructura de las HPAM

Como se mencionó previamente, altas concentraciones de iones como Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden reducir la viscosidad de las soluciones de HPAM, principalmente debido a efectos de apantallamiento electrostático y a la disminución de la solubilidad por precipitación. En particular, el aumento de la concentración de sales en la solución reduce la viscosidad del polímero, efecto que se intensifica en presencia de cationes de mayor carga [14].

A una concentración de sal constante, los cationes divalentes, como Ca^{2+} y Mg^{2+} , tienen un impacto significativamente mayor en la reducción de la viscosidad en comparación con los monovalentes, como Na^+ y K^+ [14][20]. Esto ocurre porque las fuerzas de repulsión electrostática entre los grupos carboxilato del polímero disminuye, lo que limita la expansión de sus cadenas y promueve su compactación. Como consecuencia, la estructura del polímero pierde flexibilidad y la viscosidad de la solución se reduce aún más [22].

2.2.2.2 Efectos de la concentración en las soluciones poliméricas

A bajas concentraciones, la HPAM se comporta como una solución diluida, presentando baja viscosidad y menor resistencia al flujo. Sin embargo, a medida que la concentración de polímero aumenta, las moléculas de la HPAM se entrelazan y forman una red polimérica, lo que incrementa significativamente la viscosidad de la solución. Este aumento de viscosidad puede afectar su capacidad de bombeo y dispersión en el medio poroso, dificultando la inyección y la distribución homogénea del polímero en el yacimiento [14][23].

En soluciones altamente concentradas, las cadenas poliméricas están restringidas y pueden no expandirse completamente. Como resultado, la flexibilidad de la red se ve limitada y puede reducir la efectividad en la movilidad del agua inyectada durante los procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR) [14].

2.2.2.3 Efecto del pH en las soluciones poliméricas

El pH de la solución influye en la estabilidad y viscosidad de los polímeros, especialmente en aquellos con grupos funcionales ionizables, como la HPAM. En condiciones extremas de pH, tanto muy ácidas como muy básicas, puede producirse la degradación de las cadenas poliméricas, lo que afecta negativamente su desempeño [23].

Este efecto se debe a que el pH modifica el grado de ionización de los grupos funcionales del polímero, lo que a su vez altera su solubilidad y viscosidad. Además, las cadenas poliméricas en solución cambian su estado conformacional de acuerdo al rango de pH en el que ocurre la ionización, un proceso que depende de las características específicas de los grupos funcionales presentes en la estructura del polímero [23].

2.2.2.4 Efecto de la temperatura en las soluciones poliméricas

La temperatura también afecta la solubilidad y la estabilidad de las cadenas poliméricas. A temperaturas elevadas, las cadenas poliméricas pueden romperse debido a procesos como la hidrólisis y la oxidación, lo que disminuye la efectividad del polímero. En el caso de las HPAM, temperaturas superiores a 80 °C pueden causar una degradación significativa de la cadena polimérica [23].

En algunos polímeros, el aumento de temperatura puede provocar una contracción de la cadena debido a la disminución de las interacciones electrostáticas o a cambios en la solubilidad [13].

2.3 Procesos de Remoción de HPAM

2.3.1 Adsorción sobre materiales sólidos

La adsorción es un fenómeno de superficie en el que las moléculas de una fase gaseosa o líquida (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido o líquido llamado adsorbente. Este proceso ocurre debido a la existencia de fuerzas intermoleculares entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, como las fuerzas de Van der Waals o interacciones químicas específicas.

A diferencia de la absorción, en la adsorción no hay una transferencia de masa al interior del adsorbente; el adsorbato permanece adherido a la superficie, formando una capa o película superficial. La adsorción se produce con una disminución de la energía libre y, generalmente, es un proceso exotérmico. El fenómeno inverso, la desorción, es un

proceso endotérmico y puede ocurrir por cambios en la temperatura, presión, concentración y es muy importante en procesos de regeneración de adsorbentes.

Existen dos tipos de procesos de adsorción:

- Fisorción (adsorción física): Implica interacciones débiles, como las fuerzas de Van der Waals, entre el adsorbato y adsorbente. Se trata de un proceso generalmente reversible y ocurre a bajas temperaturas.
- Quimisorción (adsorción química): Involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Este proceso puede ser irreversible y suele requerir mayor energía de activación [27].

2.3.1.1 Importancia de la adsorción en la remoción de contaminantes

La adsorción es un proceso fundamental en la purificación de aguas y en numerosos procesos industriales debido a su amplia capacidad para eliminar una gran variedad de contaminantes presentes en soluciones líquidas. Además, la utilización de adsorbentes naturales o modificados, como las arcillas y biomasa residual, representa un beneficio importante debido a su bajo costo y amplia disponibilidad. A diferencia de otros métodos convencionales, la adsorción evita la generación de lodos químicos y permite la regeneración y reutilización de los adsorbentes, lo que la hace una opción sostenible y eficiente a largo plazo [33].

2.3.2 Arcillas como adsorbentes

Las arcillas son materiales naturales con estructura laminar, con carga negativa, estabilizada por cationes. Estas características estructurales y químicas les confieren propiedades adsorbentes para una amplia variedad de contaminantes en agua. Poseen una alta capacidad de intercambio catiónico, por lo que pueden retener metales pesados y otras especies iónicas mediante mecanismos de adsorción física y química, formación de complejos superficiales y precipitación superficial [34].

Debido a esta versatilidad, las arcillas resultan materiales económicos y efectivos para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en diversos efluentes industriales.

2.3.2.1 Caolinita: estructura y propiedades

El caolín es un silicato de aluminio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. El término caolín se utiliza para referirse a arcillas en las que predomina el mineral caolinita. Estas arcillas pueden tener

diversos colores debido a la presencia de impurezas, y por lo general, exhiben un brillo terroso o mate. El caolín es higroscópico, es decir, tiene la capacidad de absorber agua.

Las arcillas utilizadas en el presente trabajo corresponden a caolinitas químicamente modificadas mediante la técnica de grafting, denominadas “arcilla modificada LGF industrial”. Estas muestras están disponibles en el laboratorio de Operaciones y fueron desarrolladas, caracterizadas y aplicadas en proyectos de investigación de la Universidad Nacional del Comahue [24].

La caolinita posee una estructura laminar compuesta por láminas de silicato de aluminio, como se observa en la Figura 2.3.

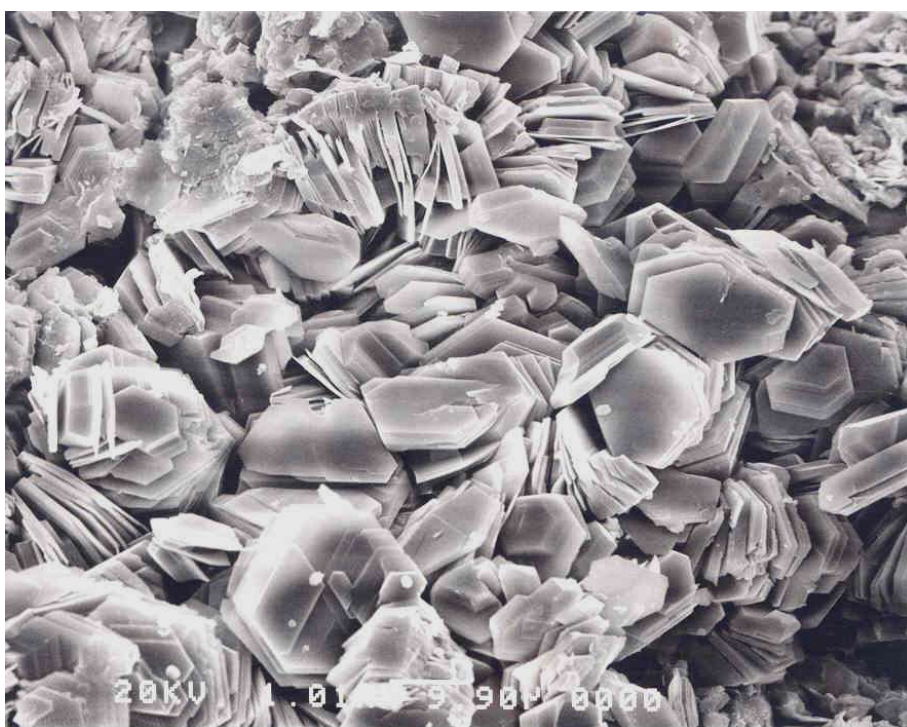


Figura 2.3: Microscopía electrónica de barrido de la arcilla caolinita.

2.3.2.2 Modificación química de la caolinita y su interacción con HPAM

La técnica de *grafting* permite la modificación química de la superficie de la caolinita mediante la adición de grupos funcionales específicos. Esta modificación superficial mejora significativamente las propiedades de adsorción de la arcilla, así como su compatibilidad con polímeros y su estabilidad en medios acuosos [25].

En este trabajo se utilizó arcilla caolinita no expandible, proveniente de una cantera de Rio Negro, modificada mediante injerto con silanos, específicamente aminopropilsilano,

que incorpora un grupo amino ($-\text{NH}_2$) a su estructura. La modificación de la caolinita con silanos se basa en la capacidad de los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) presentes en la superficie de la arcilla para actuar como sitios de anclaje. El silano, al contener un grupo funcional reactivo, permite la incorporación covalente del grupo amino a la superficie de la caolinita.

El grupo amino injertado confiere a la arcilla un carácter anfotérico, permitiendo que su comportamiento superficial varíe según el pH del medio. En medios ácidos, el grupo amino se protona (NH_3^+), generando cargas positivas en la superficie de la arcilla, mientras que en medios básicos el grupo se desprotona (NH_2), lo que reduce la carga positiva y puede favorecer interacciones con especies aniónicas en solución [26]. Como resultado, las caolinitas modificadas presentan una mayor afinidad e interacción con polímeros como la HPAM, lo que optimiza su desempeño en aplicaciones industriales.

2.3.3 Adsorción de HPAM sobre arcillas caolinitas químicamente modificadas

La adsorción del HPAM sobre arcillas caolinitas químicamente modificadas ocurre principalmente debido a interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y, en algunos casos, enlaces químicos con los sitios activos generados en la superficie de la arcilla tras la modificación. Como se mencionó anteriormente, el HPAM posee grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) cargados negativamente; estos pueden interactuar con sitios cargados positivamente en la arcilla modificada, favoreciendo la adsorción mediante atracción electrostática.

Además, tanto los grupos amida ($-\text{CONH}_2$) como los grupos carboxilato del HPAM pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) presentes en la superficie de la caolinita. La modificación química de la arcilla incrementa la cantidad y disponibilidad de sitios activos en su superficie, facilitando la interacción con el HPAM y, por lo tanto, aumentando la capacidad de adsorción del adsorbente.

2.4 Procesos de Oxidación para la Degradación de HPAM

2.4.1 Agentes oxidantes: definición y ejemplos

Un agente oxidante es una sustancia capaz de aceptar electrones de otra especie química, permitiendo así la oxidación de dicha especie. Durante este proceso, el agente sufre una reducción, es decir, su estado de oxidación disminuye al captar electrones.

En el ámbito industrial y ambiental, existen diversos agentes oxidantes que se utilizan por su eficacia y facilidad de aplicación. Entre los más empleados se destacan:

- **Hipoclorito de Sodio (NaOCl):**

Es un compuesto químico inorgánico que se presenta comúnmente como una solución acuosa de color amarillo verdoso y olor característico a cloro. Es el ingrediente activo de la lavandina y se usa en mayores concentraciones para fines industriales.

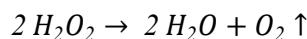
Se obtiene generalmente mediante la reacción de cloro gaseoso (Cl_2) con hidróxido de sodio (NaOH):



El hipoclorito de sodio es altamente oxidante, económico, efectivo y fácil de aplicar. Se emplea ampliamente en el tratamiento de aguas potables y residuales para la eliminación de microorganismos patógenos, algas, biofilm y para la oxidación de compuestos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S).

- **Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2):**

También conocido como agua oxigenada, es un compuesto químico utilizado como agente oxidante fuerte. A temperatura ambiente es un líquido incoloro e inestable, que se descompone lentamente en agua y oxígeno con liberación de gran cantidad de calor.

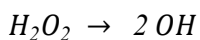


Su alta reactividad se atribuye a la presencia de un átomo de oxígeno adicional en su estructura, que se libera fácilmente durante las reacciones químicas. Esta característica lo hace útil en una amplia variedad de aplicaciones, como oxidación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y en la eliminación de sulfuro de hidrógeno en el tratamiento de aguas, de manera similar al hipoclorito de sodio. [28][29].

2.4.2 Mecanismo de oxidación de HPAM

Se basa en un proceso de oxidación radicalaria, donde el peróxido de hidrógeno genera radicales libres que inducen la degradación de la cadena polimérica de la HPAM.

El primer paso es la generación de radicales hidroxilo (-OH), los cuales son altamente reactivos. Esta formación ocurre cuando el peróxido de hidrógeno se descompone térmica o catalíticamente y bajo condiciones de pH ácido [30].



Los radicales hidroxilos generados actúan como potentes agentes oxidantes que atacan a la cadena de HPAM por distintos sitios, dando lugar a diferentes procesos de degradación (Figura 2.4) [31]:

- Ruptura de enlaces C–C en la cadena principal:
Los radicales pueden romper enlaces carbono-carbono en la columna vertebral del polímero, fragmentando la molécula y reduciendo su peso molecular, que es el objetivo principal en procesos de degradación de HPAM.
- Oxidación del grupo amida (-CONH₂):
Los radicales pueden oxidar los grupos amida, transformándolos en ácidos carboxílicos u otros compuestos nitrogenados como productos secundarios.
- Ataque a los grupos carboxilato (-COO⁻):
Los radicales hidroxilo también pueden oxidar los grupos carboxilato, generados por hidrólisis parcial, hasta CO₂ u otros productos más oxidados.

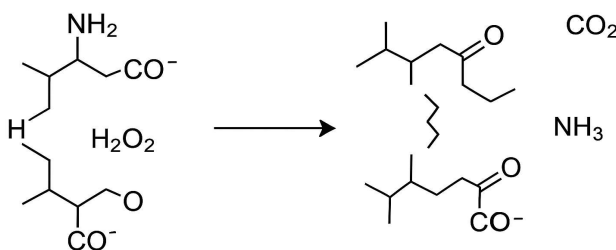


Figura 2.4: Ataque del peróxido de hidrógeno sobre la molécula de HPAM.

Factores como pH ácido, temperaturas elevadas y alta concentración de H₂O₂ incrementan la disponibilidad de radicales oxidantes y aceleran la degradación, incluso en ausencia de catalizadores metálicos [32].

3. CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en tres etapas.

Primeramente, se estudió la adsorción de soluciones sintéticas de poliacrilamida en contacto con arcillas químicamente modificadas, variando parámetros como la concentración de poliacrilamida, la salinidad, el tiempo de contacto, el dosaje de arcilla, y la interacción con agentes químicos comúnmente utilizados en la industria. El estudio se realizó en sistemas batch y los métodos utilizados para la medición de concentración de HPAM fueron el método de yodo-almidón y el método de Bleach, ambos conforme a la norma API RP 63.

En la segunda etapa, se estudió la adsorción de muestras de agua producida de pozos pertenecientes al yacimiento El Corcobo. Este yacimiento es el activo más importante de la empresa Pluspetrol y tiene implementada la tecnología de EOR desde hace algunos años. Para estas muestras reales, se aplicaron los mismos criterios y métodos de medición.

Finalmente, como tercera etapa, se analizó la degradación química, mecánica y térmica de la molécula de HPAM en muestras sintéticas mediante la adición de agentes fuertemente oxidantes, evaluando la variación de un parámetro característico de las soluciones poliméricas: la viscosidad. Para estos ensayos se utilizó la técnica de Screen-Factor.

En este capítulo, se presentan los resultados de los ensayos analíticos realizados sobre las soluciones sintéticas y reales de HPAM.

