

Evaluación experimental del uso de agregados sólidos como desestabilizadores de sistemas surfactante/aceite/agua derivados de procesos de inyección de surfactantes

Alexandra Katherine Londoño Camacho

Trabajo de Grado para Optar por el título de Magister en Ingeniería Química

Director

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Procesos y Productos

Codirectores

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Ingeniería Química

Samuel Fernando Muñoz Navarro

M.Sc., en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A Dios que me ha guiado en cada proyecto que emprendo, dándome sabiduría, inteligencia y fortaleza.

A mi madre Maria y mi familia que me han apoyado de forma incondicional; a mis abuelitos por su amor y su compañía; a mis hermanos por siempre estar ahí para mí, a mis sobrinos por alegrarme la vida con sus travesuras.

A mis amigos y compañeros que siempre me apoyaron en este proceso, a Andrey y el profe Adán, quienes me dieron una mano amiga cuando la necesitaba y finalmente para todos aquellos que de alguna forma fueron parte de este logro más en mi vida.

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a Dios por permitirme cursa esta maestría, por la vida, por su amor incondicional y darme fuerzas para seguir adelante. También, me gustaría agradecer y dedicarle este trabajo a mi madre, que siempre ha estado conmigo apoyándome y dándome su ejemplo para ser una mujer integra y temerosa de Dios. También quiero agradecer a mi director, el profesor Ronald Mercado, por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación FIRST, por sus enseñanzas y su paciencia. Al profesor Julio y al grupo de investigación GIMBA por su apoyo constante en el transcurso de toda la carrera y brindarme siempre la mano y, por otra parte, quiero agradecer al profesor Samuel Muñoz y a GRM por recibirme con los brazos abiertos para hacer parte del grupo nuevamente.

Adicionalmente, agradezco a la Universidad Industrial de Santander y a la Coordinación de Posgrados de ingeniería Química por el apoyo en la consecución de este logro académico.

Tabla de contenido

Introducción	13
1. Objetivos.....	17
1.1 Objetivo General	17
1.2 Objetivos Específicos	17
2. Generalidades de surfactantes y formulación de sistemas W/S/O según Winsor.....	18
2.1 Inyección de Surfactantes.....	18
2.1.1 Surfactantes.....	20
2.1.2 Clasificación de Surfactantes	21
2.1.3 Adsorción de surfactantes en la interfase O/W.....	25
2.1.4 Mecanismos de formación de emulsiones y microemulsiones	32
2.1.5 Formulación y surfactantes	36
2.2 Adsorción de surfactantes en el Medio Poroso	40
2.2.1 Mecanismos de Adsorción de Surfactantes sobre Sustratos	49
2.2.2 Parámetros que Afectan la Adsorción de Surfactante.....	51
2.3 Proceso de Heterofloculación.....	54
2.3.1 Mecanismos de Heterofloculación.....	54
3. FASE I: Formulación de Sistemas Surfactante/Agua/Aceite Winsor I y Winsor III usando como Agente Emulsificante el Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS).....	63
3.1 Materiales	65
3.1.1 Reactivos.....	65
3.1.2 Instrumental	67
3.2 Procedimiento Experimental	67
3.2.1 Comportamientos de fases	69
3.3 Análisis de Resultados	70
3.3.1 Determinación de la salinidad óptima.....	71
4. FASE II: Absorción Estática de Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) en Distintos Agregados sólidos a Condiciones de Salinidad WI y WIII.....	72
4.1 Materiales	72
4.1.1 Reactivos.....	72
4.1.2 Equipos	74

4.2	Procedimiento Experimental	75
4.2.1	Determinación Concentración Micelar Critica (CMC).....	75
4.2.2	Pruebas de adsorción estática de surfactante en la interfase sólido líquido..	75
4.2.3	Caracterización de los sólidos utilizados en las pruebas de adsorción	77
4.3	Análisis de resultados.....	78
4.3.1	Caracterización de agregados sólidos	78
4.3.2	Medición concentración micelar critica (CMC)	82
4.3.3	Medición concentración de surfactante	83
4.3.4	Curvas de calibración a 2 y 5% wt NaCl	85
4.3.5	Isotermas de adsorción.....	88
5.	FASE III: Eficiencia de Desestabilización de Sistemas Surfactante/Agua/Aceite usando Carbonato de Calcio y Colas de Ilmenita.	96
5.1	Materiales	97
5.1.1	Reactivos.....	97
5.1.2	Equipos	98
5.2	Procedimiento Experimental	100
5.2.1	Medición de Grasas y Aceite por espectrofotometría UV Vis	104
5.2.2	Cálculo de Eficiencia de remoción de aceite	108
5.3	Análisis de Resultados	108
5.3.1	Caracterización emulsiones a 2 y 5% wt NaCl.....	108
5.3.2	Eficiencia de desestabilización usando CaCO ₃	112
5.3.3	Eficiencia de desestabilización usando colas de ilmenita.....	116
5.3.4	Eficiencia de desestabilización por área superficial de los sólidos.....	119
5.3.5	Comparación de la eficiencia de desestabilización de los agregados sólidos (CaCO ₃ y FeTiO ₃) contra desemulsificantes químicos de uso comercial.....	122
6.	Conclusiones	128
7.	Recomendaciones	129
	Referencias Bibliográficas	130
	Apéndices.....	156

Lista de Figuras

Figura 1	Representación Proceso de inyección de surfactantes.....	19
Figura 2	Estructura molecular de un surfactante	21
Figura 3	Clasificación de surfactantes según su carga.....	22
Figura 4	Estructura de surfactantes extendidos, a) R-(PO) _x -SO ₄ Na b) R-(PO) _y -(EO) _z -SO ₄ Na.....	25
Figura 5	Representación de surfactantes adsorbidos en la interfase acuosa-oleica	27
Figura 6	Comportamiento de la tensión interfacial al añadir surfactante	28
Figura 7	Comportamiento de fase	37
Figura 8	Comportamiento de fases y cambios en la curvatura por barrido de salinidad .	38
Figura 9	Cambios en la tensión interfacial y solubilidad según el comportamiento de fases	40
Figura 10	Tipos de adsorción.....	42
Figura 11	Fuerzas de atracción y repulsión de surfactantes en función de la carga superficial del sólido.....	44
Figura 12	Modelo de adsorción de surfactantes de dos pasos	47
Figura 13	Modelo de adsorción de surfactantes de cuatro pasos	47
Figura 14	Teoría de la doble capa eléctrica	49
Figura 15	Mecanismos de adsorción de surfactantes interfase sólido/líquido.....	51
Figura 16	Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de un surfactante aniónico.....	53
Figura 17	Formación de monocapa de surfactante sobre la superficie sólida	55
Figura 18	Movimiento browniano y gotas de aceite atraídas hacia la superficie del sólido	56
Figura 19	Mecanismo de desorción de surfactante y coalescencia de gotas adicionales.	57
Figura 20	Mecanismo de adsorción electrostática del emulsificante sobre el agregado .	58
Figura 21	Clasificación de los mecanismos de adsorción de contaminantes.....	61
Figura 22	Eficiencia de remoción usando nanopartículas magnéticas	63
Figura 23	Estructura del SDBS.....	65
Figura 24	CMC Dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS)	66
Figura 25	Comportamiento de fases del sistema en función de un barrido de salinidad.	71
Figura 26	Volumen microemulsion Winsor III.....	72
Figura 27	Microscopia de las colas de ilmenita utilizada	73
Figura 28	Parámetros del diseño experimental Fase II.....	76
Figura 29	Procedimiento adsorción estática de surfactantes en la interfase sólido-líquido	77
Figura 30	Distribución del tamaño de partículas en A) Bentonita B) Carbonato de Calcio C) Colas de Ilmenita y D) Óxido de Sílice.	79
Figura 31	Potencial zeta sólidos al pH de la formulación.....	81

Figura 32 Turbidez en función de la concentración de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) a 2 y 5% NaCl.	83
Figura 33 Barrido espectral a diferentes concentraciones de Dodecilsulfonato de sodio (SDBS) a 2 y 5% NaCl.....	84
Figura 34 Derivación de la curva de calibración a partir de regresión lineal teniendo en cuenta la Ley de Lambert Beer	85
Figura 35 Curva de calibración Dodecilsulfonato de sodio (SDBS) 2 y 5%wt NaCl	86
Figura 36 Curva de calibración ajustada Dodecilsulfonato de sodio (SDBS)...	87
Figura 37 A y B Isotherma de adsorción de cantidad de surfactante adsorbido por gramo de solido en función del tipo de agregado sólido. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl	89
Figura 38 A y B Isotherma de adsorción de cantidad de surfactante adsorbido por área superficial del solido en función del tipo de agregado sólido. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl	96
Figura 39 Molécula SPAN 20.....	98
Figura 40 Metodología de preparación de las emulsiones.....	101
Figura 41 Medición de G&A mediación espectroscopia UV-Vis	105
Figura 42 Extracción líquido líquido usando Varsol y etanol como solventes.....	106
Figura 43 Espectro de crudo 21°API con Varsol como solvente orgánico.....	107
Figura 44 A y B Curva de calibración a 334 nm para crudo 21°API y Varsol. A: en función de la concentración de G&A y B: en función de la absorbancia.	107
Figura 45 A y B Sistemas surfactantes/agua/aceites formados durante el proceso de emulsificación. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl.....	109
Figura 46 Fotografía de la emulsión formada a x10 con microscopio óptico 5h después del proceso de emulsificación.....	110
Figura 47 Histograma de distribución de tamaño de gota de la emulsión sin tratamiento	110
Figura 48 Viscosidad dinámica en el tiempo sistema (Winsor I)	111
Figura 49 Separación de fases en el tiempo para sistema Winsor I y Winsor III	112
Figura 50 Eficiencia de remoción de aceite para el CaCO ₃	114
Figura 51 Neutralización de cargas entre partículas positivas y emulsiones con emulsificante aniónico.	114
Figura 52 Fotografías de la emulsión tratada con carbonato de calcio a x10 con microscopio óptico.....	115
Figura 53 Pruebas de desemulsificación de microemulsión Winsor III al adicionar CaCO ₃ y FeTiO ₃	116
Figura 54 Eficiencia de remoción de aceite para las colas de ilmenita.....	118
Figura 55 Fotografías de la emulsión tratada con colas de ilmenita a x10 con microscopio óptico.....	118

Figura 56 Eficiencia de remoción de aceite para el CaCO_3 y colas de ilmenita en función del área superficial	120
Figura 57 Propiedades magnéticas de las colas de ilmenita	121
Figura 58 Coloración del Carbonato de Calcio (CaCO_3) al entrar en contacto con la emulsión O/W	122
Figura 59 Comparación desemulsificantes químicos en el rompimiento del sistema Winsor I	125
Figura 60 Comparación desemulsificantes químicos contra sólidos	127
Figura 61 Isoterma Carbonato de Calcio fisorción BET	156
Figura 62 Isoterma Óxido de Sílice fisorción BET	156
Figura 63 Isoterma Bentonita fisorción BET	157
Figura 64 Isoterma de colas de Ilmenita fisorción BET.....	157
Figura 65 Volumen acumulado de poro Carbonato de Calcio.....	158
Figura 66 Volumen acumulado de poro Óxido de Sílice.....	158
Figura 67 Volumen acumulado de poro Bentonita	159
Figura 68 Volumen acumulado de poro de colas de Ilmenita	159
Figura 69 Distribución PZ Carbonato de Calcio 2% NaCl.....	160
Figura 70 Distribución PZ Óxido de Sílice 2% NaCl.....	160
Figura 71 Distribución PZ Bentonita 2% NaCl	161
Figura 72 Distribución PZ de colas de Ilmenita 2% NaCl.....	161
Figura 73 Distribución PZ Carbonato de Calcio 5% NaCl.....	162
Figura 74. Distribución PZ Óxido de Sílice 5% NaCl.....	162
Figura 75 Distribución PZ Bentonita 5% NaCl	163
Figura 76 Distribución PZ de colas de Ilmenita 5% NaCl.....	163
Figura 77 Potencial zeta y punto isoeléctrico Carbonato de Calcio	164
Figura 78 Potencial zeta y punto isoeléctrico de colas de ilmenita/ Hematita.....	164
Figura 79 Potencial zeta y punto isoeléctrico Bentonita.....	165
Figura 80 Potencial zeta y punto isoeléctrico óxido de Sílice	165

Lista de Tablas

Tabla 1	Desventajas de las técnicas convencionales de tratamiento de emulsiones.....	15
Tabla 2	Propiedades del crudo	66
Tabla 3	Parámetros experimentales Fase 1	69
Tabla 4	Concentraciones de fases usadas en la formulación	69
Tabla 5	Fuente y principal composición de los minerales usados	73
Tabla 6	Área superficial de los sólidos	80
Tabla 7	Potencial Z de los sólidos.....	80
Tabla 8	Factores de dilución usados en la medición de concentración por espectroscopia UV Vis	88
Tabla 9	Comparación de la capacidad máxima de adsorción de SDBS en los sólidos....	92
Tabla 10	Especificación Técnica UV Vis	99
Tabla 11	Relación de masa de sólidos por área superficial y relación masa de sólido por ml de emulsión.....	102
Tabla 12	Parámetros experimentales de las pruebas de desestabilización de emulsiones O/W.....	103

Lista de Apéndices

Apéndice A Gráficas fisisorción BET N ₂ área superficial	156
Apéndice B Gráficas distribución PZ.....	160
Apéndice C Gráficas Potencial zeta y punto isoelectrico sólidos	164

Resumen

Título: Evaluación experimental del uso de agregados sólidos como desestabilizadores de sistemas surfactante/aceite/agua derivados de procesos de inyección de surfactantes*

Autor: Alexandra Katherine Londoño Camacho**

Palabras Clave: Surfactante, agua de producción, recobro, tratamiento, ambiental.

Descripción: La industria Oil & Gas ha implementado técnicas de recobro mejorado para aumentar la producción de petróleo, entre ellas la inyección de surfactantes. Sin embargo, la producción de agua aceitosa emulsificada o solubilizada es un problema ambiental de gran impacto en la aplicación de esta técnica de recobro químico. Por tanto, esta investigación plantea evaluar el uso de agregados sólidos económicos y de fácil adquisición como colas de ilmenita (FeTiO_3), óxido de sílice (SiO_2), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y carbonato de calcio (CaCO_3) en la desestabilización de los sistemas surfactante/aceite/agua. Para ello, se formularon sistemas con comportamientos de fase tipo Winsor I y Winsor III usando crudo del campo Casabe de 21°API y como agente emulsificante se emplearon 5000 ppm de dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS), simulando las condiciones reales de los efluentes de agua de producción presentes en campo. Luego, se realizaron pruebas de adsorción estática y se identificaron mediante isotermas la capacidad de adsorción para cada sólido, las comparaciones se realizaron por unidad de masa y de área superficial, mostrando una mayor capacidad de adsorción para el CaCO_3 y las colas de FeTiO_3 , respectivamente. Posteriormente, se generaron emulsiones a las condiciones de salinidad definidas en la primera fase como Winsor I y Winsor III. Después de ello, se evaluó la eficiencia de remoción de aceite a diferentes áreas superficiales para los dos sólidos que obtuvieron el mejor comportamiento en las pruebas de adsorción por unidad de masa y área. El CaCO_3 y las colas de FeTiO_3 se adicionaron diferentes relaciones de masa/volumen tratado (g/ml) y se evaluó la eficiencia de remoción de aceite, mediante mediciones de concentración de Grasas&Aceites (G&A) por espectroscopia UV Vis. Los sólidos evaluados mostraron una eficiencia máxima de 76.8% a una relación 0.14 g/mL para el CaCO_3 y de 74.5% a una relación de 1.57 mg/mL para las colas de ilmenita. Por otra parte, se compararon las eficiencias obtenidas usando los sólidos propuestos para el tratamiento de emulsiones contra desemulsificantes químicos usados en la industria Oil&Gas. Para ello, se realizaron pruebas de botella usando rompedor inverso, universal y Span 20. Los resultados mostraron que para alcanzar una eficiencia mayor a la obtenida por los sólidos se requieren concentraciones de 1500 ppm de Span 20 y 2000 ppm de rompedor inverso. Finalmente, esta investigación permitió identificar el gran potencial que representa el uso de colas de ilmenita y carbonato de calcio en procesos más amigables ambientalmente para tratar aguas de producción derivadas de la producción aceite presente para su posterior reinyección o vertimientos según disposiciones ambientales y legales vigentes.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. en Procesos y Productos Codirector: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor en Ingeniería Química. Samuel Fernando Muñoz Navarro. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Experimental evaluation of the use of solid aggregates as destabilizers of surfactant/oil/water systems derived from surfactant injection processes*

Author: Alexandra Katherine Londoño Camacho¹

Key Words: Surfactant, production water, recovery, treatment, environmental.

Description: The Oil & Gas industry has implemented improved recovery techniques to increase oil production, including the injection of surfactants. However, the production of emulsified or solubilized oily water is an environmental problem of great impact in the application of this chemical recovery technique. Therefore, this research proposes to evaluate the use of economical and easily acquired solid aggregates such as ilmenite glues (FeTiO_3), silica oxide (SiO_2), bentonite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and calcium carbonate (CaCO_3) in destabilization of the surfactant/oil/water systems. For this, systems with Winsor I and Winsor III type phase behaviors were formulated using crude oil from the Casabe field of 21°API and 5000 ppm of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) were used as an emulsifying agent, simulating the real conditions of the water effluents of production present in the field. Then, static adsorption tests were carried out and the adsorption capacity for each solid was identified through isotherms. The comparisons were made per unit of mass and surface area, showing a greater adsorption capacity for CaCO_3 and FeTiO_3 tails, respectively. Subsequently, emulsions were generated at the salinity conditions defined in the first phase as Winsor I and Winsor III. After that, the oil removal efficiency at different surface areas was evaluated for the two solids that obtained the best performance in the adsorption tests per unit of mass and area. The CaCO_3 and FeTiO_3 tails were added at different mass/volume ratios treated (g/ml) and the oil removal efficiency was evaluated by measuring Fats&Oils (G&A) concentration by UV Vis spectroscopy. The solids evaluated showed a maximum efficiency of 76.8% at a ratio of 0.14 g/mL for CaCO_3 and 74.5% at a ratio of 1.57 mg/mL for the ilmenite tails. On the other hand, the efficiencies obtained using the solids proposed for the treatment of emulsions were compared against chemical demulsifiers used in the Oil&Gas industry. For this, bottle tests were carried out using reverse, universal and Span 20 breaker. The results showed that to achieve greater efficiency than that obtained by solids, concentrations of 1500 ppm of Span 20 and 2000 ppm of reverse breaker are required. Finally, this research made it possible to identify the great potential represented using ilmenite and calcium carbonate tailings in more environmentally friendly processes to treat production waters derived from the production of present oil for subsequent reinjection or discharges according to current environmental and legal provisions.

* Degree Work

¹ Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. Ph.D. in Processes and Products Co-director: Samuel Fernando Muñoz Navarro. M.Sc. in Hydrocarbon Engineering

Introducción

Bajo la premisa de incrementar la producción de hidrocarburos, la aplicación de métodos de recobro mejorado ha permitido aumentar el potencial de los campos petroleros explotados durante décadas en Colombia (Castro et al., 2010). Dentro de estos métodos se encuentra la inyección de surfactantes, que consiste en la inyección de tensioactivos, que gracias a su naturaleza anfifílica, permiten reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, favoreciendo la reducción del crudo residual atrapado en las gargantas de poro, por la acción de las fuerzas capilares. Sin embargo, los surfactantes usados en el recobro de crudo generan sistemas estables en los efluentes acuosos, como emulsiones y microemulsiones. Esto se debe a que el tensioactivo inyectado facilita la dispersión del aceite en la fase acuosa, proceso que, además, se ve agravado por la turbulencia y los altos esfuerzos de corte, que se presentan en el recorrido de los fluidos desde fondo de pozo hasta las facilidades de superficie.

Una estimación del promedio mundial, indica que por cada barril de crudo extraído se producen de 10 a 15 barriles de agua y se generan cerca de 12.7 mil millones de galones diarios de agua de producción (Bogardi & Fekete, 2021). El agua producida debe ser tratada, con el fin de dejarla en condiciones óptimas según los límites de vertimiento permitidos por la entidad ambiental competente o para su posterior reinyección (Sheng, 2015).

