

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

Estudio del efecto de los iones divalentes y la mineralogía en la adsorción estática de un
surfactante polimérico EOR

Camilo Andrés Pérez Mendoza

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez
Ingeniero Químico, M.Sc – Ph.D

Codirectores

Miguel José Rondón Antón
Ingeniero Químico, Ph.D

Diego Fernando Pinto Hernández

Ingeniero de Petróleos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A mi madre linda quien incondicionalmente estuvo siempre ahí, días, noches, madrugadas acompañándome. Flor mami nos diste a mi hermana y a mí los mejores años de tu vida, nos cuidaste cuando fuimos niños sin tener oportunidad de seguir con tus estudios, con tus sueños de aprender de mecánica. Nos llevaste a entrenar cuando crecimos pasando una década apoyando nuestra fase deportiva y luego trabajaste incansablemente para darnos estudio. Nuestros sueños y triunfos se volvieron tuyos. Puede que no sepas nada de lo que contiene este libro pero todo lo que yo sé ha sido gracias a tu sacrificio, este logro es más tuyo que mío, mami muchas gracias.

A mi padre Gustavo por su constante sacrificio, por apoyarme siempre y enseñarme como se debe portar un padre. Gracias por enseñarme que el estudio es el arma más poderosa para salir adelante. Pa muchas gracias.

Laura gracias por ser mi guía y compartir esos sueños imposibles de emigrar. Soy feliz al escucharlas hablar por internet con mamá y saber que usted ya lo logró, en un par de años estaremos todos allá.

Hey me acompañaste en este largo camino, me apoyaste, alimentaste y creíste en mí cuando ni yo mismo podía, muchas gracias por estar ahí.

A mi tía Ilva muchísimas gracias por apoyarme tanto económica como emocionalmente, aún recuerdo cada año escolar en el mes Febrero llegar del colegio y ver una caja grande llena de cuadernos, lápices, colores, reglas, compás y hasta bolsos que nos enviaba para apoyarnos a mi hermana y a mí. Fue una motivación muy grande, nunca nos faltó nada, tía Ilva muchas gracias.

A mi tío David muchas gracias por darme las bases del álgebra que necesité durante la carrera, pero aún más importante muchas gracias por enseñarme que estudiar era tan fácil

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

como tomar un libro y leerlo, suficiente para aprender. Recuerdo esas noches que pasábamos estudiando hasta tarde con el álgebra de Baldor, tío David muchas gracias.

Padrino Jonathan, Madrina Adriana, prima Katherine muchas gracias por cuidarme cuando niño, regalarme cositas en navidad junto con mis tíos, todas las navidades los regalos bajo el arbolito jamás faltaron. Son recuerdos muy bonitos que tengo siempre en navidad. Gracias por ayudarme a emigrar y cuidarme cuando estuve fuera de Colombia. No hubiera sido posible de no ser por ustedes y por mis tíos, primos de corazón muchas gracias.

Muchas gracias tía Amparo por cuidarme y mantenerme un año entero, gracias a ti y a mis primos pude aprender Inglés que me permitió leer toda la información contenida acá en este libro e incluso conseguir un trabajo como agente bilingüe. Recuerdo como pasábamos el tiempo jugando videojuegos cuando era niño e incluso estando allá de adolescente con mi padrino en navidad. Conocí mi restaurante de hamburguesas favorito In n Out, viví experiencias increíbles, conocí personas de otros lugares y me abrió los ojos plantando una idea en mi mente que hoy día es una meta, muchísimas gracias tía Amparo.

Muchas gracias abuelita Rosa y abuelito Juan por estar pendientes de nosotros y ayudarnos económicamente han sido un soporte muy grande estos últimos años. Gracias por reunir la familia y permitirnos pasar momentos unidos. El almuerzote que había sobre la mesa con juguito de mora y luego vikingos o cucas, muchas gracias abuelitos.

Muchas gracias tía Diana por los mercaditos, por estar pendiente de mi mamá, por darle trabajo, fue un gran apoyo para nosotros durante toda la vida sin necesidad de estar ahí todo el tiempo, muchas gracias tía Diana.

Primita Valentina no hemos compartido mucho pero recuerdo como jugábamos cuando éramos niños, me divertí mucho. Espero que pueda cumplir todos sus sueños, la vida es difícil y

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

aunque las cosas salgan de una manera diferente a lo esperado por experiencia le puedo

asegurar que es porque algo mejor viene pero hay que continuar.

*Muchas gracias a todos los compas conocidos a lo largo de la carrera y que fueron parte de
este logro, Javier, Raúl, Aleja, Richard, JuanMa, JuanCa, Néstor, parceros del barrio Lucho y*

Leo, y a todos los que se me escapan, de corazón muchas gracias.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado y en especial a los Ingenieros Diego Fernando Pinto Hernández, Humberto Martínez y Christian Paternina quienes fueron pilares importantes para el desarrollo de este proyecto de grado.

Al Doctor Adan León por su acompañamiento y su colaboración con las pruebas de laboratorio y por todas sus enseñanzas y consejos durante las mismas.

Al Doctor Miguel Rondón por su orientación y por permitir posible la realización de las pruebas al proveer los químicos necesarios.

A los profesores que durante la carrera con su trabajo duro, paciencia y disciplina lograron formar un Ingeniero de Petróleos.

A mi familia por permitirme la oportunidad de estudiar esta hermosa carrera.

A mis colegas y amigos que estuvieron ahí aportando su grano de arena en cada trabajo y con los que pasamos semanas preparando los temas para los parciales.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Marco de referencia	18
1.1 Generalidades.....	18
1.1.1Recobro mejorado mediante químicos.....	18
1.2 Surfactantes.....	20
1.2.1 Clasificación de los surfactantes.....	21
1.2.2 Problemas en la inyección de surfactantes.....	24
1.3 Polímeros	27
1.3.1 Clasificación de los polímeros.....	29
1.3.2 Problemas en la inyección de polímeros.....	31
1.4 Inyección de baches surfactante – polímero (S-P).....	33
1.4.1 Problemas en la inyección de surfactante – polímero (S-P).....	34
1.5 Surfactante polimérico (SP).....	35
1.5.1 Clasificación de los surfactantes poliméricos.....	36
1.5.2 Antecedentes del uso de los surfactantes poliméricos.....	38
1.5.3 Antecedentes de la adsorción de surfactante polimérico.....	45
1.6 Medición de la adsorción de surfactante polimérico	47
1.6.1 Medida de la isoterma de adsorción.....	47
1.6.2 Medida de la fracción de segmentos (p).....	50

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.6.3 Determinación de la distribución de densidad de segmentos $\rho(z)$ y el espesor de la capa adsorbida (δ_h).....	51
1.6.4 Isotermas de adsorción.....	51
2. Metodología y diseño experimental.....	58
2.1 Materiales y equipos.	58
2.1.1 Surfactante polimérico.	59
2.1.3 Sales.	59
2.1.4 Sustratos.	59
2.2 Equipos.	60
2.2.1 Espectrofotómetro.....	60
2.2.3 Desgasificador VacPrep.....	61
2.3 Metodología	61
2.3.1 Pruebas BET.	61
2.3.2 Preparación de la solución madre.	62
2.3.3 Formulaciones de surfactante polimérico.	62
2.3.4 Formulación de ácido tánico.....	65
2.3.5 Pruebas de adsorción estática.....	65
2.3.6 Determinación de la concentración de surfactante polimérico.	66
2.3.7 Cuantificación de la adsorción del surfactante polimérico.	67
3. Análisis de resultados.	68
3.1 Construcción de la curva de calibración.	69
3.2 Resultados de las isotermas de adsorción.	73
3.2.1 Isotermas de adsorción para el caolín.	73

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS

EOR

3.2.2 Isotermas de adsorción para la arena ottawa.....	84
3.2.3 Isotermas de adsorción para el carbonato de calcio.....	90
3.3 Influencia de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción estática del Pluronic F 68.	91
3.3.1 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre arena ottawa. 92	
3.3.2 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre caolín.	94
3.3.3 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio.....	95
3.4 Influencia del área superficial de los adsorbentes.....	97
3.5 Influencia de la combinación de más de una variable en la adsorción del surfactante polimérico	101
3.5.1 Impacto de la mineralogía y la concentración de surfactante polimérico en su adsorción.101	
3.5.2 Impacto de la mineralogía y la concentración de iones divalentes en la adsorción del surfactante polimérico.....	103
3.5.2 Impacto de la dureza y la concentración de surfactante polimérico en su adsorción.	105
4. Conclusiones	107
5. Recomendaciones	108
Referencias Bibliográficas	110

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Información sobre los agentes químicos SP utilizados.....	59
Tabla 2 Matriz de diseño de las soluciones de pluronic L 62	63
Tabla 3 Diseño experimental para la curva de calibración 660 nanómetros	72
Tabla 4 Diseño experimental para las pruebas de adsorción estática	73
Tabla 5 Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos BET y GAB de 0 a 5000 ppm de Pluronic	82
Tabla 6 Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos Langmuir y Freundlich de 0 a 1000 ppm de Pluronic	83
Tabla 7 Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos Langmuir y Freundlich de 0 a 5000 ppm de Pluronic	84
Tabla 8 Resultados de los análisis de los adsorbentes arena, caolín y carbonato de calcio.....	97
Tabla 9 Asignación de bandas para el polímero Pluronic F 68	99
Tabla 10 Caracterización composicional de los adsorbentes.....	100

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Representación gráfica de las configuraciones geométricas que pueden tomar las micelas en solución.	21
Figura 2. Esquema de la estructura de un surfactante gemini.....	23
Figura 3 Formación de la delgada capa de agregados conocida como hemimicelas.....	25
Figura 4 Formación de la doble capa de agregados superficiales conocidos como admicelas.....	26
Figura 5 Inyección de polímeros vista de planta.	29
Figura 6 Efecto del uso de soluciones poliméricas.	30
Figura 7 Estabilidad de la emulsión salmuera – solución polimérica.....	39
Figura 8 Gráfica de la viscosidad de una poliacrilamida tradicional PAM y dos poliacrilamidas modificadas en función de la concentración.	40
Figura 9 Comparación de la viscosidad entre un HPAM y una copolímero co-AM-AA-DNA a diferentes condiciones de salinidad.	42
Figura 10 Cantidad de aceite recuperado mediante inyección de agua normal, HPAM y copolímero.	43
Figura 11 Comparación del factor de recobro alcanzado por la inyección del HPAM y el recobro alcanzado por el copolímero FPS posterior a una inyección de salmuera.	44
Figura 12 Comparación del factor de recobro alcanzado por una inyección de surfactante polimérico y el recobro alcanzado por una inyección surfactante – polímero.	45

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 13 Proceso de medición de la concentración de surfactante polimérico adsorbida por el sustrato.....	48
Figura 14 Clasificación de los cinco tipos de isothermas de adsorción postulados por Brunauer.	52
Figura 15 Espectrofotómetro UV visible marca Thermo scientific.....	61
Figura 16 Curva de calibración utilizada para la lectura de la concentración de surfactante polimérico en solución.....	71
Figura 17 Espectro de absorción del ácido tánico.	71
Figura 18 Espectro de absorción de la mezcla de ácido tánico con diferentes concentraciones de Pluronic.....	72
Figura 19 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente caolín.....	74
Figura 20 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente caolín.....	74
Figura 21 Ajuste de los datos experimentales a la isotherma de tipo Langmuir usando como adsorbente caolín.	75
Figura 22 Ajuste de los datos experimentales a la isotherma de tipo Langmuir usando como adsorbente caolín.	76
Figura 23 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre caolín.....	77
Figura 24 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre caolín.....	77
Figura 25 Ajuste de los datos experimentales a la isotherma mediante el modelo BET para el sustrato caolín.....	79
Figura 26 Ajuste de los datos experimentales a la isotherma mediante el modelo BET para el sustrato caolín.....	79
Figura 27 Ajuste de los datos experimentales a la isotherma mediante el modelo BET para el sustrato caolín.....	80

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

Figura 28 Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET para el sustrato caolín..... 80

Figura 29 Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET linealizado para el sustrato caolín..... 81

Figura 30 Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET para el sustrato caolín..... 82

Figura 31 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo Langmuir usando como adsorbente arena ottawa..... 85

Figura 32 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo Langmuir usando como adsorbente arena ottawa..... 85

Figura 33 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre arena ottawa..... 86

Figura 34 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre arena ottawa..... 87

Figura 35 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo GAB usando como adsorbente arena ottawa..... 88

Figura 36 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo GAB usando como adsorbente arena ottawa..... 88

Figura 37 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente carbonato de calcio..... 89

Figura 38 Isotherma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente carbonato de calcio..... 89

Figura 39 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio..... 90

Figura 40 Isotherma de adsorción del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio..... 91

Figura 41 Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre arena ottawa.. ... 93

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS
EOR

Figura 42 Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre caolín. 94

Figura 43 Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio.
..... 96

Figura 44 Espectro de infrarrojo FTIR- ATR del surfactante polimérico 98

Figura 45 Gráfico del efecto de la interacción entre la mineralogía y la concentración del Pluronic
sobre la adsorción.. 102

Figura 46 Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración del Pluronic y la mineralogía
sobre la adsorción. 103

Figura 47 Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la
mineralogía sobre la adsorción. 104

Figura 48 Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la
mineralogía sobre la adsorción. 105

Figura 49 Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la
concentración de surfactante polimérico sobre la adsorción. 106

Figura 50 Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la
concentración de surfactante polimérico sobre la adsorción. 106

Resumen

Título: Estudio del efecto de los iones divalentes y la mineralogía en la adsorción estática de un surfactante polimérico EOR*.

Autor: Camilo Andrés Pérez Mendoza**.

Palabras clave: Surfactante, polímero, número capilar, surfactante polimérico, pluronic, espectrofotómetro UV-VIS

Descripción:

La inyección de químicos tales como surfactantes y polímeros ayuda a aumentar la recuperación de petróleo debido a que genera un incremento en el número capilar, aumentando la cantidad de petróleo móvil y promoviendo su desplazamiento en el medio poroso. En la inyección tradicional de surfactante – polímero, debido a que se utilizan dos agentes químicos puede presentar problemas de interacción entre el polímero y el surfactante, separación de las fases, y entrapamiento. Estos problemas de interacción son mitigados con el uso de un solo agente como el surfactante polimérico, el cual presenta propiedades tanto viscosificantes como tensoactivas, las cuales incrementan el número capilar aumentando el petróleo móvil y promoviendo su desplazamiento. El surfactante polimérico problemas de adsorción debido a factores como el tipo de mineralogía del medio poroso, concentración de surfactante polimérico utilizado e incluso la dureza del medio.

En este estudio se utilizó el espectrofotómetro UV-VIS para cuantificar la adsorción estática de un surfactante polimérico del tipo Pluronic sobre tres mineralogías; Arena Ottawa, Carbonato de Calcio y Caolín, y bajo diferentes condiciones de dureza, variando la concentración de iones divalentes Ca^{2+} , con la finalidad estudiar como es el comportamiento de la adsorción buscando determinar que sustrato presenta la menor adsorción y como la dureza afecta este comportamiento. La adsorción se llevó a cabo poniendo en contacto una cantidad fija del sustrato con una solución de Pluronic de concentración conocida y bajo diferentes condiciones de iones divalentes de Ca^{2+} de 0 ppm, 500 ppm, 1625 ppm, 2750 ppm, 3875 ppm, 5000 ppm. La lectura de la concentración del sobrenadante mediante el espectrofotómetro UV-VIS se realizó mediante la relación que existe entre la concentración del Pluronic y la intensidad de la señal del espectro al titular los sobrenadantes con una solución de ácido tánico.

Los resultados de las pruebas de laboratorio evidenciaron que el tipo de adsorción que presentan los adsorbentes utilizados ocurre a bajas concentraciones en forma de monocapa, y posteriormente a altas concentraciones ocurre adsorción en multicapa. Se presentó un rango para la concentración de iones divalentes en el cual hay un punto máximo de adsorción, este rango tiene una mayor variación cuando la concentración del Pluronic F68 aumenta en la solución. La Arena Ottawa fue el sustrato que reportó mayor variación en la adsorción para las distintas concentraciones de dureza.

*Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director Adán León. Codirectores Miguel Rondón y Diego Pinto

Abstract

Title: Study of the effect of divalent ions and mineralogy on the static adsorption of a polymeric surfactant EOR*.

Author: Camilo Andrés Pérez Mendoza**.

Key words: Surfactant, polymer, capillary number, polymeric surfactant, pluronic, spectroscopy.

Description:

Chemical injection such as surfactant flooding and polymer flooding helps enhance oil recovery due to the increase that causes on capillary number, enhancing mobility of oil and promoting its displacement thru the reservoir. However, since in traditional polymer – surfactant flooding two chemical agents are used, it might show some problems as interaction between polymer and surfactant, phase segregation, and phase trapping. These interaction problems are avoid when using just one chemical agent like polymeric-surfactant agent, which has both viscosifying, as well as tensioactive properties that increase capillary number and enhancing oil mobility promoting its displacement. Although polymeric surfactant does not seem to show any compatible problems in reservoir, it does present adsorption problems due to some factors such as mineralogy, polymeric surfactant concentration and divalent ions present.

In the present study, Ultraviolet - Visible spectroscopy is used to quantify static adsorption of a polymeric surfactant known as “Pluronic” on three substrates from different mineralogy. These substrates Ottawa sandstone, Calcium carbonate, and Kaolin, are subdued to different ion strength conditions, varying divalent ion Ca^{2+} concentration, with purpose to study how is the adsorption behavior looking forward to determine which substrate presents less Pluronic adsorption, and how ion strength affects this behavior. Adsorption were carried out by contacting some substrate with a Pluronic solution of known concentration under different divalent ion strength Ca^{2+} of 0 ppm, 500 ppm, 2750 ppm, 3875 ppm, 5000 ppm. The supernatant concentration was determined using UV-VIS spectroscopy based on the relation that exists between Pluronic concentration and intensity of the spectrum signal to titrate the supernatants with a tannic acid solution.

Results for laboratory tests showed that the kind of adsorption presented by the adsorbents used occurs at low concentration in a monolayer form and a multilayer adsorption form is shown for higher polymeric surfactant concentration. A range for divalent ion concentration was presented in which a top adsorption point is shown when Pluronic F68 concentration increases in solution. Ottawa sandstone mineral was the adsorbent that showed the most adsorption variety for all the ion strength studied

* Bachelor thesis

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director Adán León. Codirectores Miguel Rondón & Diego Pinto

Introducción

El recobro químico es un método de recobro mejorado efectivo para recuperar el hidrocarburo no contactado en yacimientos de mediana-alta permeabilidad. Generalmente se utiliza después de una inyección de agua pues ésta solo alcanza recuperaciones de alrededor del 30% del OOIP (B. Li et al., 2018).

En los métodos de recobro químico se utilizan procesos que involucran la inyección de agentes químicos al yacimiento como los surfactantes y polímeros. Los surfactantes son agentes químicos encargados de alterar la energía libre interfacial, que es el trabajo necesario por unidad de área para generar o expandir la interfase entre los límites del agua y el aceite (Bottet, 2017). El surfactante se encarga de disminuir la tensión interfacial entre estas dos fases a valores cercanos a las 10^{-3} dinas/cm y de esta manera permite la movilización del crudo y su coalescencia formando un banco de aceite que puede ser desplazado posteriormente por una solución polimérica (Londoño & Paternina, 2017). Los polímeros son agentes encargados de reducir la relación que existe entre la movilidad del fluido desplazante (la solución polimérica) y la movilidad del aceite. Esta movilidad es representada como la permeabilidad (k) dividida entre la viscosidad (μ) y son utilizados para ayudar al desplazamiento del petróleo mediante el aumento de la viscosidad del agua de inyección, reduciendo así la movilidad del fluido desplazante (Ardila & Arévalo, 2018). La inyección de baches de surfactante – polímero (S-P) dispone de estos dos mecanismos anteriormente mencionados, sin embargo existen factores que son perjudiciales para la efectividad del proceso como son; la interacción entre surfactante y polímero, pérdida del surfactante debido a su entrapamiento en la fase aceite o por su adsorción sobre las rocas y separación

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

cromatográfica de los componentes, degradación térmica, química, mecánica y biológica del polímero (Molano, 2009; Raffa et al., 2015; Ardila & Arévalo, 2018).

Con el propósito de mitigar los problemas presentados con la inyección polímero - surfactante, el uso de surfactantes poliméricos (SP) se presenta como una opción favorable debido a que estudios recientes muestran que una sola molécula presenta efectos tanto viscosificantes como de reducción de tensión interfacial, lo cual lleva a un efecto positivo en el número capilar (Ca) (Co et al., 2015). Más aún, debido a que se está usando una misma molécula se puede evadir la segregación en dos fases que ocurre cuando un sistema surfactante – polímero (S-P) se encuentra en flujo (Raffa et al., 2015), pero aún existe un problema, su adsorción en el medio poroso genera la pérdida de su efectividad lo que conlleva a un mayor consumo. Se ha evidenciado que la adsorción estática es afectada por factores como la temperatura, el pH, la concentración de surfactante polimérico y el tamaño de partícula del adsorbente (J.-T. Li et al., 1994; Lin, Smith, & Alexandridis, 2002a; Lin & Alexandridis, 2002; Malmsten et al., 1992; Nejadnik et al., 2009; Sarkar et al., 2013) pero existen pocos estudios relacionados con el efecto de la salinidad en la adsorción del Surfactante Polimérico (Bodratti et al., 2017; Elisseeva et al., 2005), y aunque el tamaño de partícula da un indicio de la influencia del área superficial en la adsorción, hace falta una mejor caracterización de la superficie que es utilizada como adsorbente

En consecuencia, la presente investigación se centrará en identificar la adsorción estática que ocurra en la interface sólido/líquido en función de factores como; la cantidad de iones divalentes, la concentración de agente surfactante polimérico (SP) utilizado y el área superficial de diferentes sustratos en contacto con la solución (SP). Para ello, la adsorción será evaluada mediante espectroscopía UV-visible la cual permite relacionar la absorbancia que genera una solución con su concentración.

1. Marco de referencia

En esta sección se realiza un recuento de la información teórica necesaria para el entendimiento de los agentes químicos utilizados en el recobro mejorado como los polímeros, surfactantes y surfactantes poliméricos, haciendo énfasis en los factores que afectan su efectividad en su aplicación.

1.1 Generalidades

Cuando la energía que inicialmente tiene un yacimiento empieza a disminuir hasta el punto de impedir la producción de los fluidos presentes en este, o cuando los métodos primarios o secundarios utilizados para la producción de aceite ya no son rentables, es entonces cuando la implementación de los métodos de recobro mejorado (EOR) se convierte en una alternativa para extender la vida de un yacimiento por unos cuantos años más. Estos métodos de recobro se clasifican en métodos de recobro térmico, métodos de recobro químico y métodos de recobro miscible. Este trabajo se enfocará en los métodos de recobro químico haciendo énfasis en el uso de los surfactantes poliméricos.

1.1.1 Recobro mejorado mediante químicos.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Los procesos de recobro químico consisten en la inyección de uno o varios agentes químicos, entre los cuales podemos encontrar; polímeros (P), surfactantes (S), álcalis (A) y sus combinaciones (AS, AP, SP o ASP). La función que cumplen estos agentes de recobro mejorado es modificar las propiedades químicas del yacimiento o de los fluidos presentes en el, con el fin de favorecer la recuperación del aceite que se encuentra aún atrapado en el yacimiento (Gbadamosi et al., 2019). Generalmente estos procesos buscan un aumento en el número capilar, el cual es definido como la razón de las fuerzas viscosas entre las fuerzas capilares y representado mediante la siguiente ecuación (J. J. Sheng, 2014):

$$C_a = \frac{\mu * v}{\gamma \cos \theta} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

v representa la velocidad del fluido desplazante

μ representa la viscosidad del fluido desplazante

θ representa el ángulo de contacto

γ representa la tensión interfacial

El aumento en el número capilar se puede lograr aumentando la viscosidad del fluido de inyección mediante la disminución de la tensión interfacial con el uso de surfactantes y/o álcalis a valores de 10^{-2} a 10^{-5} dinas/cm, sin embargo se ha presentado en repetidas ocasiones problemas operacionales y formación de emulsiones muy estables cuando se emplea álcalis y a su vez, también se han reportado problemas operativos como por ejemplo daños al sistema de levantamiento artificial (H. Guo et al., 2018; Wu et al., 2014). Es por esto que en el presente trabajo no se profundizará sobre este agente.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.2 Surfactantes.

Los surfactantes son compuestos orgánicos que poseen en su estructura al menos un grupo afín al solvente y un grupo no afín a éste mismo. Cuando se usa agua como solvente para la solución de surfactante, estos grupos reciben el nombre de hidrofílicos e hidrofóbicos respectivamente. Generalmente están compuestos por un grupo polar (la parte hidrofílica de la molécula) y un grupo no polar (la parte hidrofóbica), los cuales le atribuyen fuerzas de naturaleza contraria (fuerzas opuestas) a una misma molécula que son las causantes de dos fenómenos; adsorción y agregación.