3.1 Soluciones de HPAM

Las soluciones sintéticas de poliacrilamida nos permiten ajustar y especificar parámetros como concentración, salinidad, dureza y composición. De esta manera, se evitan variaciones e interacciones con compuestos desconocidos que puedan interferir en la interpretación y reproducibilidad de los resultados.

Para obtener propiedades óptimas, debe tenerse especial cuidado durante la preparación de soluciones de poliacrilamida para garantizar la correcta disolución e hidratación de las cadenas poliméricas.

A tal fin, se prepararon soluciones poliméricas de acuerdo al procedimiento establecido en la norma API RP 63.

3.1.1 Polímeros utilizados en los ensayos

Los polímeros comerciales empleados en los ensayos pertenecen a la serie FLOPAAM FP de la marca SNF FLOERGER[®], los cuales exhiben un rendimiento óptimo en yacimientos con salmueras de salinidad media y temperaturas de hasta 85°C. Se caracterizan por su amplia gama de pesos moleculares (de 3 a 30 millones de Dalton), amplio rango de anionicidad y excelente solubilidad. Comercialmente, se encuentran disponibles en diversas presentaciones, tales como polvo granular, emulsión en hidrocarburos, dispersión acuosa, solución concentrada o gel.

En este trabajo se utilizaron poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas en forma de polvo granular, específicamente las denominaciones FP 3630 S y FP 3631 S. En la Tabla 3.1 se informa el valor del peso molecular, expresado en millones de Dalton (MMDa) y el porcentaje correspondiente al grado de hidrólisis.

Tabla 3.1: Propiedades de las HPAM

Polímero	PM (MMDa)	Grado de Hidrólisis
FP 3630 S	18	25-30 %
FP 3631 S	19	25-30 %

En este trabajo, debido a que el porcentaje exacto de humedad presente en el polímero sólido se desconoce, no se tuvo en cuenta al momento de preparar las soluciones.

3.1.2 Preparación de la solución de HPAM

Para la preparación de soluciones de poliacrilamida el primer paso es preparar la salmuera en la que se diluirá el polímero. Sus características deben asemejarse a las de las salmueras presentes en los yacimientos.

Con el objetivo de analizar el efecto de la salinidad y la presencia de iones divalentes, se prepararon salmueras con agua destilada, variando las concentraciones de sales. En la Tabla 3.2 se detalla la composición de las salmueras utilizadas, expresada en gramos de sal por litro de solución.

Tabla 3.2: Composición de salmueras

Contenido de sales	S1	SB20	SB50	S1x2	S1x5	S70
g/L						
NaCl	6,000	6,000	6,000	12,300	30,500	66,000
CaCl₂.2H₂O	0,096	1,046	4,196	-	-	4,000
MgCl₂.6H₂O	0,072	0,822	2,772	-	-	-

Los materiales utilizados se describen a continuación:

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,001$ g VICON Acculab, Sartorius Group.
- Polímero en polvo.
- Espátula.
- Salmuera.
- Agitador magnético con velocidad variable Multistirrer, VELP Científica.
- Agitador mecánico con velocidad variable VELP Científica con calentador.
- Recipiente para la solución.

La cantidad a pesar de HPAM necesaria para preparar una solución de una concentración determinada se calcula de acuerdo a la Ecuación (3.1):

$$m_p = \frac{C_p * V_p}{1000} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde m_p es la masa de polímero a pesar (g), C_p corresponde a la concentración deseada de la solución (mg/L) y V_p es el volumen total de la solución (L).

Una vez calculada la masa a pesar y preparadas las salmueras, se toma el volumen requerido y se coloca en un recipiente sobre un agitador magnético, donde comienza a agitarse vigorosamente. El agitador se ajusta a una velocidad tal que se genere un vórtice que alcance por lo menos un 75% de la profundidad de la solución. Bajo estas condiciones, el polímero, previamente pesado, se espolvorea de manera uniforme sobre el hombro del vórtice en un lapso de aproximadamente 30 segundos, con el fin de evitar que la viscosidad resultante impida la adecuada hidratación del polímero. Es fundamental evitar la adición rápida de grandes cantidades de polímero, debido a que pueden formarse “ojos de pescado”, lo cual es indeseable.



Figura 3.1: Equipo de agitación

Luego de aproximadamente 10 minutos de agitación, se redujo gradualmente la velocidad hasta lograr una agitación mínima (60-80 rpm) y se mantuvo en estas condiciones en recipientes cerrados para evitar la evaporación durante 24 horas, con el objetivo de favorecer la adecuada hidratación del polímero y evitar tanto su degradación mecánica como la deposición de partículas sólidas en el fondo.

Finalizado este procedimiento, se rotula la solución indicando fecha de preparación, nombre del polímero, concentración y salmuera utilizada.

3.1.3 Preparación de soluciones diluidas de HPAM a partir de soluciones madres

A partir de una solución madre de concentración conocida, se prepararon soluciones de menor concentración mediante dilución con la misma salmuera utilizada en su preparación.

Materiales utilizados:

- Solución madre.
- Salmuera correspondiente.
- Probetas de hasta 100 ml.
- Recipientes para soluciones diluidas.
- Balanza analítica de precisión $\pm 0,001$ g VICON Acculab, Sartorius Group.
- Agitador magnético Multistirrer, VELP Scientifica.

El volumen de solución madre necesario para preparar una solución de concentración requerida se calcula mediante la regla de las diluciones (Ecuación (3.2)):

$$V_m = \frac{V_d * C_d}{C_m} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde V_m es el volumen (mL) de la alícuota tomada de la solución madre; V_d es el volumen (mL) de solución diluida que se desea obtener; C_d es la concentración (ppm) de la solución diluida requerida y C_m es la concentración (ppm) de la solución madre.

La disolución se realiza transfiriendo el volumen calculado de solución madre a una probeta. Luego, se agrega la cantidad necesaria de salmuera sintética hasta alcanzar el volumen final de solución diluida. Se coloca la solución en un recipiente cerrado herméticamente y rotulado, y se somete a agitación magnética a baja velocidad.

3.2 Arcillas Modificadas

Para el estudio del proceso de adsorción de las HPAM, se utilizaron caolinitas modificadas químicamente mediante la técnica de *grafting* (anclaje químico de moléculas), identificadas como LGF.

Para una arcilla natural, la activación por acidificación busca aumentar el área superficial y la capacidad de intercambio iónico. En el caso de la caolinita modificada, se postuló que la activación ácida cumpliría el rol de protonar los grupos aminos anclados en la superficie, de manera de adquirir carga positiva.

El procedimiento de activación se llevó a cabo con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 3N a partir de una solución madre de 36,5-38% m/v que se aplicó cuidadosamente a las caolinitas en una caja de Petri para asegurar la distribución uniforme del ácido. Tras la aplicación, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.3 Adsorción de HPAM

Como se mencionó anteriormente en el presente trabajo, es posible separar la HPAM del agua producida gracias a la interacción electrostática entre las moléculas de polímero y las arcillas modificadas, la cual actúa como fuerza impulsora del proceso.

Para evaluar la factibilidad y eficiencia de este mecanismo, se realizaron ensayos con soluciones sintéticas de HPAM de distintas concentraciones en medios salinos de diferente composición. Luego, estos ensayos se replicaron con muestras reales de agua producida.

Los contactos sólido-líquido se realizaron en modo batch, variando la dosificación de las arcillas para analizar su impacto sobre la eficiencia del proceso.

Finalmente, la concentración de poliacrilamida antes y después del contacto con las arcillas se determinó con el método Bleach, siguiendo la norma API RP 63.

Materiales:

- Soluciones de poliacrilamida sintetizadas en laboratorio (20-300 ppm).
- Soluciones poliméricas provenientes de la industria, identificados como satélite (SAT) y pozo (ECN) en el yacimiento.
- Arcillas caolinitas modificadas químicamente y con activación ácida, rotuladas como LGF.
- Vaso de precipitado.
- Agitador magnético Velp Científico Arez con calentador.

Procedimiento:

Se tomó una alícuota de cada muestra de solución de HPAM a analizar y se aplicó el método de Bleach para determinar la concentración de polímero en la solución antes de contactar con la arcilla. Con la muestra líquida restante, se pesó la cantidad de arcilla necesaria de acuerdo al dosaje requerido y se añadió a la solución polimérica previamente medida. La suspensión se sometió a agitación magnética durante 1 a 2 horas. Luego, las muestras se centrifugaron para decantar las partículas de arcilla que adsorbieron la poliacrilamida. Finalmente, el sobrenadante se vertió en un tubo de ensayo y se determinó nuevamente la concentración por medio del método de Bleach. En la Figura 3.2 se muestra un esquema detallado de este procedimiento experimental.

En la Tabla 3.3 se resumen los ensayos realizados.

Tabla 3.3: Resumen de ensayos llevados a cabo.

Ensayo	Solución de Polímero	Salmuera solvente	Agente químico agregado	Dosaje de arcilla (g/L)
Ensayo 1 ⁽¹⁾	FLOPAAM 3630 S 100 ppm	S1	-	2 3
	FLOPAAM 3630 S 23,8 ppm	SB20 SB50 S1x2 S1x5	-	2
	FLOPAAM 3630 S 100 ppm			
	FLOPAAM 3630 S 200 ppm	S70	-	2
	FLOPAAM 3630 S 300 ppm			
	SAT SE 01	-	-	2
	SAT SE 04			
	ECN 0002			
	ECN 0037			
	ECN 0377			
ECN 0044				
ECN 0135				
CoSH 3005				
SAT SE 02				
Ensayo 3	FLOPAAM 3631S 250 ppm	S1	- Secuestrante de oxígeno Antiespumante Biocida Inhibidor de corrosión	2
	ECN 0134	Dilución en		
	CoHS 3005	salmuera		
	SAT SE 01	S70/2	-	2 y 4
Ensayo 4	ECN 0377	(35.000		
	SAT SE 04	ppm)		

(1): Para estos ensayos se utilizó una curva de calibración obtenida a partir de muestras reales.

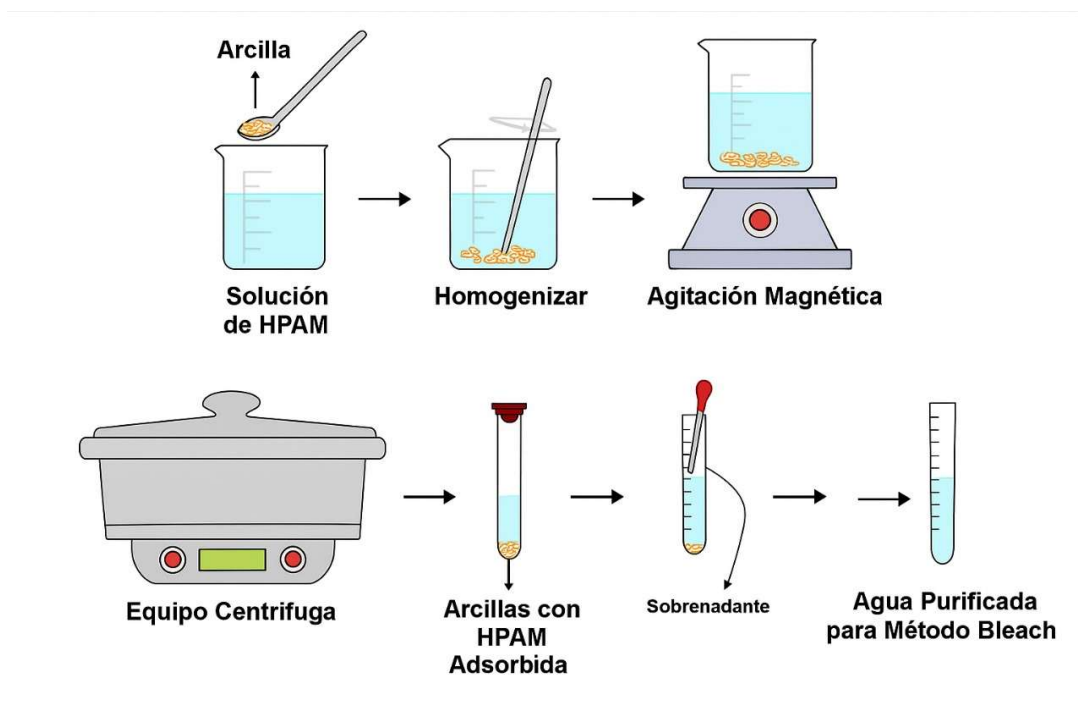


Figura 3.2: Esquema del procedimiento experimental de adsorción y medición de soluciones de HPAM

Evaluación de eficiencia de adsorción:

Para analizar la eficiencia de la separación, se evaluaron dos parámetros:

- El porcentaje de adsorción, que indica la cantidad de HPAM adsorbida, es calculado de acuerdo a la Ecuación (3.3).

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial de HPAM y C_f (mg/L) es la concentración de HPAM en el sobrenadante luego de alcanzar el equilibrio de fases.

- El Uptake, que puede interpretarse como una medida de la eficiencia del material adsorbente, ya que indica cuánta HPAM queda retenida en la arcilla en función de la cantidad de adsorbente disponible. Específicamente, es la cantidad de polímero adsorbido (mg) por cada gramo de material sólido.

$$Uptake = \frac{c_0 - c_f}{\text{Dosaje de arcilla}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

3.3.1 Método de Bleach

Para determinar la concentración de las soluciones de HPAM antes y después del proceso de adsorción con arcillas, se utilizó el método de Bleach, también llamado método de blanqueo. El procedimiento se llevó a cabo conforme a lo indicado en la norma API RP 63.

El método consiste en hacer reaccionar la solución de polímero con reactivo Bleach, una solución de hipoclorito de sodio acidificada con ácido acético. A partir de esta reacción se forma un complejo insoluble (cloramida) que permanece en suspensión coloidal. De esta manera, es posible cuantificar la concentración de HPAM por espectrofotometría, dado que la absorbancia a 470 nm se relaciona con la concentración de polímero mediante la Ley de Lambert y Beer.

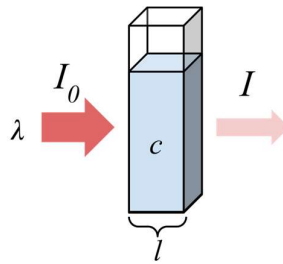


Figura 3.3: Transmisión del haz de luz a través de una muestra.

Esta relación se establece a partir de una curva de calibración obtenida a partir de soluciones patrón (Ecuación (3.5)).

$$A = \log(I_0 / I) = a * c * l \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde:

I_0 es la intensidad de luz que incide en la muestra,

I es la intensidad de luz transmitida,

a es la absorptividad (determinada a partir de la curva de calibración),

l es el espesor de la cubeta de cuarzo,

c es la concentración de la solución a determinar.

La medición de absorbancia se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor, como se muestra en la Figura 3.4. La muestra analizada se comparó con un blanco, lo que permitió corregir interferencias y garantizar la precisión del análisis.



Figura 3.4: Espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor.

La curva de calibración se obtuvo a partir de la medición de absorbancia de 5 muestras de FLOPAAM de concentraciones entre 25 y 200 ppm como se detalla en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Concentraciones de FLOPAAM y Absorbancia medida para la curva de calibración.

Concentración de FLOPAAM [ppm]	Volumen pipeteado [ml]	Volumen final total [ml]	Concentración real [ppm]	Am (a 470 nm)
25	1,165	10,400	28	0,04383
50	1,98	10,165	49	0,07817
100	3,98	10,176	98	0,15983
150	6,08	11,094	137	0,20383
200	8,007	10,596	189	0,32800

A partir de estos datos, se obtuvo la ecuación de la curva a través de un ajuste lineal. La curva resultante se muestra en la Figura 3.5.