Actualmente, existen varias tecnologías empleadas para remover las gotas de aceite dispersas en el agua de producción, como la flotación con gas, coalescedores, separación de aceite por gravedad, membranas y oxidación química. Sin embargo, las soluciones actuales de tratamiento de agua no han brindado un éxito total en la resolución del problema, que implica tratar de forma

práctica y eficiente los millones de barriles de agua inutilizable producidos cada año en la industria de los hidrocarburos.

Entre las técnicas convencionales se puede mencionar la flotación, la cual es ineficaz a la hora de tratar gotas de aceite de tamaño nanométrico y la cual, genera desechos durante el tratamiento que son difícilmente tratables. Por otra parte, la floculación química es un método de tratamiento eficaz, no obstante, requiere mucho tiempo, tiene altos costos y podría conducir fácilmente a la contaminación secundaria de los cuerpos de agua por los residuos generados (Yu et al., 2017).

Asimismo, la filtración con membranas se ve limitada por el alto requerimiento energético y el deterioro del material con su uso (Shao et al., 2019). De forma similar, teniendo en cuenta que las gotas de aceite emulsionado están normalmente cargadas negativamente, los floculantes catiónicos se usan de forma efectiva para flocular las gotitas de aceite mediante neutralización de cargas. Sin embargo, el proceso de floculación requiere mucho tiempo y los flóculos resultantes tienden a flotar, reduciendo la eficiencia de separación (Zhao et al., 2019).

Adicionalmente, los desemulsificantes químicos han sido ampliamente explorados debido a su alta eficiencia y versatilidad, de igual forma, se han desarrollado varios productos químicos desemulsificantes, como polímeros de amonio cuaternario, polisiloxano y líquidos iónicos para tratar emulsiones y microemulsiones O/W y aunque su eficiencia de remoción ha mejorado hasta cierto punto, todavía no son totalmente efectivos en el tratamiento de aguas residuales oleosas emulsionadas, donde hay gotitas de aceite de tamaño $<10 \mu\text{m}$, que generan emulsiones con alta

estabilidad.(Wu et al., 2021). En la **Tabla I**, se presentan las limitaciones reportadas por algunas de las técnicas convencionales más usadas en el tratamiento de emulsiones (Adham et al., 2013).

Tabla 1

Desventajas de las técnicas convencionales de tratamiento de emulsiones

Técnicas Convencionales de Rompimiento de Emulsiones	Desventaja
Flotación	No trata tamaños de gota del orden de nanómetros (< 100 nm) y genera lodos residuales de difícil disposición, que incrementa el costo operativo.
Floculación Química	Altos tiempo de operación y costos
Filtración con membrana	Alto requerimiento energético y gasto del material. Se obstruye con grasas y aceites. Las de tipo polimérico son susceptibles a altas temperaturas y salinidades.
Desemulsificantes	No trata tamaños de gota inferiores a 10 µm, presenta altos costos.

Fuente: Modificado de Saad, M. A., Kamil, M., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., & Awad, O. I. (2019). An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Processes*, 7(7), 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>.

Según lo anterior, se ha vislumbrado una oportunidad de mejora en el área de tratamiento de aguas residuales oleosas, mediante técnicas con menores requerimientos energéticos, de fácil aplicación y a costos más bajos, en comparación con las técnicas de tratamiento convencionales mencionadas con anterioridad. Es así, que, con base en los resultados obtenidos de la investigación desarrollada por Mercado et al. en 2012, relacionados con el rompimiento de emulsiones catiónicas de aceite en agua, al adicionar arena de Fontainebleau en polvo, surge la necesidad de investigar el uso de agregados sólidos, en la desestabilización de sistemas surfactante/aceite/agua mediante el proceso de heterofloculación. Este proceso consiste en la agrupación de las gotas de aceite, para formar flóculos que coalescen sobre la superficie sólida y facilitan la separación de las fases emulsionadas (Kumar et al., 2021).

Con este fin, se pretende estudiar el uso de varios agregados sólidos de bajo costo y de fácil adquisición, como lo son el óxido de sílice (componente principal de la arenisca), el carbonato de calcio (componente principal de las rocas carbonatadas), la bentonita, que es una arcilla de grano muy fino y finalmente, las colas de ilmenita, que quedan como desecho posterior al proceso de molienda, la cual se usa en la fabricación de catalizadores. Estos residuos provienen de arenas de negras colombianas, compuestas por hierro y dióxido de titanio, que se encuentra a la orilla de ríos y mares.

Adicionalmente, en este estudio se pretende tratar sistemas surfactantes/aceite/agua con comportamiento de fases Winsor III y Winsor I, ya que son las estructuras micelares que se forman comúnmente en los efluentes producidos durante un proceso de inyección de surfactantes, donde se formula a nivel de yacimiento con la finalidad de alcanzar la formulación óptima logrando tensiones interfaciales ultra bajas entre el agua y el aceite (Massarweh & Abushaikha, 2020).

Por otra parte, los estudios realizados hasta la fecha relacionados con la adición de agregados sólidos como rompedores de emulsiones, se han enfocado únicamente en emulsiones asfálticas, ampliamente utilizadas en la construcción de obras civiles y no se han desarrollado estudios, que abarquen el rompimiento de emulsiones O/W, las cuales son de gran interés en tratamiento de efluentes de producción de un proceso de inyección de surfactantes, en la industria del petróleo (Elshorbagy & Chowdhury, 2013). De igual forma, existen muy pocos estudios que se enfoquen en el rompimiento de microemulsiones y se basan principalmente, en la desestabilización térmica de las mismas. Por tanto, es de gran interés evaluar el uso de agregados con diferente mineralogía, cargas y áreas superficiales en la desestabilización de sistemas surfactante/aceite/agua.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar experimentalmente el uso de agregados sólidos como desestabilizadores de sistemas surfactante/aceite/agua derivados de procesos de inyección de surfactantes.

1.2 Objetivos Específicos

- Formular sistemas surfactantes/aceite/agua con comportamiento de fases Winsor Tipo I y Winsor Tipo III usando un agente tensioactivo aniónico y la salinidad como parámetro de formulación.
- Evaluar el efecto de la mineralogía de los agregados de bentonita, carbonato de calcio, óxido de sílice y colas de ilmenita en la adsorción estática de un surfactante aniónico en la interfase sólido líquido.
- Evaluar el efecto del tipo de agregado sólido sobre la desestabilización de sistemas surfactante/aceite/agua con comportamientos de fase tipo Winsor I y Winsor III.

MARCO CONCEPTUAL

2. Generalidades de surfactantes y formulación de sistemas W/S/O según Winsor

2.1 Inyección de Surfactantes

Los procesos de recobro mejorado de aceite o EOR (*Enhanced Oil Recovery*) por sus siglas en inglés, se refieren a la inyección de fluidos y de energía que normalmente no está presente en el yacimiento con el objetivo de recuperar una mayor cantidad de aceite, lo cual es posible gracias a un conjunto de efectos, tales como la reducción de la tensión interfacial, las fuerzas capilares y viscosas, junto con el aumento del número capilar, la viscosidad del agua, el hinchamiento del crudo y la alteración de la mojabilidad del yacimiento (Sheng, 2015). El número capilar se describe en la ecuación 1 (Guo et al., 2022):

$$N_c = \frac{\text{Fuerzas viscosas}}{\text{Fuerzas capilares}} = \frac{\mu v}{\gamma} \quad (1)$$

Donde:

v = la velocidad de desplazamiento del fluido de inyección (m/s)

μ = la viscosidad del fluido inyectado (mPa)

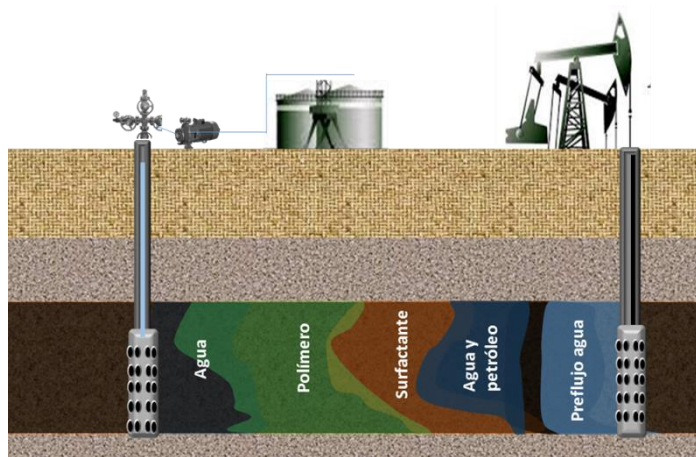
γ = la tensión interfacial entre el crudo y la salmuera (mN/m) o (dinas/cm)

La inyección de surfactantes es un proceso de recobro químico (Ver **Figura 1**), en el cual, se da una reducción de la tensión interfacial O/W a valores ultra-bajos de alrededor de 10^{-3} dinas/cm, gracias a la naturaleza anfifílica de las moléculas de tensioactivo, lo que reduce las fuerzas capilares, que mantienen el crudo retenido en el medio poroso, alcanzando un valor mínimo del número capilar del orden aproximado de 10^{-6} (Pal et al., 2018). Es así, como la inyección de surfactantes ha sido ampliamente usada como método de recobro en países como China, Estados

Unidos, Alemania, Francia, Austria, Omán y Canadá, con resultados exitosos tanto técnicos como financieros, permitiendo una recuperación adicional de más del 25% del petróleo original en sitio (OOIP) en comparación con un proceso de inyección de agua convencional (Bera et al., 2014).

Figura 1

Representación Proceso de inyección de surfactantes



Tomado de: SHAMSIJAZEYI.H. et.al, Reducing Adsorption of Anionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery: Part I. Competitive Adsorption Mechanism. Rice University, USA, 2013.

La efectividad del proceso de recobro químico está extremadamente ligada al comportamiento de las fases y a la reducción de la tensión interfacial (IFT) en el sistema salmuera-aceite-surfactante, lo cual depende en gran medida de la selección y formulación del tensioactivo a inyectar. El surfactante seleccionado debe tener la capacidad de reducir la IFT a valores ultra bajos y de alterar la mojabilidad en base a las necesidades particulares de cada yacimiento. Generalmente, los surfactantes aniónicos funcionan mejor en areniscas mientras que los catiónicos se usan de forma más frecuente en yacimientos carbonatados con el fin de reducir la pérdida del químico en la interfase sólido-líquido por adsorción (Kurnia et al., 2022).

En Colombia la inyección de surfactantes ha sido evaluada a nivel de laboratorio en varios campos colombianos. Adicionalmente, se han desarrollados algunos pilotos de ASP a nivel de campo (Castro et al., 2010).

Sin embargo, según la API (American Petroleum Institute), la producción de petróleo y gas genera grandes volúmenes de agua, por cada barril de aceite producido se generan diez barriles de agua que requieren tratamiento para su vertimiento o reinyección. En el Decreto 1594 de 1984, se estableció un límite permitido de grasas y aceites en el agua de producción para disposición final en un cuerpo de agua superficial de 10 ppm. Por otra parte, con el fin de minimizar el impacto ambiental se ha optado por la reinyección de agua de producción, la cual según los estándares de NACE International se recomienda un límite de 5 ppm de grasas y aceites (G&A) en los efluentes de agua.

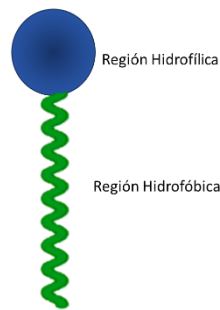
2.1.1 Surfactantes

Una molécula de surfactante tiene dos grupos funcionales, uno hidrofílico (soluble al agua) o polar y uno hidrofóbico (soluble al aceite) o no polar (Ver **Figura 2**). El grupo hidrofóbico es usualmente una cadena hidrocarbonada larga (C₈-C₁₈), la cual puede ser o no ramificada. Mientras que el grupo polar se forma por grupos carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, alcoholes, cadenas polioxietilenadas y sales de amonio cuaternarios (Holmberg, 2002). De acuerdo con lo anterior, los surfactantes son agentes activos en una interfase, ya que son capaces de cambiar la cantidad de trabajo necesario para expandir dicha interfase, reduciendo así la tensión interfacial debido a su naturaleza dual (Cattoz et al., 2012).

El balance que existe entre la parte hidrofílica y lipofílica del tensioactivo, denominado HLB, provee al tensioactivo propiedades como la adsorción en interfases y la formación de estructuras micelares (Tadros, Tharwat F., 2014).

Figura 2

Estructura molecular de un surfactante



Nota. Tomado de: Mian Wu, Mengjin Zhai, Xiaobing Li, Adsorptive removal of oil drops from ASP flooding-produced water by polyether polysiloxane-grafted ZIF-8, Powder Technology, Volume 378, Part A, 2021.

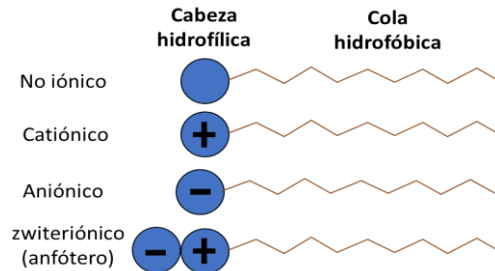
2.1.2 Clasificación de Surfactantes

Los surfactantes se clasifican de acuerdo con la carga que existe en su cabeza hidrofílica. Si no hay una carga en su grupo polar se denomina surfactante no iónico como se observa en **Figura 3**. A pesar de no tener carga, su solubilidad en agua se deriva de la alta polaridad de grupos como el polioxietileno (POE) ($\text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) o grupos R-poliol que incluyen azúcares. Asimismo, si la carga es positiva es un tensioactivo de tipo catiónico, que contiene grupos como, por ejemplo, haluros de amonio cuaternario ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$). Se forma contraria si su carga es negativa, es un surfactante aniónico, con grupos carboxilo (RCOO^-M^+), sulfonato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), sulfato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), o fosfato ($\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$). Por otra parte, si la cabeza hidrofílica posee ambas cargas tanto

positiva como negativa, se denomina tensioactivo zwiteriónico o anfoterico, como la sulfobetaina ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) (Massarweh & Abushaikha, 2020).

Figura 3

Clasificación de surfactantes según su carga



Tomado de: Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. Energy Reports, 6, 3150-3178. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>.

En general, la naturaleza de los grupos hidrofóbicos puede ser más variado que en el caso de los grupos polares. Frecuentemente, son cadenas hidrocarbonadas largas. Sin embargo, pueden incluir las siguientes estructuras (Myers,2020):

- 1) Grupos alquilo de larga cadena lineal ($n = \text{C}_8\text{-C}_{22}$): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-S}$
- 2) Grupos alquilo de cadena ramificada ($n = \text{C}_8\text{-C}_{22}$): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2$
- 3) Cadenas de alqueno insaturadas como las derivadas de los aceites vegetales: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{-S}$
- 4) Alquibencenos ($\text{C}_8\text{-C}_{15}\text{C}_6\text{H}_4$): $\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S}$
- 5) Alquilnaftetatos (Alquil R usualmente C_3 o mayor): $\text{R}_n\text{-C}_{10}\text{H}_{(7-n)}\text{-S}$
- 6) Grupos fluoro alquilo ($n > 4$): $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{-S}$
- 7) Polidimetilsiloxanos: $\text{CH}_3\text{-(OSi[CH}_3\text{]}_2\text{O)}_n\text{-S}$
- 8) Derivados del polioxipropilenglicol: $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH}_2\text{-O(-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O)}_n\text{-S}$

9) Biosurfactantes

10) Derivados de polímeros naturales y sintéticos

a) Surfactantes Aniónicos:

Los surfactantes aniónicos poseen una carga negativa cuando se ionizan en solución acuosa, lo cual favorece su baja adsorción en minerales con carga superficial negativa a pH neutro o básico (Iqbal & Khan, 2019). Otra característica de los surfactantes aniónicos es su sensibilidad a los iones divalentes y algunos tensioactivos exhiben una alta solubilidad en aceite, pero baja en agua. Sin embargo, la solubilidad en aceite aumenta con el tamaño de la cadena hidrocarbonada (Fink, 2020). Algunos ejemplos de surfactantes aniónicos son los sulfatos ($R-O-SO_3^-$), sulfonatos ($R-SO_3^-$), fosfatos ($R-O-PO_3^-$) y fosfonatos ($R-PO_3^-$).

b) Surfactantes Catiónicos:

Los surfactantes catiónicos poseen carga positiva al ionizarse en solución acuosa, lo cual favorece su baja adsorción en minerales con carga superficial positiva a cierto pH, como es el caso de la calcita, mientras que tiende a adsorberse en interfases sólido/líquido cargadas negativamente (Aveyard, 2019a). Sus monómeros son sensibles a la presencia de iones divalentes de forma similar a los tensioactivos aniónicos y normalmente, la solubilidad del tensioactivo en la fase oleica es promovida por múltiples grupos alquilo de cadena larga. Entre los más usados se encuentran las aminas primarias, secundarias, terciarias y los compuestos de amonio cuaternario (Fink, 2020).

c) Surfactantes no Iónicos:

Son aquellos tensioactivos que no se ionizan en solución acuosa, ya que no presentan carga en su grupo hidrofílico. Los grupos hidrófobos más comunes son ésteres, éteres y éter-ésteres,

mientras su grupo hidrófilo normalmente es un alcohol polihídrico o un polímero de óxido de alquilo (Iqbal & Khan, 2019).

d) Surfactantes Anfotéricos o Zwitteriónicos:

Los surfactantes anfóteros poseen un grupo hidrofílico que cambia de catiónico a no iónico a aniónico al aumentar pH (Iqbal & Khan, 2019). Estos surfactantes contienen varios grupos funcionales que se ionizan en solución acuosa dando como resultado productos de carácter aniónico o catiónico dependiendo del estado del medio (Rouette, 2001). Las moléculas más comunes son sulfonatos de amina ($\text{RNH}-(\text{CH}_2)_x \text{SO}_3\text{H}$) o fosfatos de amina ($\text{RNH}-(\text{CH}_2)_y \text{OPO}_3\text{H}$).

e) Surfactantes Gemini:

Los surfactantes Gemini, son dos monómeros unidos mediante un enlace covalente en su cabeza a través de un espaciador. La parte polar puede estar formada por grupos amonios, sulfonatos, carboxilatos, entre otros. Por otra parte, el espaciador está conformado por un grupo alquilo o aromático (Horzum et al., 2019).

Los surfactantes Gemini son capaces de reducir la tensión interfacial a una menor concentración en comparación a los monómeros convencionales (Myers, 2020). Adicionalmente, el grupo espaciador entre las cabezas hidrofílicas aumenta la actividad superficial de los tensioactivos a bajas concentraciones en comparación a los monómeros convencionales (Numin et al., 2022).

f) Surfactantes Extendidos:

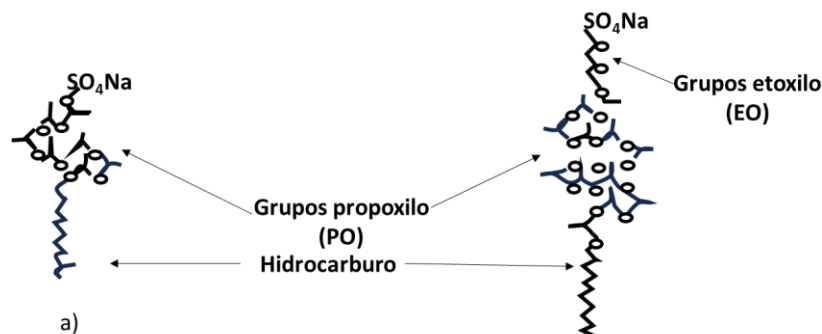
Los surfactantes extendidos son moléculas con polaridad intermedia, cuya adición de un grupo de óxido de etileno (EO) o de óxido de polipropileno (PO) entre las cabezas polares y las

colas hidrocarbonadas, confieren una mayor afinidad por el agua o por el aceite respectivamente, alcanzando tensiones interfaciales menores que los tensioactivos comunes.

Adicionalmente, ofrecen una mayor tolerancia a la dureza y TDS altos, que sin duda son características atractivas para EOR (S. Wang, Chen, et al., 2019). Su estructura única les confiere un mayor potencial para convertir superficies neutras a superficies hidrófilas y esta propiedad aumenta porque las cadenas de EO más largas proporcionan interacciones polares más fuertes en la interfase sólido-líquido (X.-F. Chen et al., 2023). En la **Figura 4** se puede observar la formula molecular descriptiva para este tipo de tensioactivos.