El fenómeno de adsorción ocurre cuando las moléculas de surfactante migran a la superficie aire/agua o a la interfase agua/sólido o agua/aceite con el propósito de minimizar el contacto entre sus grupos hidrofóbicos y el agua. La migración permite que el surfactante se ubique en la interfase y permita una reducción en la tensión interfacial. La tensión interfacial es una propiedad común que exhiben estas interfaces la cual representa el trabajo necesario para generar o expandir la interface entre dos sustancias una unidad de área (Londoño & Paternina, 2017)

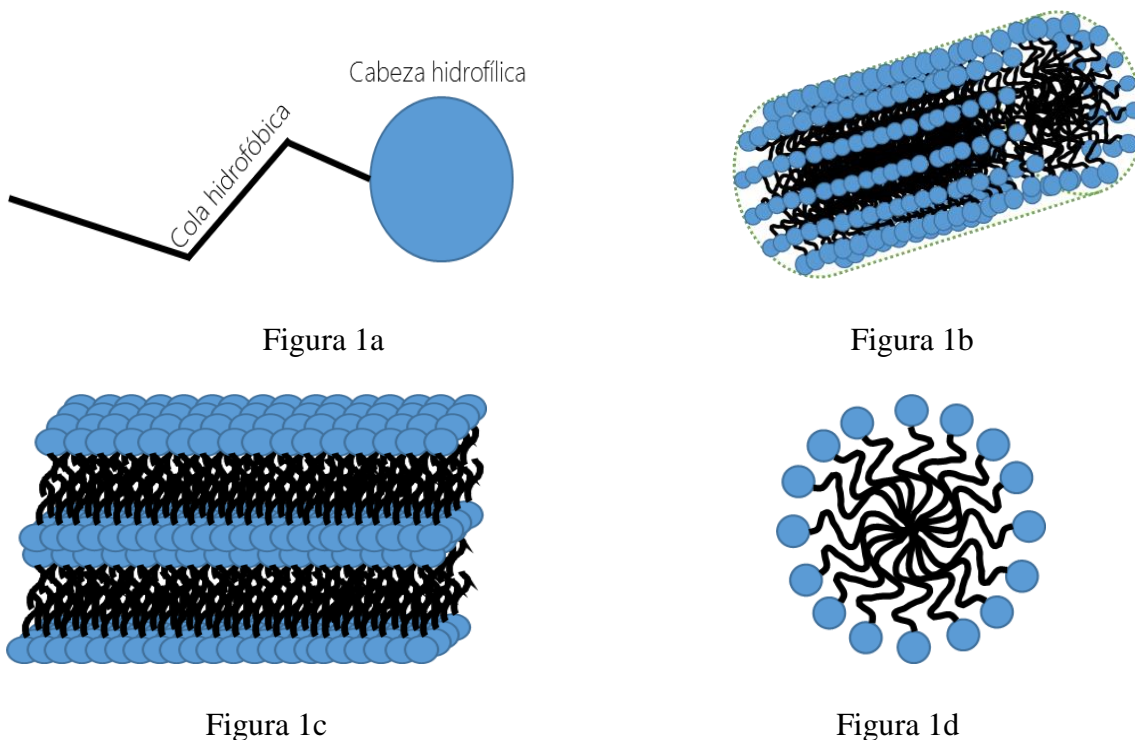
El fenómeno de agregación ocurre cuando los monómeros en solución se unen mediante su parte hidrofóbica aglomerándose y dejando los grupos hidrofílicos en contacto con el agua. El proceso de unión del surfactante debido a la afinidad hidrofóbica de las moléculas se conoce como micelización. El grupo de moléculas juntas que se ha formado debido a la micelización es denominado micelas. La formación de las micelas depende del tipo de surfactante empleado y se forma a partir de cierta concentración denominada concentración micelar crítica (CMC). La figura 1a representa la estructura básica de una molécula de surfactante y las figuras 1b, 1c y 1d representan las posibles configuraciones geométricas que pueden formar las micelas.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

La adsorción del surfactante en la interface agua/aceite es favorable pues disminuye la tensión interfacial y permite que se forme la emulsión agua aceite. La reducción de la tensión interfacial a valores cercanos a 10^{-2} - 10^{-5} dinas/cm se alcanza cuando el número de átomos de carbono en la cola hidrofóbica de la molécula es mayor a 8. (Farn, 2006).

Figura 1

Representación gráfica de las configuraciones geométricas que pueden tomar las micelas en solución.



Nota: La fig. 1a representa la forma normal de una molécula de surfactante, la fig. 1b representa la forma cilíndrica que pueden tomar las moléculas de surfactantes al agregarse, la figura 1c representa otra forma de agregación tipo lamelar, y la figura 1d representa la geometría esférica, que es la forma de agregación más común del surfactante. Adaptado de Farn, R. J. (Ed.). (2006). Chemistry and technology of surfactants. Oxford ; Ames, Iowa: Blackwell Pub.

1.2.1 Clasificación de los surfactantes.

Los grupos hidrofílicos de los surfactantes están compuestos por iones tales como los sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos y amonía cuaternaria (Londoño & Paternina, 2017). Debido a

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

que el principal mecanismo de funcionamiento de los surfactantes es atribuido a las interacciones electrostáticas, los surfactantes pueden ser clasificados dependiendo de la naturaleza de su grupo polar en; surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, gemini y extendidos.

1.2.1.1 Surfactantes aniónicos. El grupo hidrofílico en los surfactantes aniónicos presenta carga negativa que ayuda a reducir la tensión interfacial y disminuye la retención en el medio poroso en superficies cargadas negativamente (Farn, 2006). Es por esto que este tipo de surfactantes son comúnmente utilizados en formaciones de areniscas pues su superficie cargada negativamente causa una menor atracción del surfactante derivando en una menor adsorción.

1.2.1.2 Surfactantes catiónicos. Estos surfactantes poseen grupos hidrofílicos con carga positiva y en contacto con el agua se disocian formando un catión anfífilo y un anión a menudo de tipo halógeno (Cl^-), el cloruro de amina cuaternaria ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$) es un ejemplo de este tipo de surfactantes (Londoño & Paternina, 2017). Debido a su carga positiva son a menudo empleados en formaciones carbonatadas pues su superficie normalmente cargada positivamente repele los surfactantes catiónicos y genera una menor adsorción en el medio poroso (Farn, 2006).

1.2.1.3 Surfactantes no iónicos. Este tipo de surfactantes no poseen una carga neta en su grupo hidrofílico, lo cual hace necesaria la inclusión de oxígenos o átomos similares como el polietilenglicol. Un ejemplo es el alquifenol polioxietilado ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$) (Londoño & Paternina, 2017).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.2.1.4 Surfactantes anfóteros. También llamados surfactantes zwitteriónicos, cuando se disocian en agua poseen carga positiva o negativa dependiendo del pH (catiónicos en solución ácida y aniónicos solución básica). Su grupo hidrofílico está compuesto comúnmente por óxidos de amina, betaína y amino carboxilato (Farn, 2006).

1.2.1.5 Surfactantes gemini. La estructura de los surfactantes Gemini consiste en la combinación de dos surfactantes unidos por sus cabezas hidrofílicas mediante un espaciador que puede ser una estructura orgánica lineal o cíclica. La figura 2 representa su un esquema de su estructura molecular. La ventaja de estos surfactantes es que poseen una baja CMC, alta actividad superficial, mejor estabilidad, alta tolerancia a la dureza y pueden ser usados en yacimientos de baja permeabilidad (Londoño & Paternina, 2017).

Figura 2.

Esquema de la estructura de un surfactante gemini. Los dos surfactantes se encuentran unidos por un espaciador.



Nota: adaptado de Farn, R. J. (Ed.). (2006). Chemistry and technology of surfactants. Oxford ; Ames, Iowa: Blackwell Pub.

1.2.1.6 Surfactante extendido. Estos surfactantes poseen grupos de polaridad intermedia, como óxidos de polipropileno (PO) y óxidos de polietileno (EO) que se encuentran insertados entre la cabeza hidrofílica y la cola lipofílica. Entre las ventajas que presentan se tiene alta tolerancia a

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

la sal y dureza del agua, generan tensiones interfaciales ultra bajas y modifican su estructura química lo cual mejora su solubilidad en las fases acuosa y oleica (Vargas, 2017)

1.2.2 Problemas en la inyección de surfactantes.

Uno de los problemas más comunes en la inyección de surfactantes es su retención en el medio poroso. Cuando la molécula de surfactante entra en contacto con la salmuera presente en el yacimiento ocasiona un desequilibrio físico químico que favorece el equilibrio del sistema mediante fenómenos de transferencia de masa y energía los cuales conllevan a la adsorción, precipitación y/o entrapamiento de fase (Bottet, 2017). Las causas más comunes de la retención de surfactantes son listadas a continuación

1.2.2.1 Precipitación del surfactante. Existe un valor máximo de concentración de iones divalentes que una solución de surfactante puede tolerar. A partir de esta concentración empieza a ocurrir una disociación o a veces redisolución por asentamiento gravitacional del surfactante inyectado. Reducir esta concentración de iones divalentes ayuda a evitar la precipitación del surfactante, esto se logra inyectando agua de baja salinidad que reduce el contenido de sales en el yacimiento (Molano, 2009).

1.2.2.2 Adsorción del surfactante. Es el fenómeno mediante el cual el surfactante es atraído y adherido a los minerales que se encuentran presentes en la superficie de la roca. La adsorción representa un problema debido a que ocasiona pérdida de surfactante, esto disminuye su efectividad que resulta en un mayor consumo y aumento en los costos de operación. Los principales mecanismos de adsorción son el intercambio iónico, el apareamiento de iones, los

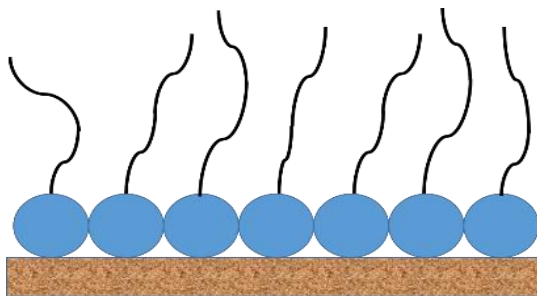
ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

enlaces hidrófobos, la adsorción por polarización y la adsorción por fuerzas de dispersión (Maldonado, 2017a). La adsorción es afectada por varios parámetros como la concentración del surfactante, la mineralogía, la salinidad y la dureza del agua de formación.

En bajas concentraciones de surfactante las atracciones hidrofílicas de las moléculas las hacen migrar a la superficie de la roca, formando una delgada capa de agregados conocidos como hemimicelas (figura 3). Aumentar la concentración del surfactante provoca un incremento mayor en la adsorción debido a la interacción entre los grupos hidrofóbicos del surfactante adsorbido y los grupos hidrofóbicos del surfactante que se encuentran en solución, formando agregados denominados admicelas (figura 4).

Figura 3.

Formación de la delgada capa de agregados conocida como hemimicelas.

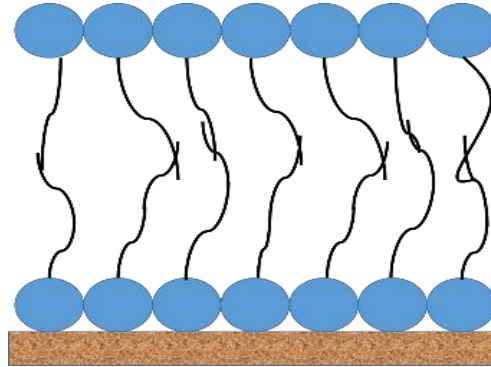


Nota: adaptado de Maldonado, S. A. V. (2017). Evaluación del efecto de iones divalentes presentes en el agua de formación sobre la adsorción estática de un surfactante extendido mediante resonancia magnética nuclear y pruebas de laboratorio. 69.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS EOR

Figura 4.

Formación de la doble capa de agregados superficiales conocidos como admicelas



Nota: adaptado de Maldonado, S. A. V. (2017). Evaluación del efecto de iones divalentes presentes en el agua de formación sobre la adsorción estática de un surfactante extendido mediante resonancia magnética nuclear y pruebas de laboratorio. 69.

La mineralogía en las rocas se debe a la adsorción de los iones disueltos que contiene el agua de formación. Las areniscas por ejemplo se cargan negativamente y tienden a adsorber surfactantes catiónicos, estudios realizados con surfactantes aniónicos han demostrado que estos presentan poca adsorción sobre areniscas (Levitt et al., 2006). Por otra parte la superficie de los carbonatos se encuentra cargada positivamente y atrae los surfactantes aniónicos, por ejemplo se ha registrado reducción de la adsorción utilizando surfactantes catiónicos o alterando la mojabilidad de cores de carbonatos mojados por aceite (Ghosh & Mohanty, 2016).

El efecto de la dureza del agua de formación es medido por la concentración de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , estos iones provocan que el surfactante se precipite. Comparaciones entre la adsorción en presencia de iones monovalentes y en presencia de iones divalentes indican que la adsorción es mayor por la presencia de iones divalentes. (Nelson, 1981; Vargas, 2017)

El aumento de la salinidad aumenta la adsorción del surfactante en la superficie de la roca. Se ha demostrado que el incremento en la concentración de NaCl causa que la doble capa adsorbida

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

en la superficie sea comprimida debido a una disminución en la repulsión estática entre el surfactante en solución y el ya adsorbido, lo cual incrementa la capacidad de adsorción (Baviere et al., 1993; Bera et al., 2013).

1.3 Polímeros

Los polímeros son usados (con el objetivo de mejorar la eficiencia de barrido de la inyección de agua convencional al disminuir la relación de movilidad agua/petróleo mediante un aumento en la viscosidad de la fase acuosa. Esto causa una disminución en la digitación viscosa (efecto fingering) que deja petróleo sin barrer debido a los canales preferenciales de flujo. El control de este efecto genera un mejor control al frente de desplazamiento de la inyección de agua al hacerlo más estable (Bello & Camargo, 2015).

A menudo los polímeros junto con las espumas y geles son considerados como agentes controladores de movilidad (Green & Willhite, 1998). Los cuales se basan en mantener una razón de movilidad favorable para mejorar la eficiencia de barrido y así facilitar la aplicación de cualquier químico. Esto se consigue con el aumento de la viscosidad de la fase desplazante y se puede entender mediante la siguiente ecuación

$$M = \frac{K_w/\mu_w}{K_o/\mu_o} = \frac{K_w*\mu_o}{K_o*\mu_w} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde

μ_w representa la viscosidad del fluido desplazante (solución polimérica)

μ_o representa la viscosidad del fluido desplazado (aceite)

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

K_w representa la permeabilidad relativa al agua

K_o representa la permeabilidad relativa al aceite

En una inyección de agua como en la figura 5a el frente de desplazamiento no es uniforme pues la viscosidad del agua al ser tan baja ocasiona que el agua se mueva con mayor facilidad hacia los pozos productores y no cumpla su función de desplazamiento. Cuando se añaden polímeros al agua de inyección, la solución polimérica se convierte en el fluido desplazante, el cual tendrá una mayor viscosidad comparado al agua normal sin polímero, ocasionando reducción de su movilidad en el medio poroso y mejorando el desplazamiento (figura 5b).

El uso de soluciones poliméricas mejora el recobro de aceite incluso hasta en yacimientos homogéneos debido al efecto del flujo fraccional. Las curvas de flujo fraccional de una inyección de agua convencional y una inyección de solución polimérica para un mismo aceite se muestran en la figura 6. La adición del polímero disminuye el corte de agua y retrasa su ruptura en los pozos productores resultando en una recuperación más rápida de aceite (Sharma, 2016).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 5.

Inyección de polímeros vista de planta.

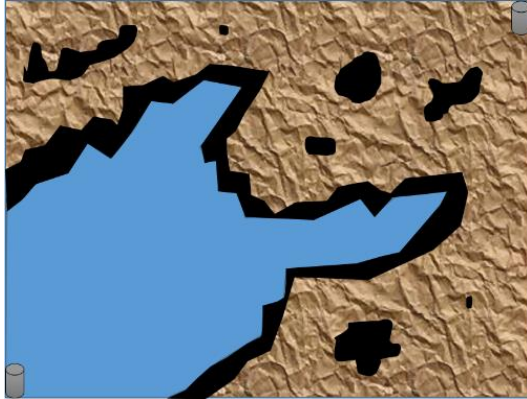


Figura 5a

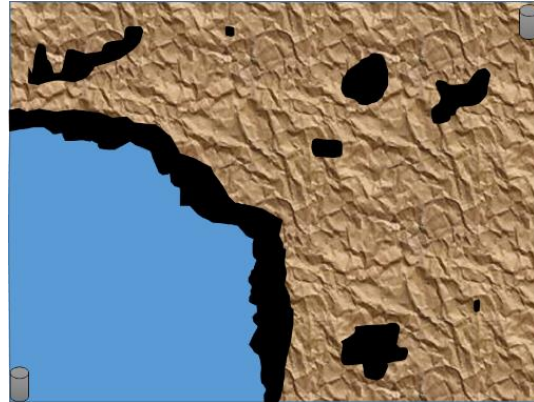


Figura 5b

Nota: La figura 5a representa una inyección de agua convencional producto del efecto de digitación viscosa, la figura 5b representa una inyección de polímeros con una mejor movilidad adaptado de Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). Enhanced oil recovery (Vol. 6). Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers

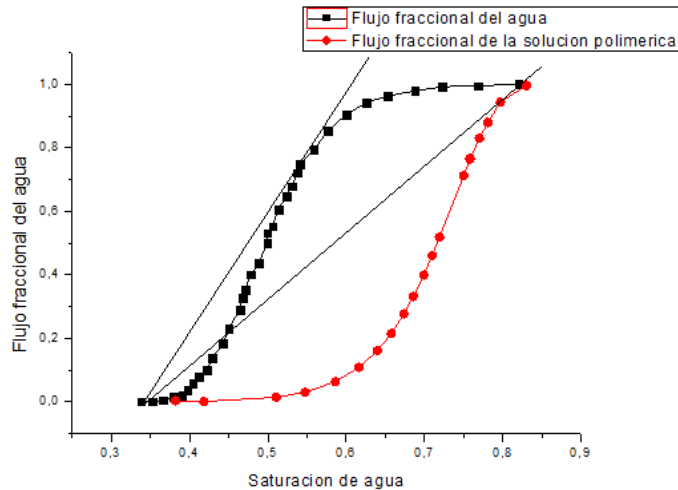
1.3.1 Clasificación de los polímeros.

La mayoría de los polímeros utilizados para procesos de recobro mejorado mediante químicos son clasificados como biopolímeros y polímeros sintéticos. Cada uno tiene tanto ventajas como desventajas que dependen de propiedades como la degradación mecánica, térmica, química y biológica.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 6.

Efecto del uso de soluciones poliméricas representado en la curva de flujo fraccional



Nota: el corte de agua para la inyección de agua normal es reportado a los 0.57 volúmenes porosos, el corte de agua para las soluciones poliméricas es retrasado hasta los 0.85 volúmenes porosos. adaptado de Sharma, H. (2016). Study of geochemical interactions during chemical EOR processes (Thesis). <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/1335>

1.3.1.1 Poliacrilamidas. Se emplean varios tipos de poliacrilamida, los más usados son el PAM y HPAM, sin embargo existen otros tipos. La poliacrilamida es modificada mediante hidrólisis dando origen a la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), cerca de un 20% a 30% de hidrólisis les proporciona solubilidad en agua y les reduce sensibilidad a la salinidad y la dureza. Las poliacrilamidas son los polímeros más conocidos debido a que además de aumentar la viscosidad, alteran la permeabilidad de la roca del yacimiento en las zonas invadidas y reduce la movilidad efectiva del agua inyectada (De Ferrer, 2001).

1.3.1.2 Polisacáridos. Son formados naturalmente mediante fermentación bacteriana de azúcares como la glucosa y fructosa. El más comúnmente usado es la goma Xantán debido a que posee alta tolerancia a la salinidad y a la dureza, tolerancia a la degradación mecánica y buena

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

estabilidad térmica, pero presentan alta degradación bacteriana. Se pueden obtener buenos resultados utilizando estos polímeros si el pH y la temperatura son ajustados con el fin de controlar la degradación bacteriana y térmica (Leonhardt et al., 2014).

1.3.2 Problemas en la inyección de polímeros.

Dependiendo del tipo de polímero escogido se pueden presentar problemas en la inyección tales como retención y degradación química, térmica, entre otras, afectando la viscosidad de la solución desplazante y reduciendo la efectividad del proceso.

1.3.2.1 Degradación química. Ocurre como un proceso oxidativo causado por el oxígeno que se encuentra disuelto en el agua inyectada, el cual genera cambios en la molécula del polímero afectando la viscosidad de la solución. La reacción del oxígeno con el polímero es catalizada por los iones de hierro Fe^{+} a menudo presentes en el agua de formación (Ardila & Arévalo, 2018).

1.3.2.2 Degradación térmica. La alta temperatura degrada el polímero alterando su composición. El estado de degradación depende de la temperatura y el tiempo de exposición. Al degradarse las cadenas del polímero se pierde viscosidad perdiendo el propósito de su aplicación. La estabilidad térmica es muy importante en el diseño de la inyección de polímeros, se ha comprobado a través de pruebas de laboratorio que la poliacrilamida puede llegar a ser estable en ausencia de oxígeno e iones divalentes a temperaturas de 194°F dependiendo de su estructura (Molano, 2009).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.3.2.3 Degradación mecánica. Cuando la solución polimérica llega al fondo del pozo las moléculas que tienen un tamaño determinado chocan contra la cara de la formación, que generalmente posee porosidad de tamaño menor al tamaño de la molécula del polímero, restringiendo su flujo y generando su ruptura. Posterior a esto el polímero es forzado dentro de la formación sometiendo la molécula a altos esfuerzos mecánicos que también deterioran su estado. Los altos esfuerzos sobre las moléculas de la solución polimérica generan la pérdida de su viscosidad (Ardila & Arévalo, 2018).

1.3.2.4 Degradación biológica. Es un fenómeno que ocurre dentro del yacimiento, las bacterias degradan la cadena de carbohidratos del polímero y le ocasionan pérdida de la viscosidad a la solución polimérica. Los biopolímeros como la goma Xantán son los polímeros más afectados por esta condición. Por otra parte, los polímeros sintéticos también pueden ser atacados por este tipo de degradación. Comúnmente son inyectados junto a un bactericida como el formaldehído para controlar el crecimiento de las bacterias y reducir su precipitación en la roca (Ardila & Arévalo, 2018).

1.3.2.5 Retención. La retención ocurre cuando las moléculas del polímero se detienen quedando atrapadas en el medio poroso. Esto ocurre debido a que las paredes de los poros son mucho más estrechas respecto al tamaño de la molécula del polímero, lo cual genera su adherencia en ellas. La retención se encuentra relacionada a la cantidad de polímero utilizado, el tipo de polímero, peso molecular, tipo de roca, salinidad, temperatura y tasa de inyección (Sheng, 2011).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.4 Inyección de baches surfactante – polímero (S-P)

En algunas ocasiones la inyección de surfactante por sí sola no se lleva a cabo debido a que ésta promueve el desplazamiento microscópico más no moviliza el aceite. Por otro lado, la inyección de polímeros es más común, pero sin un agente químico que modifique las propiedades del yacimiento o del aceite, no es considerado un método de recobro químico (Green & Willhite, 1998). Debido a esto las soluciones de surfactante se inyectan en conjunto con las soluciones poliméricas en forma de baches y de esta manera se aprovechan las ventajas de cada uno de estos métodos de recobro que tienen por separado. Los factores que afectan el recobro de aceite son descritos mediante la siguiente expresión

$$FR = E_d * E_v \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde

FR representa el factor de recobro

Ed representa la eficiencia de barrido microscópica

Ev Representa la eficiencia de barrido macroscópica

La inyección de surfactante actúa en la eficiencia de barrido microscópica (E_d) promoviendo el desplazamiento del aceite atrapado modificando la saturación de aceite residual (S_{or}). La inyección de polímeros actúa sobre la eficiencia de barrido volumétrica (E_v) que es una medida de la efectividad de desplazamiento del fluido inyectado. Un método que combine el aumento en E_d con el aumento en E_v genera un mayor recobro de aceite que si actuaran por separado. Debido a esto,

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

la inyección de surfactante – polímero (S-P) es uno de los métodos más usados en el recobro químico.

1.4.1 Problemas en la inyección de surfactante – polímero (S-P).

A pesar de los buenos aspectos que aporta la combinación de surfactante y polímero en el recobro del petróleo, las desventajas que individualmente tienen la inyección de surfactantes y polímeros como la adsorción del surfactante y el entrapamiento de fase, se suman a los problemas de compatibilidad que se presentan al combinar estos agentes.

1.4.1.1 Entrampamiento de fase. El entrapamiento de fase afecta el comportamiento de la viscosidad y de la tensión interfacial. Cuando existe flujo de múltiples fases en un medio poroso como por ejemplo agentes poliméricos y surfactante siempre existirá entrapamiento de una de las fases en el medio poroso. La concentración de sal es un factor importante en los procesos de inyección (S-P) pues genera problemas de alta retención del surfactante. La alta salinidad genera un efecto perjudicial en el surfactante al aumentar su pérdida debido a que aumenta la introducción de este en el aceite. En algunas ocasiones el surfactante puede quedar atrapado en el medio poroso, pero lo más común es que el surfactante se pierda debido a queda atrapado en el aceite al entrar en contacto (Sheng, 2011).