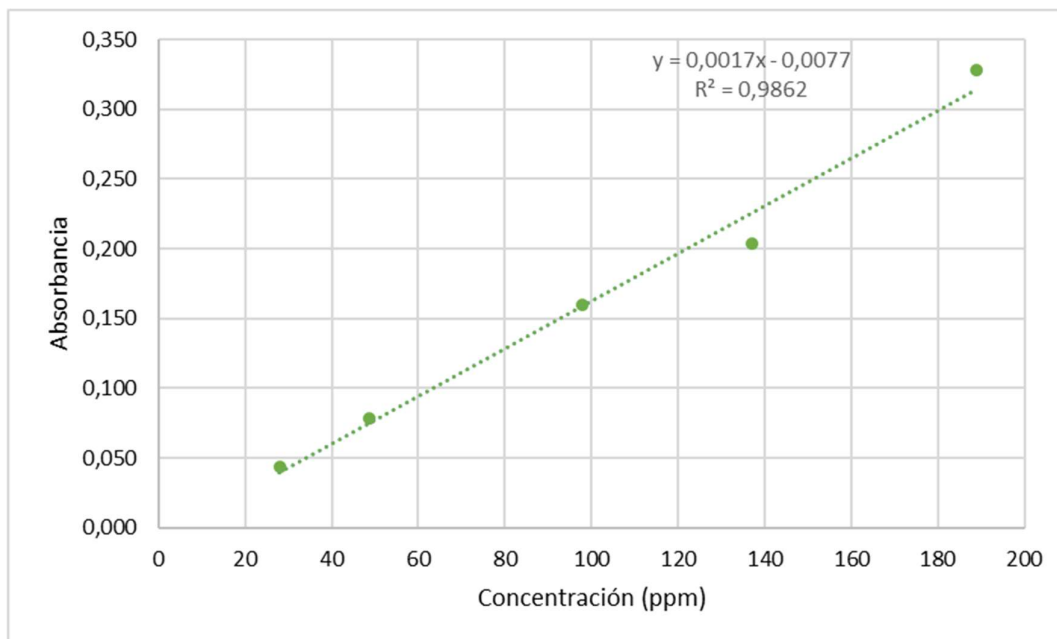


Figura 3.5: Curva de calibración de FLOPAAM (Absorbancia vs Concentración).

$$C = (A + 0.0077)/0.0017$$

Donde:

C (ppm) es la concentración de la muestra conocida y A es la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

Para el análisis de sensibilidad frente a la composición de la salmuera, se emplearon curvas de calibración específicas generadas a partir de muestras reales disponibles en laboratorio (Figura 3.6). En particular, se utilizaron las siguientes:

- Salmuera SE01 (44,6 g/L): pendiente = 764,39; $A_0 = 0,004$
- Salmuera SE01 diluida (8,1 g/L): pendiente = 643,32; $A_0 = 0,003$

Se estableció un límite de salinidad de 25 g/L para la aplicación de cada curva de calibración: por debajo de este valor, se utilizó la curva correspondiente a la salmuera diluida, y por encima, la de la salmuera concentrada.

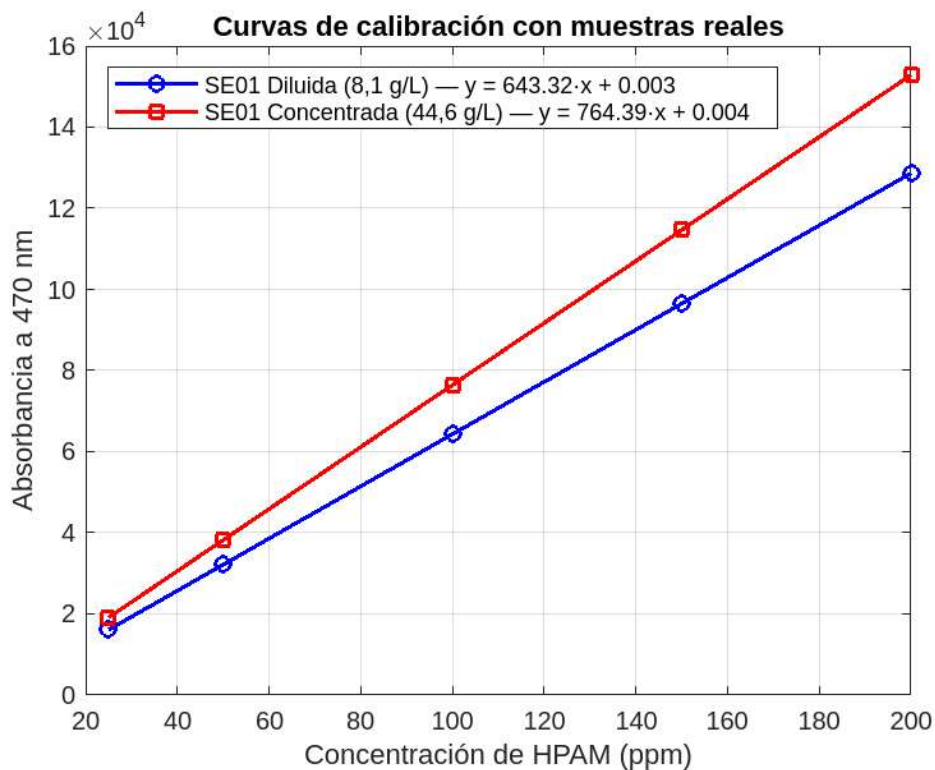


Figura 3.6: Ajuste de curvas de calibración en función de la salinidad de aguas de producción reales.

Materiales y reactivos utilizados:

- Ácido acético al 98%.
- Hipoclorito de sodio, solución acuosa al 5,25 % en peso (lavandina comercial).
- Balanza analítica de precisión $\pm 0,001$ g VICON Acculab, Sartorius Group.
- Pipetas de 5 mL.
- Tubo de ensayo.
- Cronómetro.
- Cubeta de cuarzo.
- Espectrofotómetro UV/visible Nanocolor Macherey Nagel.
- Muestra de solución de polímero.

Procedimiento experimental

1. Preparación del reactivo Bleach:
 - Se pesan 6 g de ácido acético y 20 g de hipoclorito de sodio (58 g/L) en balanza analítica.
 - Se lleva a 100 g con agua destilada y se mezcla.
2. Preparación de la muestra a medir:

- Se pipetea 2,5 mL de muestra y se coloca en un tubo de ensayo limpio.
- Se agregan 2,25 mL de reactivo Bleach.
- Se tapa el tubo y se agita suavemente durante 3 minutos.

3. Medición de absorbancia:

- Pasado el tiempo de agitación, se coloca inmediatamente la suspensión en la cubeta de cuarzo y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 470 nm.
- Repetir medición por sextuplicado.

Preparación de la curva de calibración

Para poder realizar las mediciones de las muestras incógnitas, es necesario establecer previamente la curva de calibración que permita correlacionar la absorbancia con la concentración de poliacrilamida.

Para ello, se prepararon cinco soluciones estándar a partir de una solución madre de polímero de 250 ppm, utilizando la misma salmuera empleada en la solución madre. Las diluciones preparadas fueron de 25, 50, 100, 150 y 200 ppm, dado que las absorbancias obtenidas responden adecuadamente a la ley de Lambert-Beer hasta un límite de 250 ppm. La concentración de cada solución se calculó a partir de la Ecuación (3.6).

$$250 \text{ ppm} \cdot V_{\text{PIPETEADO}} = C_X \cdot V_{\text{TOTAL}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde:

- $V_{\text{PIPETEADO}}$ es el volumen transferido de la solución madre.
- C_X es la concentración final deseada.
- V_{TOTAL} es el volumen obtenido de la solución diluida.

Luego, para determinar la absorbancia correspondiente a cada concentración se realizó cada medición por sextuplicado. Finalmente, se graficó el valor medio de la absorbancia en función de la concentración, obteniendo la ecuación de la recta de calibración.

3.3.2 Método de Yodo-Almidón

Una alternativa más exacta para medir la concentración de HPAM es el método de Yodo-Almidón. El método se basa en la reacción del yodo molecular con almidón, que forma un complejo coloreado que puede ser medido por espectrofotometría.

Materiales y reactivos utilizados:

- Bromo (Br_2).
- Formiato de sodio (NaHCOO).
- Reactivo color, original.
- Solución buffer, $\text{pH}=3,5$.
- Agua destilada.
- Balanza analítica de precisión $\pm 0,001$ g VICON Acculab, Sartorius Group.
- Pipeta 1 ml.
- Recipiente contenedor.
- Cubeta de cuarzo.
- Espectrofotómetro UV/visible Nanocolor Macherey Nagel.
- Muestra de solución de polímero.

Procedimiento experimental:

1. Preparación de la muestra:
Se pesan 1 g de muestra y 5 g de solución buffer ($\text{pH}= 3,5$) en balanza analítica y se lleva a 35 g con agua destilada.
2. Oxidación del polímero:
Bajo campana, se añade 1 mL de bromo (Br_2) a la muestra y se deja reposar durante 15 minutos. Durante este tiempo, el bromo oxida los grupos funcionales del HPAM, formando las especies reactivas que luego interactuarán con el reactivo color.
3. Neutralización:
Se incorpora el formiato de sodio (NaHCOO) y se deja reposar durante 5 minutos para reducir el exceso de bromo y estabilizar la reacción.
4. Formación del complejo coloreado:
Se añaden 5 g de reactivo color original, y se lleva a 50 g con agua destilada. Nuevamente se deja reposar la mezcla durante 15 minutos antes de la medición.
5. Medición de absorbancia:
Se mide la absorbancia en el espectrofotómetro utilizando agua destilada como blanco. El reactivo color reacciona con los productos de oxidación del polímero formando un complejo coloreado con una absorbancia característica a 610 nm (color original). Las mediciones se realizan por sextuplicado.

3.4 Oxidación de HPAM

Al atacar al polímero con agentes oxidantes fuertes, este se degrada y disminuye su viscosidad en función del grado de degradación. Estas variaciones de viscosidad pueden medirse indirectamente con el dispositivo Screen Factor.

El dispositivo, construido en los laboratorios de Vitroplastia de la Universidad Nacional del Sur, bajo Norma API RP63, no mide viscosidad directamente, sino que permite relacionar el tiempo de escurrimiento de una solución sintética de poliacrilamida en un capilar con sus propiedades viscoelásticas.

El instrumento de medición consiste en un tubo de vidrio con dos esferas: una en la parte superior y otra en la parte inferior. Esta última se encuentra ubicada entre dos aforos visibles, y debajo de ella se dispone de un conjunto de dos membranas metálicas de 100 mesh y $\frac{1}{4}$ " de diámetro. Las mallas están dispuestas de forma rotada entre sí, es decir, no alineadas, lo que define el tamaño efectivo de poro del sistema. En la Figura 3.7 se presenta un esquema del Screen Factor.

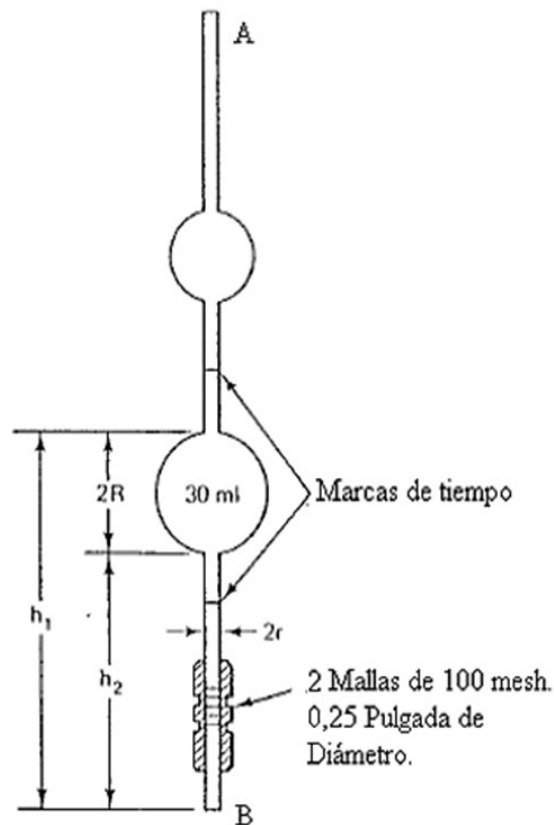


Figura 3.7: Screen Factor

Materiales:

- Soluciones de FLOPAAM de 50ppm, 100 ppm, 200 ppm y 300 ppm.
- Solución de hipoclorito de sodio (HClO) 140g/L.
- Solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 30 volúmenes (aproximadamente 9,1 %m/V).
- Pipeta graduada 1mL y 10 mL.
- Micropipeta de 500µL HWLAB pipette U.
- Screen Factor.
- Vaso de precipitado.
- Cronómetro.

Procedimiento:

Las soluciones de poliacrilamida, de distintas concentraciones, se contactaron con dos oxidantes, hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno, variando la temperatura (20, 40 y 80 °C) y el tiempo de contacto.

El procedimiento detallado a continuación debe realizarse primero con el solvente, que corresponde a la salmuera utilizada en la preparación de la solución de HPAM. A modo de referencia, el tiempo de escurrimiento del solvente debe estar entre 5,5 y 8 segundos.

1. Se coloca el dispositivo de medición sobre un soporte de manera tal que se asegure la alineación vertical del mismo y se las marcas de los aforos sean fácilmente observables durante la medición.



Figura 3.8: Screen Factor en soporte

2. Para comenzar la medición, se verifica que la solución no tenga partículas en suspensión que puedan obstruir el aparato. A continuación, con el Screen Factor invertido, se sumerge el extremo inferior (A) en la muestra y se succiona por el extremo superior (B) hasta que el líquido sobrepase el segundo aforo. Luego, tapando el extremo B para evitar el derrame de la solución, se invierte nuevamente el Screen Factor y se coloca en el soporte manteniendo el extremo tapado. Este procedimiento se lleva a cabo para prevenir la degradación mecánica de la muestra al impedir su paso por el conjunto de mallas antes de la medición. De haber quedado alguna burbuja atrapada, se deberá repetir el procedimiento.
3. Se deja escurrir libremente la solución y se cronometra el tiempo desde que el menisco pasa por el primer aforo hasta que alcanza el segundo aforo. Se registra el tiempo de escurrimiento y se calcula el valor del screen factor (SF) a partir de la Ecuación (3.7).

$$SF = \frac{\textit{Tiempo de escurrimiento de la solución polimérica}}{\textit{Tiempo de escurrimiento del solvente}} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

4. Al finalizar cada medición se debe enjuagar el instrumento por dentro con agua destilada.

4. CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Adsorción de HPAM

En esta sección se presenta el estudio experimental realizado para evaluar la adsorción de HPAM utilizando arcilla modificada como agente adsorbente. Los ensayos se diseñaron con el objetivo de analizar cómo ciertas características del medio —como la salinidad, la presencia de cationes bivalentes y la incorporación de agentes químicos industriales— afectan la retención del polímero. Además, se trabajó con muestras reales para estimar la concentración de HPAM mediante técnicas de absorbancia, estableciendo una metodología que permita abordar sistemas más complejos.

4.1.1 Evaluación de la interacción HPAM–arcilla en condiciones controladas

Los primeros ensayos se realizaron utilizando soluciones sintéticas en condiciones de salinidad controlada, con el objetivo de estudiar la interacción entre el HPAM y la arcilla en presencia de sales monovalentes y bivalentes. En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de pruebas de adsorción diseñadas para definir parámetros operativos como el dosaje de arcilla y establecer una metodología de referencia para las siguientes etapas.

4.1.1.1 Ensayo 1 – Medición de absorbancia en muestras sintéticas

En esta etapa se evaluó la influencia del dosaje de arcilla sobre la adsorción de HPAM en soluciones con salinidad constante. La Tabla 4.1 presenta los resultados obtenidos en términos de porcentaje de retención y uptake (mg de polímero adsorbido por gramo de arcilla).

Tabla 4.1: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación en el dosaje de arcilla.