Figura 4

Estructura de surfactantes extendidos, a) $R-(PO)_x-SO_4Na$ b) $R-(PO)_y-(EO)_2-SO_4Na$



Nota. Tomado de: Witthayapanyanon, A., Harwell, J. H., & Sabatini, D. A. (2008). Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(1), 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061>

2.1.3 Adsorción de surfactantes en la interfase O/W

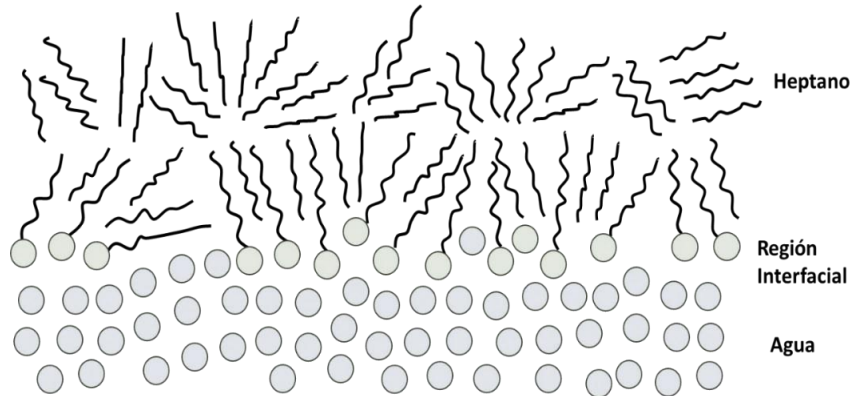
Según (Tadros, Tharwat F., 2014) los surfactantes tienen la propiedad de adsorberse sobre superficies e interfaces de sistemas y disminuir la energía libre interfacial en el límite de las fases, la cual se expresa en términos de mJm^{-2} o mNm^{-1} . A su vez, una mayor adsorción de surfactantes

en la interfase se traduce en una menor tensión interfacial agua/ceite (γ_{ow}), lo cual se ve influenciado por la estructura del tensioactivo y la naturaleza de las dos fases que se encuentran en la interfase. Por otra parte, dado que los surfactantes son moléculas anfifílicas, tienen la capacidad de ser soluble en un fluido específico (agua) y a su vez, en un fluido insoluble al agua (aceite). Las colas hidrocarbonadas de los tensioactivos interactúan débilmente con las moléculas de agua, mientras que la parte iónica interactúa con las moléculas de agua mediante interacciones dipolo-dipolo. Asimismo, las fuerzas de dispersión y el enlace de hidrógeno tienden a expulsar la cadena hidrocarbonada fuera del agua por acumulación en las interfases y asociación en forma de micelas.

La tensión interfacial surge por las diferencias entre las fuerzas atractivas en un sistema, que dan como resultado un aumento general en la energía en la interfase, en comparación con la fase individual, siguiendo el principio termodinámico impulsor de que un sistema tiende hacia una condición de mínima energía, lo que conduce a la formación de curvaturas que se encuentran en gotas y burbujas donde se minimiza el área interfacial (Wines & Mokhatab, 2022). La tensión interfacial se puede expresar como el aumento en la energía libre de Gibbs por unidad de área interfacial a condiciones de presión y temperatura constantes (Rosen & Kunjappu, 2004). En la **Figura 5** se puede observar el arreglo de moléculas de surfactantes posicionados en la interfase acuosa-oleica.

Figura 5

Representación de surfactantes adsorbidos en la interfase acuosa-oleica



Nota. Tomado de: Gao, B., & Sharma, M. M. (2013). A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water–oil interfacial tension reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 375-381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.066>.

Según (Rosen & Kunjappu, 2012), algunos aspectos fundamentales que se desean determinar en cuanto a la adsorción de los surfactantes son: la concentración de surfactante en la interfase, la orientación y el empaquetamiento del surfactante en la interfase, la tasa de adsorción, los cambios de energía ΔG , ΔH y ΔS en el sistema, dado que provee información del tipo y el mecanismo involucrado en la adsorción del tensioactivo en la interfase, y la eficiencia que corresponde a la relación de la concentración de surfactante en la interfase con respecto a la concentración en la fase líquida como se observa en la ecuación 2.

$$\frac{C_{interfase}}{C_{bulk}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2)$$

$R = 1.99$ cal o (8.31 J/K/mol) y T es la temperatura absoluta

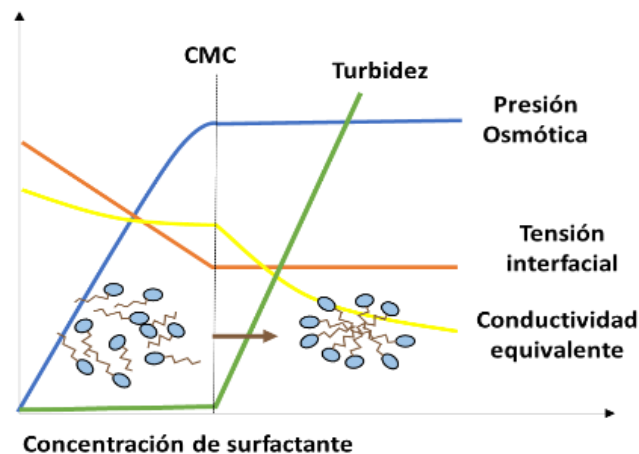
Concentración Micelar Crítica

Los surfactantes pueden agregarse para formar micelas, a una concentración lo suficientemente alta, la cual se conoce como concentración micelar crítica (CMC). Las micelas pueden estar formadas por cerca de 50-200 moléculas de tensioactivo, cuyo tamaño y forma depende de consideraciones de tipo energético y geométrico (Cosgrove, 2010).

Antes de la CMC, las moléculas coexisten en forma de monómeros, pero una vez superada ésta, se forman agregados de moléculas de surfactante dispersas en un coloide líquido y se puede observar un cambio notorio en varias propiedades fisicoquímicas de la solución (conductividades térmicas y eléctricas, viscosidad, tensión interfacial, etc.), como se puede analizar en la [Figura 6](#) e encuentra el origen de la referencia. (Massarweh & Abushaikha, 2020).

Figura 6

Comportamiento de la tensión interfacial al añadir surfactante



Nota. Tomado de: Cosgrove, Terence. (2010). Colloid Science - Principles, Methods and Applications (2nd Edition) - 4.6.1 Thermodynamics of Micellization. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CR61L3/colloid-science-principles/thermodynamics-micellisation>.

Según la solubilidad, los surfactantes se pueden clasificar en hidrófilos, los cuales son solubles en agua, como es el caso de la mayoría de los tensioactivos iónicos, y por otro lado, los lipófilos, son solubles en lípidos, como sucede con algunos surfactantes no iónicos, los cuales pueden ser hidrófilos o lipófilos, dependiendo del balance de los grupos hidrofílicos y lipofílicos por cada una de las fases (Nakama, 2017).

A continuación, se mencionan algunos conceptos de formulación relevantes para la presente investigación, relacionados con los surfactantes y su afinidad hacia la fase hidrofílica e hidrofóbica, lo cual es fundamental para la formulación de los sistemas WI y WIII representativos de los efluentes de aguas de producción de un proceso de inyección de surfactantes, los cuales se buscan desestabilizar mediante la adición de sólidos de diferente mineralogía.

Equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB)

El valor de HLB es un número empírico entre 0 y 20, donde 0 representa el comportamiento más lipofilo y 20 el más hidrofilo (Gijbertus de et al., 2018). Este concepto fue propuesto por primera vez por Griffin en 1949 y actualmente se han reportado varias fórmulas para calcular este parámetro, por ejemplo, mediante la ecuación 3, donde se relaciona el peso molecular de la parte hidrofoba (M_o) con el peso de la molécula completa (M) (Morrison & Murphy, 2013). Sin embargo, el HLB es solo un indicador basado en la experiencia, se puede utilizar como referencia para elegir un tensioactivo para una aplicación, pero no es suficiente en el desarrollo de formulaciones y puede generar muchos desafíos (Nakama, 2017), ya que, no tiene en cuenta el

efecto de variables como la concentración del tensioactivo, la salinidad, la temperatura y la presencia de alcohol sobre la fisicoquímica del sistema (Salager, 1998).

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_o}{M} \right) \quad (3)$$

La escala para los surfactantes no iónicos varía entre 0 y 20. A bajos valores de HLB (<9) se refiere a un tensioactivo lipófilo o soluble en aceite, y un valor HLB alto (>11) a un tensioactivo hidrófilo o soluble en agua. La mayoría de los tensioactivos iónicos tienen valores de HLB superiores a 20 y son principalmente solubles en agua. Por otro lado, es importante observar que los emulsionantes naturales que estabilizan una emulsión W/O exhiben un valor de HLB de 3-8 (Craddock, 2018).

La diferencia hidrofílica-lipófila (HLD)

Representa una fórmula cuasi empírica (aunque firmemente basada en la termodinámica), que permite formular sistemas surfactantes/agua/aceite. El HLD puede ser negativo, cero o positivo, teniendo en cuenta la ecuación 4 (Kohli & Mittal, 2013).

$$HLD = K_S \ln S - ACN + K_T T + C = 0 \quad (4)$$

- C hace referencia a las contribuciones por cambios en composición, presión y contribución del surfactante.
- ACN número de carbonos del n-alcano
- K_S coeficiente relacionado con la salinidad
- K_T coeficiente relacionado de la temperatura

Valores de HLD negativos corresponden a Winsor tipo I, valores positivos Winsor II y en cero se encuentra la formulación óptima Winsor III.

Relación R de Winsor

Es el equilibrio de las "fuerzas de interacción por unidad de área" dada por la ecuación 5 (Abbott, 2017a):

$$R = \frac{A_{so} - A_{oo} - A_{tt}}{A_{sw} - A_{ww} - A_{hh}} \quad (5)$$

A_{so} interacciones surfactantes(S)-aceite(O)

A_{oo} interacciones aceite(O)- aceite(O)

A_{tt} interacciones cola hidrocarbonada del surfactante(S)-cola hidrocarbonada del surfactante(S)

A_{sw} interacciones surfactantes(S)-agua(W)

A_{ww} interacciones agua(W)- agua(W)

A_{hh} interacciones parte polar del surfactante(S)- parte polar del surfactante(S)

Inicialmente, la relación R se describió únicamente como la relación $\frac{A_{so}}{A_{sw}}$, es decir, se tuvieron en cuenta solo las atracciones relativas del tensioactivo por la fase oleica y por la fase acuosa. Teniendo en cuenta esto, las modificaciones añadidas a la ecuación original tienen en cuenta las interacciones de la parte polar del surfactante, de la parte hidrocarbonada y de las moléculas de agua y aceite entre sí. El efecto de la atracción surfactante-aceite es reducida por la magnitud de la interacción entre aceite-aceite y cola-cola, mientras que la atracción surfactante-agua es reducida por la magnitud de las interacciones agua-agua y cabeza-cabeza (Abbott, 2017b).

2.1.4 Mecanismos de formación de emulsiones y microemulsiones

Las emulsiones son sistemas dispersos formados por dos fluidos inmiscibles, uno de ellos disperso en forma de gotas en el otro fluido el cual forma un medio continuo, esto se logra gracias a la acción interfacial de un emulsificante (Saad et al., 2019). Las emulsiones pueden ser del tipo aceite en agua (O/W), en las que las gotas de aceite se dispersan en agua como fase continua, o emulsiones de agua en aceite (W/O), en las que ocurre lo contrario (Davies & Scott, 2006).

La mayoría de las emulsiones que se encuentran en el campo petrolero son del tipo W/O con tamaños de gota que oscilan entre 100 y 400 μm de diámetro y se denominan "emulsiones normales". También, se encuentran emulsiones O/W en el agua de producción, con tamaño de gotas de aceite que varían desde 0,5 μm hasta 200 μm de diámetro, llamadas también "emulsiones inversas" (Stewart & Arnold, 2009).

Emulsiones O/W

Las emulsiones aceite en agua (O/W), son sistemas termodinámicamente inestables, que están formadas por una fase dispersa en forma de pequeñas gotas de aceite y una fase continua acuosa (Walstra, 2005), las cuales son estabilizadas gracias a la acción de un agente emulsificante o tensioactivo, que se posiciona en la interfase agua-aceite y favorece su dispersión (C. Liu et al., 2021).

El aceite pesado muy viscoso también puede ser transportado como gotas dispersas en el agua. Sin embargo, la viscosidad de la emulsión está dominada por la viscosidad de la fase continua en la que se dispersan las gotas de la otra fase. Es así, que a bajas concentraciones de gotas, la viscosidad

de la emulsión O/W se aproxima a la del agua (Kundu et al., 2013, p.). El aceite disperso presente en las aguas de producción derivadas de procesos de recobro de hidrocarburos, consiste en gotas de aceite con tamaños que varían desde 0,5 μm hasta más de 200 μm de diámetro y es la distribución del tamaño de gotas, uno de los parámetros claves que influyen en el rendimiento del tratamiento del agua producida (Stewart & Arnold, 2009).

La estabilidad de la emulsión determina la facilidad con la cual las gotas de aceite se fusionan al entrar en contacto entre sí, formando gotas más grandes y conduciendo al rompimiento de la emulsión, lo cual es función de la temperatura, la relación agua-aceite, la tasa de cizallamiento, la distribución del tamaño de gotas, la salinidad del agua y el pH. Una emulsión estable es una dispersión de dos líquidos inmiscibles en presencia de un agente emulsionante, que actúa para mantener la película interfacial entre las fases, de tal forma, que pueden permanecer durante días o incluso semanas sin romperse. De igual forma, como regla general el emulsionante debe tener una mayor solubilidad en la fase continua en comparación con la solubilidad en la fase oleosa (Tadros, 2013).

Proceso de desemulsificación en emulsiones O/W y W/O

Existen diversos parámetros que influyen en la facilidad con la cual una emulsión se desestabiliza, como la temperatura, la salinidad, el contenido de agua y aceite (Tian et al., 2022). Los procesos de desestabilización de la emulsión incluyen el proceso de floculación, coalescencia y sedimentación:

- **Sedimentación:** se da gracias a la diferencia de densidades entre el agua y el aceite, el cual se ve favorecido por las fuerzas gravitacionales.

- Floculación: consiste en la agrupación de gotitas suspendidas o formación de flóculos que facilitan la coagulación y posterior separación.
- Coagulación: se ve afectada por la viscosidad, la elasticidad y las propiedades de la película interfacial.
- Coalescencia: se da por la inestabilidad de un sistema emulsificado y consiste en la acumulación de gotas.

Microemulsiones

En realidad, una microemulsión no es un tipo de emulsión, sino un sistema bicontinuo termodinámicamente estable, formado por aceite, agua y surfactante con una rica variedad de microestructuras, en el que el aceite se solubiliza en el interior de las micelas, con un tamaño de partícula entre 10 y 100 nm, lo cual le brinda un color translúcido o transparente dependiendo de la fase oleosa. Los tamaños de las micelas pueden medirse mediante dispersión de luz dinámica (DLS) y dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS) (Fink, 2015).

Las microemulsiones se pueden distinguir de las macroemulsiones y miniemulsiones en el sentido que, las microemulsiones tienen tamaños de gotas mucho menores (<100 nm), mientras las macroemulsiones y miniemulsiones tienen tamaños entre (100-400 nm o mayores). Adicionalmente, la formación de las microemulsiones es espontánea, mientras que la formación de macroemulsiones requiere agitación intensa. Finalmente, la diferencia más importante, es que las microemulsiones son termodinámicamente estables, mientras que las macroemulsiones y miniemulsiones no lo son (Hayes et al., 2009a).

Hay tres tipos de microemulsiones, de aceite disperso en agua (O/W), de agua dispersa en aceite (W/O) y bicontinuas. Es probable que la presencia de aceite solubilizado esté relacionada con una baja cantidad de crudo y de forma similar, la existencia de sistemas W/O es una característica de las microemulsiones con una baja fracción de agua. Así mismo, las microemulsiones bicontinuas se producen cuando el volumen de agua y aceite es igual. Las microemulsiones tienen una tensión interfacial ultra baja entre la fase acuosa y la fase oleica, que favorece el recobro de hidrocarburos, mediante la inyección de surfactantes (Craddock, 2018). Por otra parte, las microemulsiones se pueden clasificar también según el comportamiento de fases descrito por Winsor, quien identificó 4 tipos generales de equilibrio de fase, según el tipo de tensioactivo y el entorno de la muestra, el tipo de comportamiento de fase se relaciona con el arreglo molecular de la interfase:

- Winsor I: el surfactante se solubiliza preferentemente en agua y se forman micelas que contienen crudo, denominadas microemulsiones (O/W), que coexisten con la fase oleosa donde el surfactante está presente solo en forma de monómeros a pequeñas concentraciones (Fink, 2015).
- Winsor II: el surfactante se encuentra solubilizado principalmente en la fase oleosa, formando micelas inversas que contienen agua dentro de una fase oleica, denominadas microemulsiones (W/O), que coexiste en equilibrio con exceso de agua pobre en tensioactivos (Narayan, 2018).
- Winsor III: el surfactante tiene igual afinidad hacia la fase acuosa y la fase oleosa, formando un sistema trifásico en el que coexiste una fase media rica en surfactantes, denominada microemulsión bicontinua, con exceso tanto de agua como de aceite pobres en surfactante (Abbott, 2017)..

- Winsor IV: se forma una solución micelar monofásica (isotrópica) al agregar una cantidad suficiente de surfactante a un sistema Winsor III para solubilizar el exceso de aceite y agua en la microemulsión (Abbott, 2017).

En las microemulsiones, los surfactantes forman una monocapa en la interfase aceite-agua, con las colas hidrocarbonadas disueltas en la fase oleica y las cabezas hidrofílicas en la fase acuosa, generando micelas esféricas con dimensiones en el rango nanométrico (F. Wang & Liu, 2011).

2.1.5 *Formulación y surfactantes*

El comportamiento de fase de los sistemas surfactante/aceite/agua se puede estudiar al preparar una serie de viales en los que solo se va modificando progresivamente una variable de formulación.

En los sistemas formulados con surfactantes aniónicos, la variable de barrido puede ser la salinidad, ya que esta, tiene un efecto significativo en el comportamiento de fases.

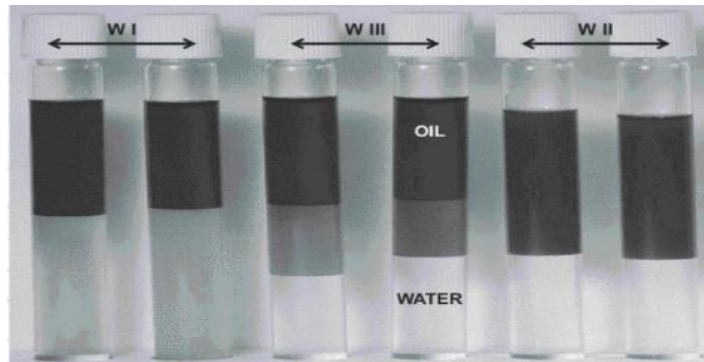
La salinidad óptima en el comportamiento de fase se define como la salinidad, a la que una microemulsión bicontinua solubiliza cantidades iguales de aceite y salmuera. Sin embargo, la solubilidad del tensioactivo se reduce a salinidades más altas que la óptima gracias a una mayor rigidez y curvatura interfacial.

En la **Figura 7**, se puede observar que al aumentar la concentración de sal (NaCl) en cada vial y mantener constante la proporción agua/aceite y la concentración de tensioactivo varía el comportamiento de fases. A baja salinidad, la microemulsión coexiste con un exceso de aceite (Winsor I). A alta salinidad, una microemulsión coexiste con un exceso de salmuera (Winsor II) y

a salinidad intermedia, una microemulsión bicontinua coexiste con un exceso de aceite y agua (Kohli & Mittal, 2013).

Figura 7

Comportamiento de fase



Tomado de: Kohli, Rajiv Mittal, K.L. (2013). *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Volume 6 - Methods of Cleaning and Cleanliness Verification - 2.2.1 Formulations. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SFX61/developments-in-surface/formulations>

Adicional a la salinidad, los cosurfactantes como es el caso del alcohol pueden variar el comportamiento de fases en un sistema surfactante-agua-aceite, aumentando el área interfacial total, la solubilización y reduciendo la tensión interfacial entre la fase aceite y la fase acuosa (Kohli & Mittal, 2016).

El cambio de fase o transición de la microemulsión desde Winsor tipo I \rightarrow III \rightarrow II es frecuentemente producido por un cambio en un parámetro de formulación, como la temperatura para los tensioactivos de etoxilato de alquilo (AE), o la concentración de electrolitos para los surfactantes iónicos.