1.4.1.2 Interacción surfactante – polímero (SPI). Cuando se emplea más de un agente de recobro químico se deben considerar las interacciones entre cada uno de ellos y el medio poroso. Entre más agentes se inyecten en el yacimiento, más interacciones deben tenerse en cuenta. Cuando la solución de surfactante entra en contacto con la solución polimérica se genera una zona de

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

interacción de surfactante – polímero (zona SPI). Existe una separación de las fases surfactante – polímero cuando se presentan concentraciones de salinidad suficientemente altas (NaCl), a este valor de salinidad se le conoce como concentración electrolítica crítica (CEC) (Pope et al., 1982). El tamaño de los baches (S-P) también influye en su interacción debido a que entre mayor es la región de dos fases (fase rica en surfactante y fase rica en polímero) más pérdida de surfactante se puede presentar pues éste estará en total contacto con la roca actuando como sustancia de sacrificio (Sheng, 2011). Aprovechar las ventajas de la inyección de dos agentes químicos puede parecer atractivo, no obstante se debe tener en cuenta su interacción en el medio poroso.

1.4.1.3 Separación cromatográfica del polímero de la fase surfactante. La separación cromatográfica de polímero de la fase surfactante es causada por el volumen de poro inaccesible debido al tamaño y geometría del polímero. Una gran proporción de la solución polimérica que es utilizada para el control de movilidad es retenida en el medio poroso debido a adsorción física. Esto ocasiona que la solución polimérica que se debería encontrar tras la solución de surfactante, fluya por delante de la solución de surfactante y ocasione su entrapamiento y separación de la solución de surfactante (Sheng, 2011).

1.5 Surfactante polimérico (SP)

Los surfactantes poliméricos son macromoléculas que contienen en su estructura tanto grupos hidrofílicos como hidrofóbicos los cuales cuando se encuentran en solución presentan propiedades tensoactivas y viscosificantes al mismo tiempo, causando un efecto positivo en el número capilar (Ca). El número capilar es una razón adimensional entre las fuerzas viscosas y fuerzas interfaciales,

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

y está relacionado con la saturación residual del medio poroso. El número capilar (C_a) es expresado de acuerdo a Darcy mediante la siguiente expresión:

$$C_a = \frac{\mu \cdot v}{\gamma \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

v representa la velocidad del fluido desplazante

μ representa la viscosidad del fluido desplazante

θ representa el ángulo de contacto

γ representa la tensión interfacial

El uso del surfactante polimérico disminuye la tensión interfacial y aumenta la viscosidad causando un aumento en el número capilar sin riesgo de la segregación en dos fases que ocurre en el flujo tradicional cuando se emplea la inyección de surfactante – polímero (S-P) (Raffa et al., 2016).

1.5.1 Clasificación de los surfactantes poliméricos.

Las propiedades reológicas e interfaciales de los surfactantes poliméricos dependen de su estructura molecular y por esto es importante conocer su clasificación (Raffa et al., 2016). Los surfactantes se pueden agrupar en polysoaps, macrosurfactantes y arquitecturas complejas.

1.5.1.1 Polysoaps. Estos surfactantes poliméricos se caracterizan por tener partes hidrofílicas e hidrofóbicas dispersas por toda la cadena polimérica principal. A menudo son denominados también como polielectrolitos hidrofóticamente o hidrofílicamente modificados debido a que

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

poseen grupos funcionales cargados. La mayoría de los surfactantes poliméricos utilizados o diseñados para el recobro químico pertenecen a esta clasificación, siendo los más estudiados la poliacrilamida modificada hidrofóbicamente, poliacrilatos y polisacáridos. A pesar de ser los más utilizados su actividad superficial ha sido poco estudiada (Raffa et al., 2015).

1.5.1.2 Macrosurfactantes. Los surfactantes poliméricos más importantes de esta categoría son los copolímeros de dibloque anfifílico, esto es debido a su habilidad para formar agregados micelares que presentan un comportamiento sensible al estímulo en soluciones acuosas, lo que permite fabricar materiales para aplicaciones variadas. Básicamente cualquier polímero constituido por un bloque insoluble en agua y un bloque soluble en agua (ya sea cargado o neutral) puede ser incluido en esta clase, tal como es el caso del surfactante polimérico escogido para el enfoque del presente estudio Pluronic; óxido de polietileno – óxido de polipropileno – óxido de polietileno (PEO-PPO-PEO). Existen también algunos surfactantes poliméricos que presentan posibilidad de modificar su hidrofobicidad, lo que ocasiona que la actividad superficial y su formación de micelas dependa del pH o la temperatura y que sean atractivos para una posible implementación en el recobro mejorado (Raffa et al., 2015).

1.5.1.3 Arquitecturas complejas. Gracias a la tecnología actual existe un gran número de técnicas disponibles para la preparación de surfactantes poliméricos con arquitecturas de cualquier tipo. Se pueden hacer surfactantes poliméricos con cualquier tipo de estructura dependiendo del uso que se le dará. A pesar del gran número de arquitecturas que existen el estudio de sus propiedades superficiales y viscosificantes es limitado (Raffa et al., 2015).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

1.5.2 Antecedentes del uso de los surfactantes poliméricos.

Los surfactantes poliméricos han sido usados previamente, al principio solo eran consideradas sus propiedades viscosificantes, pero con el paso del tiempo, el avance de la tecnología permitió la síntesis de una gran variedad de agentes (SP) con buenas propiedades reductoras de tensión interfacial.

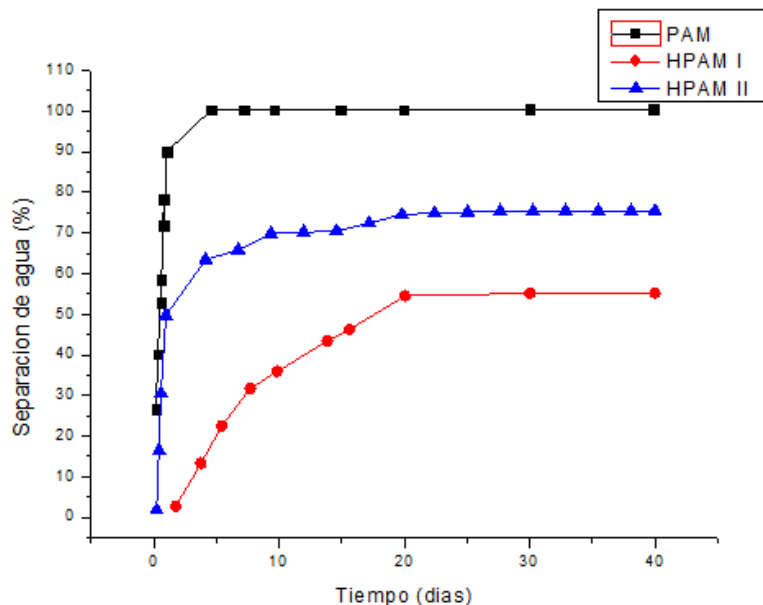
Yahaya et al, (2001) Se encargaron de investigar el comportamiento reológico y la tensión interfacial bajo varias condiciones de temperatura y salinidad de un copolímero conocido como N – Benzylamide donde se encontró un incremento en las propiedades viscosificantes con el incremento en la concentración del copolímero y NaCl debido a las asociaciones hidrofóbicas que se forman. La actividad interfacial líquido/líquido y superficial aire/líquido evidencia la formación de micelas y una tendencia a actuar en la interface.

Posteriormente Zhao et al., (2009) modificaron una poliacrilamida (HPAM) introduciéndole cadenas anfifílicas y compararon su resistencia a la salinidad y sus propiedades tanto viscosificantes como emulsionantes respecto a una poliacrilamida tradicional (PAM). En sus estudios encontraron que existe un valor en la concentración del (HPAM) donde las moléculas se comienzan a agregar formando una estructura 3 dimensional que le proporciona viscosidad a la solución. Las soluciones HPAM I y HPAM II, las cuales difieren en el tamaño de sus cadenas poliméricas mostraron ser más estables a condiciones de alta salinidad y temperatura (figura 7), comparadas con la poliacrilamida PAM presentando así mejores propiedades viscosificantes (figura 8).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 7.

Estabilidad de la emulsión salmuera – solución polimérica de la poliacrilamida tradicional PAM y las dos poliacrilamidas modificadas HPAM I y II

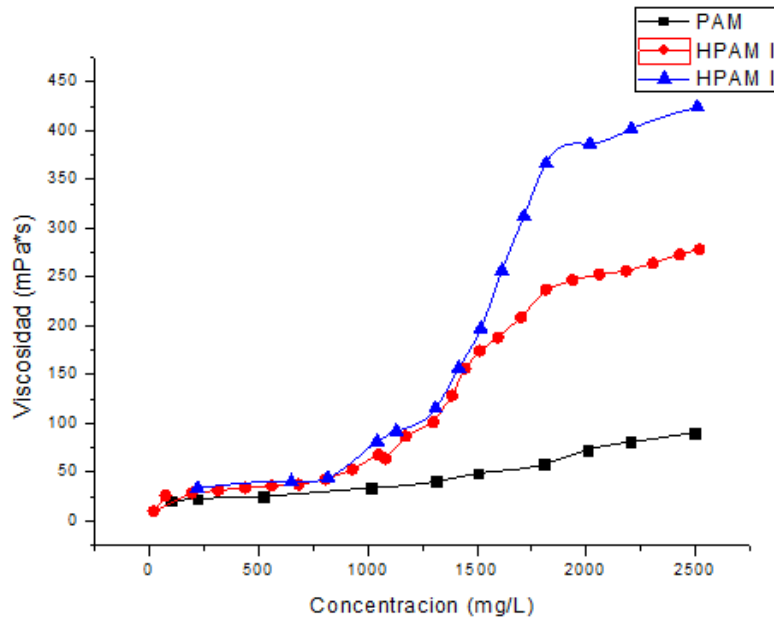


Nota: La solución polimérica HPAM I es la que menos porcentaje de separación presenta y a la que más tiempo le toma alcanzar la separación total. Adaptado de Zhao et al., (2009). Synthesis and characterization of a series of modified polyacrylamide. Colloid and Polymer Science, 287(2), 237-241. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1975-5>

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 8.

Gráfica de la viscosidad de una poliacrilamida tradicional PAM y dos poliacrilamidas modificadas en función de la concentración.



Nota: Las propiedades viscosificantes de la poliacrilamida modificada HPAM II con la adición del polímero son mejores que para la poliacrilamida tradicional PAM. Adaptado de Zhao et al., (2009). Synthesis and characterization of a series of modified polyacrylamide. Colloid and Polymer Science, 287(2), 237-241. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1975-y>

Simultáneamente Maia, Borsali, & Balaban, (2009) realizaron pruebas de desplazamientos en cores saturados con salmueras de 300,000 ppm de NaCl mediante la inyección de dos soluciones poliméricas, una poliacrilamida (PAM) y una parcialmente hidrolizada modificada hidrofóticamente (HMPAM) con el fin de comparar su comportamiento. Llevando a cabo medidas de presión diferencial antes de la inyección de (HMPAM) y posterior a ella se concluye que la permeabilidad se reduce al utilizar el (HMPAM), ocasionando resistencia al flujo por las zonas ya barridas y que en su lugar ingrese a zonas pobremente barridas. La viscosidad de la solución (HMPAM) muestra ser 6 veces mayor que la viscosidad de la solución (PAM).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Otros copolímeros sintetizados a partir de la acrilamida AM como es el caso del copolímero AM – NaAA – DNDA han sido comparados con la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) mediante pruebas de desplazamiento a altas temperaturas 100°C y diferentes salinidades (NaCl, CaCl₂ y MgCl₂). Los resultados muestran que el copolímero es superior en viscosidad (figura 9) y en cantidad de aceite recuperado (figura 10) respecto al HPAM (Lai et al., 2013).

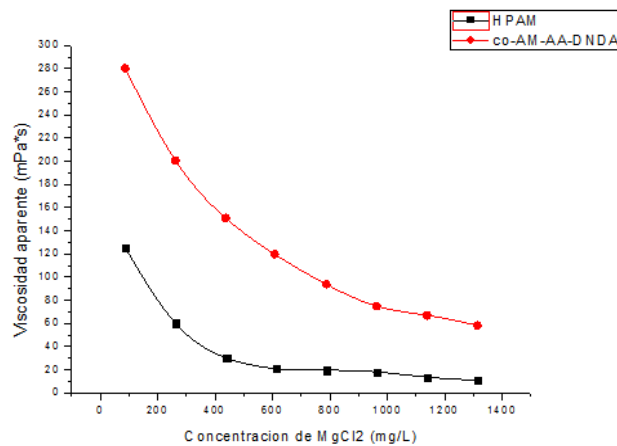
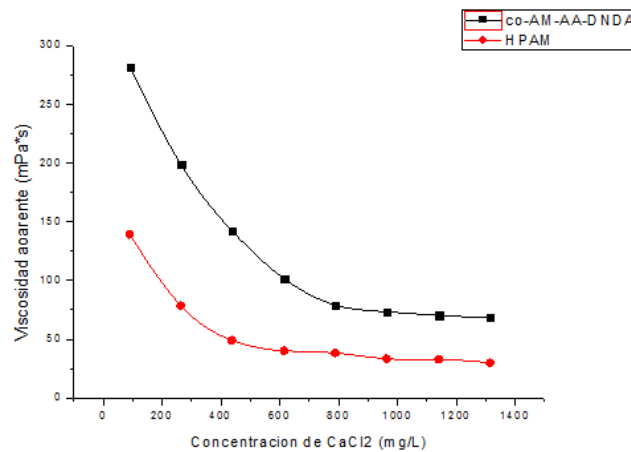
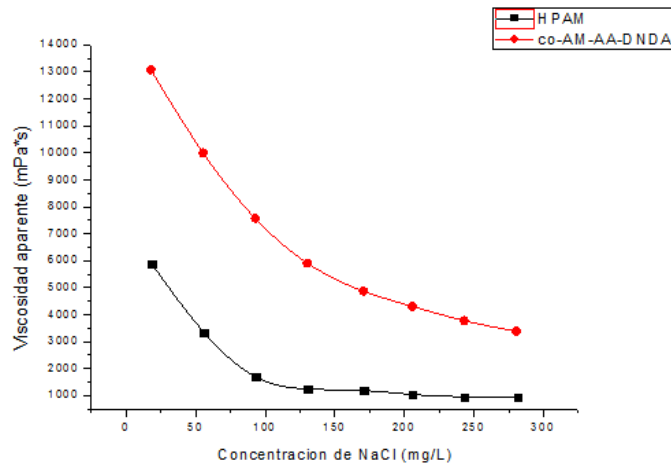
El (HPAM) puede ser también modificado introduciéndole monómeros tipo surfactante, obteniendo así los surfactantes poliméricos funcionales (FPS). Co et al., (2015) evaluaron la interacción de un (FPS) con una serie de 13 crudos provenientes de la cuenca Illinois encontrando alta estabilidad y alta viscosidad a altas condiciones de salinidad y temperatura. A pesar de no alcanzar tensiones interfaciales de 10^{-2} a 10^{-5} dinas/cm, son lo suficientemente bajas (0.15 dinas/cm) como para generar un mayor recobro de aceite respecto al (HPAM), lo cual es evidenciado en la figura 11. Es importante acotar que solo se utilizaron 1 a 5 wt% de monómeros funcionales para sintetizar el (FPS), debido a esto su costo de manufactura es similar al del (HPAM) y puesto que es un solo componente, su proceso de inyección es similar al del (HPAM).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS

EOR

Figura 9.

Comparación de la viscosidad entre un HPAM y una copolímero co-AM-AA-DNA a diferentes condiciones de salinidad.



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

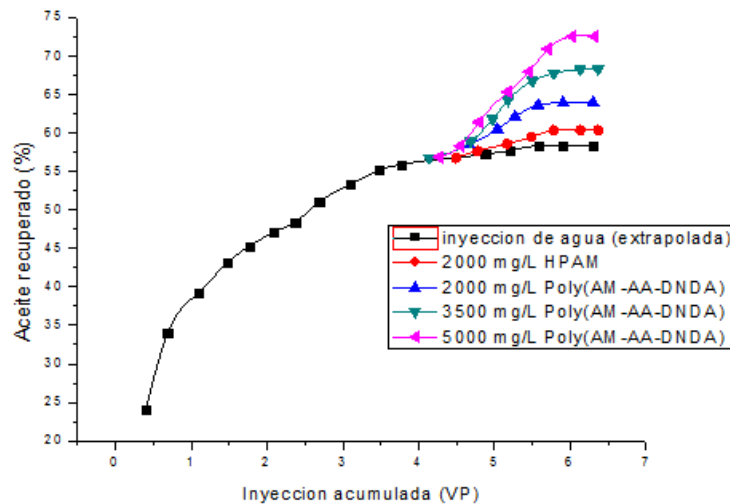
EOR

Nota: Sin importar el tipo de salinidad o de iones divalentes el copolímero siempre presenta un mejor comportamiento viscosificante. Adaptado de Lai et al., (2013). A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. Journal of Applied Polymer Science, 129(4), 1888-1896. <https://doi.org/10.1002/app.38893>

En un estudio más reciente realizado por Guo, Han, Fuseni, & AlSofi, (2016) se realizaron pruebas a 5 copolímeros donde se obtuvo buena estabilidad, viscosidades de 7 a 16 mPa*s y tensiones interfaciales de 7 a 12 mN/m a pesar de las duras condiciones de alta salinidad y alta temperatura 95°C, pero en esta tampoco son alcanzadas las bajas tensiones interfaciales.

Figura 10.

Cantidad de aceite recuperado mediante inyección de agua normal, HPAM y copolímero.

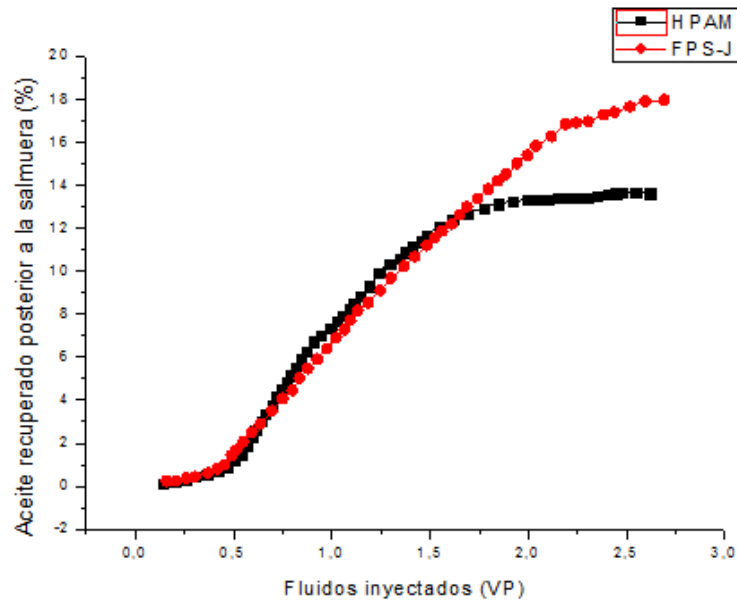


Nota: La extrapolación de la inyección de agua presenta un recobro del 58,1 % del OOIP, el uso de HPAM incrementa el aceite recuperado en 2,1 % y, la misma concentración de copolímero alcanza un incremento de aceite de 5.7 %. El incremento en la concentración del copolímero causa incremento en el recobro de aceite. Adaptado de Lai et al., (2013). A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. Journal of Applied Polymer Science, 129(4), 1888-1896. <https://doi.org/10.1002/app.38893>

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 11.

Comparación del factor de recobro alcanzado por la inyección del HPAM y el recobro alcanzado por el copolímero FPS posterior a una inyección de salmuera.



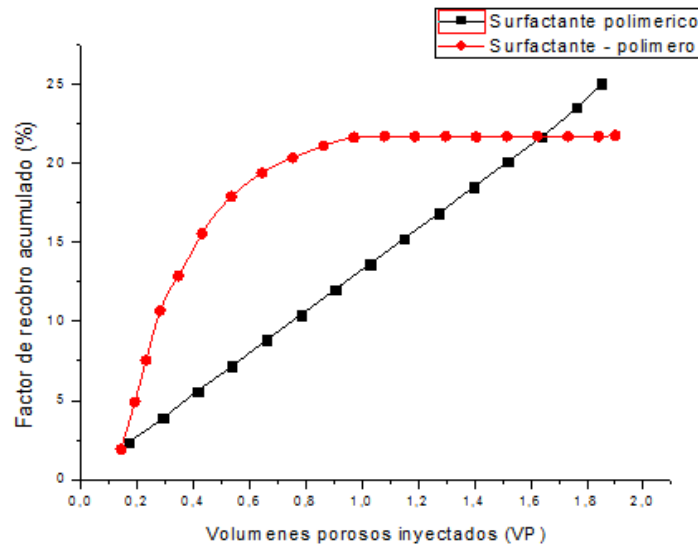
Nota: El recobro de aceite mediante el uso del copolímero PFS es mayor que el recobro alcanzado mediante el uso del HPAM tradicional. Modificado de Co et al., (2015). Evaluation of functionalized polymeric surfactants for EOR applications in the Illinois Basin. Journal of Petroleum Science and Engineering, 134, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.06.009>

Finalmente Ardila & Arévalo, (2018) comparan el comportamiento de una inyección (S-P) con respecto al comportamiento de una inyección (SP). El agente químico utilizado Pluronic L 92 muestra un buen comportamiento a condiciones de alta salinidad y comparado con el (S-P) los efluentes del Pluronic indican que éste actúa de manera prolongada pues el recobro de aceite se da de manera homogénea. El factor de recobro para el (S-P) aumenta hasta alcanzar un máximo y luego se estabiliza, contrario a esto, el factor de recobro del Pluronic presenta un comportamiento lineal y no llega a estabilizarse pudiendo aportar aún más aceite (figura 12).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 12.

Comparación del factor de recobro alcanzado por una inyección de surfactante polimérico y el recobro alcanzado por una inyección surfactante – polímero.



Nota: El recobro de aceite para el surfactante polimérico se da de forma homogénea y es interrumpido antes de alcanzar una estabilización, el recobro de aceite para el surfactante – polímero alcanza un máximo cercano al 20% y se estabiliza. Adaptado de Ardila & Arévalo, 2018.

1.5.3 Antecedentes de la adsorción de surfactante polimérico.

El primer registro de adsorción de surfactante polimérico es realizado por Malmsten et al., (1992) quienes estudian la adsorción de Pluronic F127, 98 y P75 en una superficie de sílice (hidrofílica). En este estudio se realizan medidas de adsorción por depleción y por medición del espesor de la capa adsorbida variando parámetros como el pH de la solución y la temperatura. El estudio realizado reveló que el espesor de la capa adsorbida disminuye con el aumento del pH y que la concentración de Pluronic adsorbido aumenta cuando la temperatura se acerca a un valor específico denominado temperatura crítica de micelización (CMT).

El efecto del pH sobre la adsorción es corroborado posteriormente por estudios realizados por Styrkas, Bütün, Lu, Keddie, & Armes, (2000) quienes establecen que la adsorción de un

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

copolímero de dibloque conocido como Bz-DMA-b-DEA sobre una superficie de sílice disminuye al aumentar el pH de la solución sobre 6. Por el contrario, cuando se sustituyen los cationes hidrofílicos Bz-DMA de la molécula por los mismos bloques, pero sin carga ocasiona un aumento en la adsorción con el incremento en el pH de la solución. Éste comportamiento es explicado por la formación de micelas en la superficie que incrementa la cantidad de surfactante adsorbido de la solución.

En estudios simultáneos por Lin & Alexandridis, (2002); Lin et al., (2002) determinan que la adsorción a bajas concentraciones de Pluronic se da en una sola capa y a altas concentraciones, sobre la CMC, se presenta un mayor espesor de Pluronic adsorbido. Similarmente ocurre para la CMT, donde valores inferiores a ésta temperatura forman un espesor de capa adsorbida inferior que para los valores sobre la CMT. Las medidas de DLS permiten medir el espesor de capa adsorbida, el cual es de un tamaño similar al diámetro de las micelas, esto les permite concluir que luego de su formación, las micelas viajan a la interface agua/sólido y se adsorben sobre la superficie del sustrato.

Continuando con el estudio del comportamiento de la adsorción en función del pH Iruthayaraj et al., (2005) evalúan la adsorción de un copolímero catiónico en función del pH y la concentración de sal sobre una superficie de silicio. Los estudios de laboratorio obtenidos permitieron concluir que el incremento de ambos parámetros conlleva a la carga positiva de la superficie disminuyendo así la adsorción del copolímero catiónico. Este comportamiento es corroborado posteriormente por Sakai et al., (2008) mediante pruebas de laboratorio destinadas a medir la adsorción de un copolímero zwitterionico en función de diferentes valores de pH sobre una superficie de silicio. Sakai y colaboradores encuentran que en ambientes ácidos el copolímero se presenta con carga neutral, lo cual causa una adsorción moderada en la superficie de silicio, por otra parte, en

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

ambientes alcalinos éste se comporta como un copolímero aniónico, lo cual aumenta su adsorción en la superficie de silicio.