Concentración de HPAM	Salinidad	Dosaje de Arcilla	Retención de HPAM	Uptake
[ppm]	[g/L]	[g/L]	[%]	[mg HPAM/g Arcilla]
100	6,1	2	99,5	11,63
		3	99,5	7,75

Como se observa, al incrementar la cantidad de arcilla de 2 a 3 g/L, el porcentaje de retención de poliacrilamida permanece constante en 99,5 %. Por lo tanto, ante la ausencia de variación, se decidió continuar los experimentos con un dosaje de 2 g/L.

Este criterio se refuerza al observar el valor de uptake, que refleja de forma más directa la eficiencia del proceso de adsorción. En este caso, el dosaje menor presenta un valor más alto (11,63 mg/g), lo que justifica su selección como condición de trabajo para los ensayos posteriores.

A continuación, se evaluó el comportamiento del sistema frente a modificaciones en la composición del medio, manteniendo constante el dosaje de arcilla (2 g/L). En particular, se estudió el efecto de la salinidad y de la presencia de cationes bivalentes, utilizando diferentes tipos de salmueras sintéticas. La Tabla 4.2 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 4.2: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación de salinidad y bivalencia.

Concentración inicial HPAM	Dosaje de Arcilla	Salmuera utilizada	Salinidad	Retención de HPAM	Uptake
[ppm]	[g/L]		[g/L]	[%]	[mg HPAM/g Arcilla]
23,8	2	SB50	10,4	100,0	11,90
		SB20	7,0	50,4	6,00
		S1x2	12,0	84,2	10,02
		S1x5	30,0	100,0	11,90

Si bien, en la Figura 4.1, se observa un aumento en el porcentaje de retención del polímero en los sistemas con mayor salinidad o presencia de cationes bivalentes, este efecto no necesariamente implica una mayor adsorción efectiva sobre la arcilla. Una posible explicación es que, debido a las altas concentraciones de cationes, se genere un apantallamiento electrostático que reduzca la solubilidad del polímero, favoreciendo su precipitación. Como resultado, la concentración de HPAM en solución disminuye, lo que se traduce en un aparente aumento de la retención, aunque parte del polímero no fue adsorbido sino precipitado.

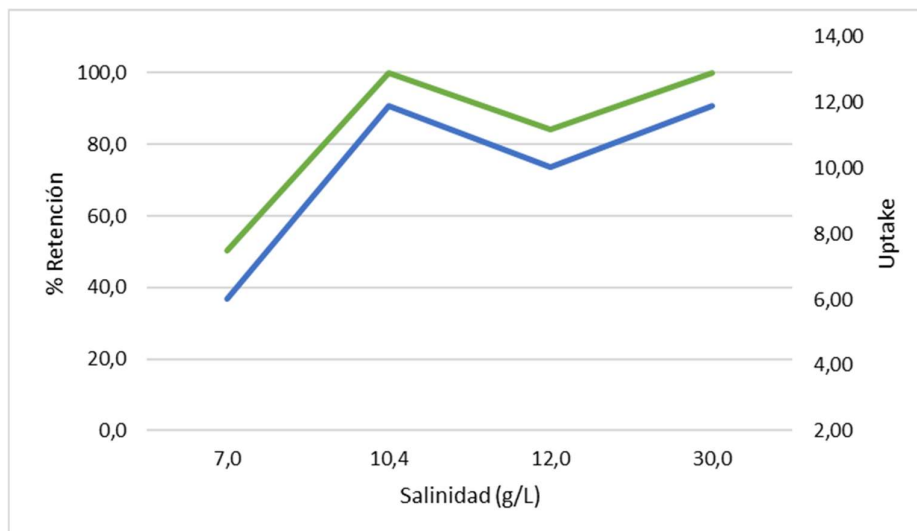


Figura 4.1: Efecto de la naturaleza iónica de salmueras sintéticas en la retención y uptake de Poliacrilamida

Finalmente, se analizó el efecto de la concentración inicial de HPAM sobre su adsorción en condiciones de salinidad constante (Tabla 4.3). En este caso, se mantuvieron fijos tanto el dosaje de arcilla como la composición iónica del medio, y se trabajó con distintas concentraciones de polímero.

El objetivo fue evaluar si existe un umbral de saturación de la arcilla o si la capacidad de adsorción se mantiene constante frente a diferentes concentraciones iniciales del polímero en solución.

Tabla 4.3: Ensayo de adsorción de soluciones sintéticas con variación de la concentración de polímero.

Salmuera utilizada	Salinidad	Dosaje de Arcilla	Concentración de HPAM	Retención de poliacrilamida	Uptake
	[g/L]				
S70	40	2	100	100	53,63
			200	93,4	104,72
			300	87,3	143,45

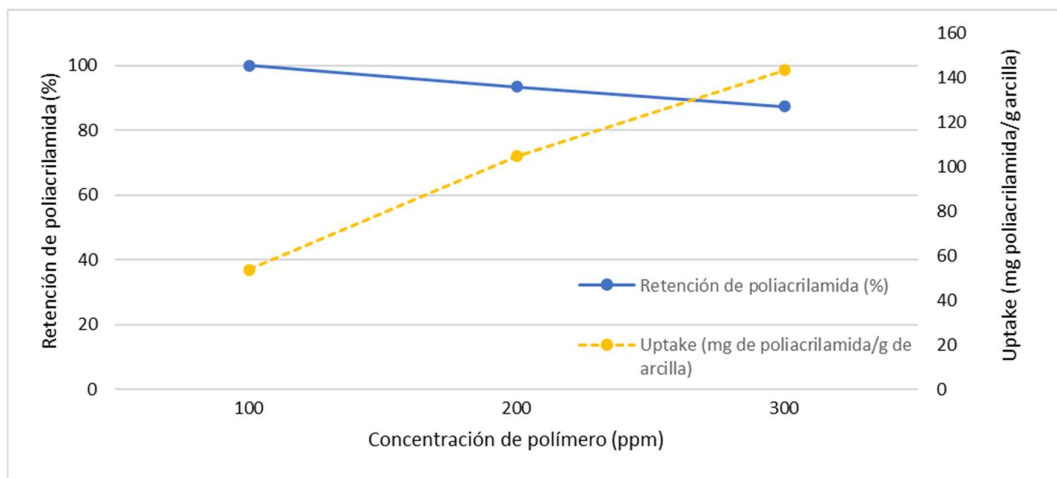


Figura 4.2: Adsorción de Poliacrilamida en función de la concentración de polímero

Como se aprecia en la Figura 4.2, los resultados obtenidos indican que, al incrementar la concentración inicial de HPAM en solución, se produce una saturación progresiva de los sitios activos disponibles en la superficie de la arcilla. Como consecuencia, se observa una disminución en el porcentaje de retención del polímero, ya que una mayor fracción permanece en solución. No obstante, el valor de *uptake* (mg polímero/g arcilla) aumenta con la concentración, reflejando una mayor cantidad total de polímero adsorbido por unidad de masa de arcilla.

4.1.1.2 Ensayo 2 – Medición de absorbancia de muestras reales

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del polímero frente a condiciones más representativas del entorno de aplicación, se realizaron ensayos de adsorción utilizando muestras reales de agua producida provenientes de distintos pozos. En todos los casos se utilizó un dosaje fijo de arcilla, manteniendo constante este parámetro para facilitar la comparación entre muestras. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

En la Figura 4.3 se presentan los porcentajes de retención obtenidos para cada muestra evaluada, permitiendo visualizar de forma clara la eficiencia del polímero en diferentes condiciones reales de agua producida. Como es esperable, las muestras con mayor concentración inicial de poliacrilamida tienden a presentar un mayor porcentaje de adsorción y un mayor valor de *uptake* para un mismo dosaje de arcilla, debido a que la diferencia de concentración entre fases genera una mayor fuerza impulsora que favorece el proceso de transferencia hacia la fase sólida.

Tabla 4.4: Ensayo de adsorción de muestras reales con dosaje de arcilla fijo.

Muestras reales	Factor de dilución	Retención de HPAM	Uptake
		[%]	[mg HPAM/g Arcilla]
SAT SE 01	-	19,3	9,61
SAT SE 04	-	3,2	1,32
ECN 0002	-	3,9	1,67
ECN 0037	-	21,9	3,63
ECN 0377	-	11,4	6,52
ECN 0044	5,2	17,3	79,92
ECN 0134	4,9	23,0	77,73
CoHS 3005	4,9	11,4	37,75
SAT SE 02	2,0	62,0	177,47

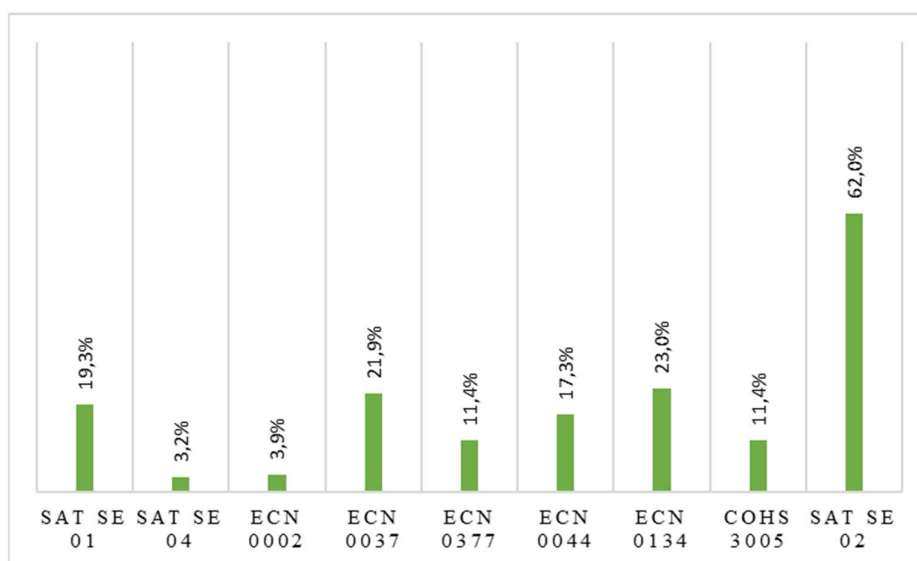


Figura 4.3: Porcentaje de retención en muestras reales.

Al realizar los ensayos de adsorción con muestras reales provenientes de pozos productores, se registró una disminución significativa en el porcentaje de retención de poliacrilamida respecto a los resultados obtenidos con soluciones sintéticas. Esta diferencia sugiere la presencia de compuestos químicos que podrían estar interactuando tanto con la molécula de HPAM como con la superficie de la arcilla, o bien interfiriendo en la medición por absorbancia debido a fenómenos de apantallamiento.

Se plantean tres posibles mecanismos que explicarían esta disminución en la retención:

- La presencia de agentes químicos en el agua de producción que favorezcan la formación de flóculos en solución mediante interacciones con la HPAM.

- La posibilidad de que dichos compuestos interfieran en la acción de la arcilla, ya sea bloqueando sitios activos o modificando sus propiedades superficiales.
- La interferencia en la medición por turbidez, ya que el método basado en absorbancia (Bleach) puede verse afectado por partículas en suspensión presentes en la muestra.

4.1.1.3 Ensayo 3 – Interacción con agentes químicos industriales

Con el objetivo de identificar posibles interferencias en la adsorción y medición de poliacrilamida (HPAM), se llevaron a cabo ensayos con soluciones sintéticas con la adición individual de distintos agentes químicos comúnmente presentes en aguas de producción: secuestrante de oxígeno, antiespumante, biocida e inhibidor de corrosión. Los resultados obtenidos, presentados en la Tabla 4.5, permitieron observar distintas particularidades según el tipo de compuesto agregado.

Tabla 4.5: Efecto de agentes químicos sobre la retención de poliacrilamida y el uptake en arcilla

Agente químico agregado	Concentración inicial	Concentración luego del contacto	Retención de Poliacrilamida	Uptake	Observaciones
	ppm	ppm	%	(mg Polímero/g Arcilla)	
Referencia	275	162	40,97%	56,3	Se observan flóculos.
Secuestrante de oxígeno	12	10	16,91%	1	Concentración inicial menor a concentración de muestra madre. Se observan flóculos.
Antiespumante	270	387	-43,10%	-58,2	Se observan flóculos.
Biocida	279	215	23,08%	32,2	-
Inhibidor de Corrosión	805	25	96,86%	389,8	Concentración inicial mayor a concentración de muestra madre. Se observan muchos flóculos.

En la Figura 4.4 se presenta un gráfico comparativo de las concentraciones de HPAM determinadas antes y después del contacto con arcilla, correspondientes a la solución de referencia y a las soluciones sintéticas con la adición individual de distintos agentes químicos, a fin de visualizar de forma directa el efecto de cada compuesto sobre el comportamiento de adsorción del polímero.

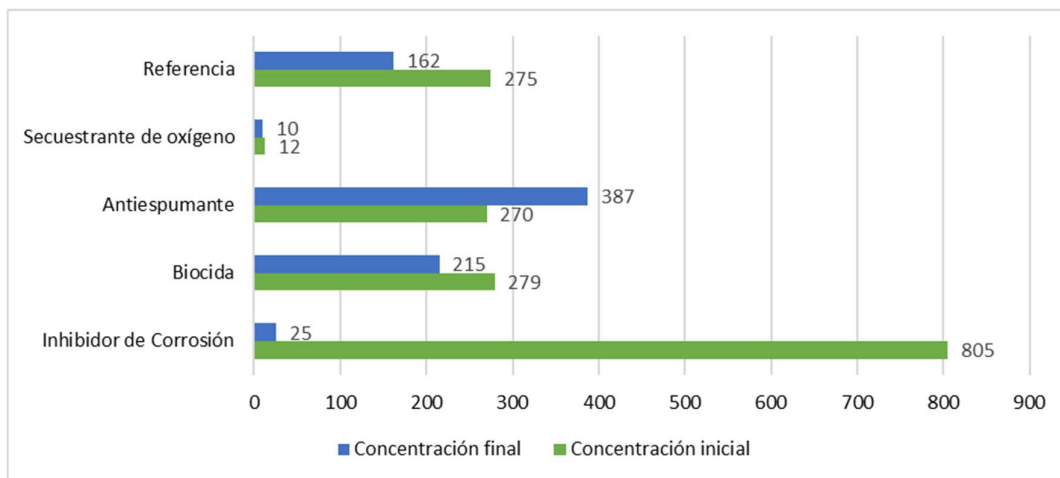


Figura 4.4: Comparación de concentración de HPAM antes y después del contacto con arcilla según agente químico agregado

Complementariamente, en la Figura 4.5 se presenta el porcentaje de adsorción correspondiente a cada una de las soluciones evaluadas.

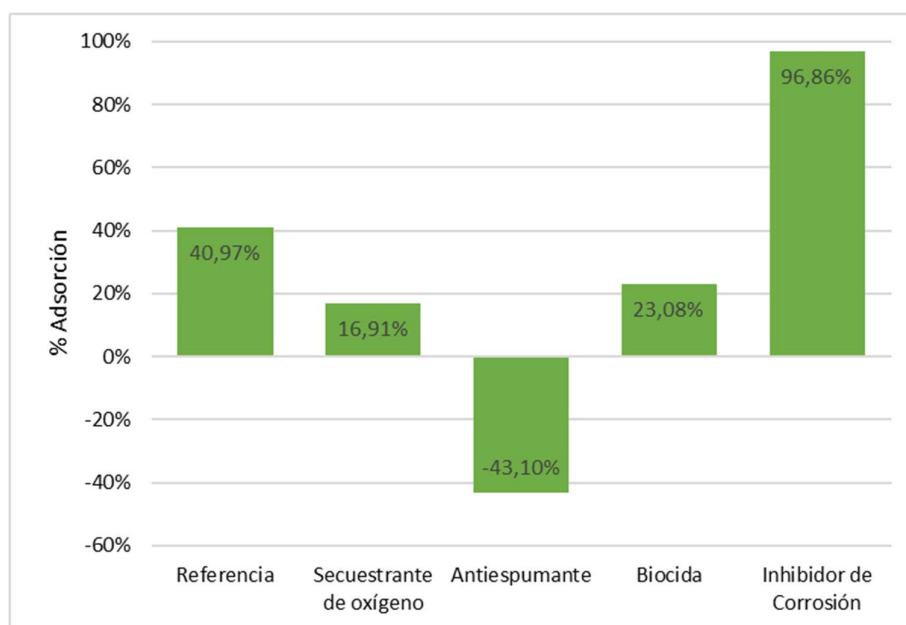


Figura 4.5: Porcentaje de adsorción de HPAM según agente químico agregado

En el caso del secuestrante de oxígeno, la concentración medida de HPAM fue considerablemente inferior a la muestra de referencia, tanto antes como después del contacto con arcilla. Esto sugiere que la macromolécula de poliacrilamida es atacada y degradada por el agente químico, impidiendo su cuantificación mediante el método utilizado (Bleach). La ausencia de variación entre las mediciones -antes y después del

contacto con la arcilla- refuerza la hipótesis de que la interferencia se produce desde el inicio, por alteración directa de la estructura del polímero.