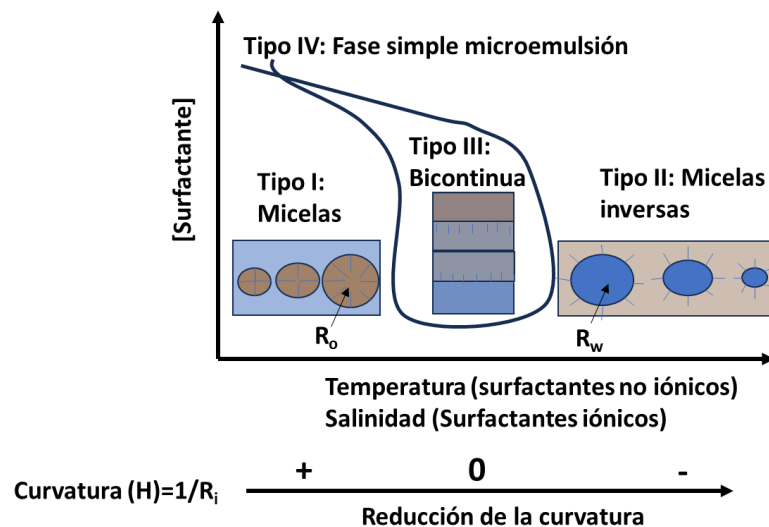
En el caso de los surfactantes iónicos, la adición de electrolitos reduce la repulsión entre los grupos de la cabeza iónica; aumentando así la lipofilicidad de los surfactantes. A medida que aumenta la salinidad, la forma de las micelas cambia de normales esféricas a micelas inversas en forma de varilla (Hayes et al., 2009b).

Con el aumento de salinidad las micelas cambian también de tamaño como se observa en la

Figura 8, a baja salinidad, el surfactante es más afín al agua y la curvatura de la micela es mayor y de signo positivo (Winsor tipo I) con un radio R_o , al aumentar la salinidad, la curvatura se va acercando a cero (Winsor tipo III) y si la salinidad continúa incrementándose en el sistema, la curvatura decrece y se hará negativa, ya que el surfactante será más afín al aceite con un radio de micela R_w (Winsor tipo II).

Figura 8

Comportamiento de fases y cambios en la curvatura por barrido de salinidad



Tomado de: Hayes, Douglas G. Kitamoto, Dai Solaiman, Daniel K.Y. Ashby, Richard D. (2009). Biobased Surfactants and Detergents - Synthesis, Properties, and Applications - 5.3 Rhamnolipid-Based Microemulsions. AOCS Press. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006RNWH1/biobased-surfactants/rhamnolipid-based-microemulsions>

La tensión interfacial entre el surfactante y la fase acuosa (γ_{w-s}) incrementan y entre el surfactante y el aceite (γ_{o-s}) disminuye, a medida que se aumenta la salinidad y se pasa de Winsor I (O/W) a Winsor II (W/O), atravesando un punto de mínima tensión interfacial (γ_{o-w}) en Winsor III.

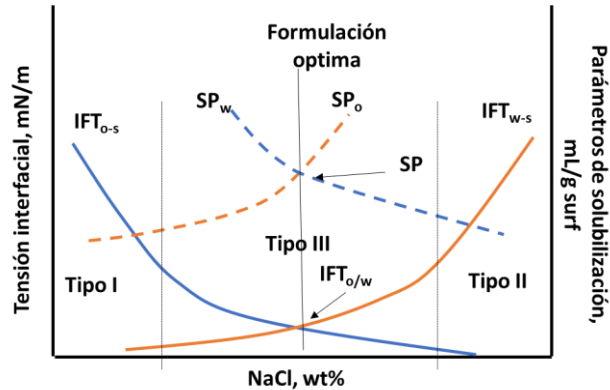
Otro aspecto importante en la formulación de surfactantes es la solubilización, que se describe como el volumen de aceite o agua disuelto en la fase micelar, siguiendo las ecuaciones 6 y 7:

$$SP_o = \frac{V_o}{V_s} \quad (6) \quad y \quad SP_w = \frac{V_w}{V_s} \quad (7)$$

Donde SP_o y SP_w representan los parámetros de solubilización de aceite y agua respectivamente, mientras V_o , V_w y V_s son el volumen de aceite, agua y surfactante en la fase micelar. Al incrementar la concentración de electrolitos para un sistema conformado por surfactantes iónicos, se puede observar que la SP_o incrementa, mientras la SP_w decrece con el barrido en función del parámetro de formulación (salinidad en el caso de los surfactantes iónicos y temperatura para los no iónicos). De forma similar a la tensión interfacial en el punto óptimo Winsor III, la solubilidad en este punto se da cuando los volúmenes de aceite y agua solubilizados en la fase micelar son iguales y se asume que todo el surfactante está presente en la fase media, como se observa en la **Figura 9**.

Figura 9

Cambios en la tensión interfacial y solubilidad según el comportamiento de fases



Tomado de: Acosta, E., Tran, S., Uchiyama, H., Sabatini, D. A., & Harwell, J. H. (2002). Formulating chlorinated hydrocarbon microemulsions using linker molecules. *Environmental science & technology*, 36(21), 4618–4624. <https://doi.org/10.1021/es0158859>

2.2 Adsorción de surfactantes en el Medio Poroso

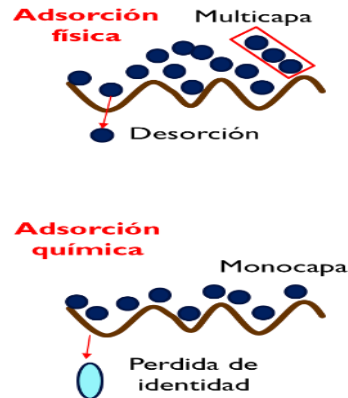
La adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido es esencialmente una repartición selectiva del adsorbato en la región interfacial, lo cual es energéticamente favorable en comparación con su posicionamiento en la interface agua-aceite (Gun'ko, 2007).

No obstante, en el proceso de adsorción en la interfase sólido-líquido se ve influenciada por una serie de parámetros, entre los cuales, se pueden mencionar, la naturaleza de la estructura de los grupos funcionales presentes en la superficie sólida, relacionada con la densidad de los sitios activos de adsorción, las heterogeneidades superficiales y la carga eléctrica neta en solución (Jada et al., 2006). Asimismo, la estructura molecular del tensioactivo, es decir, el tipo de surfactante, su grupo hidrófilo, la longitud de su cadena hidrocarbonada son parámetros claves en el proceso de adsorción; y de igual forma, las características del medio acuoso (pH, temperatura, electrolitos,

etc.), determinan el mecanismo por el cual el agente superficialmente activo migra desde la película interfacial entre el agua y el aceite hasta la superficie de un agregado sólido, gracias a un favorecimiento energético del sistema en esta nueva posición (Kosmulski, 2003).

Por otra parte, existe una forma de representar los niveles de adsorción en la interfase sólido-líquido, que se denominan isothermas de adsorción, las cuales son modelos analíticos gráficos que relacionan la cantidad de químico adsorbido por masa de sólido (o por área superficial) en función de la concentración de equilibrio a temperatura constante. Se pueden representar por medio de una expresión matemática en función de la concentración de adsorbato en la interfase y la concentración de equilibrio de la fase acuosa, que permiten analizar la cantidad de surfactante adherido en la interfase sólido-líquido a una temperatura dada. Esto es, la eficiencia con la cual el tensioactivo es adsorbido a una concentración dada en la fase líquida y la eficacia con la cual el adsorbente se satura completamente, la orientación de la molécula del surfactante y las propiedades del sólido adsorbente (Fainerman & Miller, 1996).

Existen diferentes tipos de adsorción según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente, como la de tipo eléctrico que se da por intercambio iónico, el cual es favorecido por fuerzas atractivas electrostáticas que mantienen a los iones cerca de las superficies cargadas para equilibrarlas. Es posible que se formen multicapas como se observa en la **Figura 10**. Se debe tener en cuenta, que, en la adsorción física, cuando la desorción ocurre, la molécula adsorbida conserva su identidad a diferencia de la quimisorción, donde las energías de adsorción son elevadas, estableciendo un enlace fuerte localizado en los centros activos de la superficie sólida. Esta última es de tipo irreversible lo que implica la poca probabilidad de que ocurra desorción de las moléculas; se forman monocapas y la sustancia adsorbida puede cambiar su identidad.

Figura 10*Tipos de adsorción*

Tomado de: Zhang, J., Manglik, R.M., Additive Adsorption and Interfacial Characteristics of Nucleate Pool Boiling in Aqueous Surfactant Solutions. The American Society of Mechanical Engineers. Cincinnati. 2005.

Características principales de la adsorción

Según (Avendaño.B, 2008) la adsorción tiene las siguientes características:

- Altamente selectiva
- La cantidad adsorbida depende de la naturaleza y del tratamiento previo al que ha sido sometido la superficie del adsorbente y de la estructura molecular del adsorbato.
- Al aumentar la superficie del sólido y la concentración de adsorbato se genera una mayor adsorción.
- Es un proceso generalmente rápido, cuya velocidad es normalmente favorecida por la temperatura y afectada por la cantidad adsorbida.
- Presenta un ΔG negativo de tipo exotérmico, y se da de forma espontánea.
- Al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida, pero aumenta la velocidad de adsorción.

En el proceso de adsorción en la interfase sólido-líquido, diferentes iones y moléculas presentes en el sistema, compiten por ocupar los sitios energéticamente favorables de adsorción sobre la superficie sólida, generando un proceso de adsorción selectiva de ciertas moléculas. Con el fin de calcular la adsorción se tiene en cuenta la ecuación 8 (Lv et al., 2011a):

$$n_1^s = \frac{\Delta n_1}{m} = \frac{\Delta C_1 V}{m} \quad (8)$$

Donde:

n_1^s = el número de moles de surfactante

Δn_1 = el cambio en el número de moles de surfactante en solución

m = masa del adsorbente en gramos

ΔC_1 = es la diferencia entre la concentración de surfactante en (moles/litro) antes de la adsorción en la fase líquida y la concentración a la adsorción de equilibrio en la fase líquida también.

V = el volumen en la fase líquida en litros

Adicionalmente, la concentración superficial en mol/cm² puede ser calculada si se conoce el área superficial por unidad de masa del sólido adsorbente en cm²/g, como se observa en la ecuación 9.

$$\tau_1 = \frac{\Delta n_1}{m} = \frac{\Delta C_1 V}{m} \quad (9)$$

Química superficial de un sólido hidrofílico

Los sólidos hidrofílicos exhiben una afinidad por el agua, por lo cual una película de solución acuosa reviste la superficie porosa de óxidos minerales y sílices. Asimismo, en la interfase sólido-líquido se desarrollan cargas electrostáticas ante un equilibrio superficial definido por un potencial

de iones que da lugar a sitios positivos, negativos o neutros según la naturaleza de los coloides, el pH, la fuerza iónica y otras condiciones de la solución.

Por ejemplo, el óxido de sílice en presencia de una solución electrolítica simple se carga positivamente a bajo pH, pero al incrementarse el pH, decrece la carga superficial y comienza a ser negativa. Esto ocurre dado que el punto isoeléctrico de la sílice ocurre aproximadamente a un pH de 1.7 a 3.5, por tanto la carga empezara a ser negativa entre un pH de 6 a 11 como se muestra en la **Figura 11**, esta variación es causada por la liberación o el consumo de protones e hidroxilos, ya que, en el caso específico de la sílice en presencia de agua los iones H^+ Y OH^- permiten la disociación de los compuestos, resultando en una superficie con carga neta, según las ecuaciones 10 y 11:

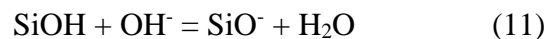
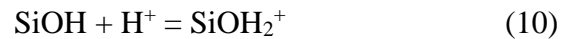
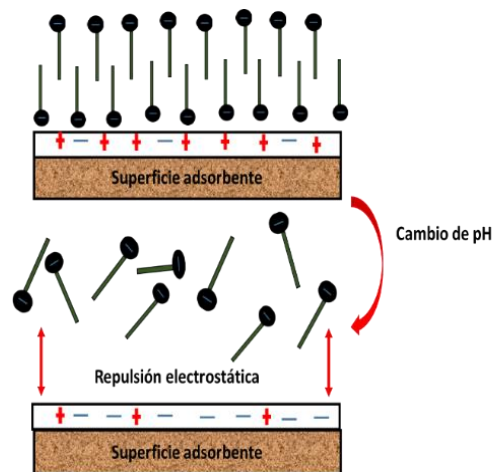


Figura 11

Fuerzas de atracción y repulsión de surfactantes en función de la carga superficial del sólido.



Tomado de: SHAMSIJAZEYI, H.et.al. Reducing Adsorption of Anionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery:Part I.Competitive Adsorption Mechanism. Rice University.USA.2013.

La ilmenita $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ tiene una estructura romboédrica con capas catiónicas con una mezcla de iones Fe^{2+} y Ti^{4+} . Adicionalmente, al moler se rompen los enlaces Ti-O y Fe-O y los iones Fe^{2+} y Ti^{4+} en la superficie de las colas de ilmenita se encuentran en un estado fuertemente insaturados, los cuales sirven de sitios activos para la adsorción de tensioactivos (X. Fan et al., 2009).

Modelos de adsorción para la interfase sólido-líquido

Los agregados superficiales formados presentan distintas morfologías que dependen de las interacciones dadas. En la literatura se han interpretado los resultados de isothermas de adsorción como monocapas, bicapas o hemimicelas, lo que ha llevado a aceptar el modelo de dos y cuatro pasos como una explicación al proceso de adsorción de las sustancias tensoactivas (Avendaño et al., 2008).

Para el modelo de dos pasos, se presentan cuatro regiones, con dos mesetas y pendientes pronunciadas en algunos puntos de las fases como se indica en la

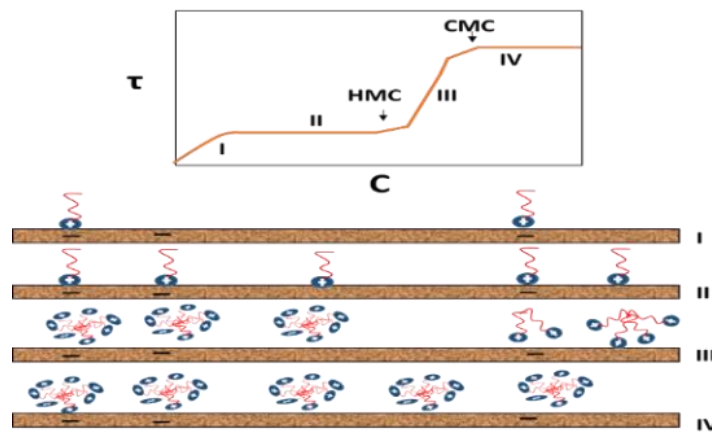
Figura 12. En la primera región (I), existe una baja adsorción gracias a fuerzas electrostáticas que facilitan la adhesión del tensoactivo al sustrato, principalmente influenciado por la carga de este último. En la región (II), se presenta una zona plana gracias a la reducción en la velocidad de adsorción que se da al neutralizarse el desbalance de cargas superficiales en el sólido, con las moléculas polares y contra-iones atraídos desde la solución en forma de monómeros.

En la región (III), cuando el adsorbente tiene la mayor parte de sus sitios ocupados por las cabezas polares del surfactante, las colas hidrocarbonadas de los mismos interactúan hidrófobamente con la parte lipofílica de los tensoactivos en solución, formando bicapas o agregados superficiales a partir de una concentración crítica por debajo de la CMC (Concentración micelar crítica), conocida como AMC (Concentración admicelar crítica), que es factible debido a la suficiente concentración del surfactante en solución, dando lugar a agregados en proceso de formación. Para la fase (IV), se presenta una meseta al sobrepasarse la CMC, en este punto los agregados superficiales ya están bien formados y se presenta un exceso de cobertura superficial (Muherei & Junin, 2009).

Por otra parte, en el modelo de cuatro pasos que se observa en la **Figura 13**, la formación de hemimicelas ocurre en la región (II), antes que para el modelo de dos pasos; en la región (I), los monómeros se adsorben electrostáticamente, seguidamente las cadenas hidrocarbonadas del tensoactivo interactúan con sitios hidrófobos del sustrato; en la región (III), inician la formación de hemimicelas y se da un crecimiento de las hemimicelas, sin aumentar considerablemente el número de moléculas agregadas sobre la superficie del sólido. Para la región (IV), se considera una bicapa bien formada y al aumentar la concentración de surfactante no varía la cantidad adsorbida sino que solo se ve favorecido el proceso de micelización (Avenidaño et al., 2008).

Figura 12

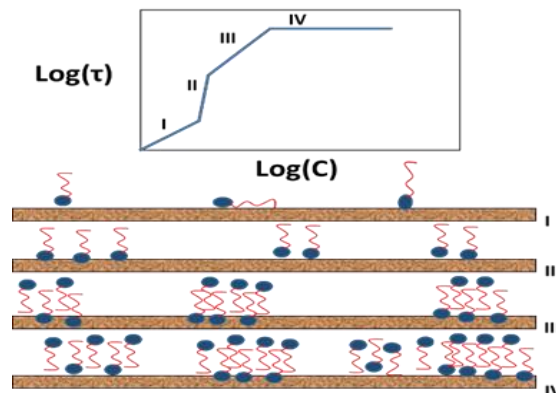
Modelo de adsorción de surfactantes de dos pasos



Tomado de: Avendaño, J., Celis, M. T., Salager, J., & Mercado, R. (2008). Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante. *Ciencia e Ingeniería*, 30(1), 15-23.

Figura 13

Modelo de adsorción de surfactantes de cuatro pasos



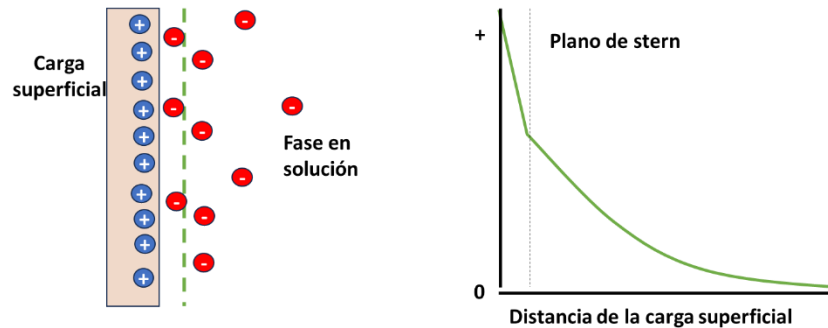
Tomado de: Avendaño, J., Celis, M. T., Salager, J., & Mercado, R. (2008). Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante. *Ciencia e Ingeniería*, 30(1), 15-23.

Carga superficial y doble capa eléctrica

En el caso de los surfactantes iónicos, cuando se adicionan sales al sistema como es el caso del NaCl, se generan contraiones alrededor de la parte polar, creando una distribución de cargas entre las dos fases, dando como resultado un potencial eléctrico a través de la interfase denominado doble capa eléctrica, término que fue propuesto originalmente por Helmholtz en 1853 y fue modificado por Stern en 1924, el cual propuso que existe una capa de contraiones adsorbidos cerca de la superficie cargada y una capa difusa de contraiones en la vecindad de la superficie cargada, lo cual ocasiona un cambio en el potencial eléctrico con la distancia desde la superficie cargada, como se observa en la **Figura 14**.

Un concepto importante, que se debe tener en cuenta es el potencial Z, el cual es un indicador de la carga superficial de las partículas y está directamente relacionado con su composición y/o mineralogía. La superficie de una partícula cargada atrae iones con carga opuesta, formando la capa de Stern, cuando la partícula se difunde en solución, quedara involucrada en una capa difusa externa con iones débilmente asociados, como resultado de lo cual se crea una doble capa eléctrica que se explicó en el párrafo anterior (Shnoudeh et al., 2019).

Un potencial Z alto implica partículas altamente cargadas, lo que evita su agregación dada la repulsión eléctrica. Mientras, que valores de potencial z bajos, indican que las fuerzas de atracción vencen las repulsivas, siendo probable la agregación de partículas (Samimi et al., 2019).