Finalmente un estudio más completo realizado por Sarkar et al., (2013) donde se evaluó la adsorción sobre nano partículas de diferentes diámetros concluyó que la concentración micelar crítica superficial (CSMC, que es el valor de concentración en donde se forman las admicelas en la superficie) disminuye con el aumento de la temperatura y con la cantidad de nano partículas en solución. Por otra parte, el aumento del tamaño de las nanopartículas aumenta la concentración requerida para la formación de las micelas sobre la superficie (CSMC)

1.6 Medición de la adsorción de surfactante polimérico

Según Tadros, (2015) para caracterizar completamente la adsorción de un surfactante polimérico es necesario determinar tres parámetros fundamentales; la cantidad de agente químico adsorbido en función de la concentración de equilibrio (C_{eq}) representada como la clásica isoterma de adsorción, la fracción de segmentos que se encuentran en contacto directo con la superficie (p), y la distribución de densidad de segmentos $\rho(z)$ o el espesor hidrodinámico de la capa adsorbida (ζ_h).

1.6.1 Medida de la isoterma de adsorción.

Ésta es la medida más fácil de obtener. Consiste en medir la concentración de la solución de surfactante polimérico en partes por millón (ppm), antes y después de entrar en contacto con el sustrato mediante técnicas analíticas sensibles que permitan su determinación.

Para algunas moléculas de polímero tales como el alcohol de polivinilo (PVA), y el óxido polietileno (PEO) existen métodos analíticos basados en la formación de complejos empleando

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

yodo/yoduro de potasio o yodo/ácido bórico yoduro de potasio. Para algunos polímeros con grupos funcionales específicos pueden ser usados métodos de espectroscopía como el Infrarrojo (IR), Fluorescente, o como en nuestro caso Ultravioleta (UV) (Tharwat F. Tadros, 2015).

Los métodos de espectroscopía como el UV ya han sido utilizados antes para medir la adsorción de surfactantes poliméricos como el que será utilizado en nuestra investigación, Pluronic (PEO – PPO – PEO) (Bastrzyk et al., s. f.; Malmsten et al., 1992b; Tsurumi et al., 2006). El método consiste en generar turbidez en una solución mediante la reacción que ocurre entre los bloques PEO del Pluronic y un reactivo añadido. La medida de la turbidez está en función de la concentración del surfactante polimérico en solución. De esta manera, la medición de la turbidez de la solución antes y después de entrar en contacto con el sustrato indica su concentración. La diferencia entre la concentración antes y después al contacto indicará la cantidad de surfactante polimérico adsorbido. Es esencial separar las partículas de la solución polimérica para poder medir la concentración en solución. La figura 13 muestra el proceso.

Figura 13.

Proceso de medición de la concentración de surfactante polimérico adsorbida por el sustrato.



Nota: Tiempo después de poner en contacto el sustrato con la solución de surfactante polimérico, se centrifuga y se separa el sustrato de la solución. La diferencia en la concentración antes y después del contacto con el sustrato

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

determina el surfactante polimérico adsorbido. Adaptado de Lin, Y., Smith, T. W., & Alexandridis, P. (2002). Adsorption of a Rake-Type Siloxane Surfactant onto Carbon Black Nanoparticles Dispersed in Aqueous Media. *Langmuir*, 18(16), 6147-6158. <https://doi.org/10.1021/la011671t>

Los reactivos utilizados en la formación de la turbidez de la solución son el ácido tánico y el tiocianato de cobalto. Malmsten et al., (1992) estudiaron la adsorción de Pluronic F 127, 98 y P 75 en una placa de sílice (hidrofílica). La isoterma utilizada para evaluar la adsorción del Pluronic se obtiene mediante el método de depleción por ácido tánico en donde el bloque PEO de la molécula de Pluronic forma precipitados o complejos con la interacción de reactivos aniónicos largos como el ácido tánico mediante la formación de derivados de oxonio cuaternario para luego medir ésta turbidez con el uso de un turbidímetro (Nuysink & Koopal, 1982). Algo importante a recalcar es que debido a la gran cantidad de unidades de óxido de etileno envueltas en el mecanismo de enlace, la reacción no sucede si las cadenas del bloque PEO son muy cortas (Bastrzyk et al., 2011). Basándose en el mismo método Bastrzyk y colaboradores midieron la adsorción de un Pluronic en sustratos de magnesita y dolomita, y el efecto que causa la adición de un surfactante en la adsorción. La medición de la turbidez se realizó en esta ocasión mediante un espectrofotómetro UV – VIS.

En dos estudios simultáneos se midió la adsorción de surfactante polimérico pero utilizando como reactivo para inducir la turbidez el tiocianato de cobalto (Lin, Smith, & Alexandridis, 2002b; Lin, Smith, & Alexridis, 2002). El principio de medición es similar al del ácido tánico, la diferencia radica en que el precipitado formado por la interacción entre el tiocianato de cobalto y el surfactante polimérico es disuelto en acetona y la intensidad del color que presente indicará la cantidad de SP presente en la solución. Otro método para determinar la adsorción del surfactante polimérico más reciente y sin necesidad de inducir turbidez en la solución se basa en la medición

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

de la adsorción en función de la conductividad. Una disminución en la concentración en solución causa un cambio en la conductividad (Saxena et al., 2018). De manera similar a la medición de la absorbancia, las medidas de conductividad realizadas antes y después de que la solución entre en contacto con el sustrato permiten calcular la concentración de surfactante adsorbido mediante la siguiente expresión, que de hecho sirve para cada método convencional visto

$$A = \frac{V_s * (C_i * C_f)}{W_s} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

A representa la adsorción del surfactante polimérico

W_s representa el peso del sólido

V_s representa el volumen de la solución de surfactante polimérico

C_i representa la concentración inicial del surfactante polimérico

C_f representa la concentración final del surfactante polimérico

Estos métodos de medición son utilizados debido a su sencillez y su bajo costo, pero no son métodos que representen una alta precisión debido a que se debe modificar la muestra mediante la introducción de reactivos que alteran la medición. De la misma forma, la medición de la conductividad puede verse afectada por la mineralogía de la roca y causar datos erróneos.

1.6.2 Medida de la fracción de segmentos (p).

La fracción de segmentos en contacto directo con la superficie puede ser determinada directamente con el uso de técnicas de espectroscopía tales como el IR en caso de haber una interacción específica entre los segmentos de la molécula y la superficie, la resonancia de espín

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

electrónico (ESR, Electron spin resonance) que requiere marcar la molécula, y el gradiente de pulso de RMN que detecta la diferencia de movilidad entre los segmentos que se encuentran atados a la superficie de los que se encuentran en solución (Tharwat F. Tadros, 2015).

1.6.3 Determinación de la distribución de densidad de segmentos $\rho(z)$ y el espesor de la capa adsorbida (δ_h).

La $\rho(z)$ es dada por el número de segmentos paralelos a la superficie en dirección z que puede ser evaluada mediante elipsometría, reflexión total atenuada (ATR, attenuated total reflection), o difracción de neutrones.

La elipsometría y la ATR se aprovechan de la diferencia entre los índices de refracción entre el sustrato, la capa adsorbida y la solución, en contraparte es necesario analizarlo sobre una superficie plana para que sea efectivo. La difracción de neutrones supera esta dificultad pudiendo emplearse tanto en superficies planas como en partículas en dispersión. Se basa en la medición de la difracción debido a la capa adsorbida, esto es logrado cuando la densidad de longitud de dispersión de la partícula es similar a la de la solución, haciendo que sea posible diferenciar las dos dispersiones (método de comparación de contraste) (Tharwat F. Tadros, 2015). Ésta técnica permite cuantificar el espesor del surfactante polimérico adsorbido, pero es poco práctico debido a que es necesario preparar partículas o polímero deuterado para poder contrastar las partículas y el medio. La técnica más rápida para medir el espesor (δ_h) es la dispersión dinámica de luz (DLS, dynamic light scattering) pues permite determinar tamaños de partícula muy pequeños y observar el incremento como una cantidad de surfactante polimérico adsorbido.

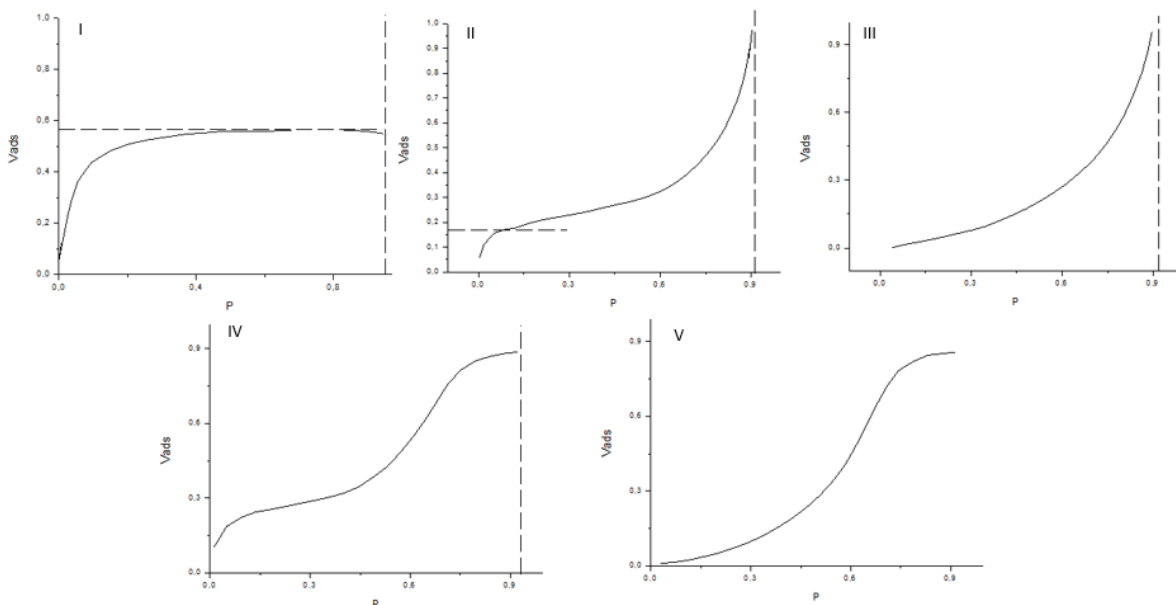
1.6.4 Isotermas de adsorción.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS EOR

Una forma para representar la adsorción puede ser mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración en la fase líquida a una temperatura determinada. Ésta relación, conocida como isoterma de adsorción se clasifica en cinco tipos, los cuales fueron propuestos por Brunauer, Emmett y Katherine (1937). Ésta clasificación es útil para inferir en las características de los materiales porosos, o en nuestro caso inferir en el tipo de adsorción que se está llevando a cabo. La figura 14 muestra estos cinco tipos de isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción que presentan formas de **Isoterma tipo I** son común en ocasiones donde el sustrato adsorbente tiene una superficie uniforme, de esta manera cuando entra en contacto con el adsorbato se forma una monocapa y una vez se ha formado la monocapa, el proceso se detiene.

Figura 14.

Clasificación de los cinco tipos de isotermas de adsorción postulados por Brunauer



Nota: adaptado de Brunauer, Emmett y Katherine (1937). The measurement of surface areas of soils and soil colloids by the use of low temperature Van der Waals Adsorption isotherms. Surface areas of soils and soil colloids.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Langmuir establece un modelo que describe la adsorción de las moléculas de gas sobre superficies metálicas. El *modelo de isoterma Langmuir* es útil para describir otros procesos de adsorción en forma de una monocapa, como pueden ser los casos de sólidos en contacto con líquidos, y funciona asumiendo que las fuerzas intermoleculares disminuyen de manera rápida con la distancia, de esta manera la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie y cuando una molécula ocupa un espacio, ninguna otra molécula debería poder ocupar este mismo espacio. En otras palabras la ecuación de Langmuir asume que el adsorbente es idealmente homogéneo y que todos los sitios posibles de adsorción son energéticamente idénticos (Wong et al., 2004). La siguiente expresión permite modelar la concentración de un adsorbato retenida en la superficie del adsorbente.

$$q_s = \frac{k_L * C_e * a_L}{1 + a_L * C_e} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

q_e es la concentración en equilibrio de la fase sólida en del adsorbato (mg/g)

C_e es la concentración en equilibrio de la fase acuosa (mg/l)

K_L es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (l/g)

a_L es la constante de energía relacionada con el calor de adsorción (l/g)

Por otra parte, el *modelo de isoterma Freundlich* describe sistemas heterogéneos, es decir, no todos los sitios de adsorción disponibles son energéticamente idénticos. Ésta isoterma es similar a la Langmuir, pero se usa generalmente para describir superficies amorfas (Saxena et al., 2018). El factor de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente n empleado en su expresión establece que tanto se relaciona el agente químico sobre la superficie mineral que se está utilizando.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

$$q_e = k_F * C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

q_e es la concentración en equilibrio de la fase sólida en del adsorbato (mg/g)

C_e es la concentración en equilibrio de la fase acuosa (mg/l)

k_F es la constante de equilibrio de la isoterma Freundlich (l/g)

n es la constante relacionada con la afinidad entre el surfactante polimérico y el mineral

La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con energía de enlace), con los sitios de unión más fuertes ocupados primero, hasta que la energía de adsorción disminuya exponencialmente al finalizar el proceso de adsorción. Por lo general este modelo es aplicado ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o especies altamente interactivas en carbón activado y tamices moleculares (Foo & Hameed, 2010).

Las isotermas de adsorción que presentan formas de *Isoterma tipo II* son común en ocasiones donde el adsorbato cubre el sustrato formando una monocapa, sin embargo una vez recubierto el sustrato la adsorción no se detiene, por el contrario el proceso de adsorción continua generando el fenómeno de adsorción en multicapa. Es necesario que la afinidad del adsorbato por el sustrato sea mayor que la afinidad por sí mismo. El *modelo de isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET)* es útil para describir estos procesos de adsorción en multicapa. Aunque este modelo fue desarrollado para sistemas gas – sólido, su modelo relacionado con la interfase líquido sólido es presentado a continuación

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

$$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (C_{BET} - 1) / (C_e / C_s)]} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

q_e es capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

q_s es capacidad teórica de adsorción de la monocapa del adsorbente (mg/g)

C_{BET} es la relación entre la constante de equilibrio de primera y capas superiores (l/mg)

C_e es la concentración en equilibrio de la fase acuosa (mg/l)

C_s es la concentración de saturación de la fase líquida (mg/l)

La ecuación 8 es la forma más familiar de la ecuación BET, esta ecuación generalmente se reorganiza para obtener una ecuación linealizada que es presentada a continuación

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{C_{BET} * q_s} + \frac{C_{BET} - 1}{C_{BET} * q_s} * \frac{C_e}{C_s} \quad \text{Ecuación 9}$$

La capacidad de adsorción del adsorbente q_s puede ser determinada de la pendiente y el intercepto de la ecuación lineal (Ebadi et al., 2009).

El *modelo de isoterma Redlich-Peterson* es un híbrido entre el modelo isotérmico de Langmuir y el modelo isotérmico de Freundlich que incorpora también tres parámetros en una ecuación (Saxena et al., 2018). En el numerador el modelo presenta una dependencia lineal a la concentración y en el denominador presenta una dependencia exponencial, de esta manera representa los equilibrios de adsorción en un amplio rango de concentración que puede ser aplicado

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

en ambos sistemas, homogéneos o heterogéneos debido a su versatilidad (Foo & Hameed, 2010).

La ecuación que representa este modelo de isoterma se describe a continuación

$$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + a_R * C_e^B} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

q_e es capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

C_e es la concentración en equilibrio de la fase acuosa (mg/l)

K_R es la constante isotérmica de Redlich –Peterson (l/g)

a_R es una constante isotérmica de Redlich –Peterson (l/mg)

B es un exponente que cae entre 0 y 1

Tener presente que cuando el exponente B se acerca a 1 el modelo tiende a comportarse como el modelo isotérmico de Langmuir.

Otro modelo útil de tres parámetros es el *modelo de isoterma de Guggen Anderson de Boer (GAB)*. La forma de que toma la isoterma en estos modelos muestra que no hay fuerte competencia entre el solvente y el soluto para ocupar sitios en la superficie del adsorbente (Villegas et al., 2017). Tal y como es establecido por Ebadi et al (2009) éste modelo representa la forma “correcta” de modelar la adsorción La ecuación que describe este modelo se presenta a continuación

$$q_e = \frac{q_m * K_S * C_e}{(1 - K_L C_e) * (1 - K_L C_e + K_S C_e)} \quad \text{Ecuación 11}$$

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Donde:

K_S es una constante de equilibrio de adsorción para la primera capa (l/mg)

C_e es la concentración en equilibrio de la fase acuosa (mg/l)

K_L es una constante de equilibrio de adsorción para la segunda capa (l/mg)

q_m es capacidad teórica de adsorción de la monocapa del adsorbente (mg/g)

q_e es capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

Es importante resaltar que pese a que estos parámetros cinéticos como el C_s con significado físico como en este caso la concentración de saturación de la fase líquida (mg/l) muchas veces cuando son obtenidos por regresión lineal después de haber sido ajustada los datos experimentales a los datos teóricos no resultan en una representación del fenómeno físico. Esto es determinado en varias ocasiones, como en Ebadi et al (2009) quienes al realizar pruebas de adsorción de Éter Metil Tert-butílico (MTBE) sobre Perfluorociclo de aluminio y ajustar los datos experimentales a los modelos BET y GAB, los valores obtenidos para la concentración de saturación de la fase líquida (C_s) presentaron valores diferentes a los valores reales de solubilidad de MTBE en agua (42000 mg/l reportado por literatura vs 1212.30 mg/l). Cuando en la ecuación se utiliza el valor real de la solubilidad del MTBE, el comportamiento del modelo se aleja del comportamiento de los datos experimentales. De esta manera, los valores obtenidos por regresión lineal mediante los modelos BET y GAB no necesariamente deben tener un significado físico real.

Las isothermas de adsorción que presentan formas de *Isoterma tipo III* son común en ocasiones donde el adsorbato tiene una afinidad al sustrato similar a la que tiene por sí mismo, es por esto

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

que cuando se adsorbe una molécula ésta actúa como un sitio libre para que otra molécula pueda ser también adsorbida. El resultado de esto es una adsorción desigual, con partes limpias, otras con monocapa y otras zonas con multicapa.

En la *Isoterma tipo IV* al principio se forma una monocapa y posteriormente se forma una multicapa hasta alcanzar un espesor máximo. Esto es característico de sustratos rugosos en donde la monocapa adsorbida inicialmente deja muchos huecos que terminan por saturarse del adsorbato al alcanzar una concentración característica. Y en la *Isoterma tipo V* normalmente se forma una multicapa inmediatamente comienza la adsorción hasta alcanzar un espesor máximo, esto ocurre normalmente con sustratos rugosos como en el caso IV y un adsorbato que interactúe débilmente con el adsorbente.

2. Metodología y diseño experimental.

Con base a la revisión bibliográfica que se realizó sobre los surfactantes poliméricos y las técnicas más comunes para determinar su adsorción, se propuso una metodología apropiada para la evaluación de un surfactante polimérico sobre 3 sustratos minerales bajo diferentes concentraciones o relaciones del surfactante polimérico y salinidad.

2.1 Materiales y equipos.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

2.1.1 Surfactante polimérico.

El surfactante polimérico adquirido para la presente investigación fue suministrado por el instituto colombiano del petróleo (ICP), éste es conocido comercialmente por el nombre de Pluronic flake 68 (F 68). Se trata de un compuesto no iónico de tribloque del tipo óxido de polietileno (PEO) – óxido de polipropileno (PPO) – óxido de polietileno (PEO) (PEO – PPO – PEO). El pluronic F 68 presenta una apariencia sólida, con forma de hojuelas (flakes) de color blanco. La tabla 1 presentada a continuación contiene su información.

Tabla 1

Información sobre los agentes químicos SP utilizados

Pluronic	Peso molecular	Unidades de PPO*	Unidades de PEO*	HBL**	pH	CMC, M
F 68	8400	29	76	29	5.0 – 7.0	4.8×10^{-4}

* Número promedio de unidades PPO y PEO

** Balance hidrofílico/lipofílico de la molécula

Nota: adaptado de Batrakova, E., Lee, S., Li, S., Venne, A., Alakhov, V., & Kabanov, A. (1999). Fundamental Relationships Between the Composition of Pluronic Block Copolymers and Their Hypersensitization Effect in MDR Cancer Cells. *Pharmaceutical Research*, 16(9), 1373-1379. <https://doi.org/10.1023/A:1018942823676>

2.1.3 Sales.

Se utilizó cloruro de calcio dihidratado, cuya fórmula química es $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ para estudiar la influencia de la dureza en la adsorción del Pluronic F 68, en cuanto al agua de formación se utilizó cloruro de sodio, cuya fórmula química es NaCl para simular una salinidad constante de 8000 ppm.

2.1.4 Sustratos.

Los sustratos utilizados como adsorbentes fueron caolín, carbonato de calcio y arena Ottawa

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

2.2 Equipos.

A continuación, se listan los equipos utilizados para evaluar la adsorción de Pluronic en los sustratos anteriormente mencionados.

2.2.1 Espectrofotómetro.

Es un equipo que posee un monocromador que permite hacer un barrido de la longitud de onda del espectro electromagnético de la muestra correspondiente a las regiones ultravioleta (de 200 a 400 nanómetros) y visible (de 400 a 800 nanómetros). La muestra genera una absorbancia debido a la disminución en la intensidad de la luz que pasa a través de ella, esto quiere decir que a mayor concentración de la muestra, mayor es la disminución en la luz que pasa a través de ella y por ende mayor es la absorbancia.

El espectrofotómetro es un equipo que en este caso permite comparar la radiación adsorbida o transmitida por una solución con una concentración desconocida de soluto, y una solución con una concentración conocida y así determinar el valor de la concentración desconocida. Se utilizó un espectrofotómetro UV – VIS de marca (Thermo Scientific) como el que se muestra en la figura 15.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 15.

Espectrofotómetro UV visible marca Thermo scientific utilizado para la medición de la absorbancia del complejo formado por el surfactante polimérico y el ácido tánico.



2.2.3 Desgasificador VacPrep.

Es un equipo utilizado para analizar la estructura de poro y área superficial de muestras. El equipo cuenta con celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato MICROMETRICS y es propiedad del centro de investigaciones en catálisis de la universidad industrial de Santander, UIS.

2.3 Metodología

2.3.1 Pruebas BET.

El método Brunauer, Emmett y Teller (BET) utiliza un adsorbato como el nitrógeno a temperatura líquida (77 K) para determinar el área superficial tanto interna como externamente del adsorbente.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Las muestras de arena Ottawa, caolín y carbonato de calcio seleccionadas para las pruebas de adsorción fueron pesadas en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato MICROMERITICS. La desgasificación de las muestras se realizó a presión de vacío de 6 Pa y a temperatura de 120°C por 2 horas y 300°C por 10 horas. La captura de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a 77 K en un equipo de caracterización de superficie 3FLEX™ de MICROMERITICS, en un rango de presión relativa (P/P_0^1) desde 0.0025 hasta 0.95. El análisis de datos fue realizado en el software 3FLEX V.4.05 de MICROMERITICS.

2.3.2 Preparación de la solución madre.

Las soluciones de Pluronic F 68 fueron preparadas a partir de una solución madre de concentración de 5000 ppm y agua desionizada a partir de la cual se realizaron diluciones para cumplir con el diseño experimental propuesto. La solución de ácido tánico fue preparada a una concentración de 200 ppm y una concentración de cloruro de sodio de 29200 ppm.

2.3.3 Formulaciones de surfactante polimérico.

Las soluciones de surfactante polimérico fueron preparadas a una concentración de salinidad constante a 8 000 ppm de cloruro de sodio. Para medir el efecto de la dureza en la adsorción del Pluronic F 68 sobre los diferentes sustratos se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de iones divalentes Ca^{2+} , con el propósito de cubrir un amplio intervalo de concentraciones cuyos valores son mostrados en la tabla 2.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Tabla 2.