En el caso del antiespumante, se observa que la concentración de HPAM previa al contacto con arcilla es similar a la de la muestra de referencia, lo cual indica que no habría una interacción directa con la molécula de HPAM. Sin embargo, tras el contacto con la arcilla se registra un aumento de la concentración medida (dando un porcentaje de retención negativo), por lo que se infiere que se produce una interferencia analítica, la cual podría deberse a la formación de compuestos en solución como consecuencia de la interacción entre el antiespumante y la arcilla, afectando la medición por absorbancia.

De forma análoga, en el caso del biocida, la concentración inicial de HPAM es comparable a la referencia, no obstante, el bajo porcentaje de adsorción sugiere que el agente químico podría estar obstruyendo los sitios activos de la arcilla o modificando sus propiedades superficiales, dificultando así la adsorción del polímero.

Por último, en presencia del inhibidor de corrosión, se observa una concentración inicial anormalmente elevada de HPAM respecto a la solución de referencia. La misma se ve acompañada por un elevado porcentaje de retención y abundante formación de flóculos. Este resultado permite confirmar una fuerte interferencia del agente en la medición, probablemente a causa de la presencia de coloides, interacción con la molécula de polímero o con el propio método de medición.

En todos los casos analizados, se identificaron interferencias relevantes que afectan pronunciadamente la cuantificación de poliacrilamida, ya sea por interacción con la molécula de HPAM, la modificación de propiedades de la arcilla o afectación del método de medición. Por este motivo, no es posible descartar ni confirmar la presencia de estos agentes en las muestras reales únicamente a partir de los resultados obtenidos.

4.1.1.3.1 Método de yodo-almidón

Con el objetivo de descartar que las diferencias observadas en los resultados se debieran exclusivamente al método de cuantificación (Bleach), se repitieron los ensayos utilizando una técnica alternativa basada en el método de yodo-almidón. No obstante, también en este caso se evidenciaron interferencias que comprometen la confiabilidad del análisis. Tal como se muestra en la Tabla 4.6, la retención de poliacrilamida en presencia de secuestrante de oxígeno resultó negativa (-26,2%), o cual carece de sentido desde el punto de vista físico-químico. Este resultado sugiere que al menos uno de los agentes

químicos incorporados reacciona con los reactivos utilizados en el método, generando interferencias que afectan la cuantificación precisa de la poliacrilamida en solución.

Tabla 4.6: Ensayo de adsorción con muestra sintética de HPAM 250 ppm y dosaje de arcilla 2g/L. Por método de yodo almidón.

Agente químico agregado	Sin contacto		Contactadas con arcilla		Retención de HPAM
	Muestra pesada [%]	Am (a 289 nm)	Muestra pesada [%]	Am (a 289 nm)	
-	1,098	0,824	1,093	0,566	31,40
Secuestrante de oxígeno	1,098	0,504	1,303	0,636	-26,20
Antiespumante	1,089	0,944	0,982	0,519	45,00
Biocida	1,219	0,780	1,290	0,682	12,60
Inhibidor de Corrosión	1,200	1,069	1,156	0,684	36,00

Nota: Con el agregado de bromo, la muestra con inhibidor de corrosión cambió su coloración de naranja a rojizo, lo que indicaría una posible reacción directa con los reactivos del método.

4.1.1.4 Ensayo 4 – Reproducibilidad de capacidad adsortiva en arcillas

Con el objetivo de evaluar la estabilidad en el tiempo de las propiedades adsorbentes de la arcilla, se ensayaron dos metodologías de medición: el método estándar de Bleach conforme a la norma API (API 63) y una variante desarrollada por el proveedor de la poliacrilamida, SNF, conocida como Bleach cinético, en la cual el tiempo transcurrido entre la adición del reactivo y la medición de absorbancia es de 7 segundos.

Se trabajó con soluciones sintéticas de HPAM, manteniendo un dosaje de arcilla de 2 g/L. Las soluciones se contactaron con arcilla LGF activada en el día y arcilla LGF activada con anterioridad, disponible en laboratorio, a fin de comparar la cantidad de polímero remanente en solución tras el proceso de adsorción, mediante ambas metodologías de medición.

Los resultados obtenidos, representados en la Tabla 4.7, muestran una pérdida significativa en la capacidad de adsorción con el paso del tiempo. La muestra contactada con LGF activada presentó una alta eficiencia en la remoción del polímero, con una retención cercana al 100% según ambas metodologías. Si bien en el caso del método cinético se calculó una concentración negativa de polímero remanente, esto se atribuye al ajuste de la curva de calibración utilizado para estimar concentración a partir de la absorbancia, y no a un fenómeno físico real.

Tabla 4.7: Ensayo de adsorción con muestra sintética de HPAM 100 ppm y dosaje de arcilla 2g/L.

Muestra	Bleach API 63				Bleach cinético			
	Am	[C]	Retención de HPAM	Uptake	Am	[C]	Retención de HPAM	Uptake
	-	[ppm]	[%]	[mg HPAM / g Arcilla]	-	[ppm]	[%]	[mg HPAM / g Arcilla]
Sin contacto	0,2208	125,4	-	-	0,196	110,8	-	-
Contactada con LGF activada	0,0097	1,2	99,08	62,10	0	-4,5	100	55,4
Contactada con LGF en laboratorio	0,1978	111,8	10,79	6,80	0,207	117,2	-5,84	-3,2

En contraste, las muestras contactadas con caolín disponible en laboratorio evidenciaron una pérdida significativa en su capacidad adsorbente. El método API 63 mostró una retención de solo 10,79 %, mientras que el método cinético arrojó valores negativos, lo que puede evidenciar que esta metodología no resulta adecuada para cuantificar adsorciones débiles o con cinéticas lentas.

Estos resultados sugieren una pérdida de funcionalidad de los sitios activos de la arcilla, probablemente debido a procesos de saturación como consecuencia del envejecimiento.

Comparando ambas metodologías, el método API 63 se mostró más robusto y confiable respecto al método cinético, ya que permite cuantificar de forma consistente la capacidad adsorbente, incluso en condiciones de baja eficiencia. El método cinético, en cambio, podría ser útil para detectar adsorciones rápidas debido a que la medición rápida es más susceptible a interferencias ópticas, como turbidez o cambios en la dispersión.

4.2 Oxidación de soluciones de HPAM

4.2.1 Evaluación de agentes oxidantes

Inicialmente, se probó el efecto de agentes como el hipoclorito de sodio y metanol sobre una solución de poliacrilamida (FLOPAAM 50 ppm), con el objetivo de estudiar su capacidad de inducir la degradación o desestabilización del polímero. Se incluyeron un agente oxidante, como el hipoclorito de sodio, y un solvente orgánico, el metanol, que no presenta actividad oxidante pero fue incluido para analizar posibles efectos físico-químicos sobre la solución, tales como desestabilización de la estructura polimérica o disminución de la viscosidad. Para ello, se realizaron ensayos variando la concentración de cada agente utilizado (500 y 1500 ppm) y la temperatura de tratamiento (60 y 80°C), así como tiempo de calefacción. Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 4.8 y en las Figura 4.6 y Figura 4.7.

Tabla 4.8: Ensayo con Metanol e Hipoclorito de sodio.

Salmuera 70000 ppm	FLOPAAM 50 ppm		Tiempo calefacción [h]	Metanol				Hipoclorito de Sodio			
	tiempo [s]	tiempo [s]		SF	500 ppm	1500 ppm	500 ppm	1500 ppm	500 ppm	1500 ppm	
6,33	98,15	15,5	A 60 °C	tiempo	SF	tiempo	SF	tiempo	SF	tiempo	SF
				[s]		[s]		[s]		[s]	
			1	50,58	8,0	52,67	8,3	64,72	10,2	64,57	10,2
			19	50,22	7,9	56,27	8,9	68,06	10,7	42,69	6,7
			A 80°C	tiempo	SF	tiempo	SF	tiempo	SF	tiempo	SF
				[s]		[s]		[s]		[s]	
			1	43,9	6,9	38,07	6,0	54,32	8,6	51,00	8,1
			4	42,19	6,7	42,24	6,7	40,74	8,4	42,31	6,7

Las imágenes presentan los valores de Screen Factor (SF) correspondientes a las distintas condiciones de tratamiento aplicadas a las soluciones de HPAM. Esta medición se basa en la capacidad del polímero de oponerse a una deformación de alargamiento repentina generada al atravesar los orificios del dispositivo, lo que permite evaluar de forma indirecta la pérdida de integridad estructural del polímero, asociada a una posible degradación mecánica.

Los resultados obtenidos mostraron que, si bien el aumento de temperatura favorece ligeramente la disminución del parámetro SF, solo el agente oxidante (hipoclorito de sodio) presentó un leve efecto sobre la integridad del polímero, mientras que el metanol no generó cambios significativos bajo las condiciones ensayadas.

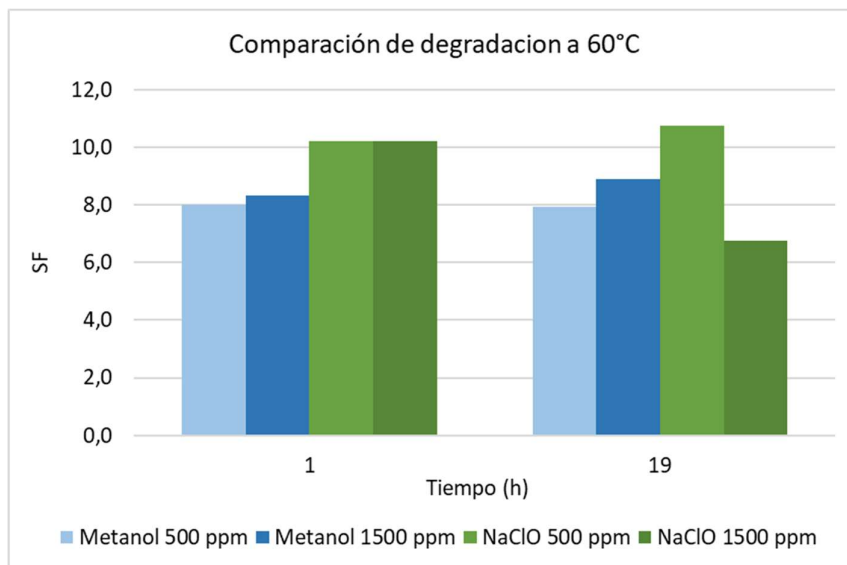


Figura 4.6: Efecto del metanol e hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones sobre el screen factor a 60°C.

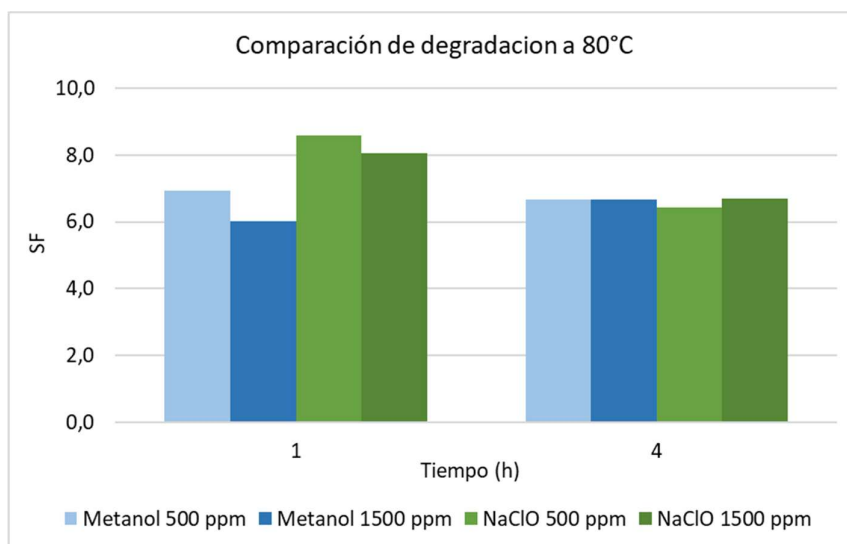


Figura 4.7: Efecto del metanol e hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones sobre el screen factor a 80°C.

Ante estos resultados, se procedió a investigar otras alternativas con mayor potencial de degradación. El hecho que el metanol actúa como un agente reductor, explica su baja eficacia en la ruptura de cadenas poliméricas que requieren mecanismos de oxidación para su despolimerización.

Se llevaron a cabo ensayos de oxidación empleando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Se evaluaron dos condiciones operativas: alta temperatura (80 °C) y temperatura ambiente (T_{amb}), variando la concentración de H_2O_2 y el tiempo de contacto. Los ensayos se realizaron utilizando soluciones de FLOPAAM a dos concentraciones: 50 ppm y 100 ppm.

Tabla 4.9: Efecto de la temperatura en la oxidación de HPAM con peróxido de hidrógeno.

Volumen añadido	Concentración de H ₂ O ₂	Tiempo de calefacción a 80 °C	Salmuera	FLOPAAM 50 ppm	
			Tiempo	Tiempo	SF
[ml]	[ppm]	[h]	[s]	[s]	-
0	0	0		37,25	6,3
1	1784	1	5,91	4,59	1,0
5	8273	1		5,04	1,0

Volumen añadido	Concentración de H ₂ O ₂	Tiempo de calefacción a T ambiente	Salmuera	FLOPAAM 100 ppm	
			Tiempo	Tiempo	SF
[ml]	[ppm]	[h]	[s]	[s]	-
0	0	0		82	13,0
1	1784	1	6,33	18,58	2,9
1	1784	2		14,14	2,2
1	1784	72		4,2	1

En un primer ensayo realizado a 80 °C, se empleó una concentración elevada de H₂O₂ (8273 ppm), lo que redujo el Screen Factor (SF) al valor mínimo de 1, indicando una degradación mecánica máxima detectable bajo estas condiciones. A partir de este resultado, se evaluó si concentraciones menores del agente oxidante eran igualmente efectivas. Se repitió el ensayo a la misma temperatura utilizando 1784 ppm de H₂O₂, observándose nuevamente una reducción del SF a 1. Esto sugiere que, bajo condiciones térmicas elevadas, concentraciones más bajas de peróxido resultan suficientes para inducir una degradación significativa del polímero.

En el segundo ensayo, se mantuvo constante la concentración de H₂O₂ (1784 ppm) y se evaluó el efecto del tiempo de contacto a temperatura ambiente. En este caso, la disminución del Screen Factor (SF) fue más progresiva, evidenciando una degradación menos abrupta en comparación con el tratamiento térmico.

Estos resultados (Tabla 4.9) indican que la aplicación de una temperatura elevada (80 °C) permite reducir significativamente el tiempo de tratamiento, pasando de 72 horas a tan solo 1 hora, lo que representa una ventaja operativa relevante en contextos industriales.