Figura 14*Teoría de la doble capa eléctrica*

Tomado de: Rosen, Milton J. Kunjappu, Joy T. (2012). Surfactants and Interfacial Phenomena (4th Edition) - 2.1 The Electrical Double Layer. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BZM01/surfactants-interfacial/electrical-double-layer>

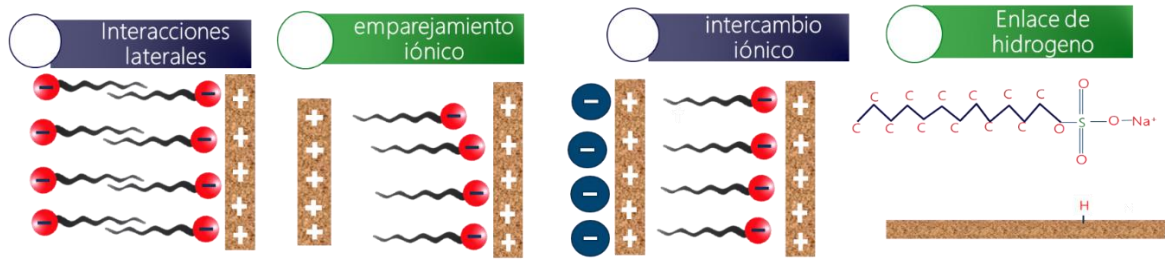
2.2.1 Mecanismos de Adsorción de Surfactantes sobre Sustratos

Existen varios mecanismos que causan la adhesión del surfactante a la roca del yacimiento entre los cuales se pueden mencionar el intercambio iónico, el emparejamiento iónico, las interacciones ácido-base, la adsorción por polarización de electrones π , la adsorción por fuerzas de dispersión y las interacciones hidrofóbicas; las cuales algunas que se describen en la

Figura 15, e involucran moléculas simples en vez de micelas (Speight, 2005):

- 1) Intercambio iónico: consiste en la adsorción de surfactantes con el grupo polar cargado de forma contraria a la superficie sólida.
- 2) Emparejamiento iónico: se basa en el reemplazamiento de contra iones adheridos al sustrato mineral por surfactantes con carga contraria a la superficie sólida.

- 3) Interacción ácido-base: consiste en la interacción entre el adsorbente y el adsorbato por medio de puentes de hidrógeno entre sus átomos o se puede dar por una reacción ácido-base de Lewis.
- 4) Adsorción por polarización de electrones π : puede darse cuando el surfactante posee en su estructura molecular núcleos aromáticos ricos en electrones que se adhieren a un sólido con carga superficial positiva (Solairaj et al., 2012b).
- 5) Adsorción por fuerzas de dispersión: consiste en las interacciones a través de fuerzas de Van der Waals o de London entre el surfactante y el adsorbente.
- 6) Interacciones hidrofóbicas: ocurre gracias a la atracción de las colas hidrocarbonadas de los surfactantes ya adheridos a la roca con los grupos apolares de los tensioactivos en solución (Narayanan, 2008).

Figura 15*Mecanismos de adsorción de surfactantes interfase sólido/líquido*

Tomado de: Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena* (Vol. 82). Wiley Online Library.

2.2.2 *Parámetros que Afectan la Adsorción de Surfactante*

La adsorción de surfactantes es un fenómeno, que se encuentra influenciado por una amplia cantidad de parámetros, no obstante, hay algunos que producen una mayor sinergia del químico con la superficie de la roca, entre los cuales se encuentran:

a) **Temperatura**

El incremento de la temperatura, conlleva a una leve disminución en la cantidad de surfactante adsorbido, a causa de un aumento sustancial en la energía cinética de traslación y de la entropía del sistema, lo cual, reduce las fuerzas de atracción entre el surfactante y la roca del yacimiento, evitando la formación de una capa organizada de monómeros de tensoactivos en la interfase sólido-líquido (Dang et al., 2011). Por otra parte, existen otros procesos de tipo físico, como el entrapamiento del surfactante, el cual, no está relacionado con ninguna reacción química.

b) Potencial de hidrógeno, pH

El pH del medio acuoso influye esencialmente en la adsorción, porque las superficies de las rocas se encuentran cargadas positiva o negativamente, dependiendo del grado de disociación de los grupos funcionales en su superficie, por lo que un cambio de pH, altera la carga superficial de los minerales (Lv et al., 2011b). Es así, que la cantidad de surfactante adsorbido en un sólido puede ser alterado cambiando el pH del medio. Por consiguiente, de forma general, en el caso de los surfactantes aniónicos (con carga negativa) la adsorción decrece a bajos pH y para los tensoactivos catiónicos (carga positiva) incrementa con el pH (Solairaj et al., 2012a).

c) Salinidad

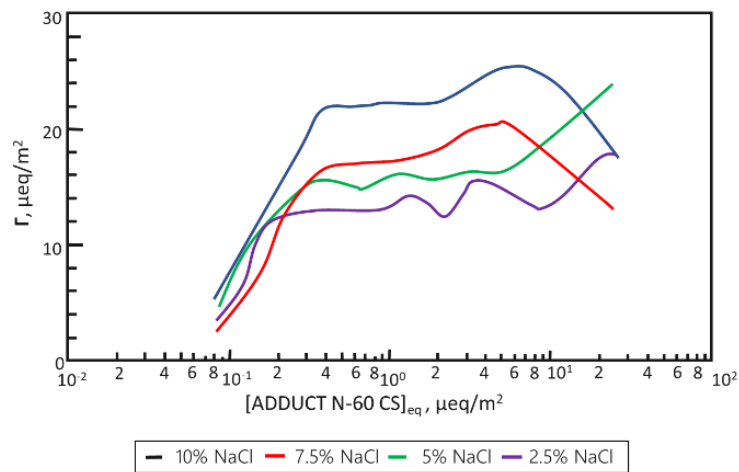
La presencia de sales en el yacimiento afecta la solubilidad y la formación de agregados más complejos conformados por las moléculas del surfactante (Rico-Rico et al., 2009) a causa de las interacciones electrostáticas de “salting-in” y “salting-out”, donde las sales, actúan como facilitadores de la formación de agregados en la interfase sólido líquido (Fernández-Castro et al., 2011) (Bickel et al., 2014) (G. Liu et al., 2016).

Adicionalmente, al producirse una compresión de la denominada doble capa eléctrica (M. R. Azam et al., 2013a) (Tay et al., 2015), se modifica la densidad de adsorción de surfactantes iónicos en la interfase y se altera la estructura y morfología de las capas de agregados micelares (Chang et al., 2018). Por otra parte, la presencia de electrolitos reduce la CMC (Concentración Micelar Crítica) gracias a la reducción de las fuerzas de repulsión entre las moléculas de tensoactivo. (Ahmadi & Shadizadeh, 2015) (Wennerstrom et al., 1991).

En la **Figura 16**, se puede observar la influencia de la concentración de NaCl, sobre una solución que contiene surfactantes aniónicos en la adsorción del tensoactivo en arenisca (Figdore, 1982). Para las diferentes isothermas de adsorción, es posible determinar que a medida que la concentración de sal en el medio incrementa, la adsorción del tensoactivo también lo hace de forma proporcional. Esto se atribuye, precisamente a la reducción de las fuerzas de repulsión entre las cabezas negativas de los surfactantes y la superficie del sustrato sólido cargado negativamente, por causa de los electrolitos (Na^+), permitiendo que las moléculas de surfactante se adhieran con mayor facilidad sobre la superficie de los granos de arena.

Figura 16

Efecto de la concentración de NaCl sobre la adsorción de un surfactante aniónico



Nota. Tomado de: Figdore, P. E. (1982). Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl_2 salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 500-517. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90347-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90347-2)

d) Mineralogía

Es de gran importancia, identificar los minerales que conforman el sustrato sólido o medio poroso, que será contactado por los surfactantes inyectados, puesto que, dependiendo de que componentes formen la superficie de la roca, se dan ciertos mecanismos de adsorción y darán una pauta para seleccionar así, el tipo de surfactantes que se debe implementar en procesos de recobro mejorado para reducir su adsorción sobre los minerales presentes en la formación. Normalmente, se seleccionan surfactantes con carga similar a la del sustrato de interés para reducir la magnitud de la adsorción (Nevskaia et al., 1998). Ejemplos de mineralogías comunes en los yacimientos de petróleo y gas, son las areniscas cuarzosas y los minerales arcillosos, como la caolinita, la illita, esméctica, etc.

2.3 Proceso de Heterofloculación

El proceso mediante el cual interactúan partículas de diferente naturaleza, tamaño o potencial superficial se denomina heterofloculación y su nombre, se deriva de la palabra flóculo, que describe la aparición de partículas floculadas y se utiliza para separar gotas en un líquido. Las gotas de aceite dispersas en el medio acuoso pueden moverse libremente y cualquier tendencia a la floculación es prevenida mediante diversos mecanismos fisicoquímicos que actúan en la interfase (Harnby et al., 1992).

2.3.1 Mecanismos de Heterofloculación

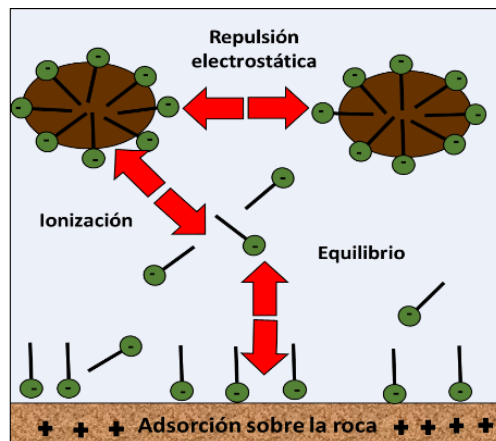
A continuación, se explican los diferentes mecanismos propuestos para explicar el fenómeno de heterofloculación en el rompimiento de emulsiones asfálticas, los cuales se asemejan a los que se

desean evaluar en esta investigación para la desestabilización de sistemas surfactante/aceite/agua con comportamiento de fases Winsor I y Winsor III:

Adsorción del surfactante en el sólido: las gotas de aceite dispersas en el medio acuoso se cargan superficialmente por la disociación de iones en la proximidad de la gota, lo que genera una repulsión electrostática, que mantiene las gotas separadas entre sí, evitando su coalescencia. Sin embargo, al producirse un desbalance en la electroneutralidad del sistema causado por la adición de un agregado sólido con cierta carga superficial, se genera un drenaje de la película interfacial como se observa en la **Figura 17**.

Figura 17

Formación de monocapa de surfactante sobre la superficie sólida

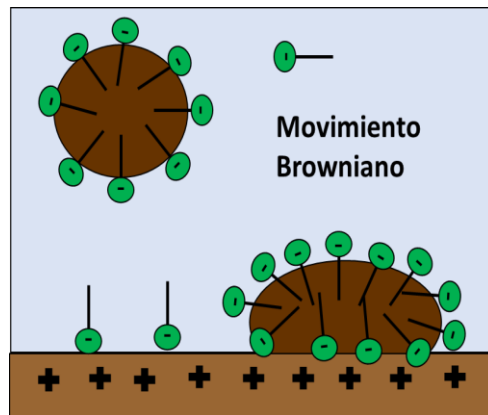


Tomado de: Mercado, R. A., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., & Salager, J. L. (2012). Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion Resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition as a Model for Asphalt Emulsion Breakup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11688-11694. <https://doi.org/10.1021/ie300835q>

Movimiento Browniano: el movimiento propio de las partículas en un sistema coloidal puede ocasionar que choquen entre si las gotas de aceite y entren en contacto con la superficie sólida, a la cual se pueden adsorber de manera directa, como se observa en la **Figura 18**.

Figura 18

Movimiento browniano y gotas de aceite atraídas hacia la superficie del sólido

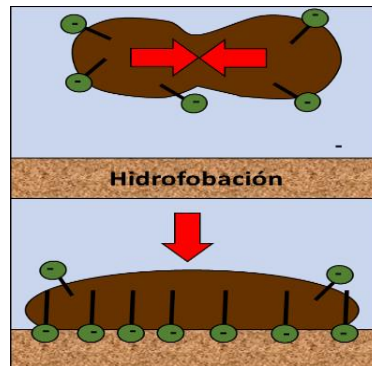


Tomado de: Mercado, R. A., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., & Salager, J. L. (2012). Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion Resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition as a Model for Asphalt Emulsion Breakup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11688-11694. <https://doi.org/10.1021/ie300835q>

Adsorción de las gotas en el sólido: dado que el proceso de desorción del tensioactivo de la interfase agua-aceite para adsorberse en la interfase sólido-líquido es un proceso lento en comparación con la adsorción de las gotas de crudo sobre una superficie sólida donde se da la coalescencia de las mismas, se puede dar la adsorción directa de las gotas sobre la superficie sólida, como se observa en la

Figura 19.**Figura 19**

Mecanismo de desorción de surfactante y coalescencia de gotas adicionales.



Tomado de: Mercado, R. A., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., & Salager, J. L. (2012). Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion Resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition as a Model for Asphalt Emulsion Breakup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11688-11694. <https://doi.org/10.1021/ie300835q>

ANTECEDENTES

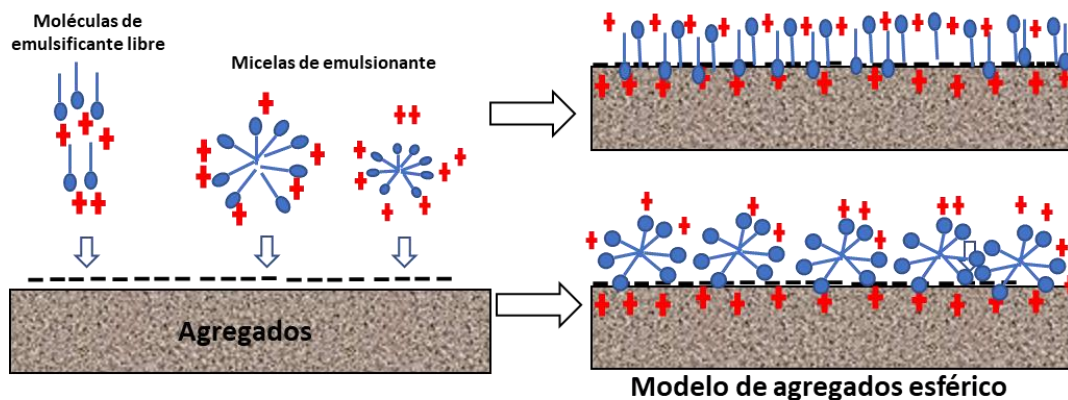
Tausk et al., 1981, estudiaron los mecanismos de ruptura al adicionar agregados minerales a una emulsión de 65% bitumen usando emulsificantes catiónicos mediante microscopía óptica. Los agregados minerales de cuarcita, basalto y granito tenían un tamaño entre 2.0-3.4 y 4.8-6.4 μm y se adicionaron 350 g en 45 ml de emulsión. Los experimentos mostraron que la concentración de surfactante libre no adsorbido en la interfase bitumen/agua resultan en una reducción de la tasa de

rompimiento. Asimismo, el tipo y el área superficial pueden incrementar la tasa de desestabilización, es así como en el caso de los minerales calcáreos pueden formar carbonato de hidrógeno o dióxido de carbono y en los agregados silíceos, los protones pueden sufrir un intercambio con iones metálicos.

Por otra parte, el surfactante catiónico puede adsorberse en los sitios cargados negativamente de las superficies minerales, lo que conduce a un incremento en la carga superficial y a la formación de monocapas o hemimicelas, envolviendo la superficie del agregado con una carga superficial positiva y generando una superficie hidrofóbica. No obstante, una bicapa puede formarse sobre el mineral haciéndolo nuevamente hidrofílico y la desestabilización de la emulsión ocurrirá cuando la concentración de emulsionante libre caiga por debajo de la CMC como resultado de la adsorción en la superficie del mineral, como se observa en la **Figura 20**.

Figura 20

Mecanismo de adsorción electrostática del emulsificante sobre el agregado



Tomado de: Ziyani, L., Gaudefroy, V., Ferber, V., Deneele, D., & Hammoum, F. (2014). Chemical reactivity of mineral aggregates in aqueous solution: Relationship with bitumen emulsion

breaking. *Journal of Materials Science*, 49(6), 2465-2476. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7938-9>

Yuan et al., 2011, lograron desestabilizar emulsiones producto de la industria médica y siderúrgica, logrando la separación del aceite mediante la adición de minerales naturales como zeolita y diatomeas. Se demostró que a condiciones de pH bajo se reduce el potencial superficial de las gotas de aceite y su repulsión electrostática favoreciendo la floculación y coagulación de estas. Adicionalmente, las temperaturas elevadas promueven el movimiento browniano de las gotas mejorando la recolección del aceite y, por otra parte, los cationes liberados por los minerales neutralizaron el potencial de carga superficial y contribuyeron a la floculación y coalescencia.

Asimismo, es importante entender que la floculación se refiere a la recolección de las gotas de aceite mediante un proceso de equilibrio dinámico reversible y la coalescencia, implica la formación de una fase de aceite inmiscibles después de la floculación, mediante un proceso irreversible.

Okiel et al., 2011, evaluaron el uso de bentonita, carbón depositado (DC) y carbón activado en polvo (PAC) en la eliminación de aceite de las emulsiones aceite-agua reales recolectadas de la tubería de aguas residuales de un campo petrolífero a diferentes dosis de adsorbente (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 1.5 g/200 ml emulsión aceite-agua), tiempos de contacto (0.5-4h) y de agitación (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 h). Los resultados indicaron que los porcentajes de eliminación de aceite aumenta al aumentar el tiempo de contacto y el peso de los adsorbentes, dado que se requiere unas dosis más altas para alcanzar el equilibrio más rápido que la dosis baja para aumentar el área de superficie del adsorbente.

Mercado et al., 2012, investigaron el efecto de la adición de arenisca de Fontainebleau, compuesta en un 99% cuarzo, sobre el rompimiento de emulsiones asfálticas, para lo cual se preparó una emulsión modelo usando agua, aceite de parafina y cloruro de cetilpiridinio como surfactante catiónico. Los resultados obtenidos mostraron una reducción de la viscosidad del sistema emulsionado como consecuencia de la disminución de la concentración de aceite en la fase dispersa y una progresiva desestabilización de la emulsión. Esto ocurre debido a la acción de fuerzas que favorecen la adsorción del surfactante sobre la superficie sólida y de igual forma, generan un cambio de mojabilidad del sólido hacia mojado por aceite, que conduce a la adherencia de las gotas de aceite sobre la superficie sólida.

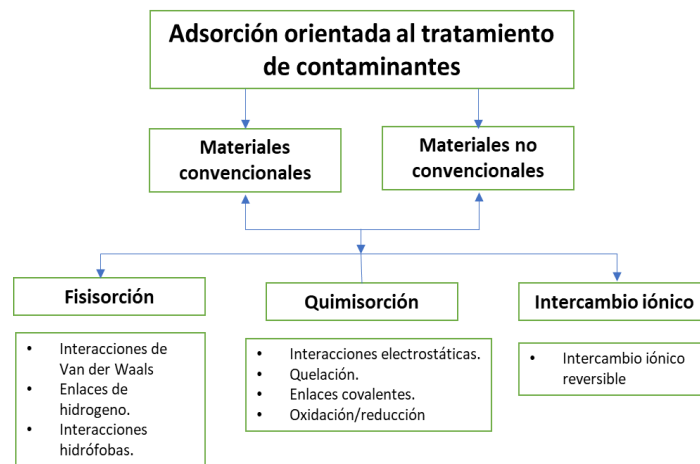
Ziyani et al., 2014, describió la reactividad química de una emulsión bituminosa con tres áridos (gneis, diorita y caliza), donde se observa que, en contacto con diorita y caliza, el pH de la solución acuosa aumento, mientras que con gneis el pH se mantuvo casi constante. También este análisis reveló que el Ca^{2+} fue el principal elemento liberado y la adición de gneis y diorita promueven el rompimiento de la emulsión de forma más efectiva que la caliza, lo cual se explicó en función del potencial zeta, el área y la carga superficiales de las partículas, ya que las partículas de gneis y diorita presentan una alta atracción por el surfactante catiónico debido a su carga superficial negativa.

Crini et al., 2018, realizó una revisión de los diferentes materiales convencionales (carbones activados comerciales, resinas orgánicas poliméricas, alúminas activadas comerciales, gel de sílice y zeolitas) y no convencionales (carbones activados obtenidos a partir de residuos agrícolas, arcillas, lodos rojos, quitosano y alginatos) que se han estudiado en el tratamiento de aguas residuales y los mecanismos implicados en los procesos de adsorción (fisisorción, adsorción

superficial, interacciones de Van der Waals, enlace de hidrogeno, interacciones electrostáticas, unión covalente, reducción de oxidación, interacciones hidrofóbicas, intercambio iónico y quelación (Ver **Figura 21**). Adicionalmente, se menciona la poca aceptación de la industria al uso de nuevos adsorbentes y a la necesidad de realizar más investigaciones en materia de mecanismos, de regeneración de los adsorbentes y de pruebas con efluentes reales.