Matriz de diseño de las soluciones de pluronic L 62

Sustrato	Concentración		Concentración de iones divalentes Ca ²⁺ [ppm]				
	de SP F 68	[ppm]					
Arena	100	0	500	1625	2750	3875	5000
	200	0	500	1625	2750	3875	5000
	500	0	500	1625	2750	3875	5000
	1 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	2 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	3 500	0	500	1625	2750	3875	5000
	5 000	0	500	1625	2750	3875	5000
CaCO ₃	100	0	500	1625	2750	3875	5000
	200	0	500	1625	2750	3875	5000
	500	0	500	1625	2750	3875	5000
	1 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	2 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	3 500	0	500	1625	2750	3875	5000
	5 000	0	500	1625	2750	3875	5000
Caolín	100	0	500	1625	2750	3875	5000
	200	0	500	1625	2750	3875	5000
	500	0	500	1625	2750	3875	5000
	1 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	2 000	0	500	1625	2750	3875	5000
	3 500	0	500	1625	2750	3875	5000
	5 000	0	500	1625	2750	3875	5000

Para conseguir estos valores de concentración de iones divalentes (Ca²⁺), se utilizó la concentración molar para saber la cantidad de cloruro de calcio dihidratado CaCl₂*2(H₂O) necesario como se muestra a continuación:

Para preparar 500 ppm de Ca²⁺

1- Haciendo uso del peso atómico del Ca²⁺ de 40.08 g/mol se calcula la molaridad

$$Molaridad = \frac{Moles}{Volumen} = \frac{0.5 \text{ g/l}}{40.08 \text{ g/l}} = 0.0125$$

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

- 2- Debido a que el cloruro de calcio dihidratado tienen una mol de calcio en su estructura química, entonces tendrá la misma molaridad que se ha calculado, ahora haciendo uso del peso molecular del $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ de 147,01 g/mol se calcula la cantidad necesaria para obtener 500 ppm de Ca^{2+}

$$\text{gramos} = \text{moles de soluto} * \text{peso molecular} = 0.0125 \text{ mol} * 147.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.834 \text{ g}$$

De manera similar calcula la cantidad de cloruro de calcio dihidratado necesario para las concentraciones de iones divalentes de calcio restantes. Para cumplir con el diseño experimental la concentración de Pluronic también es variada diluyendo la solución madre de 5000 ppm hasta 100 ppm, para ello se utilizó la siguiente metodología:

1. Para calcular el volumen que se debe tomar de la solución madre de 50000 ppm para generar las diferentes concentraciones del diseño experimental se utilizó la ecuación de diluciones:

$$C_1 * C_2 = C_2 * V_2 \quad \text{Ecuación 12}$$

Así tomando el primer punto de concentración del diseño experimental planteado, para tener 10 mililitros de Pluronic a una concentración de 100 ppm la cantidad de solución madre necesaria se calcula de la siguiente manera:

$$100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml} = 5000 \text{ ppm} * V_2$$

$$V_2 = \frac{100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}}{5000 \text{ ppm}} = 0.2 \text{ ml}$$

De esta manera diluyendo 0.2 ml de la solución madre a 5000 ppm en 10 mililitros se alcanza la concentración de 100 ppm. De manera similar se calcula la cantidad de solución madre necesaria para generar las concentraciones de surfactante polimérico restantes.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

2.3.4 Formulación de ácido tánico.

Para preparar la solución madre de ácido tánico fueron secados 210 gramos de ácido tánico a 105 °C por 2 horas. Una vez seco, se mezclaron 200 gramos de ácido tánico en 1 litro de agua desionizada con 29.2 gramos de cloruro de sodio. Esta solución se comporta como un agente que reacciona con el Pluronic para que sea posible su detección a 660 nanómetros mediante un equipo espectrofotómetro.

2.3.5 Pruebas de adsorción estática.

Las pruebas de adsorción estática se realizan para cada uno de los sustratos escogidos anteriormente; arena, caolín y carbonato de calcio, y bajo diferente concentración de iones divalentes para evaluar su efecto en la adsorción. Estas pruebas se desarrollaron llevando a cabo el siguiente procedimiento:

1. Preparar 10 mililitros de soluciones de surfactante polimérico a concentraciones de 100, 200, 500, 1000, 2000, 3500 y 5000 ppm.
2. Añadir 80 miligramos de cloruro de sodio a cada solución para simular un agua de formación de 8000 ppm.
3. Añadir 0, 18.34, 59.60, 100.87, 14.24 y 183.40 mg de cloruro de calcio dihidratado a cada solución de surfactante polimérico para cumplir con el diseño experimental de la tabla 4.
4. Poner en contacto 10 mililitros de las soluciones de Pluronic F 68 con 0.1 gramos de arena en tubos falcon de 15 mililitros.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

5. Agitar las muestras durante un periodo de 24 horas para este propósito, las muestras previamente dispuestas en tubos de falcon fueron sometidas al proceso de agitación usando un agitador horizontal Serie F340 marca FALC a 100 rpm.
6. Después de la agitación, Dejar sedimentar las muestras durante 1 hora para separar la solución acuosa del sólido.
7. Extraer 5 mililitros del sobrenadante ya separado del sólido para realizar las lecturas de la concentración después del proceso de adsorción.
8. Repetir el procedimiento utilizando los sustratos restantes.

2.3.6 Determinación de la concentración de surfactante polimérico.

El método para determinar la concentración de surfactante polimérico en los sobrenadantes se basa en la detección de un precipitado de oxonio cuaternario formado por la interacción entre los bloques PEO del Pluronic y el reactivo ácido tánico (Nuysink & Koopal, 1982). Este complejo formado entre el surfactante polimérico y el ácido tánico puede ser detectado mediante espectrofotometría UV-VIS a longitudes de onda cercanas a los 600 nanómetros (nm). En este rango de longitud de onda el complejo genera una absorción de la intensidad de la luz, la cual es medida por el espectrofotómetro UV-VIS y registrada como absorbancia. Cada valor de absorbancia obtenido se relaciona con su concentración mediante la curva de calibración construida previamente.

Debido a que la curva de calibración tiene un rango de concentración de aplicación desde 25 ppm hasta 300 ppm, algunos puntos de concentración como los superiores a 500 ppm no podrían ser leídos. Es por esto que es necesario diluir los sobrenadantes de los puntos de 500, 1000, 2000

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

y 5000 ppm. Para ello, se escoge diluir todas las soluciones a 200 ppm utilizando de nuevo la ecuación de soluciones de la siguiente manera:

$$200 \text{ ppm} * 10 \text{ ml} = 500 \text{ ppm} * V_s$$

En donde V_s representa el volumen que se debe tomar del sobrenadante para tener 10 mililitros a una concentración de aproximadamente 200 ppm, en este caso como ejemplo particular, para las muestras de sobrenadante de concentración de 500 ppm se debe tomar 4 mililitros. Para determinar la concentración del sobrenadante se realizó el siguiente procedimiento:

1. Mezclar 5 mililitros de la solución de sobrenadante con 10 mililitros de la solución de ácido tánico en frascos de 25 mililitros.
2. Completar los 25 mililitros con la solución de ácido tánico y agitar de arriba abajo 10 veces.
3. Almacenar la muestra en un lugar oscuro por 40 minutos.
4. Medir la absorbancia de la mezcla a 660 nanómetros usando como blanco agua desionizada
5. Leer la concentración correspondiente a cada uno de los valores de absorbancia obtenidos usando la curva de calibración construida previamente (figura 16).
6. Las soluciones de concentración de 500, 1000, 2000, 3500 y 5000 ppm que tuvieron que ser diluidas ahora deben ser recalculadas para saber su concentración verdadera, para ello se utiliza nuevamente la ecuación de diluciones de la siguiente manera:

$$C_{leida} * 10 \text{ ml} = V_i * C_{real}$$

Donde C_{leida} es la concentración leída de la curva de calibración, V_i es el volumen tomado del sobrenadante y C_{real} es la concentración real del sobrenadante.

2.3.7 Cuantificación de la adsorción del surfactante polimérico.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Después de determinar la concentración de los sobrenadantes se debe calcular la cantidad de surfactante polimérico adsorbido mediante un balance de materia. Éste balance de materia consiste en la diferencia entre la concentración del Pluronic inicial (antes del contacto con el sustrato) y la concentración del Pluronic final (después del contacto con el sustrato) y se representa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{V_s \cdot (C_i - C_f)}{W_s} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde:

A representa la adsorción del surfactante polimérico

W_s representa el peso del sólido en gramos

V_s representa el volumen de la solución de surfactante polimérico en litros

C_i representa la concentración inicial del surfactante polimérico en ppm

C_f representa la concentración final del surfactante polimérico en ppm

Con los datos de adsorción obtenidos de cada punto experimental se construyen las isotermas de adsorción.

3. Análisis de resultados.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Como se mencionó anteriormente, esta investigación se basó en evaluar la adsorción estática de un surfactante polimérico. Para ello se modificaron 3 variables fundamentales que intervienen en la adsorción de la mayoría de los agentes utilizados en el recobro químico: dureza, área superficial del adsorbente y concentración del surfactante polimérico. El propósito de esta evaluación se centra en evaluar el efecto que tienen los iones divalentes Ca^{2+} y la mineralogía en el comportamiento de la adsorción estática del surfactante polimérico.

A continuación, se presenta el análisis de los resultados del comportamiento de la adsorción estática y los criterios que se tuvieron en cuenta

3.1 Construcción de la curva de calibración.

Con el fin de realizar la medición de la concentración de Pluronic en solución de manera rápida y sencilla se utilizó como recurso la metodología desarrollada por Nuysink y Koopal (Nuysink & Koopal, 1982). La metodología consiste en generar una serie de soluciones de Pluronic de concentración conocida para mezclar con soluciones de ácido tánico. Las mezclas fueron agregadas en tubos con tapa, y luego fueron sometidos al proceso de agitación usando el agitador horizontal Serie F340 marca FALC a 100 rpm por 24 horas, tiempo estimado para alcanzar la condición de equilibrio. Posteriormente, las muestras fueron almacenadas en reposo en un lugar oscuro antes de medir su absorbancia usando el espectrofotómetro UV-VIS. Las mezclas deben ser dejadas en contacto durante tiempo fijo debido a que la absorbancia medida es función del tamaño y número de partículas formadas por la reacción entre el ácido tánico y el Pluronic, las cuales a su vez dependen del tiempo de reacción. Las medidas de absorbancia obtenidas fueron graficadas contra la concentración de las soluciones para producir una curva de calibración con

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

una tendencia lineal de manera que cumpla con la ley de Lambert-Beer tal como la mostrada en la figura 16. Para esto, la curva de calibración debe ser construida a una longitud de onda de 660 nanómetros. Esto es pues, como se observa en las figuras 17 y 18, después de 400 nanómetros el espectro de absorción del ácido tánico no registra variación en la absorbancia a pesar de aumentar su concentración (figura 17), sin embargo, cuando se mezcla con el surfactante polimérico el espectro de absorción registra variación en la absorbancia incluso después de los 700 nanómetros (figura 18) esto permite asegurar que a 660 nm la variación en los valores de absorbancia registrados son causados por la variación en la concentración del Pluronic y no por la concentración del ácido tánico. Para la creación de esta curva de calibración, se desarrolló el diseño experimental mostrado en la tabla 4, para el cual se utilizó una concentración de 8000 ppm de NaCl para simular el agua de formación. A continuación se muestra el procedimiento:

1. Preparar 10 mililitros de soluciones de surfactante polimérico a concentraciones de 25, 50, 100, 150, 200 y 300 ppm.
2. Añadir 80 miligramos de cloruro de sodio a cada solución para simular un agua de formación de 8000 ppm (tabla 3).
3. En frascos de 25 mililitros adicionar 5 mililitros de solución de surfactante polimérico a 10 mililitros de solución de ácido tánico a 200 ppm.
4. Completar los 25 mililitros con solución de ácido tánico y agitar de arriba abajo 10 veces.
5. Almacenar las soluciones en un lugar oscuro durante 40 minutos.
6. Tomar el espectro de absorción de las mezclas en el rango de 200 a 800 nanómetros (figura 18) usando como blanco agua desionizada.
7. Determinar la absorbancia a 660 nanómetros y construir una curva de absorbancia contra concentración de surfactante polimérico (figura 16).

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Figura 16.

Curva de calibración utilizada para la lectura de la concentración de surfactante polimérico en solución. La gráfica presenta una tendencia lineal lo que asegura el cumplimiento con la ley de Lambert-Beer.

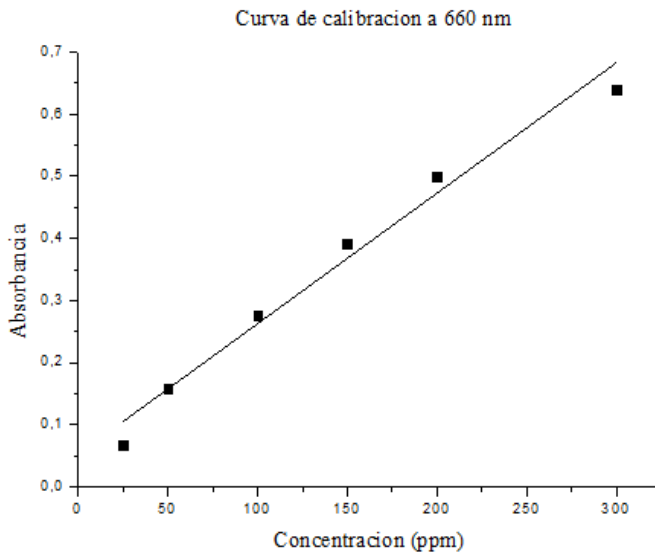
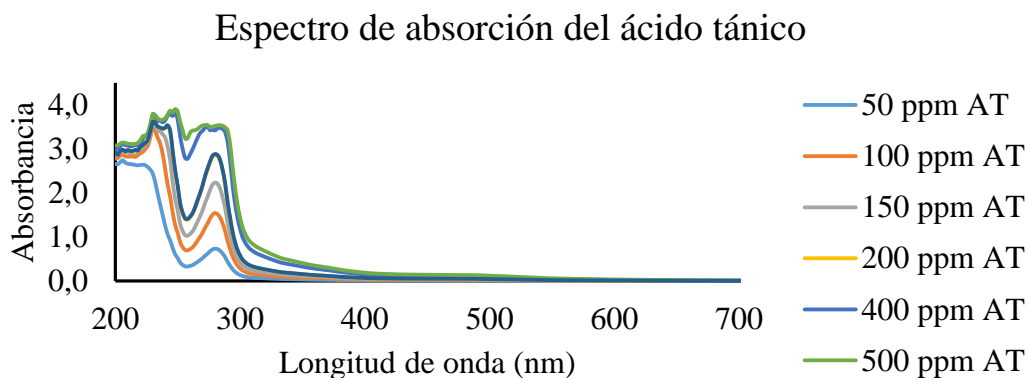


Figura 17.

Espectro de absorción del ácido tánico en el rango de 200 nanómetros a 800 nanómetros utilizando diferente concentración de ácido tánico.

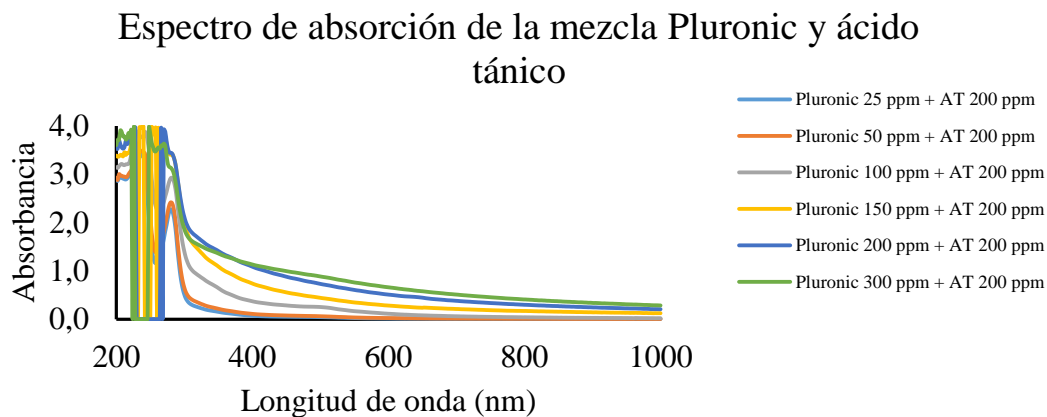


Nota: Es evidente que a partir de los 400 nanómetros sin importar la concentración de ácido tánico la absorbancia registra ningún cambio.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 18.

Espectro de absorción de la mezcla de ácido tánico con diferentes concentraciones de Pluronic.



Nota: A diferencia del espectro de absorción del ácido tánico (figura 16) alrededor de los 660 nanómetros aún se registra variación de la absorbancia lo que demuestra que esta variación es ocasionada por el aumento en la concentración del Pluronic y no por el ácido tánico.

Tabla 3

Diseño experimental para la curva de calibración 660 nanómetros

Concentración del ácido tánico (ppm)	Concentración del agua de formación (ppm)	Concentración de surfactante polimérico (ppm)	Absorbancia mediante UV-vis
200	8000	25	0.0666
200	8000	50	0.1580
200	8000	100	0.2759
200	8000	150	0.3912
200	8000	200	0.4996
200	8000	300	0.6404

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Tabla 4

Diseño experimental para las pruebas de adsorción estática

Concentración de SP F 68

[ppm]	Cantidad de cloruro de calcio dihidratado añadido* [mg]					
100	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
200	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
500	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
1000	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
2000	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
3500	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40
5000	0	18.34	59.60	100.87	14.24	183.40

*Esta es la cantidad de cloruro de calcio dihidratado necesaria para obtener soluciones de concentración de concentraciones de iones divalentes de $[Ca^{2+}]$ 0, 500, 1625, 2750, 3875 y 5000 ppm

3.2 Resultados de las isotermas de adsorción.

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de adsorción estática obtenidas para cada uno de los 3 sustratos seleccionados anteriormente y cumpliendo con las condiciones de dureza de 0, 500, 1625, 2750, 3875 y 5000+ ppm de Ca^{2+} .

3.2.1 Isotermas de adsorción para el caolín.

En las figuras 19 y 20 se muestra el comportamiento de la adsorción del Pluronic F 68 en función de su concentración para las condiciones de iones divalentes de 0, 500 y, 1625 ppm y 2750, 3875 y 5000 ppm respectivamente. De las gráficas se puede observar que a bajas

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

concentraciones a medida que aumenta la concentración del Pluronic en solución, su adsorción se incrementa hasta alcanzar un comportamiento estable.

Figura 19.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente caolín bajo concentraciones de 0, 500 y 1625 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic.

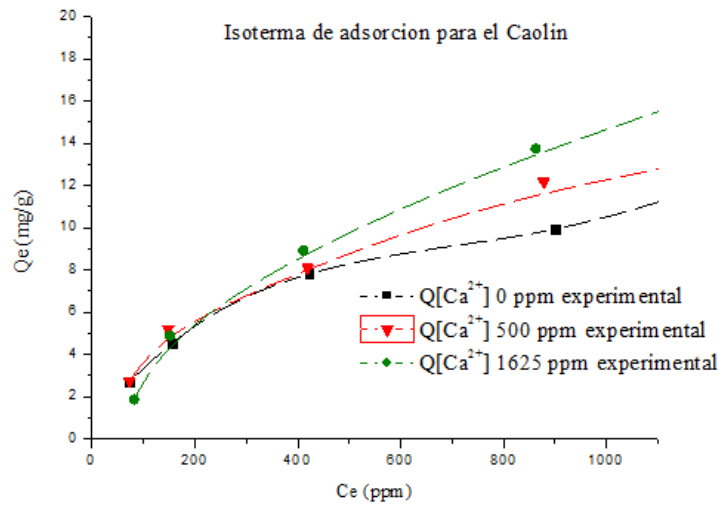
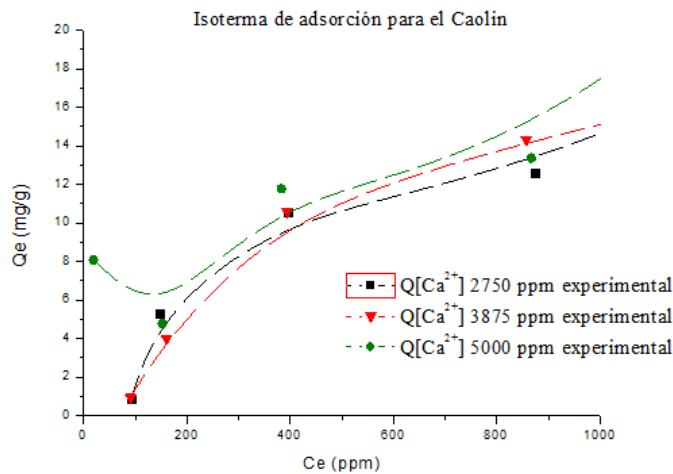


Figura 20.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente caolín bajo concentraciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic.



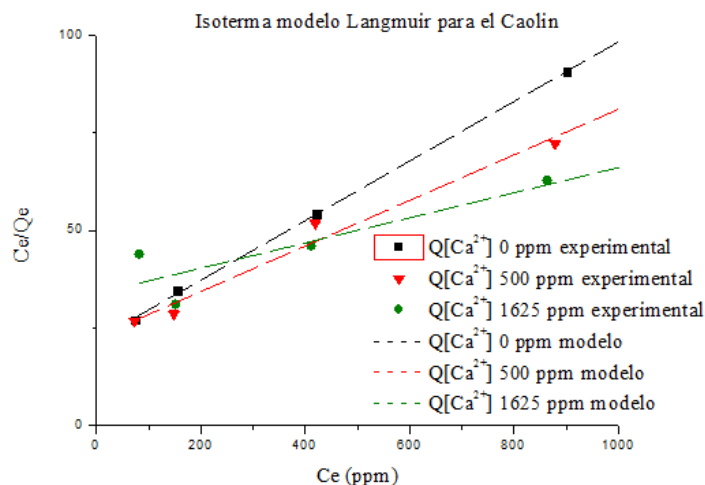
ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Esto ocurre debido a que la alta afinidad de los bloques o grupos funcionales (PEO) por la superficie, produce su adsorción sobre los espacios disponibles en la superficie a bajas concentraciones. Una vez que la superficie se satura completamente por el Pluronic y ya no quedan espacios disponibles para su adsorción, la isoterma permanece en un valor casi constante alcanzando un valor de adsorción máximo. Este tipo de comportamiento es similar a las isotermas de adsorción del tipo I descrito en la sección **1.6.4 Isotermas de adsorción** y el cual puede ser modelado matemáticamente mediante isotermas de Langmuir y Freundlich.

Los datos experimentales de la adsorción del surfactante polimérico se ajustaron al modelo lineal Langmuir y se compararon con la curva original (figuras 21 y 22) mostrando que a bajas concentraciones de Pluronic la curva de adsorción muestra un comportamiento de tipo Langmuir similar a los resultados aportados por la literatura. (Bodratti et al., 2017; Elisseeva et al., 2005; Taylor et al., 1980.)

Figura 21.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de tipo Langmuir para el Caolín bajo concentraciones de 0, 500 y 1625 ppm de Ca^{2+} .



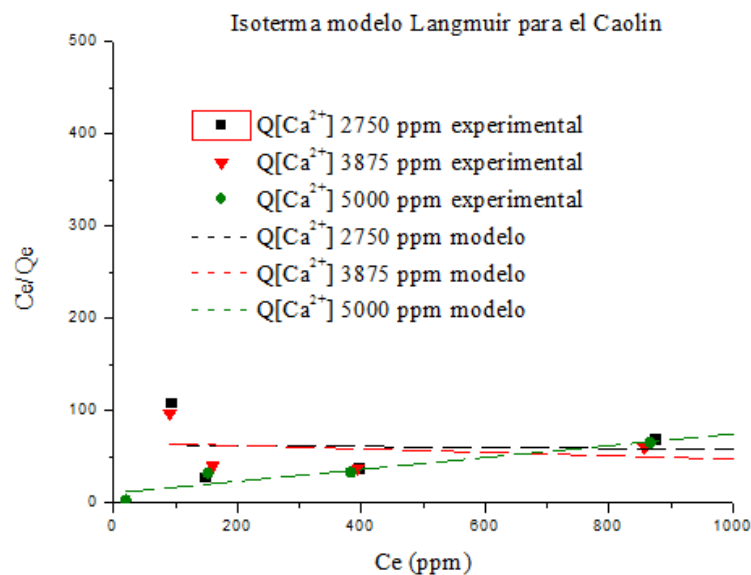
Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Si se sigue el aumento en la concentración del Pluronic la gráfica muestra un incremento de nuevo en la adsorción (figura 23 y 24). Esto ocurre debido a que las moléculas en solución que se encuentran en exceso se comienzan a unir por su parte hidrofóbica (bloque PPO) con la finalidad de reducir al máximo las interacciones entre esta y el agua, y comienzan a formar micelas las cuales se adsorben sobre la capa de pluronic superficial que se encuentra ya adsorbido reportando de nuevo un incremento en la intensidad de la adsorción. Diversos autores denominan este fenómeno como concentración superficial micelar crítica (CSMC) (Bodratti et al., 2015, 2017).

Figura 22.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de tipo Langmuir para el Caolín bajo concentraciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de Ca^{2+} .



Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Figura 23.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 hasta los 5000 ppm a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre caolín.