Dado que una concentración de 1784 ppm de H₂O₂ resultó suficiente para inducir una degradación considerable tanto a temperatura ambiente como elevada, se llevó a cabo un

nuevo ensayo a 80 °C, manteniendo constante el tiempo de contacto (1 hora) y variando la concentración del oxidante, con el objetivo de evaluar la sensibilidad del sistema frente a distintos niveles de H₂O₂.

Se observó que, para todas las concentraciones evaluadas de H₂O₂ (182, 453 y 901 ppm), el Screen Factor (SF) disminuyó hasta alcanzar el valor mínimo de 1 al cabo de 1 hora de tratamiento a 80 °C, tal como se detalla en la Tabla 4.10.

En la Figura 4.8, se aprecia además que, para la concentración intermedia (453 ppm), el valor inicial de SF fue considerablemente más alto que en los otros casos. Esta diferencia podría deberse a variaciones en la preparación de las soluciones, pero también a diferencias en el estado conformacional de la poliacrilamida en el momento del ensayo. Estas configuraciones influyen en su capacidad para interactuar con el entramado del sistema de medición del SF, ya que la resistencia al paso a través de los orificios del dispositivo está directamente asociada al grado de extensión y al entrelazamiento del polímero en solución.

Tabla 4.10: Efecto de la concentración de H₂O₂ sobre la degradación de HPAM a 80 °C.

Volumen añadido H ₂ O ₂ [ml]	Concentración de H ₂ O ₂ [ppm]	Tiempo de calefacción a 80 °C [h]	FLOPAAM 50 ppm	
			Tiempo [s]	SF
0,1	182	0	35,87	5,7
		1	4,31	1,0
0,25	453	0	66,66	10,5
		1	4,32	1,0
0,50	901	0	35,95	5,7
		1	4,83	1,0
Escurrimiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)				
			[s]	
			6,33	

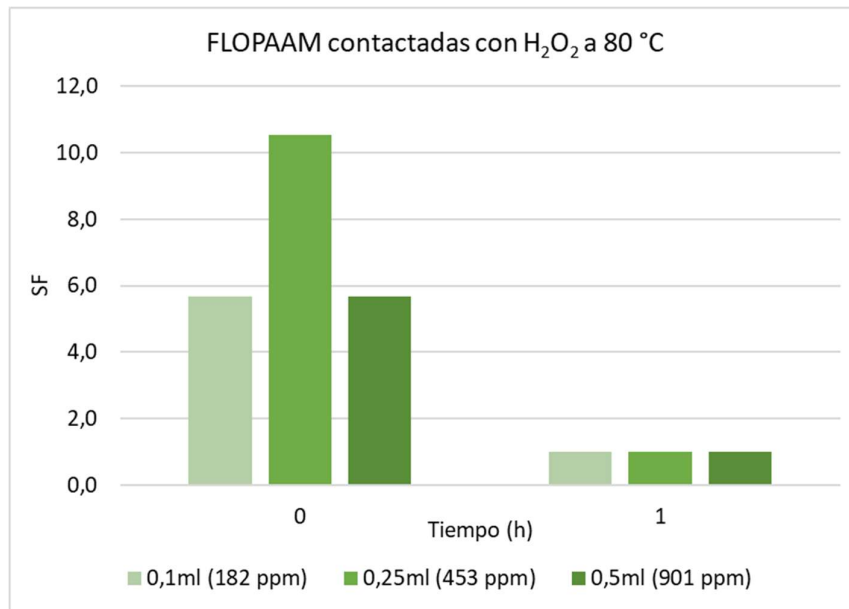


Figura 4.8: Efecto de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno sobre el Screen Factor de una solución polimérica de FLOPAAM 50 ppm a 80 °C.

Posteriormente, se evaluó el comportamiento del polímero (FLOPAAM a 100 ppm) a 80 °C, tanto en ausencia como en presencia de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) a distintas concentraciones, con el objetivo de analizar los efectos combinados de la temperatura y el ataque químico oxidativo sobre la integridad del polímero.

Tabla 4.11: Ensayo de degradación de HPAM con reducción progresiva de H₂O₂ a 80 °C

Volumen añadido	Concentración de H ₂ O ₂	Tiempo de calefacción a 80 °C	FLOPAAM 50 ppm	
			Tiempo	SF
[ml]	[ppm]	[h]	[s]	-
0	0	0	67,53	10,7
		1	48,85	7,7
		2	42,65	6,7
		3	41,36	6,5
0,01	18	0	62,39	9,9
		1	4,29	1,0
0,05	91	0	64,05	10,1
		1	4,45	1,0
0,10	182	0	73,66	11,6
		1	4,88	1,0
Escurrimiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)				
[s]				
6,33				

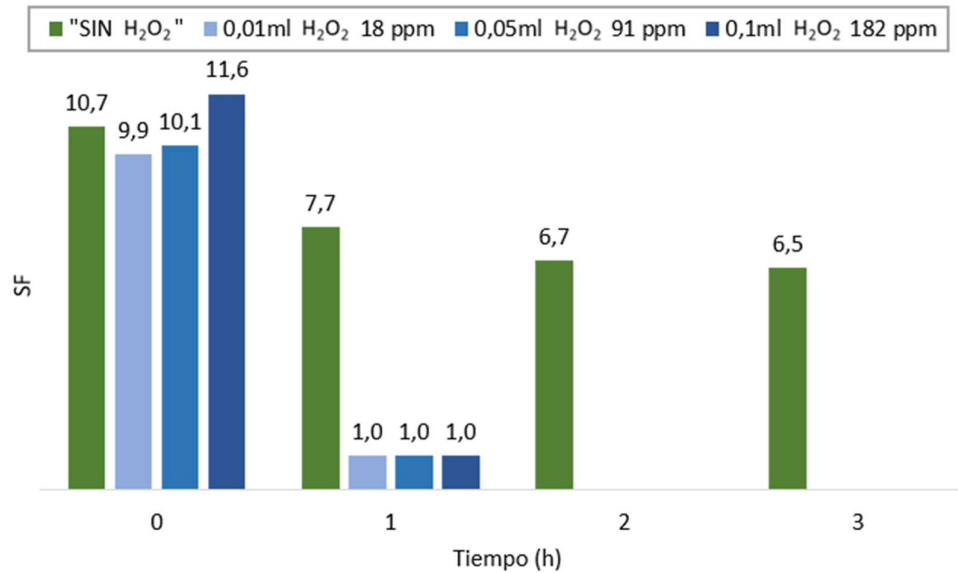


Figura 4.9: Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre el screen factor (SF) de una solución polimérica de FLOPAAM 100 ppm, a 80 °C, a lo largo del tiempo.

Tal como se muestra en la Tabla 4.11 y en la Figura 4.9, en la condición sin peróxido de hidrógeno, se observa una disminución del Screen Factor tras una hora de exposición a 80 °C. Este comportamiento sugiere que la temperatura por sí sola es capaz de inducir un

proceso de hidrólisis parcial en el HPAM. Si bien esta hidrólisis no implica necesariamente la ruptura de la cadena principal del polímero, puede afectar grupos funcionales laterales, modificando así sus propiedades viscoelásticas. Además, se observa que entre las 2 y 3 horas de tratamiento térmico el Screen Factor apenas se reduce de 6,7 a 6,5, lo que indica una desaceleración del proceso y sugiere que se alcanza una condición de equilibrio o límite en la acción térmica sobre el polímero.

En contraste, en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el Screen Factor muestra una disminución abrupta ya desde la primera hora de tratamiento, independientemente de la concentración del oxidante, lo que evidencia una rápida degradación del polímero. La adición de H_2O_2 acelera notablemente la pérdida de viscosidad, incluso a concentraciones tan bajas como 18 ppm, lo que pone de manifiesto un efecto de degradación oxidativa significativo.

Este comportamiento puede atribuirse al ataque por radicales libres generado por el peróxido, que promueve la ruptura de las cadenas principales del HPAM. Este mecanismo se refleja en la fuerte caída del SF, particularmente evidente en los tratamientos con 91 y 182 ppm de H_2O_2 , lo que sugiere una degradación estructural rápida y eficiente bajo estas condiciones. A partir de estos resultados, se realizó un nuevo ensayo, manteniendo dichas concentraciones optimizadas de peróxido, la temperatura a 80 °C y variando la concentración inicial de FLOPAAM (50, 100 y 200 ppm).

Tabla 4.12: Comportamiento de soluciones de HPAM de distinta concentración frente a oxidación con H_2O_2 a 80 °C

Vol. Añadido H_2O_2 [ml]	H_2O_2 [ppm]	Tiempo de calefacción a 80 °C [h]	Concentración FLOPAAM (ppm)					
			50		100		200	
			Tiempo [s]	SF	Tiempo [s]	SF	Tiempo [s]	SF
0,05	91	0	-	-	64,05	10,1	198,82	31,4
		1	-	-	4,45	1,0	4,77	1,0
0,10	182	0	35,87	5,7	73,66	11,6	-	-
		1	4,31	1,0	4,88	1,0	-	-
Escurrecimiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)								
			[s]					
			6,33					

Los resultados indican que, a pesar del incremento en la concentración inicial de HPAM, el SF alcanza un valor cercano a 1 tras una hora de tratamiento, lo que sugiere que la degradación por oxidación con H_2O_2 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ es completa o muy avanzada independientemente de la concentración inicial dentro del rango estudiado. Por lo tanto, se puede afirmar que a una razón aproximada de 0,46 ppm de H_2O_2 por ppm FLOPAAM, la oxidación es suficiente para degradar eficazmente el polímero.

Sin embargo, para concentraciones mayores o diferentes relaciones de dosificación, se requerirían ensayos adicionales para confirmar la continuidad de esta tendencia (ver Tabla 4.12 y Figura 4.10 y Figura 4.11).

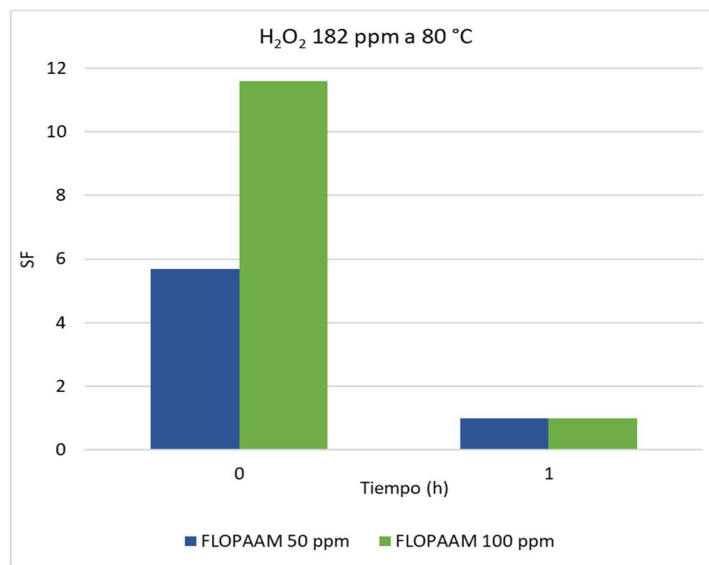


Figura 4.10: Comparación de SF entre soluciones de HPAM a 50 y 100 ppm tratadas con H_2O_2 a $80\text{ }^\circ\text{C}$

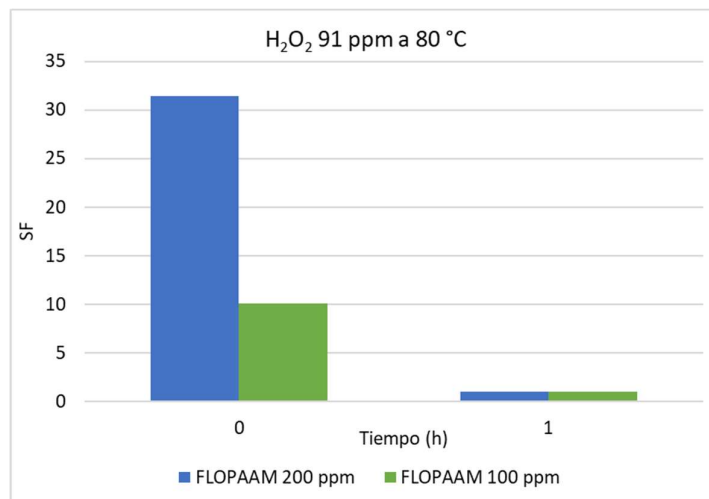


Figura 4.11: Comparación de SF entre soluciones de HPAM a 100 y 200 ppm tratadas con H₂O₂ a 80 °C

4.2.2 Estudio cinético de la degradación de HPAM con H₂O₂

Una vez comprobada la eficacia del peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la degradación de la poliacrilamida, se procedió a evaluar la cinética del proceso. Para ello, se realizó un primer ensayo a temperatura ambiente (20 °C), manteniendo constante la concentración de H₂O₂ en 901 ppm y variando la concentración inicial de HPAM (50, 100, 200 y 300 ppm).

Los ensayos se realizaron en un rango de hasta 5 horas de tratamiento, utilizando el tiempo como variable independiente (expresada en horas).

Tabla 4.13: Ensayo con Peróxido de Hidrógeno a 20°C.

Vol. Añadido H ₂ O ₂ [ml]	Tiempo de calefacción a 20 °C [h]	Concentración FLOPAAM (ppm)							
		50		100		200		300	
		Tiempo [s]	SF	Tiempo [s]	SF	Tiempo [s]	SF	Tiempo [s]	SF
0,5	0	40,56	6,4	72,83	11,5	188,81	29,8	125,83	29,9
	1	10,41	1,6	20,95	3,3	103,07	16,3	115,13	18,2
	2	5,74	1,0	11,98	1,9	34,48	5,4	69,71	11,0
	3	-	-	9,6	1,5	15,0	2,4	60,8	9,6
	4	-	-	8,8	1,4	8,5	1,3	41,4	6,5
	5	-	-	6,58	1,0	6,1	1,0	41,46	6,5
	70	-	-	-	-	-	-	4,47	1,0
Escurrimiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)									
[s]									
6,33									

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.13, mientras que en la Figura 4.12 se muestran las curvas ajustadas a los datos experimentales para cada concentración evaluada. Las ecuaciones obtenidas fueron las siguientes:

- 50 ppm a 20°C:

$$SF = 5.4857e^{-2.0794t} + 0.9143 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$R^2 = 1.0000$$

- 100 ppm a 20°C:

$$SF = 10.1946e^{-1.5843t} + 1.2960 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$R^2 = 0.9982$$

- 200 ppm a 20°C:

$$SF = 30.9060e^{-0.7023t} - 0.6917 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$R^2 = 0.9906$$

- 300 ppm a 20°C:

$$SF = 24.7297e^{-0.6618t} + 5.1961 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$R^2 = 0.9946$$

En el caso de la solución con 300 ppm de HPAM, se observó que, dentro del rango de tiempo evaluado, el valor de SF no alcanzó el valor mínimo de referencia ($SF \approx 1$). Por este motivo, será necesario repetir el ensayo extendiendo la duración del tratamiento, con el fin de determinar el tiempo necesario para completar la degradación en esta condición.