Figura 21

Clasificación de los mecanismos de adsorción de contaminantes



Modificado de: Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. En G. Crini & E. Lichtfouse (Eds.), Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design (pp. 23-71). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2

Adewunmi et al., 2020, demostraron la efectividad de usar partículas de cuarzo extraído de la arena, con tamaños micrométricos (entre 75 y 300 μm), en la desestabilización de emulsiones W/O, logrando eficiencias de remoción de agua de hasta el 99% usando una concentración de cuarzo de apenas 5% a 3%, lo cual se evaluó mediante pruebas de botella. De esta manera, se podría esperar

resultados similares en emulsiones O/W, en las cuales se puede usar óxido de sílice de tamaño micrométrico como desemulsionante en la industria del petróleo.

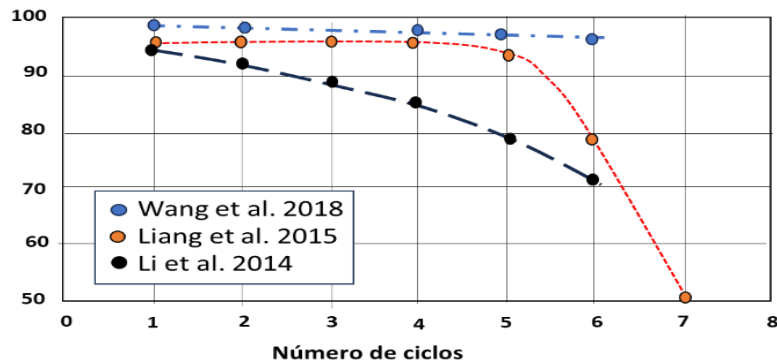
Osorio et al., 2022 y diferentes autores (Lü et al., 2017), (Magalhães-Ghiotto et al., 2021), (Oghyanous, 2021), (Ko et al., 2016), entre otros, han estudiado el uso de nanopartículas magnéticas como la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en el tratamiento de efluentes oleosos, gracias a la gran área superficial específica, las propiedades superficiales oleófilas y el potencial de reciclabilidad que poseen. Teniendo en cuenta la eficiencia de remoción de aceite (η_r), descrita en la ecuación 12:

$$\eta_r = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (12)$$

Donde C_f y C_i representan las concentraciones de aceite final e inicial.

En los últimos años, ha aumentado el interés por el uso de partículas sólidas de tamaño nanométrico y con propiedades magnéticas, ya que poseen una gran área superficial, superficies oleófilas y potencial de reciclabilidad.

Las nanopartículas cargadas positivamente se adhieren a las gotas de aceite dispersas cargadas negativamente formando agregados de nanopartículas con aceite, el cual puede recuperarse mediante la generación de un campo magnético externo. Adicionalmente, mediante su lavado con alcohol es posible reutilizarlas por varios ciclos en el tratamiento de aguas con aceite emulsionado, las eficiencias reportadas superan el 90% como se observa en la **Figura 22**.

Figura 22*Eficiencia de remoción usando nanopartículas magnéticas*

Tomado de: Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. (2022a). Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results in Engineering*, 16, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100641>

Aunque se han desarrollado algunos estudios relacionados con el uso de agregados sólidos en el rompimiento de emulsiones, los sistemas emulsificados han sido emulsiones asfálticas usadas en ingeniería de carreteras y en emulsiones derivadas de otras industrias. No obstante, con el desarrollo de las técnicas de recobro en los campos de petróleo convencional y extrapesado, es importante, revisar el uso de alternativas más económicas, en el tratamiento de efluentes oleosos.

METODOLOGIA DE EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

3. FASE I: Formulación de Sistemas Surfactante/Agua/Aceite Winsor I y Winsor III usando como Agente Emulsificante el Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS).

El comportamiento de fases de un sistema surfactante/agua/aceite es estudiado a partir de una serie de pipetas en las cuales una de las variables de formulación cambia progresivamente,

mientras los otros componentes del sistema se mantienen constantes (Kohli & Mittal, 2013). En este caso, se usa la concentración de cloruro de sodio (NaCl) como parámetro fisicoquímico de formulación, mientras las proporciones de surfactante, cosolvente, fase acuosa y aceite permanecen constantes.

A la hora de diseñar un proyecto de inyección de surfactantes como método de recobro (EOR), se busca formular bajo la premisa de determinar la salinidad óptima, a la cual se tendrán los mínimos valores de tensión interfacial (Zhang & Yu, 2021). Por tanto, los sistemas que mejor representan las aguas de producción resultantes de un proceso EOR tendrían un comportamiento de fases Winsor III (microemulsión-bicontinua) y Winsor I (O/W), descartando Winsor II (W/O), ya que sería más adecuado para estudios relacionados con deshidratación del crudo y esta investigación se enfoca en el tratamiento de aguas de producción.

En el presente capítulo se explicará el procedimiento experimental y los resultados obtenidos del análisis del comportamiento de fases para un sistema surfactante/aceite/agua, usando la salinidad como parámetro de formulación.

Adicionalmente, se seleccionó una concentración constante de surfactante aniónico de 5000 ppm, que se encuentra dentro del rango típico de concentraciones de surfactantes para recobro químico CEOR (entre 1000 y 10000 ppm), y a su vez, sea lo suficientemente alta para visualizar con mayor claridad los cambios en la solubilización de aceite y agua. En este estudio, se usó alcohol n-Amílico (Pentan-1-ol) como cosolvente, lo cual facilita la formación de la microemulsión, ya que la interfase agua-aceite se vuelve menos rígida (Ding et al., 2023).

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

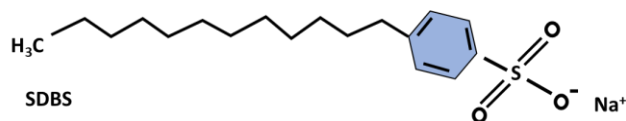
En el desarrollo de esta etapa se implementan los siguientes reactivos para evaluar el comportamiento de fases.

- **Solución de Surfactante**

El SDBS (Dodecilbencenosulfonato de sodio), con formula molecular $C_{18}H_{29}NaO_3S$, es un surfactante aniónico de la empresa Sigma-Aldrich de grado técnico; pureza >99%, con un grupo sulfonato y un grupo benceno (el cual es un grupo cromóforo) en su estructura molecular, que le confiere, una alta afinidad por la fase acuosa y una absorción de radiación electromagnética en el rango UV Vis (Yan et al., 2012). Adicionalmente, es uno de los tensoactivos más usados en recobro mejorado (Ngo et al., 2019); con un peso molecular de 348.48 g/mol y alta solubilidad al agua (HLB 19.9) (Kothencz et al., 2017). En la **Figura 23** se puede observar la estructura del SDBS.

Figura 23

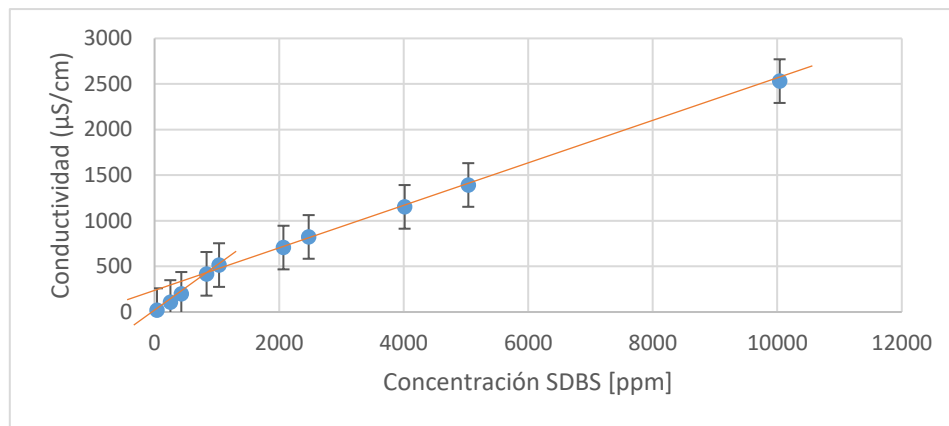
Estructura del SDBS



Tomado de: Sun, Z., Nicolosi, V., Rickard, D., Bergin, S., Aherne, D., & Coleman, J. (2008). Quantitative Evaluation of Surfactant-stabilized Single-walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 10692-10699. <https://doi.org/10.1021/jp8021634>

La concentración micelar crítica del Dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS) reportada por (Kabir & Susan, 2008), (Vale & McKenna, 2005), (Jiménez, A., 2023) se encuentra entre 1.1 mM (383 ppm) y 2.38 mM (830 ppm). En la **Figura 24**, se observa como el punto de inflexión de los datos determinados por conductividad permiten inferir la CMC del surfactante. En la sección 4.2.1 se reportan los resultados obtenidos al medir la CMC a condiciones de sal Winsor I y Winsor III, mediante la técnica de turbidimetría.

Figura 24
CMC Dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS)



Tomado de: Jimenez, A. (2023). *Evaluación de Formulaciones Surfactante/Nanopartículas para el Recobro Mejorado de un Crudo Pesado Colombiano*. Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Química. Universidad Industrial de Santander. <https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/43c5d186-149c-4444-98f64233c3149645/content>.

- **Crudo deshidratado**

Para esta investigación se usó petróleo de un campo colombiano con las propiedades descritas en la **Tabla 2**.

Tabla 2
Propiedades del crudo

Propiedades	Valor	Unidad
Gravedad API	19.5-21	°
Viscosidad	37 a Presión de burbuja	mPa/s
Densidad	0.924	g/ml
Azufre	0.9-1.0	%w
NN	2-2.2	mg KOH/g

- **Salinidad**

Cloruro de sodio (NaCl) en forma de cristales de la empresa Sigma-Aldrich, 100% pureza y un peso molecular de 58.44 g/mol.

- **Alcohol amílico**

Alcohol n-amílico (Pentan-1-ol) de 98.5% de pureza, 88.15g/mol, fórmula molecular (C₅H₁₂O) de la empresa EMSURE, fue usado como cosolvente con el fin de favorecer los procesos cinéticos en los comportamientos de fases y la sinergia entre los componentes del sistema (surfactante/aceite/agua).

3.1.2 Instrumental

- **Pipetas**

Pipetas graduadas de 5 mL Fisher Scientific, selladas en la parte inferior para evitar fuga de los fluidos contenidos, fueron usadas con el fin de realizar las pruebas de comportamiento de fases.

3.2 Procedimiento Experimental



Para las pruebas de comportamiento de fases, se preparan soluciones madre de surfactante (SDBS) concentradas al 5% wt ppm, de NaCl a 20% wt ppm de sal y una solución madre de alcohol amílico a 1% wt.

Por otra parte, se decide fijar la relación agua/aceite (WOR) en 90/10 y temperatura de 25 °C, ya que en este caso la variable de formulación será la salinidad no la temperatura, por tanto, esta última será un parámetro constante.

Se realiza un barrido de salinidad, para determinar el rango de concentraciones donde el sistema muestra un comportamiento de fases WINSOR tipo III y WINSOR tipo I, similares a los que se observan en los efluentes de agua de producción obtenidos en superficie luego de la implementación de un proceso de inyección de surfactantes como método de recobro mejorado de petróleo.

Los parámetros que se deben tener en cuenta para la realización del experimento se clasifican como constantes, los cuales se mantendrán estáticos durante todo el desarrollo. Las variables, son los factores que determinan el diseño experimental, el cual para este caso es solo 1 (concentración de NaCl), lo que se traduce en 15 puntos experimentales con su respectivo duplicado. En la **Tabla 3** se resumen los parámetros de la fase 1.

Tabla 3*Parámetros experimentales Fase I*

Constantes	Variables
	
<input type="checkbox"/> Relación agua/petróleo WOR: 90/10	<input type="checkbox"/> Concentración de NaCl: 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% y 10%.
<input type="checkbox"/> Coosurfactante: alcohol 1 wt%	
<input type="checkbox"/> Concentración de surfactante: 5000 [ppm] Tipo de surfactante: SDBS-	
<input type="checkbox"/> Surfactante aniónico de sodio dodecilbenceno sulfonato	
<input type="checkbox"/> Temperatura: 25° C	

3.2.1 Comportamientos de fases

Con el fin de encontrar las salinidades que mejor representen los comportamientos de fases Winsor I y Winsor III, se evaluaron las siguientes salinidades presentadas en la **Tabla 4**, manteniendo constantes la temperatura, la relación agua/aceite, la concentración de surfactante Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) y la concentración de cosolvente (alcohol).

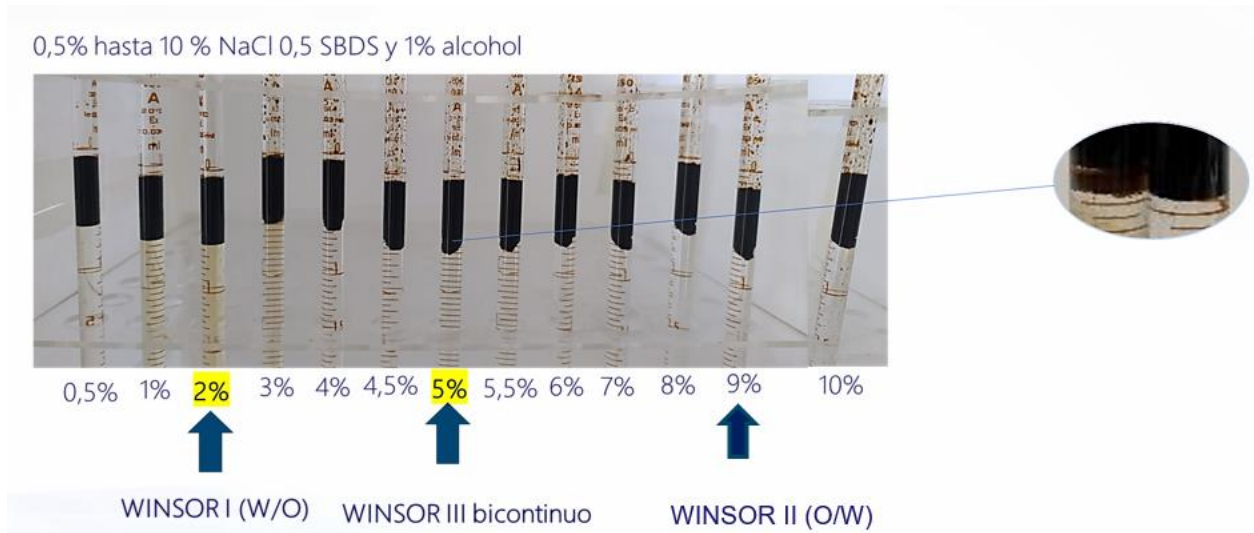
Tabla 4*Concentraciones de fases usadas en la formulación*

Consecutivo	Fecha	ID	Temperatura (°C)	WOR	[] NaCl (ppm)	[] SDBS (ppm)	[] Alcohol (ppm)
1	19/10/2021	SDBS	25	90/10	5000	5000	10000
2	19/10/2021	SDBS	25	90/10	10000	5000	10000
3	19/10/2021	SDBS	25	90/10	20000	5000	10000
3	19/10/2021	SDBS	25	90/10	30000	5000	10000
3	19/10/2021	SDBS	25	90/10	40000	5000	10000
4	19/10/2021	SDBS	25	90/10	50000	5000	10000
5	19/10/2021	SDBS	25	90/10	60000	5000	10000
6	19/10/2021	SDBS	25	90/10	70000	5000	10000
7	19/10/2021	SDBS	25	90/10	80000	5000	10000
8	19/10/2021	SDBS	25	90/10	90000	5000	10000
9	19/10/2021	SDBS	25	90/10	100000	5000	10000

3.3 Análisis de Resultados

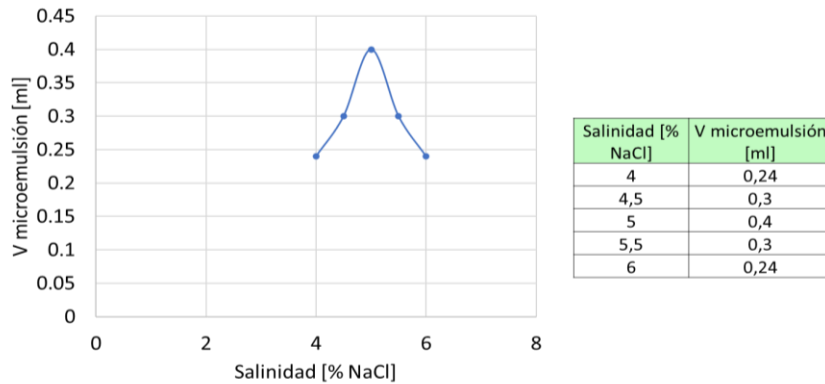
En el barrido de salinidad, usando NaCl, se observa que la fase acuosa pasa de tener una mayor cantidad de aceite solubilizado a una menor cantidad, dado que los monómeros de surfactantes pierden solubilidad en la fase acuosa a medida que se tiene una mayor presencia de iones. A salinidades mayores a 3% wt, se observa que la coloración de la fase acuosa se va desvaneciendo y esto puede deberse a que, a una salinidad elevada, los tensioactivos tienden a migrar hacia la fase oleosa. Ante la adición de NaCl al sistema, la concentración de contraiones aumenta, comprimiendo la doble capa eléctrica y reduciendo las fuerzas eléctricas repulsivas entre las moléculas de los tensioactivos, lo que resulta en una mayor densidad de empaquetamiento en las micelas (Ding et al., 2023). En consecuencia, el sistema de microemulsión tiende a pasar desde un comportamiento Winsor I, pasando por Winsor III y finalmente al continuar aumentando la salinidad se obtiene un comportamiento de tipo Winsor II.

El comportamiento de fases que mejor representa el comportamiento Winsor I se presentó a una salinidad de 2% wt. Es posible observar en la **Figura 25**, que a 2% wt de NaCl la fase acuosa tiene una coloración más amarillenta, lo que permite inferir que hay una mayor cantidad de aceite solubilizado. Por otra parte, a 5% NaCl, se obtuvo la salinidad óptima, es decir, el comportamiento de fases Winsor III (bicontinuo), ya que se observa la formación de un volumen considerable de microemulsión en la fase intermedia.

Figura 25*Comportamiento de fases del sistema en función de un barrido de salinidad***3.3.1 Determinación de la salinidad óptima**

El comportamiento de fases Winsor I y Winsor III no están dados a una única salinidad característica, sino que representan un rango en el cual el surfactante tiene cierta afinidad por una o dos fases respectivamente. Por tanto, para definir la salinidad óptima que representa el comportamiento bicontinuo (igual afinidad por el agua y el aceite), se midió el volumen de microemulsión formado.

En la **Figura 26**, se observa que a 5% de NaCl, se obtiene la mayor cantidad de sistema bicontinuo con un volumen de 0,4 mL. Este punto representa la concentración de sal donde normalmente se obtiene la menor tensión interfacial e igual cantidad de aceite y agua solubilizada. Por lo tanto, la salinidad de 5% es establecida como la salinidad óptima del sistema.

Figura 26*Volumen microemulsion Winsor III*

4. FASE II: Absorción Estática de Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) en Distintos Agregados sólidos a Condiciones de Salinidad WI y WIII

La cantidad de surfactante adsorbido en la interfase sólido-líquido se puede determinar mediante pruebas de adsorción estática, que consisten en contactar la formulación de surfactante en equilibrio con la roca disgregada (Sheng, 2013). La naturaleza de la interfase sólido líquido es mucho más variada que la interfase O/W, ya que interfieren características de la superficie sólida como la porosidad, la heterogeneidad química y la cargas eléctricas superficiales (Aveyard, 2019b).

4.1 Materiales

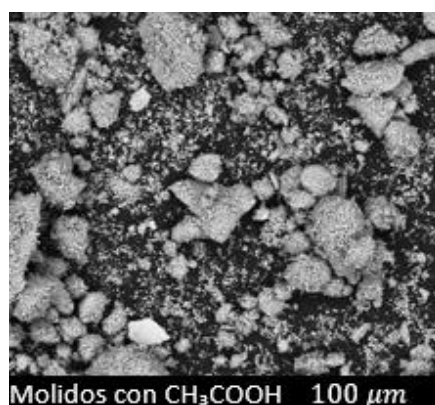
4.1.1 Reactivos

Los reactivos son SDBS ($C_{18}H_{29}NaO_3S$), cristales de Cloruro de Sodio (NaCl), ácido acético al 3 wt% (CH_3COOH) y muestras de agregados sólidos de bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), óxido de silicio (SiO_2), carbonato de calcio ($CaCO_3$) y colas de ilmenita ($FeTiO_3$) que se presentan en la **Tabla 5**.