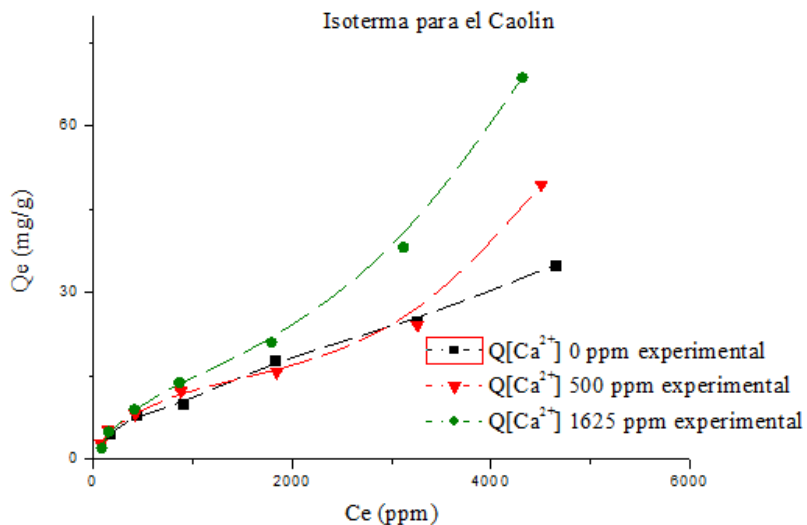
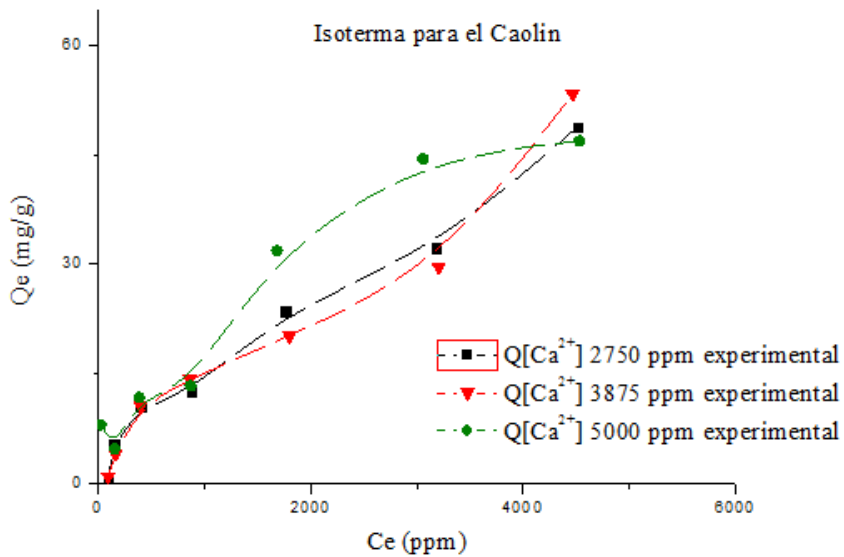


Figura 24.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 hasta los 5000 ppm a condiciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre caolín.



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

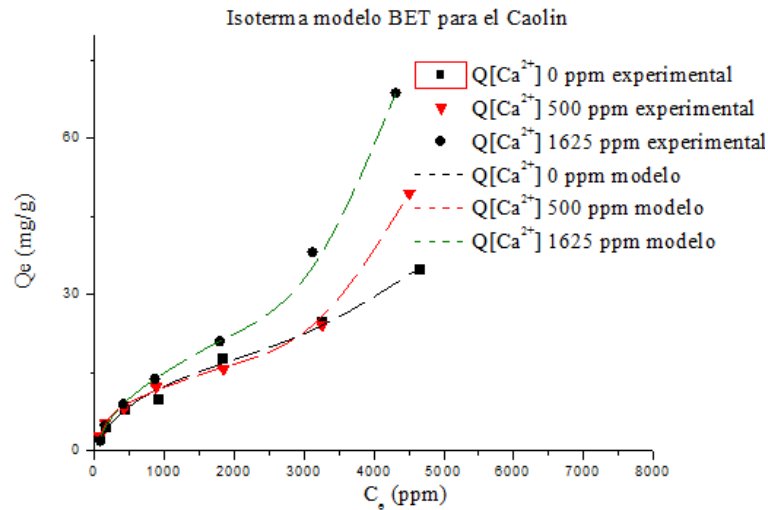
Los datos experimentales de la adsorción del surfactante se ajustaron nuevamente, pero esta vez tomando todo el rango de concentración de Pluronic F 68 estudiado (hasta 5000 ppm), al modelo BET (figura 25, 26 y 27). Este tipo de isothermas se ajustan al modelamiento de las isothermas de adsorción de tipo II planteado por Brunauer, Emmett y Teller (modelo BET), el cual es utilizado para modelar la adsorción en multicapa. A pesar de esta tendencia, debido a que no se realizó la determinación de la (CSMC) para las soluciones evaluadas no es posible establecer una relación entre la formación de micelas y el aumento en la adsorción del Pluronic. Este modelo BET puede ser presentado de forma lineal como es descrito en la sección **1.6.4 Isothermas de adsorción**, de esta manera, cuando se grafica el modelo lineal (figuras 28, 29 y 30) el modelo muestra ajustarse de una manera excelente, mostrando una vez más que para altas concentraciones, el tipo de adsorción que ocurre en el Caolín es descrito por las isothermas de adsorción del tipo II. Las tablas 5 a 7 muestran el ajuste de los datos obtenidos en laboratorio ajustados a las isothermas de adsorción propuestas y los datos de las isothermas Langmuir desfasados cuando se utilizan concentraciones superiores a los 1000 ppm, así como su ajuste al modelo BET.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS

EOR

Figura 25.

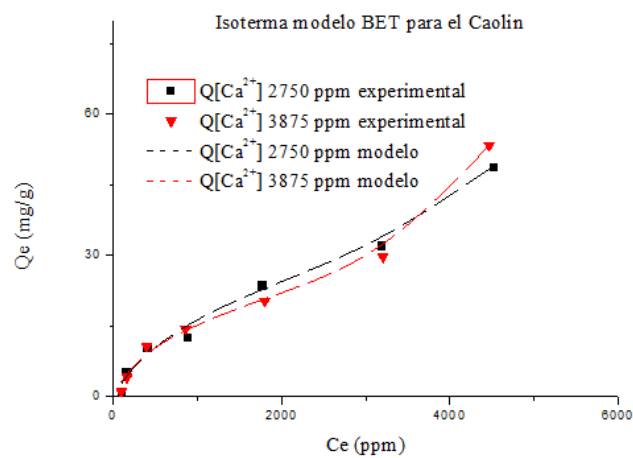
Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}).



Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín.

Figura 26.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET a condiciones de 2750 y 3875 ppm de dureza (Ca^{2+}).

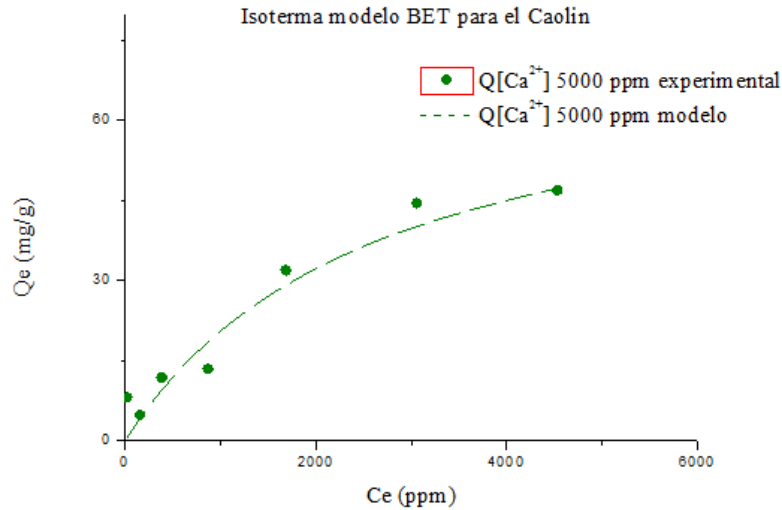


Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 27.

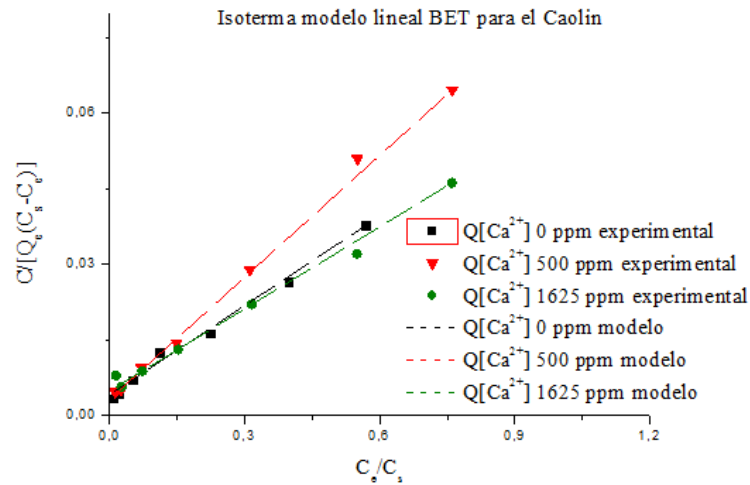
Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET a condiciones 5000 ppm de dureza (Ca^{2+}).



Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín.

Figura 28.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET linealizado a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}).

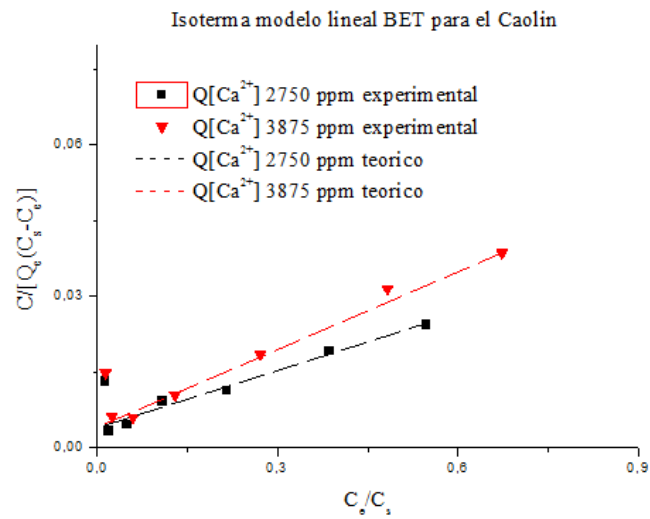


Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 29.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET linealizado a condiciones de 2750 y 3875 ppm de dureza (Ca^{2+}).



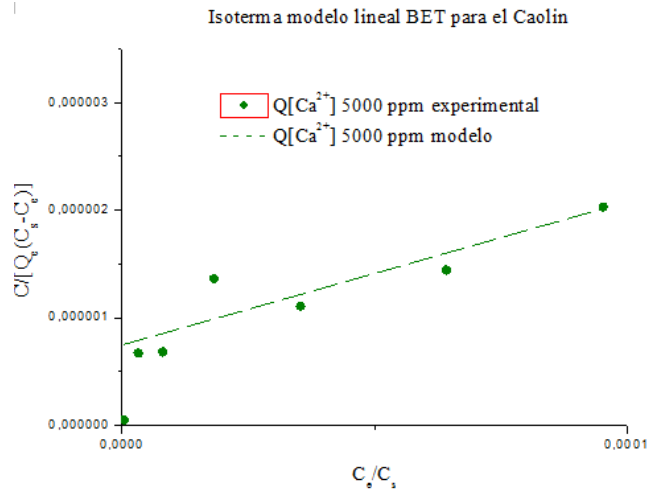
Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Figura 30.

Ajuste de los datos experimentales a la isoterma mediante el modelo BET linealizado a condiciones 5000 ppm de dureza (Ca^{2+}).



Nota: Los puntos representan los datos experimentales obtenidos de laboratorio, la línea punteada representa el modelo ajustado para el sustrato caolín.

Tabla 5.

Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos BET y GAB de 0 a 5000 ppm de Pluronic.

Caolín								
[Ca ²⁺] ppm	BET				GAB			
	q _s	C _{BET}	C _s	R ²	q _{max}	K _s	K _i	R ²
0	15,842	15,549	8,17E+03	0,99240	15,843	1,90E-03	1,22E-04	0,985
500	11,926	26,181	5,92E+03	0,9994	11,927	4,42E-03	1,69E-04	0,978
1625	16,899	12,286	5,67E+03	0,99974	16,902	2,16E-03	1,76E-04	0,981
2750	23,944	10,753	8,28E+03	0,99029	23,946	1,30E-03	1,21E-04	0,991
3875	18,056	13,892	6,64E+03	0,99578	18,057	2,09E-03	1,51E-04	0,994
5000	75,110	1,78E+04	4,76E+07	0,92853	75,372	3,72E-04	0,00E+00	0,929

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Arena Ottawa								
[Ca ²⁺] ppm	BET				GAB			
	q _s	C _{BET}	C _s	R ²	q _{max}	K _s	K _l	R ²
0	6,40E+06	3,70E+03	1,4939E+12	0,810	3,708	1,10E-02	2,28E-04	0,850
500	6,99E+06	4,05E+03	1,3034E+12	0,976	38,728	1,26E-03	1,43E-04	0,995
1625	8,60E+06	4,60E+03	8,4631E+11	0,923	100,567	2,03E-04	1,91E-04	0,952
2750	7,68E+06	4,45E+03	1,051E+12	0,960	88,548	2,16E-04	1,52E-04	0,976
3875	7,70E+06	2,28E+03	6,7885E+11	0,808	60,246	5,95E-05	2,01E-04	0,871
5000	9,30E+06	7,79E+02	2,5791E+11	0,756	47,338	4,52E-05	2,25E-04	0,828

Carbonato de Calcio								
[Ca ²⁺] ppm	BET				GAB			
	q _s	C _{BET}	C _s	R ²	q _{max}	K _s	K _l	R ²
0	3,56E+06	2,06E+03	1,823E+12	0,966	0,000	0,00018318	2,99E-04	0,715
500	1,86E+06	4,23E+03	1,0995E+12	0,969	47,338	4,5172E-05	2,25E-04	0,850
1625	3,20E+06	1,85E+03	2,0272E+12	0,923	47,338	4,5172E-05	2,25E-04	0,956
2750	4,42E+06	2,56E+03	1,5439E+12	0,930	47,338	4,5172E-05	2,25E-04	0,845
3875	3,68E+06	2,13E+03	1,8274E+12	0,979	47,338	4,5172E-05	2,25E-04	0,855
5000	5,64E+06	3,26E+03	1,4541E+12	0,851	47,338	4,5172E-05	2,25E-04	0,834

Tabla 6.

Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos Langmuir y Freundlich de 0 a 1000 ppm de Pluronic

Caolín						
[Ca ²⁺] ppm	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	b	R ²	k	n	R ²
0	13,091	0,003	0,9997	0,307	1,917	0,982
500	17,105	0,003	0,9768	0,257	1,743	0,976
1625	30,949	0,001	0,7692	0,066	1,241	0,944

Arena Ottawa						
[Ca ²⁺] ppm	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	b	R ²	k	n	R ²
0	7,930	0,002	0,928	0,186	2,024	0,962
500	29,551	0,003	0,653	1,351	2,567	0,785
1625	39,570	0,001	0,225	0,221	1,600	0,812

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

[Ca ²⁺] ppm	Carbonato de Calcio					
	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	b	R ²	k	n	R ²
0	3,537	0,005	0,7256	0,0002	0,689	0,824
500	3,996	0,004	0,6236	0,0000	0,246	0,661
1625	2,239	0,005	0,7439	0,0037	1,066	0,940

Tabla 7

Tabla de ajuste de los modelos y parámetros cinéticos de cada uno de los modelos Langmuir y Freundlich de 0 a 5000 ppm de Pluronic

[Ca ²⁺] ppm	Caolín		Arena Ottawa		Carbonato de Calcio	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²
0	0,798	0,988	0,005	0,738	0,197	0,906
500	0,475	0,957	0,000	0,901	0,000	0,676
1625	0,295	0,969	0,160	0,896	0,105	0,966
2750	0,162	0,871	0,150	0,916	0,113	0,856
3875	0,171	0,920	0,605	0,912	0,014	0,691
5000	0,770	0,680	0,251	0,896	0,145	0,792

3.2.2 Isotermas de adsorción para la arena ottawa

Para el caso de la Arena Ottawa se presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente en el Caolín. A bajas concentraciones de surfactante polimérico (inferiores a 1000 ppm) el comportamiento de la curva es descrito de una manera aceptable con el modelo Langmuir (Figura 31 y 32)

Esto ocurre debido a que a esta concentración las partes de la superficie que presentan mayor afinidad al Pluronic ya se han saturado por los contactos entre ella y los bloques (PEO) del Pluronic formándose la primera capa de adsorción. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de Pluronic en solución los lugares de la superficie menos afines al Pluronic comienzan a interactuar con él, reportando aumento en la adsorción. Este tipo de comportamientos son comúnmente representados por el modelo Langmuir.

Figura 31.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 para ajustada al modelo Langmuir usando como adsorbente arena ottawa bajo concentraciones de 0, 500 y 1625 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic

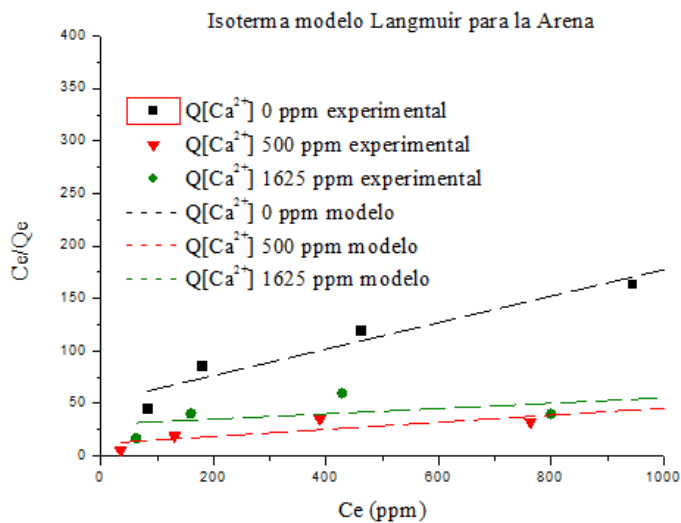
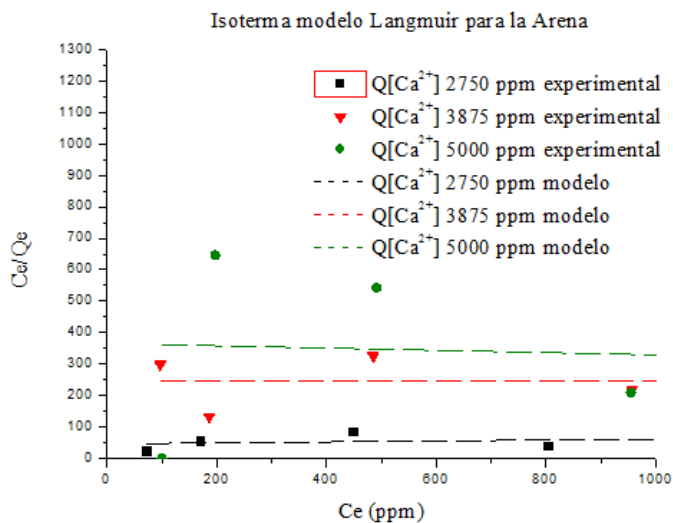


Figura 32

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo Langmuir usando como adsorbente arena ottawa bajo concentraciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS EOR

Cuando se analiza la isoterma completa (hasta los 5000 ppm), se puede observar la misma tendencia mostrada por el Caolín, a medida que aumenta la concentración de Pluronic en solución, su adsorción también se incrementa, mostrando una estabilización cerca de los 1000 ppm. Luego incrementa de nuevo sin alcanzar aún estabilización a los 5000 ppm (figuras 33 y 34).

Figura 33.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 hasta los 5000 ppm a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre arena ottawa.

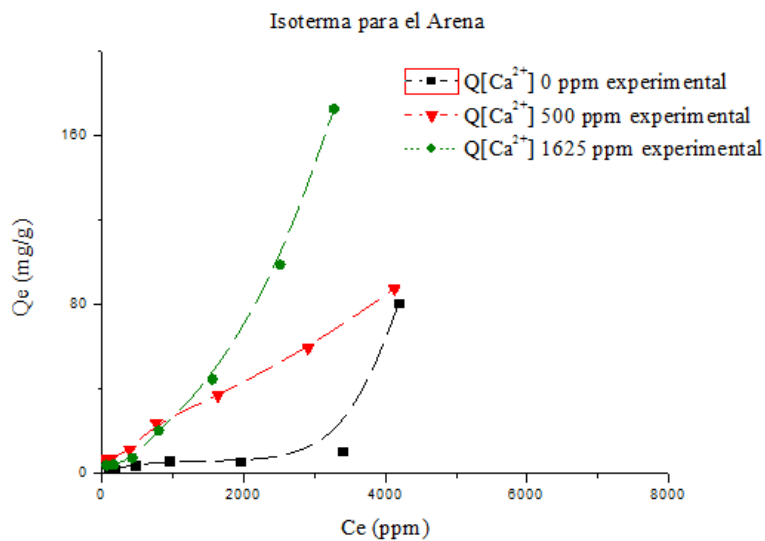
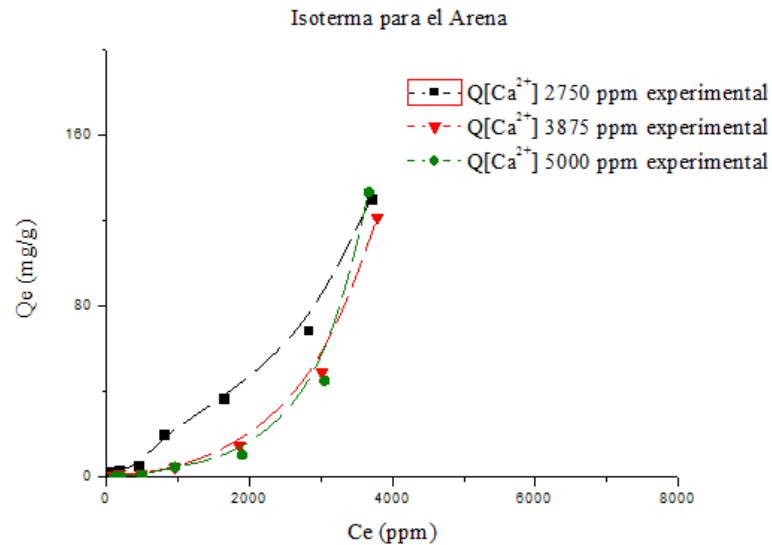


Figura 34.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 hasta los 5000 ppm a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre arena ottawa.



De manera similar al Caolín los datos experimentales de la adsorción estática fueron ajustados a los modelos BET y GAB. Las figuras 35 y 36 muestran solamente el ajuste del modelo GAB debido a que este modelo fue el que mejor representó los datos experimentales.

Luego de alcanzar una estabilización en la adsorción, aumentar la concentración de Pluronic en solución ocasiona de nuevo un incremento en la adsorción debido a la interacción entre las micelas formadas por el exceso de Pluronic y la capa ya adsorbida sobre el sustrato. Cabe recalcar que, como se mencionó en la sección **1.6.4 Isotermas de adsorción**, el modelo GAB es el modelo “correcto” de modelar la adsorción de fases sólido - líquido.

Figura 35.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo GAB usando como adsorbente arena ottawa bajo concentraciones de 0, 500 y 1625 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic

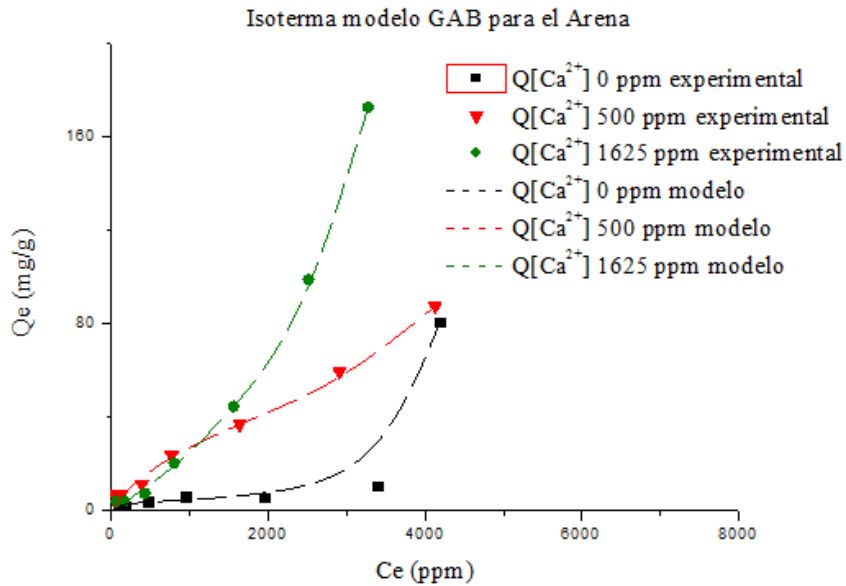
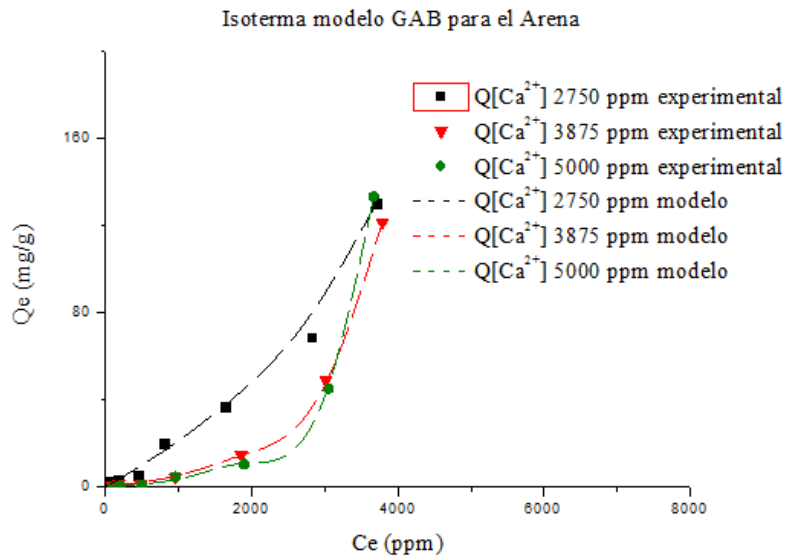


Figura 36.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 ajustada al modelo GAB usando como adsorbente arena ottawa bajo concentraciones 2750, 3875 y 5000 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS

EOR

Figura 37.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente carbonato de calcio bajo concentraciones de 0, 500 y 1625 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic.