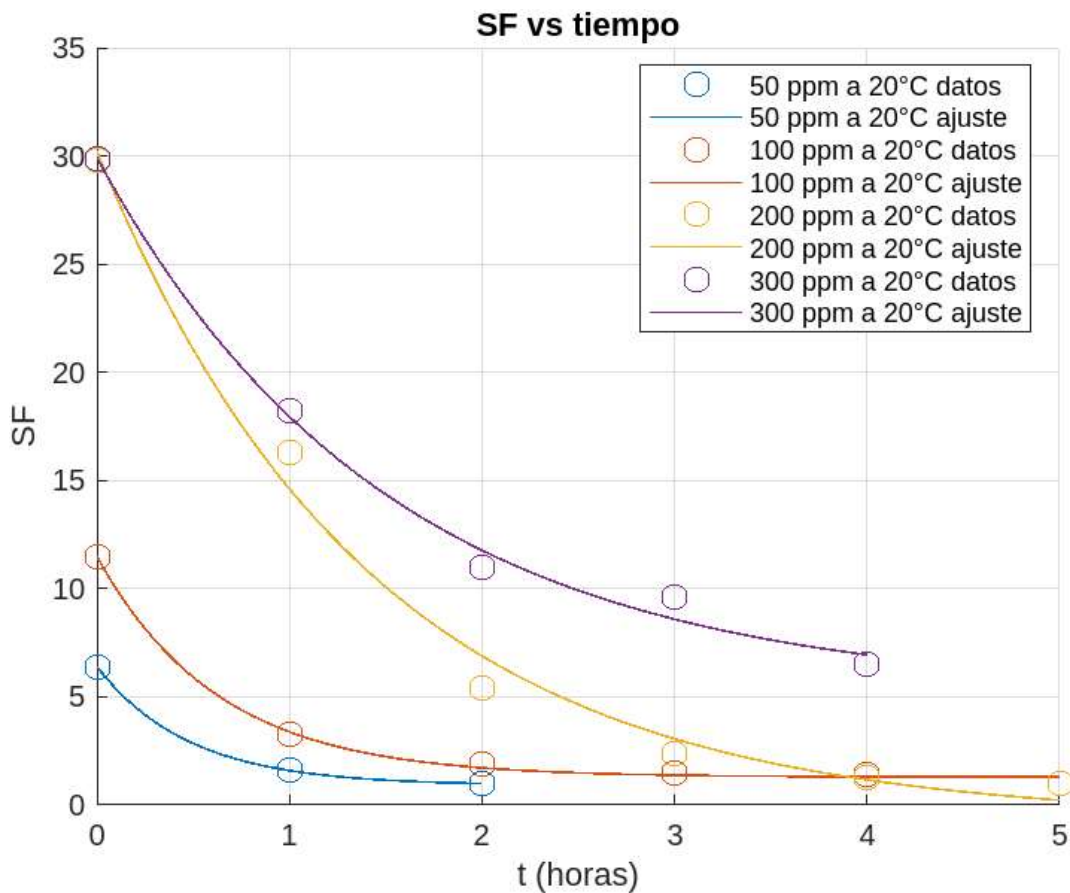


Figura 4.12: Cinética de degradación del HPAM con H_2O_2 a $20^\circ C$ para diferentes concentraciones iniciales de polímero.

Los resultados del ensayo indican una disminución progresiva del SF en todos los casos, con una caída pronunciada durante las primeras dos horas, lo que evidencia una alta eficiencia del tratamiento oxidativo incluso en ausencia de temperatura elevada.

En las soluciones de 50 y 100 ppm de FLOPAAM, el SF alcanza valores cercanos a 1 en menos de 2 horas, lo que indica una degradación prácticamente completa en ese intervalo. En cambio, para concentraciones iniciales más altas (200 y 300 ppm), el proceso se vuelve más lento. En particular, para 300 ppm, el SF permanece por encima de 5 incluso después de 5 horas de tratamiento, lo que sugiere una posible limitación en la disponibilidad de oxidante bajo estas condiciones.

Las curvas mostradas en la Figura 4.12 presentan un buen ajuste a los datos experimentales (coeficientes de determinación entre 0,9906 y 1), por lo que es posible describir la evolución temporal del proceso de manera adecuada. Además, se evidencia que la degradación del polímero responde a una cinética no lineal y que, aunque la dosis de H_2O_2 utilizada es suficiente para degradar concentraciones bajas de HPAM, en

soluciones más concentradas y a temperatura ambiente, podría ser necesario ajustar la relación oxidante/polímero para mantener la eficacia del tratamiento.

Para el siguiente ensayo se redujo deliberadamente la concentración de H₂O₂ a 18 ppm con el fin de evaluar el efecto del aumento de la temperatura sobre la cinética de degradación. Como se muestra en la Tabla 4.14, se realizaron tratamientos a 20 °C y 40 °C, variando la concentración inicial de HPAM entre 50 y 300 ppm, a fin de analizar el comportamiento del sistema bajo condiciones térmicas moderadas y con una dosificación oxidante más baja respecto al ensayo anterior.

Tabla 4.14: Ensayo con Peróxido de Hidrógeno 18 ppm a 20 y 40°C.

Vol. Añadido H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Concentración FLOPAAM (ppm)								
		50			100			300		
		Calefacción a 40 °C			Calefacción a 20 °C			Calefacción a 40 °C		
		t _{calefacción}	t	SF	t _{calefacción}	t	SF	t _{calefacción}	t	SF
[ml]	[ppm]	[h]	[s]	-	[h]	[s]	-	[h]	[s]	-
0,01	18	0	36,8	5,8	0	112,4	17,8	0	136,5	21,6
		1	34,5	5,4	1	78,4	12,4	1	123,3	19,5
		2	30,8	4,9	2	70,4	11,1	2	99,9	15,8
		24	22,4	3,5	3	62,2	9,8	3	91,9	14,5
		66	23,9	3,8	5	47,3	7,5	4	76,2	12,0
		-	-	-	70	32,8	5,2	24	59,4	9,4
		-	-	-	-	-	-	66	48,6	7,7
Escurreamiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)										
[s]										
6,33										

Como se observa en las Figura 4.13, Figura 4.14 y Figura 4.15, todos los ensayos presentan una cinética de degradación exponencial decreciente. El ensayo con menor concentración de polímero (50 ppm) muestra una degradación más lenta ($b = 0,262$), mientras que el ensayo realizado a menor temperatura (20 °C) presenta una degradación más pronunciada ($b = 0,377$).

En todos los casos, la curva obtenida tiende a un valor asintótico, lo que sugiere una degradación incompleta del polímero y la presencia de una fracción residual no oxidada.

Es de esperar que este valor asintótico sea mayor para las soluciones de mayor concentración inicial de polímero.

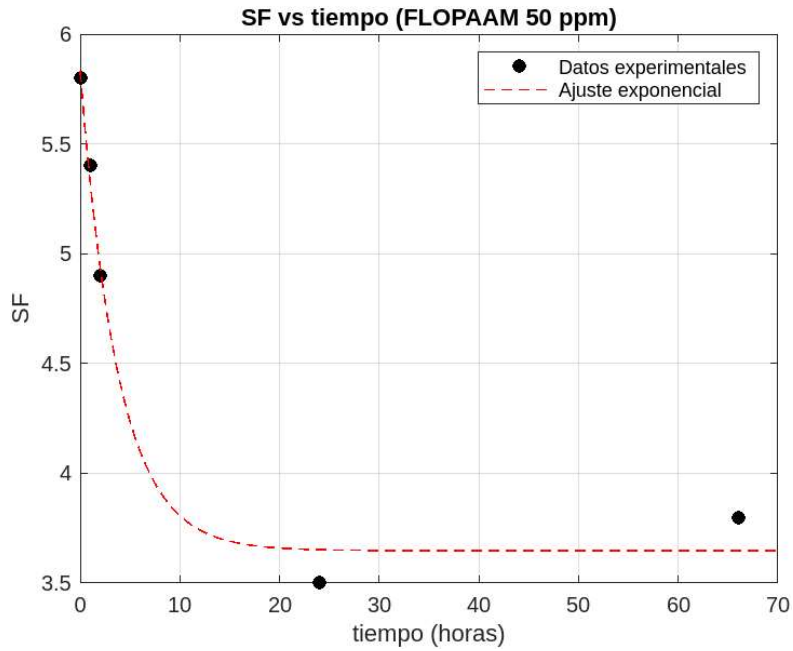


Figura 4.13: Cinética de degradación de poliacrilamida (50 ppm) con H₂O₂ a 40 °C evaluada mediante SF

$$SF(t) = 2,18e^{-0,262t} + 3,65 \quad (\text{Ec. 4.5})$$

El coeficiente de determinación (R^2) del ajuste es:

$$R^2 = 0,986$$

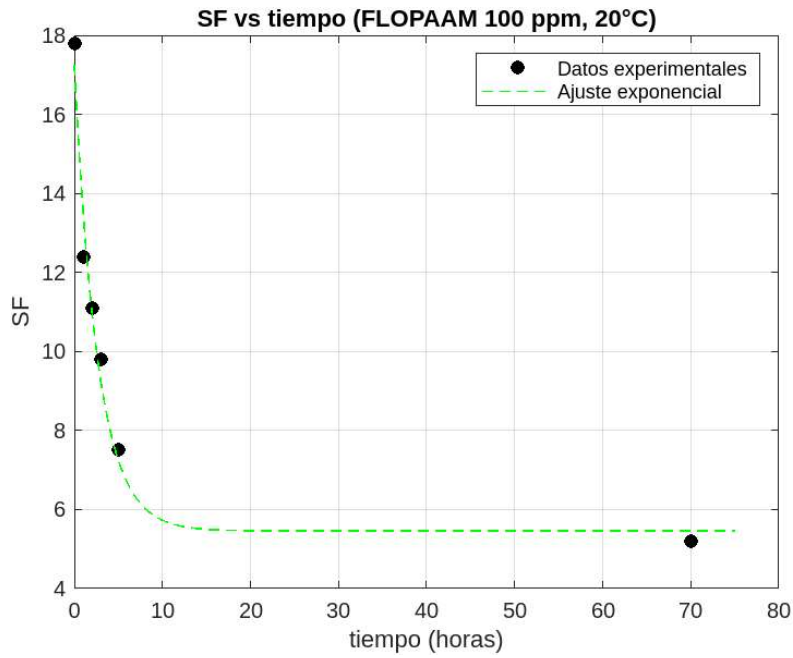


Figura 4.14: Cinética de degradación de poliacrilamida (100 ppm) con H_2O_2 a $20^\circ C$ evaluada mediante SF

$$SF(t) = 11,80e^{-0,377t} + 5,46 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

El coeficiente de determinación (R^2) del ajuste es:

$$R^2 = 0,978$$

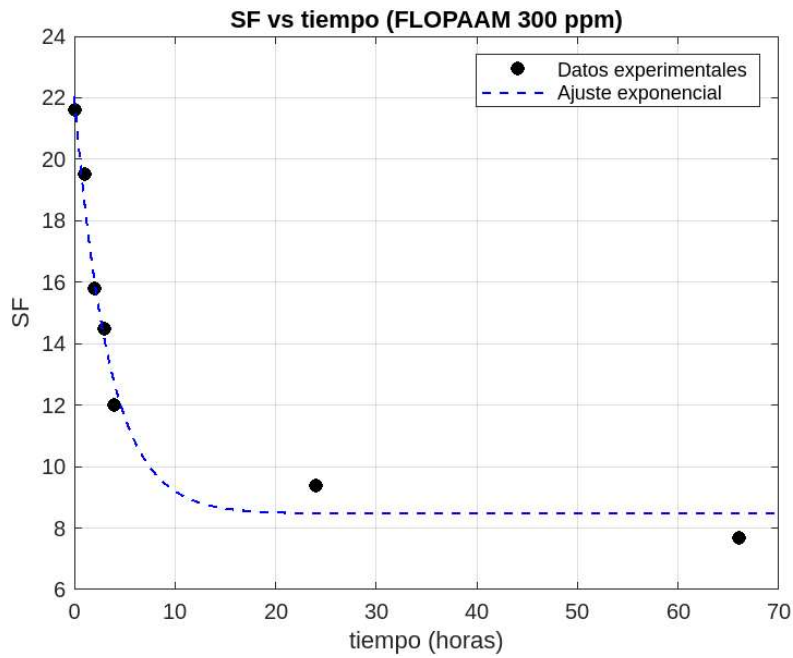


Figura 4.15: Cinética de degradación de poliacrilamida (300 ppm) con H_2O_2 a $40^\circ C$ evaluada mediante SF

$$SF(t) = 13,59e^{-0,292t} + 8,47 \quad (\text{Ec. 4.7})$$

El coeficiente de determinación (R^2) del ajuste es:

$$R^2 = 0,995$$

Cabe destacar que en los ensayos a 40 °C (Figura 4.13 y Figura 4.15), las últimas mediciones se desvían respecto de la tendencia general. Estos desvíos afectan el ajuste del modelo, provocando que adopte pendientes más suaves y modificando la posición de la asíntota, lo que puede llevar a subestimar o sobreestimar, según el caso, la velocidad de degradación real. Por lo tanto, si bien el valor del coeficiente b obtenido es menor que en el ensayo a 20 °C, esta diferencia podría no indicar una degradación más pronunciada a menor temperatura, sino ser consecuencia de variabilidad experimental en los puntos finales.

Dado que en ensayos previos se comprobó que una concentración de 901 ppm de H_2O_2 es suficiente para degradar completamente soluciones de poliacrilamida con concentraciones iniciales de hasta 300 ppm, se procedió a evaluar en mayor detalle la cinética de degradación del polímero bajo estas condiciones. Para ello, se realizaron ensayos utilizando soluciones de FLOPAAM a 200 y 300 ppm, respectivamente, manteniendo constante la concentración de oxidante.

El estudio se llevó a cabo durante un período de 12 horas, registrando el Screen Factor a intervalos de una hora. Los valores medidos se presentan en la

Tabla **4.15**, mientras que en la Figura 4.16 se muestran las curvas SF vs. tiempo ajustadas mediante regresión, que permiten visualizar la evolución de la cinética del proceso de degradación.

El objetivo de este ensayo fue evaluar la posibilidad de ajustar los datos experimentales a una expresión empírica que permita predecir la evolución del SF en función del tiempo, para las concentraciones de polímero analizadas. Asimismo, se planteó analizar si los parámetros obtenidos del modelo cinético presentan una relación sistemática con la concentración inicial de polímero, lo que podría facilitar su extrapolación a otras condiciones operativas.

Tabla 4.15: Ensayo cinético con Peróxido de Hidrógeno 901ppm a 20 °C.