Tabla 5*Fuente y principal composición de los minerales usados*

Mineral	Origen	Composición química	pH sin sal	pH 2% NaCl	pH 5% NaCl
Silicio Óxido (Sílice)	ABC Laboratorios	SiO ₂	9	9	9
Carbonato de Calcio	Sigma Aldrich-Merck Group	CaCO ₃	9	10	10
Bentonita	Acofarma S.A.	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	11	10	10
Colas de ilmenita*	Arenas negras Colombianas_Laboratorio GIMBA_UIS.	FeTiO ₃ con impurezas de Mg	9	8	8

Las colas de ilmenita usadas para esta investigación son residuos derivados de arenas negras ricas en ilmenita de un depósito de Barbacoas (Nariño), modificado por molienda de alta energía usando ácido acético al 3 wt% (CH₃COOH) para aplicaciones fotocatalíticas como se observa en la **Figura 27**.

Figura 27*Microscopia de las colas de ilmenita utilizada*

Tomado de: Cañas-Martínez, D., Cipagauta Díaz, S., Manrique, M., Gomez, R., & Pedraza-Avella, J. (2021a). Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Topics in Catalysis*, 64, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01396-8>

4.1.2 Equipos

- **Shaker**

Incubadora agitadora modelo LSI-3016A de la empresa DAIHAN LabTech Co., LTD, con movimiento orbital, control de temperatura (10°C y 60°C) y de velocidad (0 a 300 rpm).

- **Centrifuga**

Máquina Centrífuga Portátil de marca COSTWAY modelo 8200-1, con velocidad máxima de 4000rpm y con capacidad de 6 tubos zanahoria.

- **Espectrofotómetro UV VIS**

Se hizo uso de un espectrofotómetro UV vis MultiskanTM GO Microplate (Thermo Fischer Scientific, España).

- **Micromeritics Analizador de adsorción 3Flex**

Caracterización de materiales de alta resolución, alto rendimiento, área superficial y tamaño de poro.

- **Molino**

Molino planetario Restch PM 100.

- **Litesizer DLS 100**

Instrumento de dispersión dinámica de la luz.

- **Tubos centrifuga**

Tubo Centrifuga Falcon de material plástico de 15 mL.

4.2 Procedimiento Experimental

4.2.1 Determinación Concentración Micelar Critica (CMC)

Para determinar la Concentración Micelar Critica se utilizó un turbidímetro modelo 2100N de marca HACH, disponible en el laboratorio GIMBA. Para ello se hicieron disoluciones con diferentes concentraciones de surfactante entre 10 ppm y 800 ppm a condiciones de 2% NaCl y 5% NaCl, teniendo en cuenta que la CMC reportada en literatura para el SDBS en agua destilada fue de 830 ppm (Jiménez, A., 2023). Los valores de turbidez [NTU] se graficaron en función de la concentración de SDBS a temperatura constante de 25°C, cuyo punto de inflexión representa la CMC (Paternina et al., 2019). Los resultados de CMC se reportan en la sección 4.3.2.

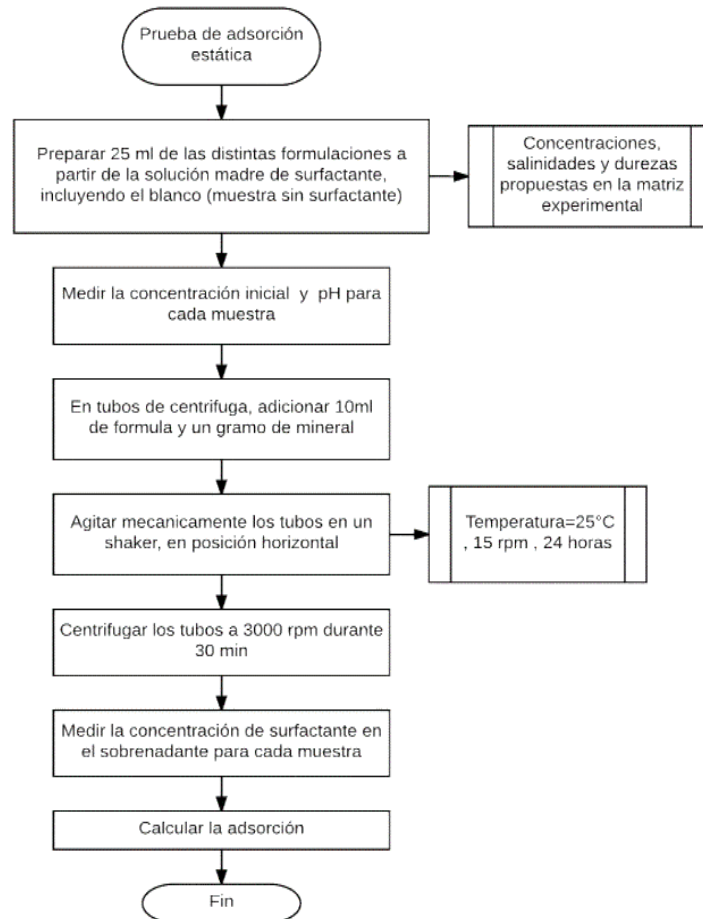
4.2.2 Pruebas de adsorción estática de surfactante en la interfase sólido líquido

El diseño experimental es un diseño factorial completo con tres factores que provienen de los parámetros variables en donde, el primer factor posee 4 niveles (tipo de agregado sólido), el segundo 8 niveles (concentración de surfactante) y último tiene 2 niveles (salinidad para Winsor I y Winsor III) con un total de 64 puntos con su respectivo duplicado, como se observa en la **Figura 28**.

Figura 28*Parámetros del diseño experimental Fase II*

Constantes	Variables
<p><input type="checkbox"/> Relación sustrato/solución: 1g/10 ml</p> <p><input type="checkbox"/> Tipo de surfactante: SDBS-Surfactante aniónico de sodio dodecilbenceno sulfonato ((C₁₈H₃₀NaO₃S))</p> <p><input type="checkbox"/> Temperatura: 25° C</p>	<p><input type="checkbox"/> Tipo de agregado sólido: bentonita (SiO₃·H₂O), óxido de silicio (SiO₂) , carbonato de calcio (CaCO₃) y colas de Ilmenita (FeTiO₃)</p> <p><input type="checkbox"/> Concentración de surfactante: 50,100,300,500,1000,2000,3000 y 5000 ppm</p> <p><input type="checkbox"/> Salinidad del sistema: Concentración de NaCl para comportamiento de fases WINSOR I (2%) y WINSOR III (5%) determinada en la Fase 1.</p>

Teniendo en cuenta las salinidades a las cuales se obtiene un comportamiento de fases Winsor III y Winsor I, se realizaron pruebas de adsorción estática usando cuatro agregados bentonita (Al₂O₃·4SiO₂·H₂O), óxido de silicio (SiO₂), carbonato de calcio (Ca₂CO₃) y colas de Ilmenita (FeTiO₃); los cuales se añaden a la formulación de surfactante (0.5% wt Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS), 2 y 5% wt NaCl), en una proporción de 1/10 (1g de sustrato por 10 ml de solución acuosa) por 24 horas siguiendo el procedimiento descrito en la **Figura 29**, con el fin de determinar la isoterma de adsorción del sustrato mineral (Paternina et al., 2020a).

Figura 29*Procedimiento adsorción estática de surfactantes en la interfase sólido-líquido*

4.2.3 Caracterización de los sólidos utilizados en las pruebas de adsorción

- Tamaño de partícula:** para los distintos agregados sólidos (Bentonita, Carbonato de Calcio, Colas de Ilmenita y Óxido de sílice (SiO_2)), se midió el tamaño de partícula usando un Litesizer 500 perteneciente al laboratorio del CICAT Guatiguará UIS, las mediciones se realizaron a temperatura constante de 25°C en agua destilada a 25°C mediante la técnica de difracción de luz laser (DLS).

- **Área superficial:** el área superficial de los sólidos fue medida por adsorción BET con Nitrógeno (fisisorción), mediante Isoterma de adsorción - desorción de N₂ a 77 K con cálculo de área superficial BET y distribución de tamaños (método BJH) y volumen de poro usando el equipo 3Flex 4.03 de la marca Micromeritics.
- **Potencial Z:** Se midió el potencial Z de los distintos agregados sólidos en presencia de 5000 ppm de surfactante SDBS a 2 y 5% wt NaCl mediante el equipo Litesizer 500 mediante la técnica de dispersión de luz electroforética (ELS).

4.3 Análisis de resultados

4.3.1 Caracterización de agregados sólidos

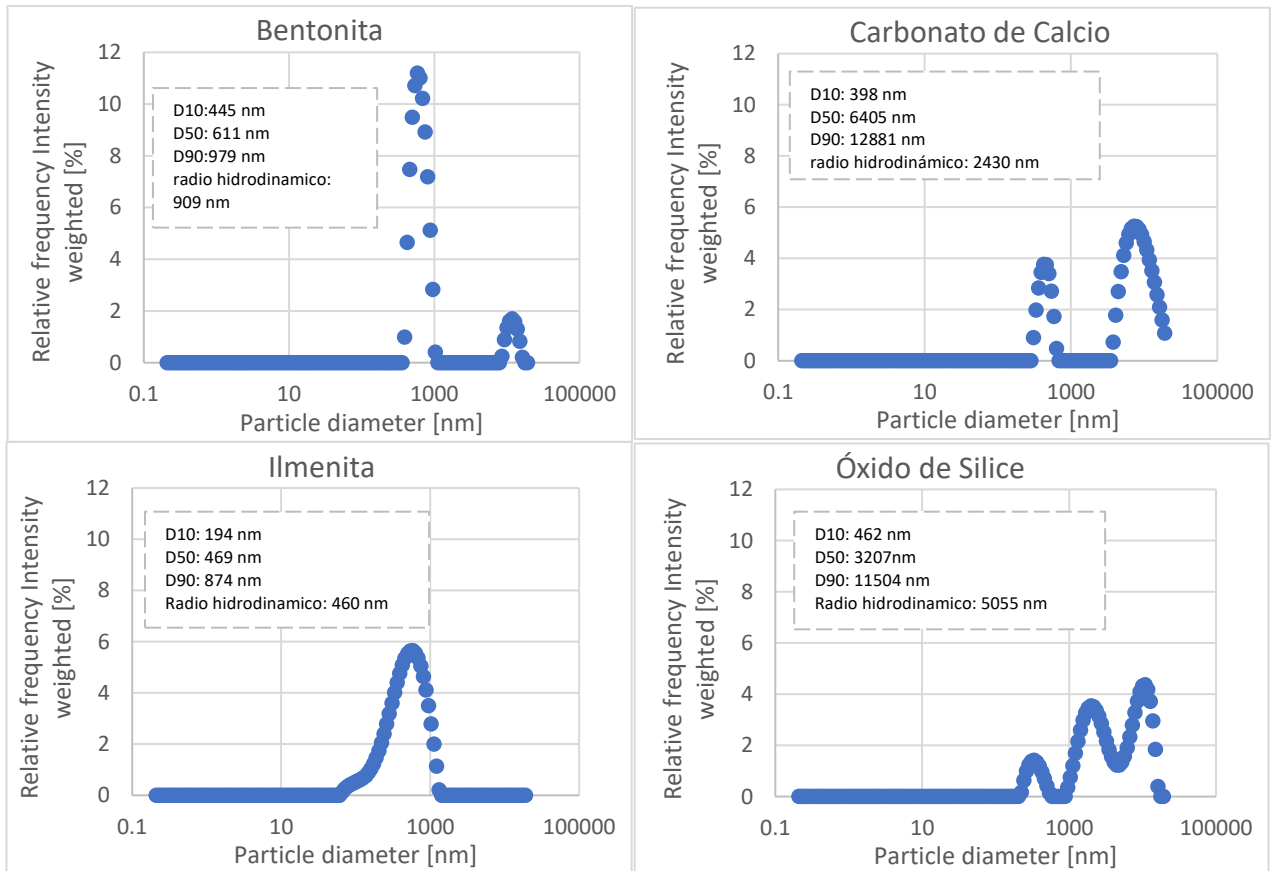
- **Tamaño de partícula:** a continuación, en la **Figura 30**, se presenta la distribución de tamaño de partícula determinada para cada sólido por la técnica DLS, allí es posible observar la distribución de los tamaños de las partículas y adicionalmente, se presenta un resumen de los valores representativos. Entre estos datos se encuentra el D10 (porción de partículas con diámetros menores a este valor representan el 10%), el D50 (diámetro medio, porción de partículas con diámetros menores a este valor representan el 50%) y D90 (porción de partículas con diámetros menores a este valor representan el 90%) para cada conjunto de datos. Otro dato reportado, de intereses es el radio hidrodinámico el cual da una idea de la interacción de las partículas con su medio circundante.

Los resultados muestran que los sólidos en general tienen una distribución ancha, ya que, hay heterogeneidad en el tamaño de partícula. Asimismo, observamos que teniendo en

cuenta el D50, los sólidos presentan 1, 2 y hasta 3 distribuciones de tamaños (polidispersidad), dependiendo del agregado. Y se tiene en orden de mayor a menor tamaño de partícula: Carbonato de calcio>Óxido de Sílice>Bentonita>Colas de Ilmenita.

Figura 30

Distribución del tamaño de partículas en A) Bentonita B) Carbonato de Calcio C) Colas de Ilmenita y D) Óxido de Sílice.



- Área superficial:** los resultados de área superficial se observan en la **Tabla 6**. Allí es posible observar que en términos de área superficial en orden de mayor a menor área superficial son: bentonita>colas de ilmenita>óxido de sílice>carbonato de calcio. No obstante, en términos de volumen poroso, el sólido con mayor volumen poroso es la cola de ilmenita ($0.105 \text{ cm}^3/\text{g}$) y adicionalmente, el material con un tamaño de poro más grande es el óxido de sílice (19.297 nm). Asimismo, en isothermas de adsorción/desorción de N_2

presentadas en la **Figura 63** del Anexo 1, para el caso de la Bentonita, se observa que existe una tortuosidad, es decir una restricción al paso del N_2 por las gargantas de poro por el diámetro de los poros (5.022 nm), por tanto, esto implica que, aunque es un material con un área superficial considerable en comparación a los otros sólidos, existen muchos poros inaccesibles para las moléculas de nitrógeno.

Tabla 6*Área superficial de los sólidos*

Sólido	Área superficial [m ² /g]	Volumen poroso [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]
Carbonato de calcio	0.324	0.001	7.701
Óxido de Sílice	6.233	0.022	19.297
Bentonita	65.259	0.052	5.022
Colas de Ilmenita	53.714	0.105	9.398

- **Potencial Z:** las mediciones de potencial Z se reportan en la **Tabla 7**. Allí es posible observar que la cantidad de NaCl, añadida tuvo un impacto significativo en el potencial Z de los sólidos. El valor absoluto se redujo a medida que aumentaba la cantidad de sal en la solución, por tanto, la agregación de partículas fue mayor debido a una disminución en la estabilidad de la suspensión coloidal.

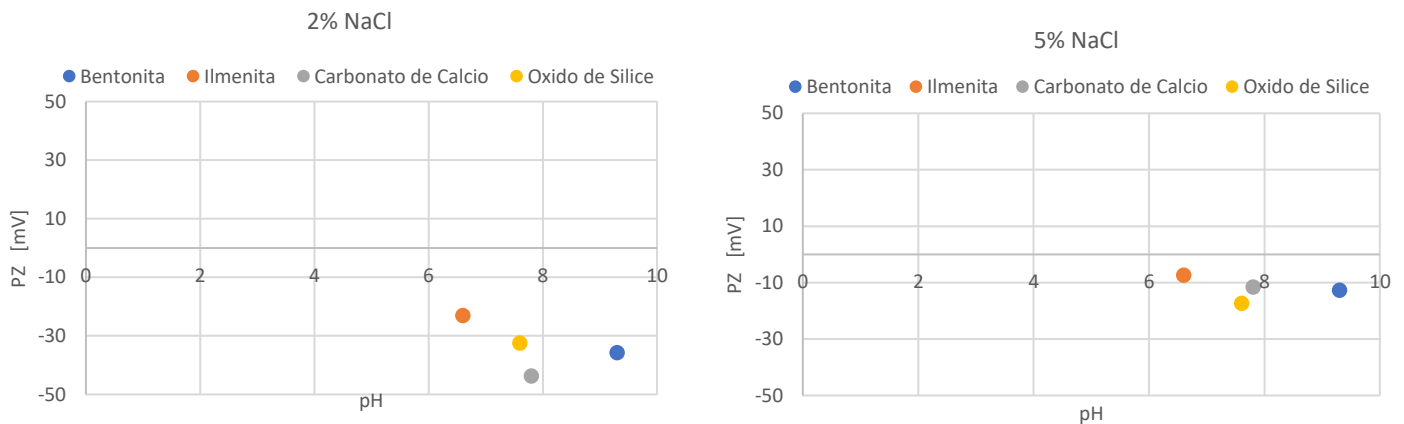
Tabla 7*Potencial Z de los sólidos*

Sólido	PZ [2% NaCl]	PZ [5% NaCl]	pH
Carbonato de calcio	-43.79	-11.59	7.8
Óxido de Sílice	-32.46	-17.39	7.6
Bentonita	-35.73	-12.69	9.3
Colas de Ilmenita	-23.07	-7.38	6.6

En la **Figura 31**, se observa que al aumentar la fuerza iónica se reduce el valor del potencial zeta acercándose más a cero para todos los sólidos.

La bentonita, el carbonato de calcio y el óxido de sílice son estables a 2% NaCl, pero inestables a 5% NaCl. Por otro lado, la suspensión coloidal de colas de ilmenita es inestable a ambas condiciones de fuerza iónica, ya que las partículas tienen un potencial zeta menor a la línea divisoria general entre suspensiones estables e inestables (+30 o -30 mV) (Duman & Tunç, 2009). Según (Vallar et al., 1999) cuanto mayor sea el valor absoluto potencial zeta mayores son las fuerzas repulsivas entre partículas y disminuye la tendencia de floculación entre partículas.

Figura 31
Potencial zeta sólidos al pH de la formulación



Los valores de potenciales zeta negativos

obtenidos en el caso de la bentonita (2% NaCl: -35.73 mV y 5% NaCl: -12.69 mV) están de acuerdo con lo observado por (Baik & Lee, 2010).

Lo presentado en la **Figura 31** concuerda con los resultados obtenidos por (Derkani et al., 2019), quien identificó que un aumento en la concentración de solución salina monovalente (NaCl) genera

cargas superficiales negativas para las partículas de CaCO_3 y adicionalmente, su carga superficial tiende a volverse menos negativa, reduciendo su magnitud hacia cero al aumentar la concentración de sal.

Asimismo, en el caso del Óxido de Sílice, el aumento de NaCl en la solución disminuye la densidad de carga superficial debido a un apantallamiento de los grupos SiO^- desprotonados por la alta concentración de Na^+ (Al-Khashab, 2022a).

En cuanto al efecto que posee la concentración de 0.5% wt de SDBS en los resultados obtenidos de potencial zeta, se puede inferir que los iones de surfactante adsorbidos sobre la superficie de los sólidos contribuye al potencial eléctrico de los mismos, ya que estos iones de la molécula de SDBS son retenidos por la capa de Stern de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas sólidas (Y. Zhao et al., 2013).