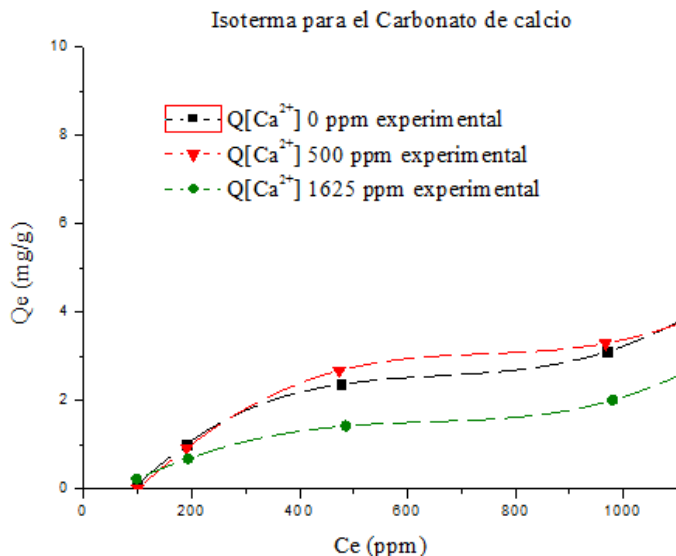


Figura 38.

Isoterma de la adsorción del Pluronic F 68 usando como adsorbente carbonato de calcio bajo concentraciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de Ca^{2+} y bajas concentraciones de Pluronic.

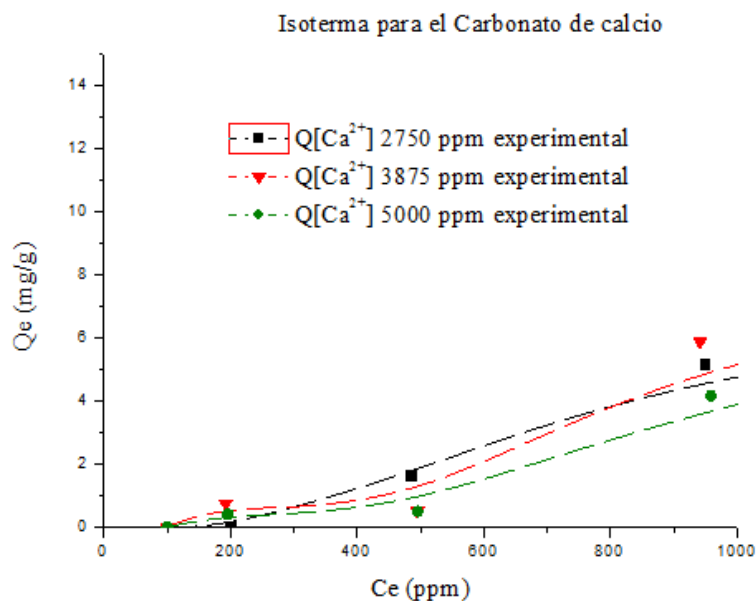
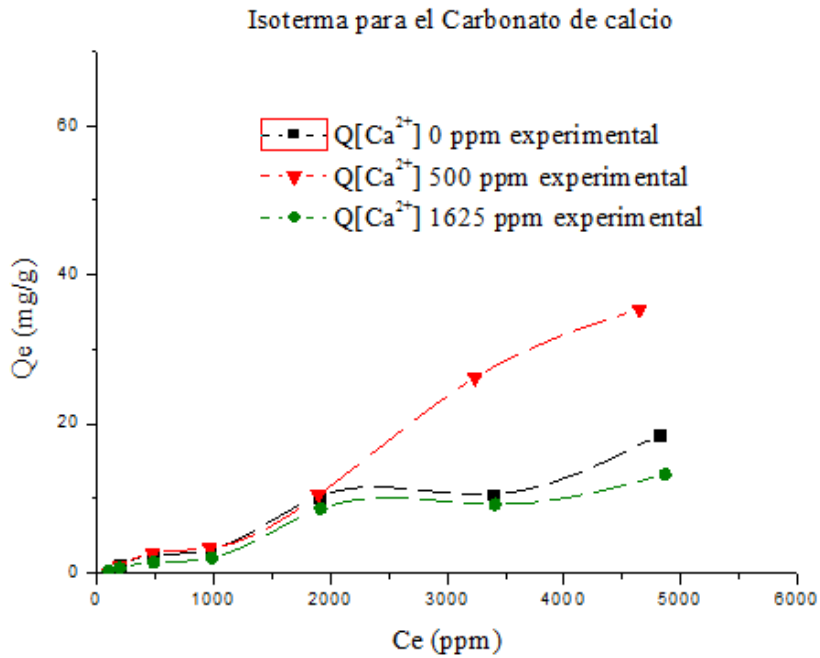


Figura 39.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 para hasta los 5000 ppm a condiciones de 0, 500 y 1625 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre carbonato de calcio.

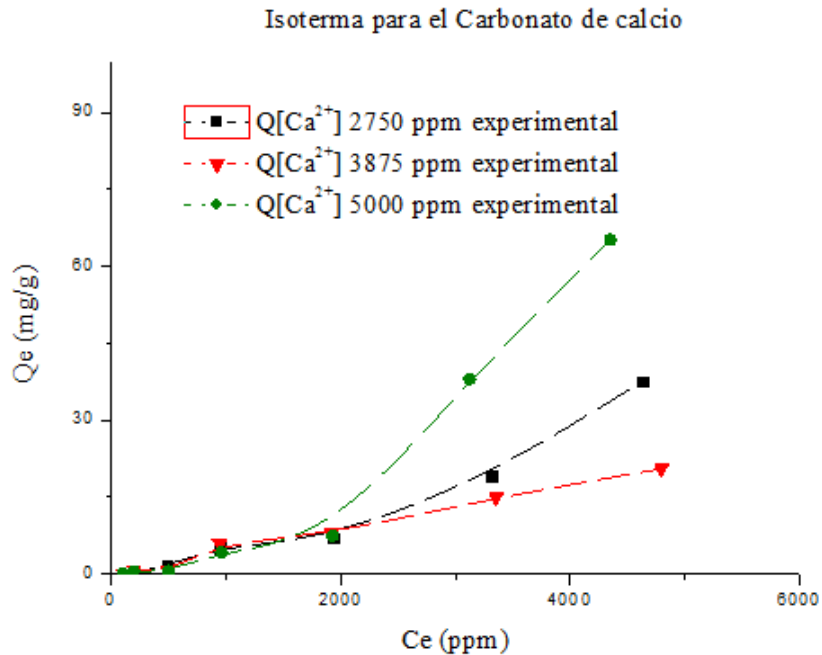


3.2.3 Isotermas de adsorción para el carbonato de calcio.

Como los anteriores sustratos evaluados, el carbonato de calcio presenta una estabilización a bajas concentraciones (figura 37 y 38) y con el aumento en la concentración, se presenta un incremento de nuevo en la adsorción (figuras 39 y 40).

Figura 40.

Isoterma de adsorción del Pluronic F 68 hasta los 5000 ppm a condiciones de 2750, 3875 y 5000 ppm de dureza (Ca^{2+}) sobre carbonato de calcio.



Si se analiza la isoterma completa (hasta los 5000 ppm) se puede observar que los datos experimentales presentan un comportamiento similar a los anteriores sustratos, mostrando una isoterma de la forma del tipo II (figuras 39 y 40)

3.3 Influencia de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción estática del Pluronic F 68.

Según Th. F. Tadros & Vincent, (1979) existen varios factores a tomar en cuenta cuando se considera el efecto neto de la adición de electrolitos en la adsorción de moléculas poliméricas neutras sobre superficies cargadas. Estos son explicados mediante (a) cambios en la solubilidad del polímero debido al incremento en la concentración de electrolitos (b) Cambios en la solubilidad

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

del polímero adsorbido debido a la mayor compactación de la doble capa eléctrica en la interfaz del sustrato al incrementar la concentración de electrolitos en solución, y (c) la competencia por la adsorción en la superficie entre el polímero y los iones en solución. En general los factores a y b tienden a incrementar la adsorción mientras que el factor c tiende a disminuirla.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de adsorción estática obtenidas para cada uno de los 3 sustratos seleccionados teniendo en cuenta los factores anteriormente mencionados.

3.3.1 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre arena ottawa.

En la interfase entre la solución de surfactante y la superficie del adsorbente mineral existen cargas eléctricas distribuidas de manera inequitativa que dan origen a un potencial eléctrico, el cual se encarga de formar una doble capa eléctrica. Cuando se incrementa la concentración de cationes disueltos en solución, estos ocasionan la compresión de esta doble capa eléctrica aumentando la cantidad de surfactante que puede ser adsorbido por la superficie (Maldonado, 2017b). En la figura 33 mostrada anteriormente se observa que para el caso del sustrato arena ottawa, incrementar la concentración de iones divalentes hasta 1625 ppm de Ca^{2+} ocasiona un incremento en la cantidad de surfactante polimérico adsorbido, pero cuando la concentración de iones divalentes sobrepasa la concentración de 1625 ppm de Ca^{2+} la figura 34 muestra una disminución en la cantidad de surfactante polimérico adsorbido con el aumento de la dureza.

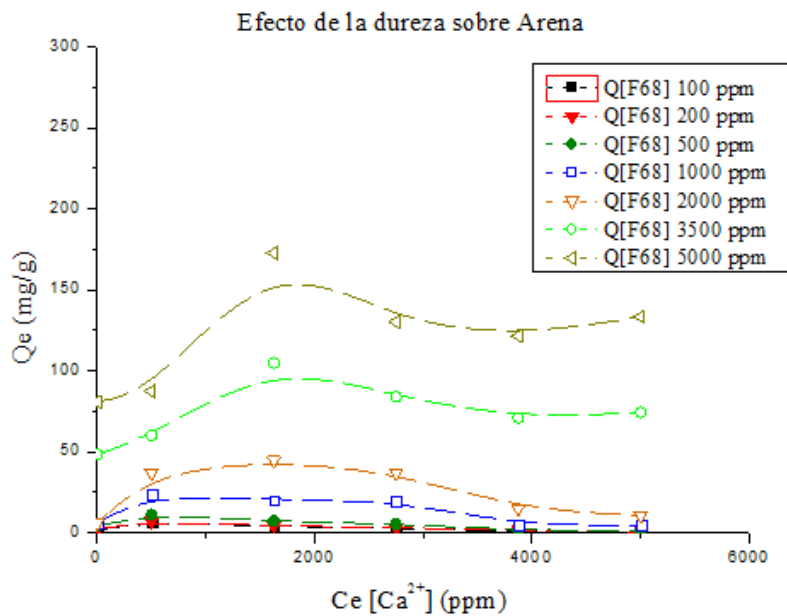
Esto puede ser evidenciado también al graficar la adsorción para una misma concentración de surfactante polimérico variando las condiciones de dureza (figura 41). Los resultados permiten evidenciar que existe un incremento en la intensidad de la adsorción del surfactante polimérico con el incremento en la concentración de iones divalentes hasta alcanzar un máximo cercano a los

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

valores de 1625 ppm Ca^{2+} , debido posiblemente a la compresión de la doble capa eléctrica. Si la concentración de iones divalentes sobrepasa estos valores, la adsorción del surfactante polimérico sobre la arena ottawa comienza a disminuir.

Figura 41.

Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre arena ottawa.



Estos resultados concuerdan con los resultados reportados por literatura. Se cree que la adsorción del Pluronic sobre la arena ottawa se debe primordialmente a la interacción entre los bloques PEO y la sílice presente en la arena mediante puentes de hidrógeno formados entre los grupos del oxígeno del bloque PEO y de silanol. Al incrementar la concentración de iones divalentes en solución, la fuerza iónica se incrementa causando una disociación de los grupos silanol del sílice y disminuyendo así la adsorción de los bloques PEO (Bodratti et al., 2017;

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

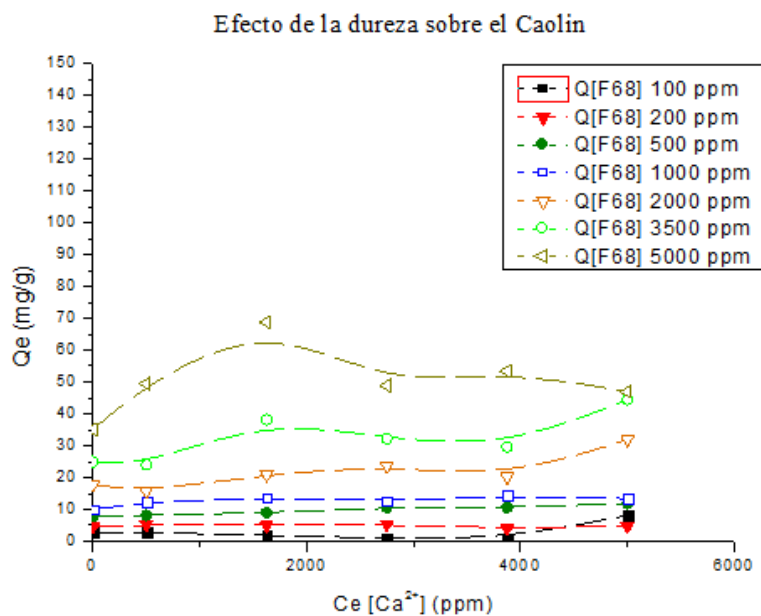
Elisseeva et al., 2005). De esta manera, después de cierta concentración los iones divalentes comienzan a competir con el Pluronic por su adsorción sobre la arena.

3.3.2 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre caolín.

En la figura 42 se muestra el cambio en los niveles de adsorción para una misma concentración de Pluronic F 68 en función de la concentración de iones divalentes Ca^{2+} .

Figura 42.

Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre caolín



En este caso se puede observar que a bajas concentraciones de Pluronic el incremento en la concentración de iones divalentes causa apenas aparentes incrementos en la adsorción del surfactante polimérico, por el contrario para el caso de altas concentraciones de Pluronic como el punto de 5000 ppm el comportamiento de la adsorción del Pluronic es similar al comportamiento

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

sobre la arena ottawa, incrementado a bajos valores de dureza y luego disminuyendo en los valores altos.

De esta manera el aumento en la concentración de iones divalentes Ca^{2+} para el caso del caolín también causa primero una compresión de la doble capa eléctrica que ocasiona un aumento en la adsorción y luego una disminución debido a la competencia entre los iones divalentes y el Pluronic para adsorberse sobre sustrato, tener en cuenta que para que este efecto ocurra debe haber suficiente concentración de Pluronic en solución, más de la requerida cuando se utiliza arena ottawa como sustrato adsorbente.

3.3.3 Efecto de los iones divalentes Ca^{2+} en la adsorción del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio.

En la figura 43 se muestra el cambio en los niveles de adsorción para una misma concentración de Pluronic F 68 en función de la concentración de iones divalentes Ca^{2+} .

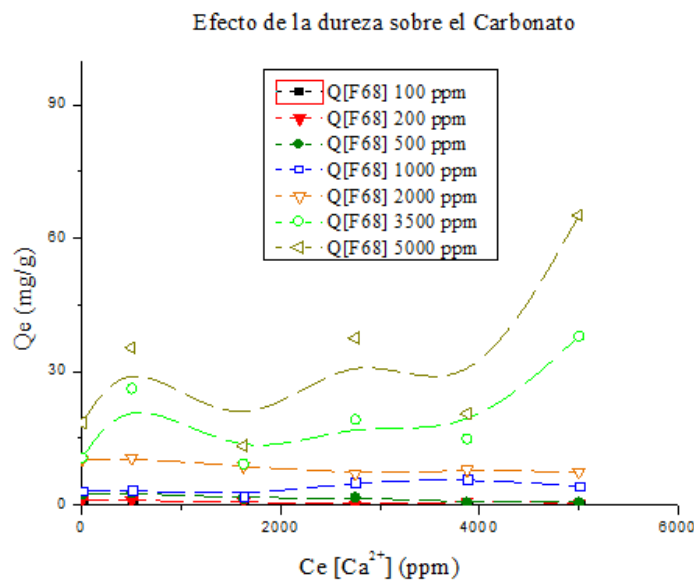
Cuando se tienen bajas concentraciones de Pluronic, por ejemplo, menos de 1000 ppm la variación en la adsorción por el incremento en la dureza es baja (figura 37 y 38), por el contrario cuando la concentración de Pluronic en solución sobrepasa los 1000 ppm, los cambios en la dureza inducen grandes variaciones en la adsorción del Pluronic (figuras 39 y 40). Esto ocurre porque así como en el caolín, cuando hay una mayor cantidad de Pluronic libre en solución, los cambios en la dureza causan una mayor influencia en la adsorción que cuando hay poca cantidad de Pluronic libre en solución. Estos cambios en la concentración de iones divalentes Ca^{2+} no siempre tienen la misma influencia en los niveles de adsorción para una misma concentración de Pluronic. Por ejemplo, para las curvas de 1000 y 2000 ppm de Pluronic, la adsorción disminuye al aumentar la dureza de la solución hasta llegar a un mínimo de adsorción (debido posiblemente a la preferencia

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

de los cationes por la superficie hasta saturarla). Si la dureza de la solución continua en aumento, la adsorción se incrementa hasta alcanzar valores cercanos a los obtenidos con soluciones sin presencia de iones divalentes (debido a la compresión de la doble capa eléctrica obtenida inicialmente), pero para la concentración de 3500 y 5000 ppm de Pluronic ocurre un comportamiento contrario a 1000 y 2000 ppm. Al principio con el incremento de la dureza la adsorción del Pluronic aumenta hasta alcanzar un máximo y luego disminuye. Este comportamiento se repite una vez más generando un comportamiento extraño para las curvas de 3500 y 5000 ppm. Este comportamiento puede ser debido a que tal y como se presenta en la tabla 10, la composición del Carbonato de Calcio a diferencia de la Arena y el Caolín no posee contenido de sílice, presentando de hecho una composición de Calcita en su mayoría lo cual genera que el efecto de la dureza en la adsorción tenga un comportamiento diferente a la estos dos sustratos.

Figura 43.

Efecto de la dureza en la adsorción estática del Pluronic F 68 sobre carbonato de calcio



3.4 Influencia del área superficial de los adsorbentes

Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol. La tabla 8 representa los resultados de los análisis de volumen de poro en cc/g, tamaño de poro en nm y el área superficial en m²/g para cada uno de los adsorbentes.

Tabla 8
Resultados de los análisis de los adsorbentes arena, caolín y carbonato de calcio

Muestra	Volumen de poro (cc/g)	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro nm
Carbonato de calcio	2.6 x10 ⁻⁴	0.27	-
Caolín	6.895 x10 ⁻³	1.24	42.91
Arena ottawa	3.2069 x10 ⁻²	10.64	16.16

A partir de los resultados reportados en la tabla 8 se observó que la muestra de arena ottawa presenta el menor valor de tamaño de poro y al mismo tiempo presenta el mayor valor de área superficial comparada con la muestra de caolín, la cual tiene un tamaño de poro mayor y por ende un área superficial menor.

Espectroscopia de infrarrojo, FT IR- ATR, La muestra de polímero Pluronic F 68 fue caracterizada mediante espectroscopia FTIR-ATR con el propósito de determinar de forma cualitativa su contenido de grupos funcionales. Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un equipo marca Nicolet IS50 FTIR de Thermo Scientific, el cual tiene acoplada una celda de reflectancia total atenuada equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con

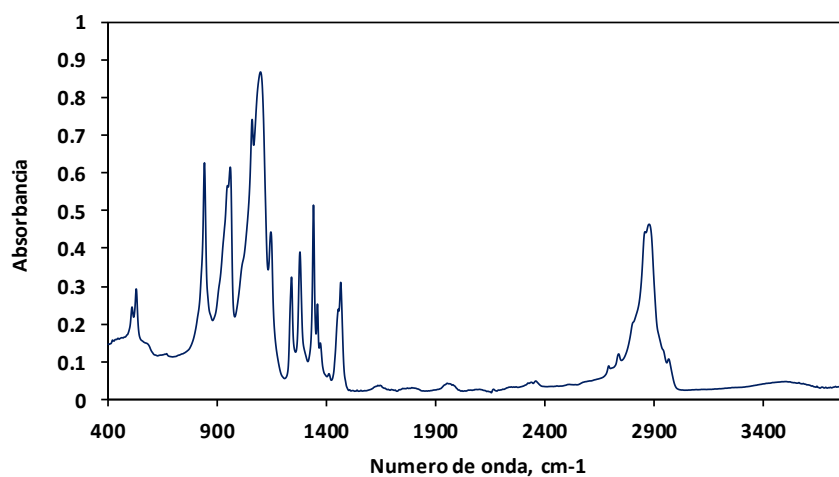
ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS EOR

ángulo de incidencia fijo de 45° . Los espectros IR obtenidos fueron normalizados usando el software OMNIC.

Relación de la composición del polímero mediante espectroscopia FTIR – ATR En la figura 44, Se registra el espectro FTIR-ATR para el polímero Pluronic F 68. Las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción se resumen en la Tabla 9.

Figura 44

Espectro de infrarrojo FTIR- ATR del surfactante polimérico.



El espectro FTIR de polímero Pluronic F68 se caracteriza por las intensidades de absorción en los números de onda principales a 3500 cm^{-1} y 1465 cm^{-1} correspondiente a la intensidad de los grupos OH terminales del polímero. Por otra parte, las intensidades de absorción a 2887 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} están asociados al estiramiento alifático C-H por ramificación y C-O principalmente de la interacción C-O-C. Los resultados reportados en este trabajo (tabla 9) son consistentes con la caracterización de polímeros de la misma familia de compuestos los cuales han

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

sido reportado por varios autores (Su et al., 2002 - 2003; Zheng et al., 2005; Karolewics et al., 2017).

Tabla 9.
Asignación de bandas para el polímero Pluronic F 68

Número de onda, cm^{-1}	Asignación
3500	Tensión -OH
2887	Estiramiento C-H simétrico de CH_2
1465	Flexión en el plano -OH
1360	Deformación simétrica CH_3
1340, 1280, 1240	Estiramiento CH_2
1125, 1100, 1060	Tensión C-O-C, C-O
960	Estiramiento CH_2

Por otra parte, en la tabla 10 se reporta un promedio de la composición de las muestras de Caolín, Carbonato y Arena Ottawa considerando el reporte presentado en literatura por varios autores (Morse et al., 1986; Ismail et al., 2011; Erdoğan et al., 2017). Los resultados permiten evidenciar que la muestra de Arena Ottawa presenta un mayor contenido de sílice en comparación al Caolín. Sin embargo, el caolín presenta una cantidad significativa de Al_2O_3 .

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Tabla 10.
Caracterización composicional de los adsorbentes

Sustrato	Composición
Caolín	SiO ₂ (46.1 %) y AlO ₃ (49.5 %)
Arena Ottawa	SiO ₂ (88.3 %) y AlO ₃ (5.5 %)
Carbonato de calcio	Calcita en su mayor porcentaje (Ca ₂ CO ₃)

Es de interés considerar que cuando el polímero Pluronic F 68 se encuentra disuelto en agua la banda de estiramiento C-O-C tiende a formar puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno presentes en la estructura de la molécula del polímero y las moléculas de agua (Su et al., 2002). Por otra parte, en otras investigaciones se ha logrado corroborar que la adhesión entre el polímero y las partículas de sílice (SiO₂) se atribuye principalmente a enlaces de hidrogeno entre los grupos de PEO y los grupos silanol (McNamee et al., 2011; Sarkar et al., 2013). Lo anterior permite esclarecer que debido al alto contenido de SiO₂ presente en la Arena Ottawa como se muestra en la tabla anterior, es una relación que facilita la interacción entre los grupos funcionales del polímero y los grupos funcionales del grupo SiO₂ contenidos en la superficie del adsorbente. En cuanto al área superficial de los tres (3) adsorbentes, los resultados también permitieron evidenciar que el área superficial juega un papel importante en la interacción con el adsorbente. De la misma manera, la caracterización por espectroscopia de infrarrojo muestra que el polímero presenta grupos funcionales, los cuales interactúan mediante fuerzas tipo puentes de hidrogeno. Por otra parte, la adhesión del polímero disminuye en las muestras con el aumento de la concentración de la sal, lo cual se puede interpretar como una interacción electrostática con la fracción de sílice cargada negativamente.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

En forma general, con los resultados obtenidos también se puede indicar que el fenómeno de adsorción en estudio depende de la presencia de los grupos funcionales de los adsorbentes, y por tanto su naturaleza es fundamental sobre la capacidad de adsorción. En este sentido, los resultados de caracterización corroboran que la naturaleza de la arena Ottawa, el área superficial y su afinidad química con el polímero permiten una cinética de adsorción preferente por polímero Pluronic en comparación a los demás adsorbentes empleados.