Vol. Añadido H ₂ O ₂ [ml]	H ₂ O ₂ [ppm]	Tiempo de calefacción a 20 °C [h]	Concentración FLOPAAM (ppm)			
			200		300	
			Tiempo [s]	SF -	Tiempo [s]	SF -
0,5	901	0	101,09	16,0	110,65	17,5
		1	74,37	11,7	85,21	13,5
		2	54,51	8,6	56,45	8,9
		3	39,79	6,3	35,9	5,7
		4	31,26	4,9	25,9	4,1
		5	25,24	4,0	21,37	3,4
		6	20,42	3,2	14,64	2,3
		7	15,94	2,5	11,9	1,9
		8	13,35	2,1	9,42	1,5
		9	11,87	1,9	7,31	1,2
		10	10,27	1,6	6,73	1,1
		11	8,82	1,4	6,31	1,0
		12	4,69	1,0	-	-
13	101,09	16,0	110,65	17,5		
Escurrecimiento de solvente (salmuera 70.000 ppm)						
[s]						
6,33						

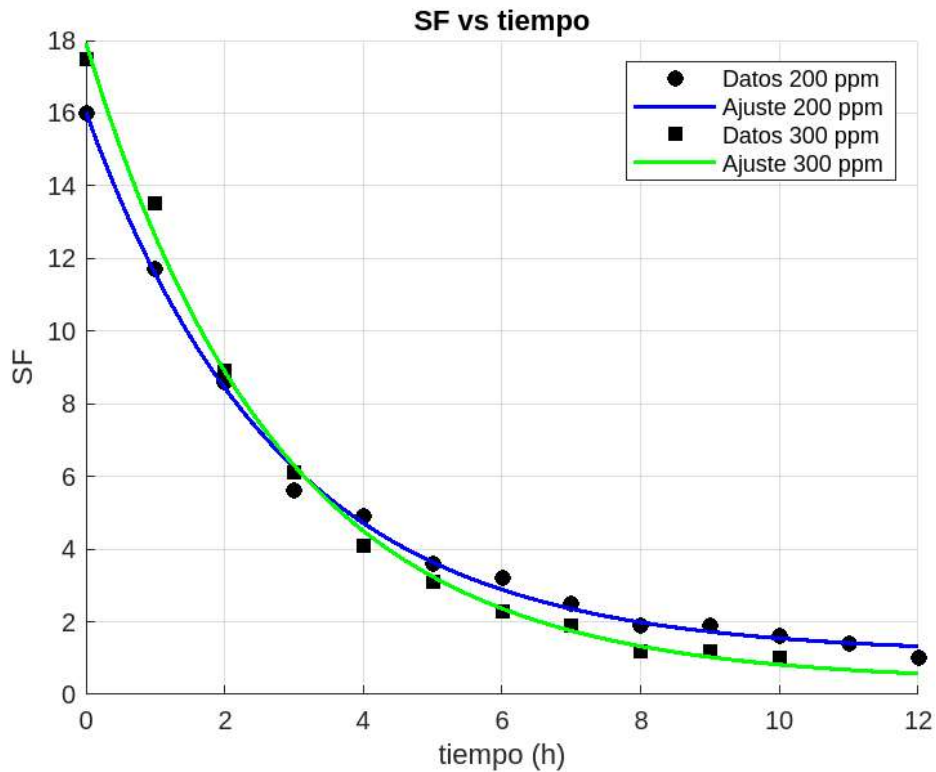


Figura 4.16: Evolución del logaritmo natural del Screen Factor en función del tiempo de calentamiento a 20°C para soluciones de FLOPAAM a 200 ppm y 300 ppm

Las Ecuaciones 4.8 y 4.9 corresponden a las correlaciones obtenidas para las concentraciones de 200 y 300 ppm de polímero, en ese orden, con su correspondiente coeficiente de determinación.

$$SF(t) = 15,19e^{-0,347t} + 0,91 \quad (R^2 = 0,9982) \quad (\text{Ec. 4.8})$$

$$SF(t) = 17,98e^{-0,354t} + 0,022 \quad (R^2 = 0,9937) \quad (\text{Ec. 4.9})$$

El análisis de los datos experimentales y de la Figura 4.16 demuestra que la evolución del Screen Factor en función del tiempo sigue un comportamiento característico de una función exponencial decreciente, típico de procesos de degradación y reacciones cinéticas de primer orden.

Para simplificar el modelo exponencial y hacer posible una estimación rápida de sus parámetros, se eliminó el término independiente y se linealizó la expresión mediante transformaciones matemáticas. Esta aproximación permitió obtener parámetros cinéticos de manera más sencilla, manteniendo la capacidad predictiva del ajuste para describir la evolución del Screen Factor en función del tiempo.

Para la solución de FLOPAAM a 200 ppm, la regresión simplificada resultó en:

$$\ln(SF) = -0,2184t + 2,5786 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$$R^2 = 0,9837$$

Para la solución de FLOPAAM a 300 ppm, la regresión fue:

$$\ln(SF) = -0,2906t + 2,7328 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

$$R^2 = 0,9818$$

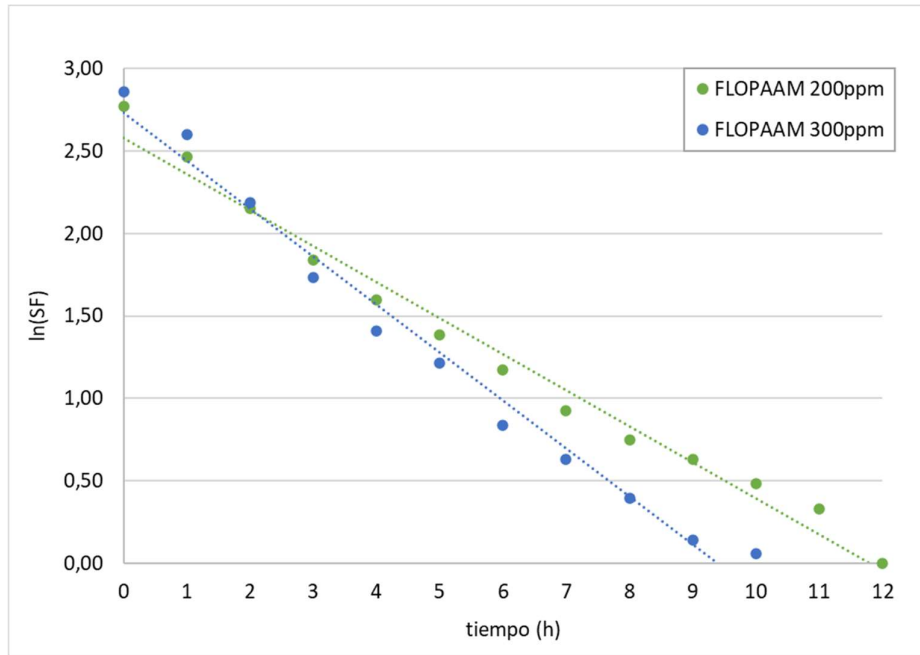


Figura 4.17: Linealización y simplificación de ajuste.

Como se observa en la Figura 4.17, la pendiente es más pronunciada para la concentración de 300 ppm, indicando una tasa de degradación superior del polímero en comparación con la solución de 200 ppm. Los coeficientes obtenidos en las regresiones lineales, particularmente las pendientes, reflejan claramente la influencia de la concentración inicial de la solución polimérica sobre la cinética de degradación.

Este análisis permitió establecer una correlación simplificada que modela la cinética de degradación, relacionando los coeficientes cinéticos con la concentración de polímero, lo que posibilita la predicción del Screen Factor sin necesidad de realizar nuevas mediciones experimentales. En base a los resultados, se propuso la siguiente expresión empírica para la predicción del SF:

$$\ln(SF) \approx -0,001 * C_{HPAM} * t + 2,6 \quad (\text{Ec. 4.12})$$

El rango de validez de esta ecuación corresponde a soluciones de FLOPAAM con concentraciones entre 200 y 300 ppm, a temperatura ambiente (20 °C). La aplicación de esta expresión empírica fuera de dicho intervalo de concentración o bajo condiciones distintas a las evaluadas deberá ser considerada con criterio técnico y bajo responsabilidad del usuario, dado que no se ha verificado su validez en otros escenarios operativos.

5. CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En función de los objetivos planteados y de los resultados obtenidos, se concluye que fue factible promover la degradación de poliacrilamidas (HPAM) mediante procesos oxidativos aplicados a soluciones sintéticas. En este sentido, la técnica basada en el seguimiento del screen factor demostró ser una herramienta sencilla y eficaz para monitorear la pérdida de viscosidad como indicio indirecto de degradación del polímero. Entre los agentes evaluados, el peróxido de hidrógeno resultó ser el más eficiente, permitiendo describir su comportamiento cinético a través de una función exponencial decreciente, con un excelente ajuste a los datos experimentales ($R^2 > 0,96$). Asimismo, se evidenció que la temperatura cumple un rol importante en el proceso, ya que acelera la degradación del polímero y mejora la eficiencia del tratamiento.

A partir de los resultados obtenidos, se construyó una correlación empírica que permite aproximar la degradación del polímero en función de su concentración inicial lo que constituye una herramienta práctica para estimaciones preliminares sin necesidad de realizar ensayos adicionales, aunque su aplicación está limitada al rango específico de condiciones experimentales estudiadas. Cabe señalar que todos los ensayos se llevaron a cabo sobre soluciones sintéticas, por lo que se recomienda extender la evaluación a muestras reales, cuya disponibilidad fue limitada en esta etapa.

En cuanto a los procesos de adsorción, se comprobó la viabilidad del uso de arcillas regionales modificadas químicamente como agentes adsorbentes en medios sintéticos de alta salinidad. En estas condiciones, las arcillas mostraron una buena capacidad de retención del polímero, validada mediante el uso del método de Bleach. Sin embargo, al aplicar el mismo enfoque en muestras reales de aguas de producción, no se obtuvieron resultados satisfactorios. Se presume que la presencia de compuestos químicos interferentes pudo afectar la interacción polímero-adsorbente, alterar las propiedades superficiales de la arcilla, o comprometer la precisión y fiabilidad del método de medición, limitando así la eficacia del proceso de adsorción.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que los procesos oxidativos, particularmente con peróxido de hidrógeno, constituyen una estrategia prometedora para la degradación de HPAM en matrices sintéticas, siendo la temperatura un factor que potencia su eficiencia. Este proceso podría facilitar etapas posteriores de remoción, por lo que se sugiere su evaluación como posible pretratamiento. No obstante, la aplicación

de arcillas modificadas en muestras reales no resultó efectiva bajo las condiciones evaluadas, lo que plantea la necesidad de realizar estudios complementarios orientados a identificar y mitigar las posibles interferencias presentes en este tipo de matrices, así como a comprender en mayor profundidad las limitaciones del sistema y explorar posibles soluciones.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ley de Aguas – Código de Aguas, Ley N° 899 (Provincia de Neuquén, 1980).
https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/bpa/Aguas_de_riego/Neuquen/Ley_Aguas_899_NQ.pdf
- [2] Calalesina, A. (2019, 20 de enero). El tratamiento de residuos petroleros: un nuevo desafío para Vaca Muerta. Vaca Muerta News.
<https://vacamuertanews.com/actualidad/20190120085401.htm>
- [3] Bianco, C., Cabrera Christiansen, F., Martine, E., & Álvarez Mullally, M. (2021). La basura del fracking en Vaca Muerta: Impunidad y connivencia estatal en el basurero petrolero más grande de la Patagonia (Informe). Observatorio Petrolero Sur.
<https://opsur.org.ar/wp-content/uploads/2021/06/La-basura-del-fracking-en-Vaca-Muerta.pdf>
- [4] SLB. (s.f.). Primary recovery. En Oilfield Glossary.
https://glossary.slb.com/es/terms/p/primary_recovery
- [5] Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. (2011). Requisitos básicos para montaje y mantenimiento de aparatos individuales de bombeo (AIB) (PR IAPG – SCo – 05 – 2011 – 00).
https://www.iapg.org.ar/sectores/practicasyvf/vf_pr.pdf
- [6] Cárdenas Bejarano, A., Riveros Roa, P., Gómez Alba S. (2022). *Eficiencia areal de barrido durante un recobro secundario mediante simulación numérica*.
<https://doi.org/10.29097/23461098.335>
- [7] Lituma Mera, A. (2021). Inyección de CO₂ como mecanismo de recuperación mejorada para el aumento de producción en un campo sintético. *Tesina de grado de la carrera Ingeniería en Petróleo, Universidad Estatal Península de Santa Elena*.
- [8] Inspecnet. (2024). Avances en técnicas de recuperación mejorada de petróleo.
<https://inspenet.com/articulo/avances-tecnicas-de-recuperacion-mejorada-de-petroleo/>
- [9] SLB. (2020). Recuperación mejorada de petróleo [Enhanced oil recovery]. En Oilfield Glossary. <https://glossary.slb.com/es/terms/e/eor.aspx>

- [10] U.S. Department Energy - Enhanced Oil Recovery. <https://www.energy.gov/fecm/enhanced-oil-recovery>
- [11] Gbadamosi, A.; Patil, S.; Kamal, M.S.; Adewunmi, A.A.; Yusuff, A.S.; Agi, A.; Oseh, J. (2022). *Application of Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery: A Review*. <https://doi.org/10.3390/polym14071433>
- [12] Alvarado, R., & Manrique, E. (2008). Polymer flooding: A review of the chemical, physical, and mechanical properties of polymers used in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 60(1-2), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.12.006>
- [13] Sorbie, K. S., Phil, D. (1991). *Polymer-Improved Oil Recovery*. Springer Science+Business Media New York.
- [14] Bucheli Olaya, C. A. (2020). Degradación térmica y adsorción de soluciones de HPAM en operaciones de recobro mejorado [Tesis de pregrado, Universidad de los Andes]. Repositorio Institucional Uniandes. <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/48894>
- [15] Al-Kindi, S., Al-Bahry, S., Al-Wahaibi, Y., Al-Mamari, S., Al-Hinai, M., & Al-Maamari, R. (2022). Partially hydrolyzed polyacrylamide: Enhanced oil recovery applications, oil-field produced water pollution, and possible solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(8), 586. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10569-9>
- [16] Arifin, I., Kadja, G. T. M., & Radiman, C. L. (2021). Improving the viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPAM) solution for enhanced oil recovery (EOR) application. *Materials Science Forum*, 874, 45-52. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.874.45>
- [17] Beijing Sinofloc Chemical Co., Ltd. (2023). Precautions and techniques for the use of PAM polyacrylamide in sludge and wastewater treatment. <https://www.sinofloc.com/and-techniques-for-the-use-of-pam-polyacrylamide-in-sludge-and-wastewater-treatment.html>

- [18] Revolero, N. & García Valladares, A. (2021). Remoción de poliacrilamidas del agua producida en los procesos de recuperación mejorada de petróleo [Tesis de grado, Universidad Nacional del Comahue].
- [19] Ma, Q., Shuler, P. J., Aften, C. W., & Tang, Y. (2015). Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 121, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.012>
- [20] Rellegadla, S., Prajapat, G., & Agrawal, A. (2017). Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(12), 4387-4402. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8307-4>
- [21] Udowo, V. M., Gao, Q., Yan, M., et al. (2024). Sulfate-Reducing Bacteria Corrosion of Pipeline Steel in Polyacrylamide Gel Used for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 33, 1114–1129. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08058-2>
- [22] Hu, S., Ding, M., Hu, Y., Wang, Y., & Dong, J. (2023). Optimización de los métodos para el desarrollo de geles poliméricos estables para la gestión del agua en embalses de salinidad media y ultraalta. *Gels*, 9(7), 540. <https://doi.org/10.3390/gels9070540>
- [23] Espinoza Ortiz, C. (2011). Introducción a las Operaciones de Recuperación Mejorada de Petróleo [tesis de Grado de la Carrera de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Comahue].
- [24] Vergara Barril, E. (2011). Aplicación tecnológica de Arcillas Regionales Modificadas para el cuidado del Medioambiente y la Salud [Tesis de grado, Universidad Nacional del Comahue].
- [25] Fernández, L. G., Cravero, F., Sánchez, M. P., De la Cruz Vivanco, C., & Gatti, M. (2015). Synthesis and characterization of vinyltrimethoxysilane-grafted non-swelling clay. *Procedia Materials Science*, 8, 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.092>
- [26] Cuevas, S. (2019). Modificación superficial de partículas magnéticas para su aplicación en la industria del petróleo [Tesis de grado, Ingeniería Química, Universidad Nacional del Comahue].

- [27] Salager, J. L. (1998). Adsorción y mojabilidad (Cuaderno FIRP S160A). Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S160A_AdsorcionMojabilidad.pdf
- [28] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2021). Peróxido de hidrógeno (Hydrogen Peroxide) | ToxFAQs. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts174.html
- [29] Solvay. (2019). Safety and Handling of Hydrogen Peroxide. <https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend616/files/2019-10/H2O2%20Safety%20and%20Handling%20of%20Hydrogen%20Peroxide%20-%20Mexico%20SP.pdf>
- [30] Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Argentina. (s.f.). Oxidación con peróxido de hidrógeno: fundamentos y aplicaciones. https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/oxidacion_con_peroxido_de_hidrogeno.pdf
- [31] Universidad de Cartagena. (2022). Evaluación de procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes en aguas residuales. Ingeniería Nova, 15(2). <https://revistas.unicartagena.edu.co/index.php/ing-nova/article/view/4005>
- [32] Envirotecnics. (s.f.). Peróxido de hidrógeno: características y aplicaciones. <https://www.envirotecnics.com/producto/peroxido-de-hidrogeno/>
- [33] Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. TecnoLógicas, 18(34), 109-123. <https://doi.org/10.22463/01237799.4005>
- [34] Gutiérrez, M., & Colaboradores. (2005). Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. Revista Chilena de Ingeniería, 13(1), 12-25. https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642005000100002
- [34] Sheng, J. J. (2011). Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Gulf Professional Publishing