3.5 Influencia de la combinación de más de una variable en la adsorción del surfactante polimérico

En esta sección se analiza la influencia de la combinación de dos de los tres factores estudiados en la cantidad de surfactante polimérico adsorbido por los sustratos.

3.5.1 Impacto de la mineralogía y la concentración de surfactante polimérico en su adsorción.

El impacto en la adsorción del pluronic debido a su concentración utilizada sobre los diferentes tipos de mineralogías seleccionadas se ve reflejado en los gráficos de interacciones mostrados en las figuras 45 y 46.

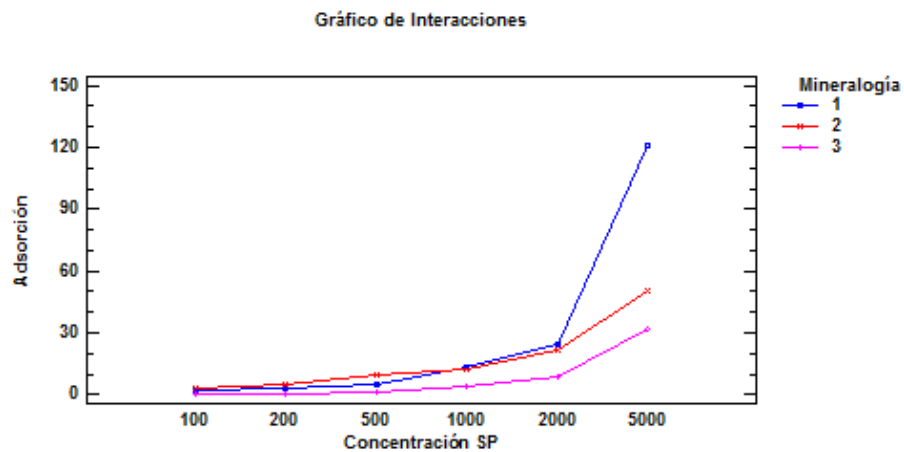
De la figura 45 se puede observar que, a valores de concentración inferiores a los 2000 ppm de Pluronic el tipo de mineralogía que se emplee no genera una mayor variación en la cantidad de pluronic adsorbido. De la figura se puede concluir que la tendencia de la adsorción de 100 a 2000 ppm es similar para las tres mineralogías empleadas. No obstante, al incrementar la concentración sobre los 2000 ppm de pluronic, se genera una mayor adsorción al emplearse la Arena Ottawa (mineralogía 1) que al emplear las demás mineralogías.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Esto es evidenciado de nuevo en la figura 46 en donde se puede observar que, cuando se presenta una concentración de Pluronic de 5000 ppm su adsorción va a depender del tipo de mineral del cual esté compuesto el sustrato, en este caso presentando una mayor variación en la adsorción cuando se emplea Arena Ottawa que cuando se emplean Carbonato de Calcio o Caolín a esta misma concentración.

Figura 45.

Gráfico del efecto de la interacción entre la mineralogía y la concentración del Pluronic sobre la adsorción.



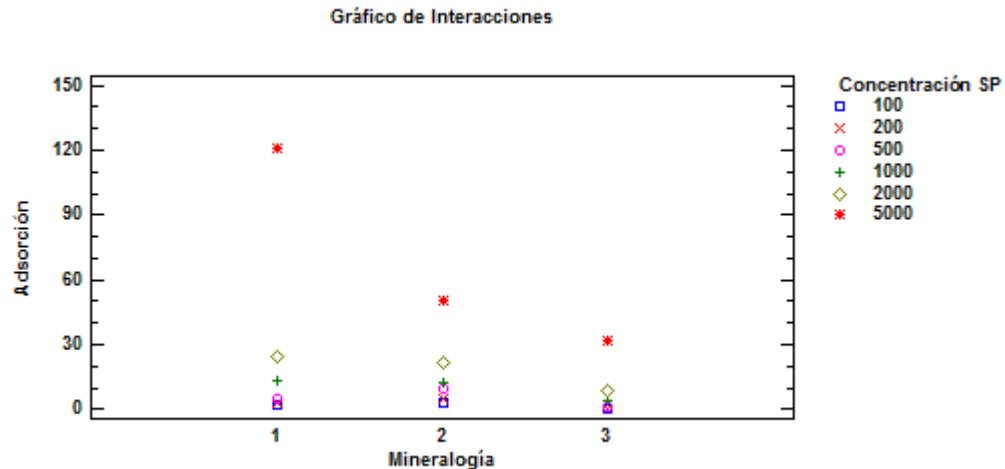
Nota: La mineralogía 1 corresponde a la arena Ottawa, la mineralogía 2 corresponde al Caolín y la mineralogía 3 corresponde al Carbonato de Calcio.

En general, respecto a lo anterior se podría establecer que la adsorción del Pluronic sobre la Arena Ottawa, Carbonato de Calcio y Caolín aumenta de una manera leve y constante, con valores similares siempre y cuando la concentración de pluronic se encuentre bajo los 2000 ppm. A concentraciones de pluronic mayores, la Arena Ottawa genera un gran aumento en la adsorción con respecto al Caolín y Carbonato de Calcio.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 46.

Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración del Pluronic y la mineralogía sobre la adsorción.



Nota: La mineralogía 1 corresponde a la arena Ottawa, la mineralogía 2 corresponde al Caolín y la mineralogía 3 corresponde al Carbonato de Calcio.

3.5.2 Impacto de la mineralogía y la concentración de iones divalentes en la adsorción del surfactante polimérico.

El impacto de estos dos factores en la adsorción del surfactante polimérico puede ser observado en las figuras 47 y 48.

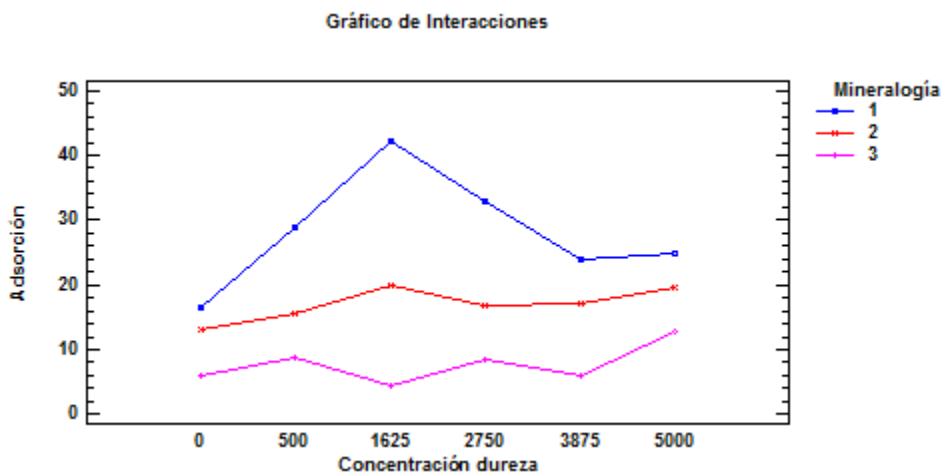
En el gráfico de la figura 47 se observa que tanto para el Caolín como para el Carbonato de Calcio el aumento en la concentración de iones divalentes causa poca variación en la adsorción. Por el contrario, cuando se utiliza la Arena Ottawa como sustrato la adsorción varía ampliamente en el rango de 500 ppm a 3875 ppm de iones divalentes. La adsorción del surfactante polimérico presenta un gran aumento al aumentar la concentración de iones divalentes hasta cercanos 1625 ppm debido a la compresión de la doble capa eléctrica, posterior a esto la adsorción del surfactante polimérico disminuye a medida que la concentración de iones divalentes del medio aumenta

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS EOR

causando una disociación de los grupos silanol del sílice, en mayor efecto para el sustrato Arena Ottawa.

Figura 47.

Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la mineralogía sobre la adsorción.



Nota: La mineralogía 1 corresponde a la arena Ottawa, la mineralogía 2 corresponde al Caolín y la mineralogía 3 corresponde al Carbonato de Calcio.

Esto es también evidenciado en la figura 48 al notar que la dispersión de los puntos de la Arena Ottawa (la cantidad de surfactante polimérico adsorbido) es mayor que la dispersión al utilizarse los sustratos Caolín y Carbonato de Calcio. .

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Figura 48.

Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la mineralogía sobre la adsorción.



Nota: La mineralogía 1 corresponde a la arena Ottawa, la mineralogía 2 corresponde al Caolín y la mineralogía 3 corresponde al Carbonato de Calcio.

3.5.2 Impacto de la dureza y la concentración de surfactante polimérico en su adsorción.

El impacto de la dureza Ca^{2+} y la concentración del surfactante son evidenciados en la figura 49. Del gráfico se puede concluir que a concentraciones menores de 2000 ppm la adsorción del surfactante polimérico no varía con el aumento en la concentración de iones divalentes. No obstante, cuando se alcanza la concentración de 5000 ppm la cantidad adsorbida difiere mucho dependiendo de la dureza del medio. Esto ocurre debido a que al haber una mayor cantidad de moléculas de Pluronic en el medio, el efecto de la variación en la dureza se hace más notable, pues hay una mayor cantidad de Pluronic disponible para interactuar con los iones divalentes.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCEOS

EOR

Figura 49.

Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la concentración de surfactante polimérico sobre la adsorción.

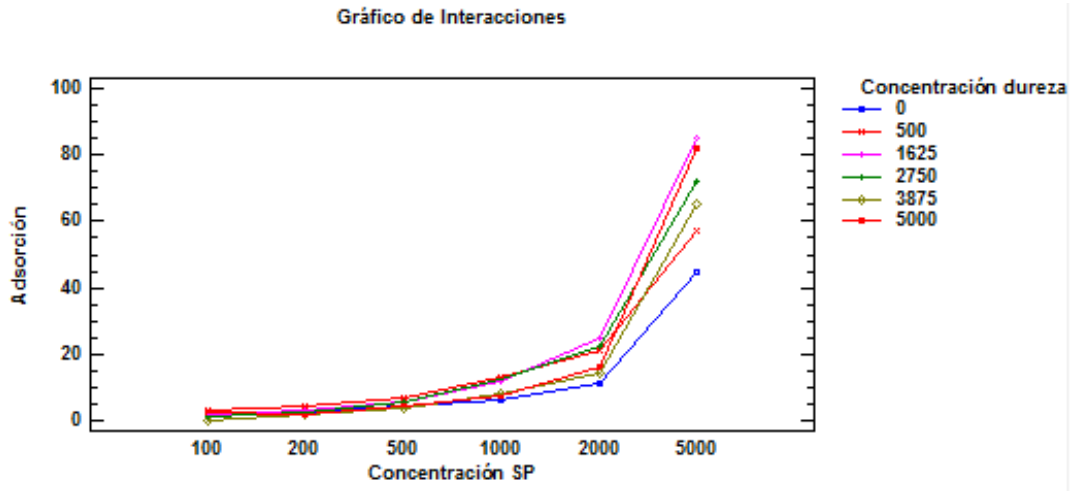
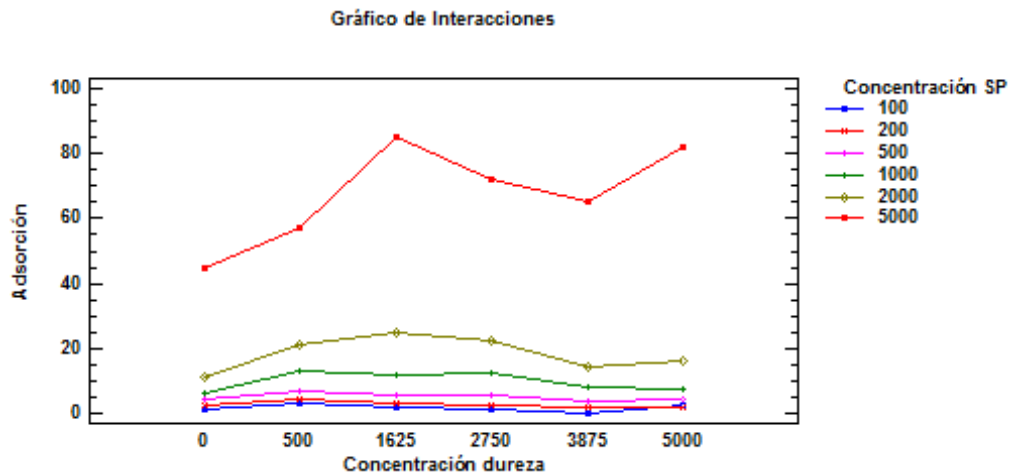


Figura 50.

Gráfico del efecto de la interacción entre la concentración de iones divalentes Ca^{2+} y la concentración de surfactante polimérico sobre la adsorción



Esto también se puede entender al observar la gráfica 50. El incremento en la dureza no genera una gran diferencia en la adsorción para concentraciones inferior a 2000 ppm pero al incrementar

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

la concentración a 5000 ppm, la adsorción del surfactante polimérico si depende de la dureza del medio presentando la mayor adsorción a condiciones intermedias de dureza 1625 ppm – 2750 ppm.

4. Conclusiones

- En forma general, considerando los resultados obtenidos en esta investigación, se puede indicar que las isotermas utilizadas permiten construir la cinética de adsorción mediante resultados experimentales dentro de un amplio rango de variabilidad. Se deja en evidencia que la abundancia de los grupos C-O-C y OH presentes en el polímero Pluronic, el contenido de los grupos SiO₂ y el área superficial del adsorbente, son variables fundamentales lo cual indican la composición química del medio y la textura del adsorbente son importantes para el análisis del fenómeno de adsorción.
- La adsorción del Pluronic F68 sobre los sustratos Caolín, Carbonato de Calcio y Arena Ottawa a bajas concentraciones de pluronic es descrita mediante el modelo de isotermas de adsorción de Langmuir, lo que indica que la adsorción se da en forma de mono capa.
- Al aumentar la concentración del Pluronic en solución los datos experimentales de adsorción de los sustratos Caolín y Carbonato de Calcio se ajustan perfectamente al modelo de adsorción de BET, mientras que para la Arena Ottawa los datos experimentales se ajustan de una mejor manera al modelo GAB. De cualquier manera,

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

los tres sustratos son descritos mediante modelos multicapa para altas concentraciones Pluronic.

- Cuando se tienen bajas concentraciones de Pluronic en solución la variación de la dureza y la mineralogía no causa grandes cambios en la adsorción. Se evidenció un rango para la concentración de iones divalentes en el cual hay un punto máximo de adsorción, este rango tiene una mayor variación cuando la concentración de surfactante polimérico aumenta en la solución. La Arena Ottawa es el sustrato que reporta una mayor variación en la adsorción para las distintas concentraciones de dureza.
- La mayor variación de la adsorción del surfactante polimérico se presenta para la Arena Ottawa, seguido del caolín y finalmente causando un menor efecto en la variación de la adsorción para el Carbonato de Calcio

5. Recomendaciones

- Se recomienda estudiar el efecto del pH en la adsorción del surfactante polimérico pues se entiende que a un bajo pH la solución se encuentra cargada con cationes H^+ que pueden competir con las moléculas de Pluronic por adsorberse sobre superficies con cargas negativas como la arena.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

- Realizar pruebas de solubilidad del Pluronic F 68 para encontrar la concentración de saturación de la fase líquida y poderla relacionar con las teóricas obtenidas por los modelos GAB y BET
- Calcular la concentración micelar crítica del Pluronic F68 podría también ayudar a determinar si tiene alguna relación con la capacidad teórica de adsorción de la monocapa del adsorbente (q_s) obtenida por los modelos BET y GAB.

Referencias Bibliográficas

Ardila, A. F. A., & Arévalo, L. A. S. (2018) Evaluación técnica de la implementación de un surfactante polimérico en un campo Colombiano mediante desplazamientos en medios porosos. Santander, Colombia, Universidad Industrial de Santander.

Bastrzyk, A., Polowczyk, I., Szelag, E., & Sadowski, Z. (2011). Adsorption and co-adsorption of PEO-PPO-PEO block copolymers, surfactants, and their influence on zeta potential of magnetite and dolomite. *Physicochemical problems of mineral processing*, 281-293 14.

Baviere, M., Ruaux, E., & Defives, D. (1993). Sulfonate Retention by Kaolinite at High pH - Effect of Inorganic Anions. *SPE Reservoir Engineering*, 8(02), 123-127.

Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., & Mandal, A. (2013). Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99.

Bodratti, A. M., Sarkar, B., & Alexandridis, P. (2017). Adsorption of poly(ethylene oxide)-containing amphiphilic polymers on solid-liquid interfaces: Fundamentals and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 244, 132-163.

Bodratti, A. M., Wu, J., Jahan, R., Sarkar, B., Tsianou, M., & Alexandridis, P. (2015). Mono- and Di-valent Salts as Modifiers of PEO-PPO-PEO Block Copolymer Interactions with Silica Nanoparticles in Aqueous Dispersions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(12)

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Botett, J. A. C. (2017.). Evaluación del efecto de la mojabilidad sobre la retención del surfactante a partir de desplazamiento en medios porosos. Santander, Colombia, Universidad Industrial de Santander.

Co, L., Zhang, Z., Ma, Q., Watts, G., Zhao, L., Shuler, P. J., & Tang, Y. (2015). Evaluation of functionalized polymeric surfactants for EOR applications in the Illinois Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134, 167-175.

Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15(1), 65-73.

Elisseeva, O. V., Besseling, N. A. M., Koopal, L. K., & Cohen Stuart, M. A. (2005). Influence of NaCl on the Behavior of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers in Solution, at Interfaces, and in Asymmetric Liquid Films. *Langmuir*, 21(11), 4954-4963.

Emmett, P. H., Brunauer, S., & Love, K. S. (1938). The measurement of surface areas of soils and soil colloids by the use of low temperature van der waals adsorption isotherms. *Surface areas of soils and soil colloids*. 57-65

Farn, R. J. (Ed.). (2006). *Chemistry and technology of surfactants*. Blackwell Pub.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.

Ghosh, P., & Mohanty, K. K. (2016). Foams with Wettability Alteration for Oil-Wet Carbonate Rocks. SPE Improved Oil Recovery Conference. SPE Improved Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA.

Green, D. W., & Willhite, G. P. Henry L. Doherty. (1998) Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers. *Enhanced oil recovery (Vol. 6)*

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Guo, L., Han, M., Fuseni, A., & AlSofi, A. (2016). Laboratory Investigation of Polymeric Surfactants for EOR in High Salinity and High Temperature Reservoir. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman.

Iruthayaraj, J., Poptoshev, E., Vareikis, A., Makuška, R., van der Wal, A., & Claesson, P. M. (2005). Adsorption of Low Charge Density Polyelectrolyte Containing Poly(ethylene oxide) Side Chains on Silica: Effects of Ionic Strength and pH. *Macromolecules*, 38(14), 6152-6160.

Lai, N., Dong, W., Ye, Z., Dong, J., Qin, X., Chen, W., & Chen, K. (2013). A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 1888-1896.

Leonhardt, B., Ernst, B., Reimann, S., Steigerwald, A., & Lehr, F. (2014). Field Testing The Polysaccharide Schizophyllan: Results of The First Year. SPE Improved Oil Recovery Symposium. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

Levitt, D. B., Jackson, A. C., Heinson, C., & Britton, L. N. (2006). Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants. *Society of petroleum engineers* 11.

Li, B., Liu, Z., Fei, C., Lv, J., Chen, X., & Li, Y. (2018). Polymeric Surfactant for Enhanced Oil Recovery- Microvisual, Core-Flood Experiments and Field Application. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman.

Li, J.-T., Caldwell, K. D., & Rapoport, N. (1994). Surface Properties of Pluronic-Coated Polymeric Colloids. *Langmuir*, 10(12), 4475-4482.

Lin, Y., & Alexandridis, P. (2002). Temperature-Dependent Adsorption of Pluronic F127 Block Copolymers onto Carbon Black Particles Dispersed in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42), 10834-10844.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Lin, Y., Smith, T. W., & Alexandridis, P. (2002). Adsorption of a Rake-Type Siloxane Surfactant onto Carbon Black Nanoparticles Dispersed in Aqueous Media. *Langmuir*, 18(16), 6147-6158.

Lin, Y., Smith, T. W., & Alexridis, P. (2002). Adsorption of Amphiphilic Copolymers on Hydrophobic Particles in Aqueous Media. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(4), 539-553.

Londoño, A. K. C., & Paternina, C. A. C. (2017). Influencia de la salinidad y la dureza del agua sobre la adsorción estática de surfactantes extendidos en el medio poroso. Santander, Colombia, Universidad Industrial de Santander

Maia, A. M. S., Borsali, R., & Balaban, R. C. (2009). Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 505-509.

Vargas, S. A. M. (2017). Evaluación del efecto de los iones divalentes presentes en el agua de formación sobre la adsorción estática de un surfactante extendido mediante resonancia magnética nuclear y pruebas de laboratorio. Santander, Colombia, Universidad Industrial de Santander.

Malmsten, M., Linse, P., & Cosgrove, T. (1992). Adsorption of PEO-PPO-PEO block copolymers at silica. *Macromolecules*, 25(9), 2474-2481.

Molano, A. M. J. (2009). Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Santander, Colombia, Universidad Industrial de Santander.

Nejadnik, M. R., Olsson, A. L. J., Sharma, P. K., van der Mei, H. C., Norde, W., & Busscher, H. J. (2009). Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir*, 25(11), 6245-6249.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Nelson, R. C. (1981). Further Studies on Phase Relationships in Chemical Flooding. En D. O. Shah (Ed.), *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery* (pp. 73-104). Springer US.

Nuysink, J., & Koopal, L. K. (1982). The effect of polyethylene oxide molecular weight on determination of its concentration in aqueous solutions. *Talanta*, 29(6), 495-501.

Pope, G. A., Tsaur, K., Schechter, R. S., & Wang, B. (1982). The Effect of Several Polymers on the Phase Behavior of Micellar Fluids. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(06), 816-830.

Raffa, P., Broekhuis, A. A., & Picchioni, F. (2016). Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, 723-733.

Raffa, P., Wever, D. A. Z., Picchioni, F., & Broekhuis, A. A. (2015). Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications. *Chemical Reviews*, 115(16), 8504-8563.

Sakai, K., Vamvakaki, M., Smith, E. G., Wanless, E. J., Armes, S. P., & Biggs, S. (2008). Adsorption characteristics of zwitterionic diblock copolymers at the silica/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 383-394.

Sarkar, B., Venugopal, V., Tsianou, M., & Alexandridis, P. (2013). Adsorption of Pluronic block copolymers on silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 155-164.

Saxena, N., Kumar, S., & Mandal, A. (2018). Adsorption characteristics and kinetics of synthesized anionic surfactant and polymeric surfactant on sand surface for application in enhanced oil recovery. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 13(4), e2211.

Sharma, H. (2016). Study of geochemical interactions during chemical EOR processes. Texas, US, The University of Texas at Austin.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS EOR

Sheng, J. J. (2011). Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Gulf Professional Pub, Elsevier 200-300.

Styrkas, D. A., Bütün, V., Lu, J. R., Keddie, J. L., & Armes, S. P. (2000). PH-Controlled Adsorption of Polyelectrolyte Diblock Copolymers at the Solid/Liquid Interface. *Langmuir*, 16(14), 5980-5986. f

Tadros, Th. F., & Vincent, B. (1979). The influence of electrolytes on the adsorption of poly(vinyl alcohol) on polystyrene particles and on the stability of the polymer-coated particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 72(3), 505-514.

Tadros, Tharwat F. (2015). *Interfacial Phenomena and Colloid Stability: Basic Principles*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Taylor, A. J., Taylor, A. J., Wood, F. W., Douglas, H. W., Suwa, T., Watanabe, T., Okamoto, J., & Machi, S. (1980). Influence! Of Temperature and Electrolytes on the Adsorption of Poly(ethylene oxide)-Poly (propylene oxide) Block Copolymer on Polystyrene Latex and on the Stability d the Polymer-Coated Particles'. *The Journal of Physical Chemistry*

Villegas, J. P., Arcila, N., Ortega, D., Franco, C. A., & Cortés, F. (2017). Remoción de hidrocarburos de aguas de producción de la industria petrolera utilizando nanointermedios compuestos por SiO₂ funcionalizados con nanopartículas magnéticas. *DYNA*, 84(202), 65-74.

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan—Equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39(6), 695-704.

Yahaya, G. O., Ahdab, A. A., Ali, S. A., Abu-Sharkh, B. F., & Hamad, E. Z. (2001). Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide. *Polymer*, 42(8), 3363-3372.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UN AGENTE QUÍMICO UTILIZADO EN PROCESOS
EOR

Zhao, Y., Zhou, J., Xu, X., Liu, W., Zhang, J., Fan, M., & Wang, J. (2009). Synthesis and characterization of a series of modified polyacrylamide. *Colloid and Polymer Science*, 287(2), 237-241.