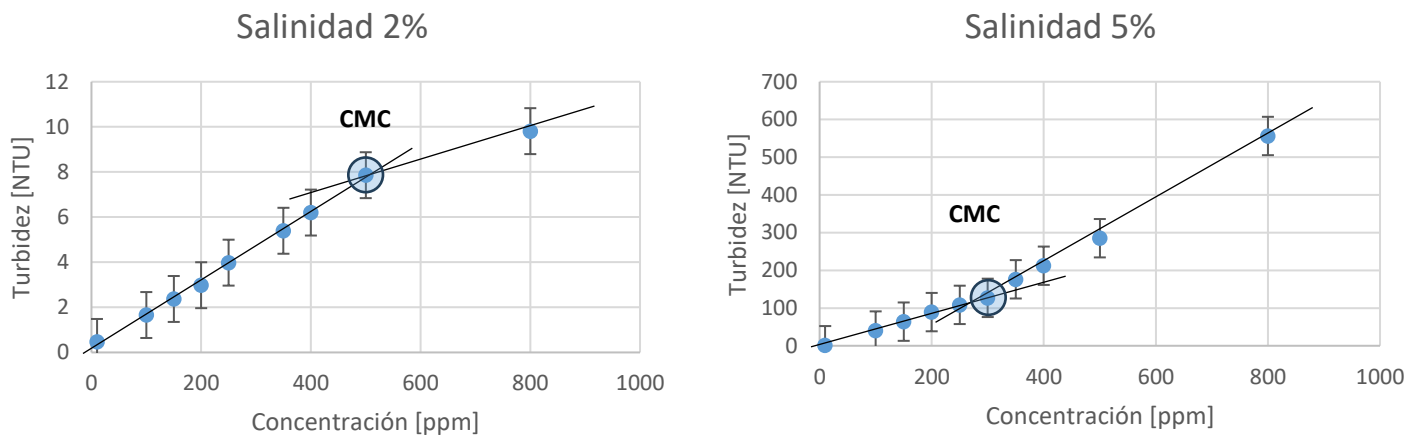
4.3.2 Medición concentración micelar crítica (CMC)

En la **Figura 32**, se observa la gráfica de turbidez [NTU] en función de la concentración de surfactante [ppm] para 2 y 5% wt NaCl . Se halló la CMC del SDBS a 25°C a 2% wt NaCl con un leve cambio de pendiente alrededor de los 500 ppm. Mientras, que para una salinidad de 5% wt NaCl , el punto de inflexión se determinó a 300 ppm. Los resultados obtenidos y el valor de CMC en agua destilada determinado por (Jiménez, A., 2023) de 830 ppm para la molécula del SDBS mediante conductimetría, concuerdan con el comportamiento reportado en literatura, donde la adición de sales disminuye la CMC en los tensioactivos iónicos, gracias a que las sales reducen las

fuerzas repulsivas entre las cabezas de polares de los surfactantes, favoreciendo la formación de micelas (Bajpai, 2018),(Akhlaghi & Riahi, 2019), (S. Rafique et al., 2020).

Figura 32

Turbidez en función de la concentración de dodecibencensulfonato de sodio (SDBS) a 2 y 5% NaCl.



4.3.3 Medición concentración de surfactante

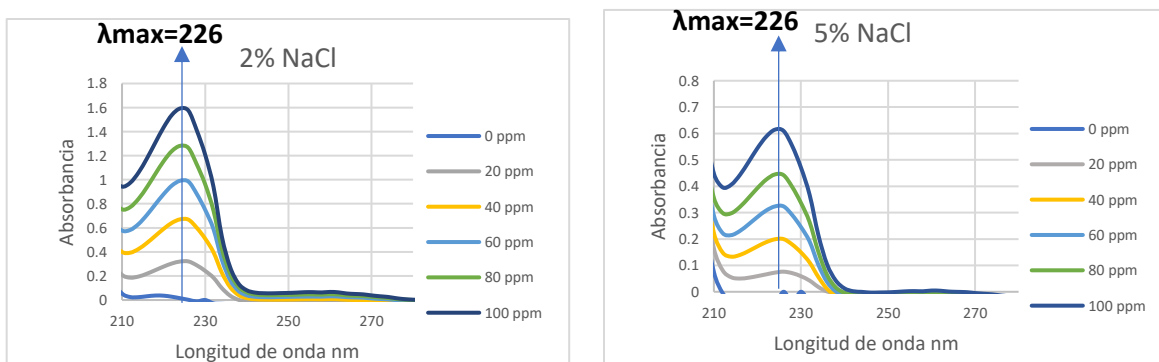
El interés en el desarrollo de esta fase experimental consiste en determinar la cantidad de surfactante adsorbido por unidad de masa y por unidad de área superficial para la bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), óxido de silicio (SiO_2), carbonato de calcio (Ca_2CO_3) e colas de Ilmenita (FeTiO_3), a una temperatura de 25°C , ya que nos da una idea de la capacidad de adsorción que posee cada uno de los sólidos usados. Asimismo, la concentración de equilibrio del surfactante en solución requerido para producir una cobertura superficial determinada, que es una medida de la eficiencia con que el químico se adsorbe en cada sustrato y por otra parte, la eficacia, que se refiere al máximo efecto que el surfactante puede producir sobre el sustrato independiente de la concentración (Rosen & Kunjappu, 2012).

El valor de λ_{\max} es importante ya que es característico de cada compuesto y revela información sobre la estructura del analito. Es así, que se busca determinar mediante el espectro de absorbancia versus longitud de onda (λ), la λ_{\max} para la cual se tengan valores de absorbancia más altos, que permitan obtener la mayor sensibilidad posible y minimizar así las desviaciones de la ley de Lambert-Beer (Bonotto et al., 2008). Para esto se prepararon diferentes formulaciones de SDBS y sal teniendo en cuenta un diseño factorial completo con dos factores que provienen de los parámetros variables en donde, el primer factor posee 2 niveles (salinidad NaCl: 2% wt y 5% wt) y el segundo 6 niveles (concentración de Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS): 0, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm).

Las diferentes formulaciones fueron medidas por espectroscopia UV Visible en un rango de longitud de onda de 200 a 400 nm, con un paso de 2nm, usando una celda de cuarzo para las mediciones. Según el estudio realizado por (J. Geng et al., 2013) la molécula del Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) presenta típicamente tres bandas de fuerte absorción centradas a ~ 194 nm, ~ 225 nm y ~ 260 nm, que son causados por la transición electrónica de enlaces π - π a enlaces C=C en los anillos aromáticos del Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS). El pico de absorbancia fue determinado a 226 nm, muy cercano al valor reportado por (Ni et al., 2021), (Y. Zhao et al., 2013), (Lv et al., 2011b). (Ver **Figura 33**).

Figura 33

Barrido espectral a diferentes concentraciones de Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) a 2 y 5% NaCl



4.3.4 Curvas de calibración a 2 y 5% wt NaCl

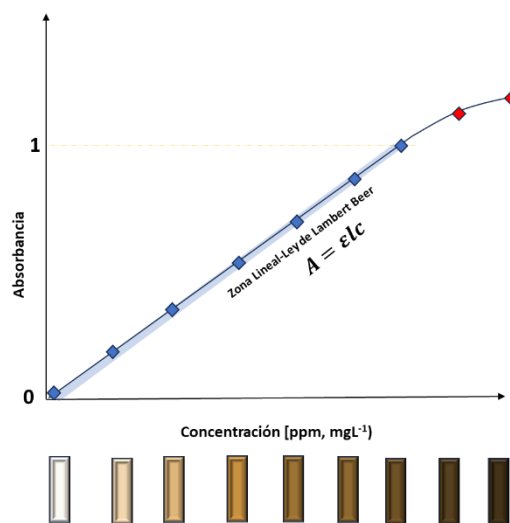
Teniendo en cuenta que la intensidad de la radiación electromagnética que pasa a través de la muestra se puede medir en términos de transmitancia (T) o absorbancia (A) en función de la longitud de onda (λ) y en base a la Ley de Lambert-Beer, la cual se puede definir mediante la ecuación 13 como:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (13)$$

Donde ϵ , es una constante de proporcionalidad referente a la absorptividad molar que varía en función de la longitud de onda λ_{\max} usada en la medición. l representa la longitud de la muestra a través de la cual pasa la radiación y c es la concentración del analito que absorbe la radiación. Es posible obtener una linealización que relaciona mediante una ecuación lineal la absorbancia en términos de concentración del analito como se observa en la **Figura 34**.

Figura 34

Derivación de la curva de calibración a partir de regresión lineal teniendo en cuenta la Ley de Lambert Beer

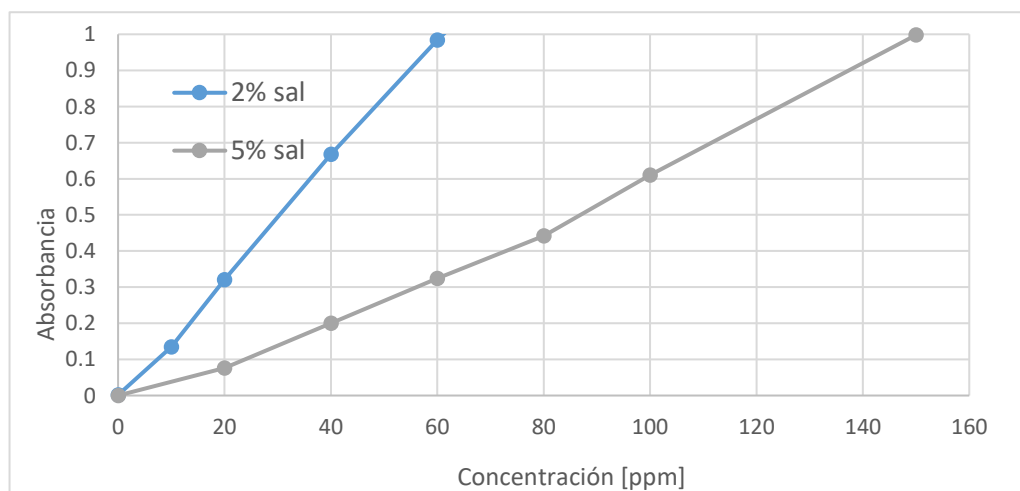


Tomado y adaptado de: Wang, J., Zhou, W., Yu, M., Zhu, Z., & Li, Y. (2022). Adsorption of Additives in Cola Beverages: A Safe and Improved Experiment Exploring Beer's Law and Adsorption Process. *Journal of Chemical Education*, 99(2), 924-931. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00471>

Para construir las curvas de calibración y obtener la ecuación de regresión lineal teniendo en cuenta la Ley de Lambert Beer, se miden diferentes concentraciones de Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) a una longitud de onda de 226 nm, donde es posible obtener una relación lineal por debajo de 60 ppm de surfactante, por lo cual fue necesario realizar diluciones de las concentraciones iniciales de SDBS (100, 300, 500, 1000, 2000, 3000 y 5000 ppm) para que pudiesen caer dentro de las curvas de calibración realizadas en este paso, como se observa en la **Figura 35**, donde se presenta un buen ajuste de los datos en ambos casos (2 y 5% NaCl) con un ajuste lineal (R^2) de 0.99.

Figura 35

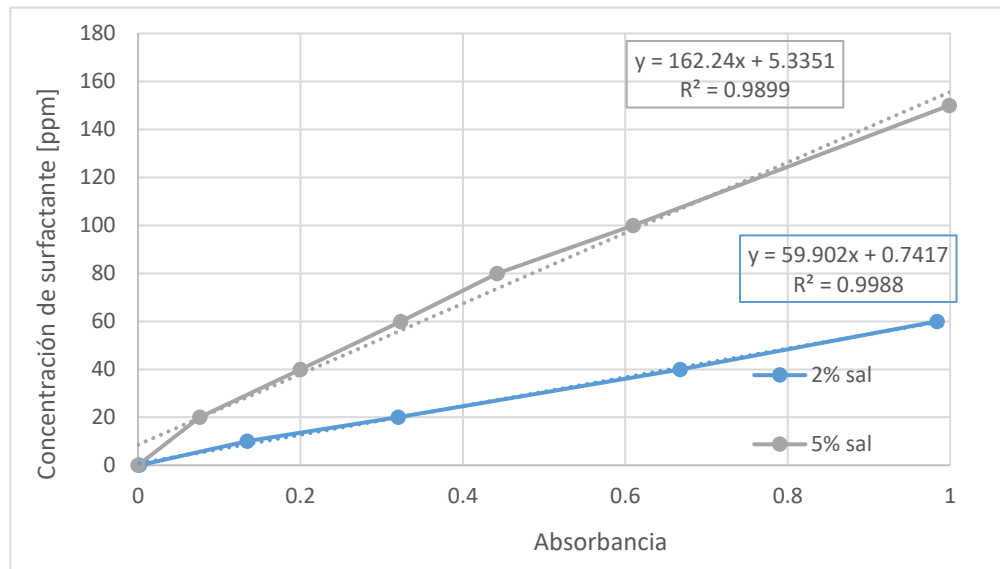
Curva de calibración Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) 2 y 5%wt NaCl



En la **Figura 36** se observa la curva de calibración mostrada en la Figura anterior, pero en este caso para facilitar los cálculos de concentración final de surfactante en base a la absorbancia obtenida para los sobrenadantes resultantes de las pruebas de adsorción estática realizadas para los diferentes agregados sólidos.

Figura 36

Curva de calibración ajustada Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)



Teniendo en cuenta el ajuste lineal de la curva de calibración para el Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) a 2 y 5%wt de NaCl presentado en la **Figura 36**, se determinaron las concentraciones finales en equilibrio C_f , según las ecuaciones 14 y 15:

$$y = 59.902x + 0.7417 \text{ (2\% wt NaCl)} \quad (14)$$

$$y = 162.24x + 5.3351 \text{ (5\% wt NaCl)} \quad (15)$$

Donde y , representa la Concentración de SDBS (C_f) y x , es la medida de absorbancia leída en el espectrofotómetro UV Vis.

No obstante, esta concentración C_f , no es la concentración final, sino que esta diluida por un factor de dilución, dado que fue necesario diluir las concentraciones iniciales C_i de Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) mayores a 50 ppm para que pudiese usarse la curva de calibración construida hasta un nivel máximo de absorbancia de 1, mostrada en la **Figura 35** y **Figura 36**. A continuación, en la **Tabla 8** se presenta el factor de dilución f_d utilizado para las distintas concentraciones iniciales C_i de surfactante medido.

Tabla 8

Factores de dilución usados en la medición de concentración por espectroscopia UV Vis

C_i (ppm)	Factor dilución f_d
50	1
100	2
300	6
500	10
1000	20
2000	40
3000	60
5000	100

4.3.5 Isotermas de adsorción

La cantidad de dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS) adsorbido por unidad de masa en la interfase sólido-líquido, se fue calculada mediante la ecuación 16.

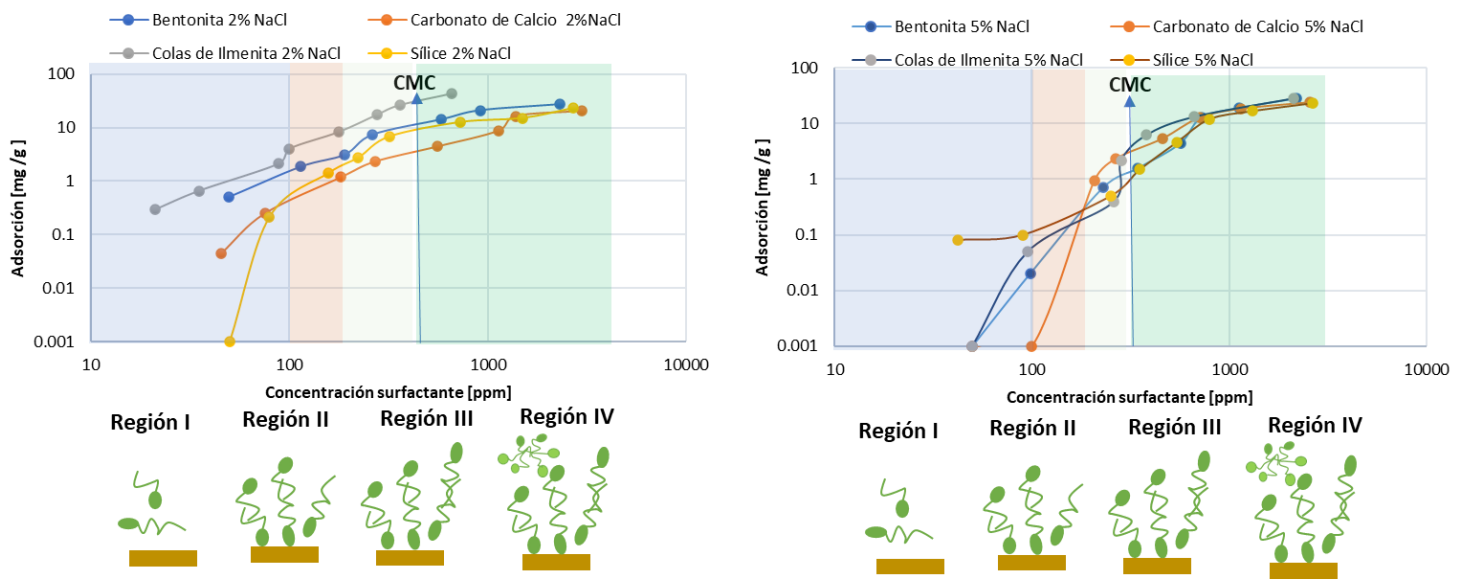
$$\tau = \frac{V \left[\frac{C_i}{1.000} - \left(\frac{C_f}{1.000} \right) * f_d \right]}{m} \frac{mg \text{ surfactante adsorbido}}{g \text{ adsorbente}} \quad (16)$$

Donde v es el volumen de la formulación (SDBS y NaCl) contacta con la roca, en este caso 10 mL. c_i es la concentración inicial de la formulación antes de ser contactada con la roca, c_f es la concentración final diluida obtenida de la curva de la calibración de la **Figura 36** en ppm y fd , es el factor de dilución por el cual se debe multiplicar la c_f teniendo en cuenta la c_i de la formulación, como se observa en la **Tabla 8**. Asimismo, m es la masa de sustrato usado en las pruebas de adsorción estática, para este caso 1g y τ , representa la cantidad de surfactante adsorbido en el sustrato (mg) por masa de roca (g).

La isoterma de adsorción representa el grado de adsorción de tensioactivo en función de la concentración del surfactante en el equilibrio a temperatura constante (Kalam et al., 2021a). En la **Figura 37**, se observa la isoterma de adsorción para las diferentes combinaciones sustrato-salinidad.

Figura 37 A y B

Isoterma de adsorción de cantidad de surfactante adsorbido por gramo de solido en función del tipo de agregado sólido. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl



Las isotermas de adsorción presentadas en la **Figura 37 A y B** presentan cuatro partes (modelo de adsorción de cuatro pasos) y curvas en forma de S con una pendiente inicial seguida de un ascenso. En la primera parte la cantidad adsorbida de SDBS aumento drásticamente a una baja concentración de equilibrio, de acuerdo con la ley de Henry, que describe el comportamiento a bajas concentraciones, donde la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del adsorbato en una relación lineal (Kalam et al., 2021a), (Zhu & Gu, 1991).

La segunda parte, inicia cuando la pendiente de las isotermas aumenta gracias a que las interacciones laterales entre las cadenas hidrocarbonadas de los tensioactivos actúan junto a las interacciones electrostáticas incrementando la densidad de adsorción. En esta etapa, a medida que la concentración de surfactantes aumenta, los monómeros del SDBS tienden a agregarse formando estructuras más complejas como bicapas gracias a las interacciones hidrofóbicas (Somasundaran et al., 1964) como se observa en la

Figura 37 A y B.

Posteriormente, en la región III, se empieza a aplanar con el aumento de la concentración de equilibrio, antes de alcanzar una meseta mejor definida (Y. Zhao et al., 2013), (Bera et al., 2013). Lo anterior, dado que las fuerzas electrostáticas no actúan debido a la neutralización de la superficie sólida por adsorción de tensioactivos y solo actúan de forma predominante las fuerzas laterales (Kalam et al., 2021a).

Finalmente, la región IV se defino como aquella, donde la pendiente tiende a reducirse aún más que en la región III, llegando a ser casi plana al alcanzar la CMC, lo cual concuerda con lo reportado por (Paria & Khilar, 2004). Ver

Figura 37 A y B.

Las cadenas alquílicas más largas del SDBS permiten que se formen hemimicelas a menores concentraciones de surfactantes (Hemmati et al., 2018). Asimismo, al aumentar la salinidad se favorecen las interacciones hidrofóbicas, ya que la Concentración Micelar Crítica (CMC) en presencia de sal es menor, gracias a que las contracciones de la sal, actúan disminuyendo el espesor de la atmósfera iónica que rodea el grupo polar de la cabeza del surfactante, reduciendo así la repulsión electrostática entre ellas y facilitando la formación de estructuras micelares (Y. Zhao et al., 2013).

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho, se puede inferir que las interacciones electrostáticas tienen efecto principalmente a bajas concentraciones menores a la CMC. En la **Figura 37 A y B**, De 500 ppm para el caso de las isotermas a 2% NaCl y 300 ppm a 5% NaCl, hay un cambio notorio de pendiente en las isotermas (punto de inflexión de la curva adsorción contra concentración), que podría estar relacionada con el cambio en el mecanismo predominante en la adsorción de SDBS en la interfase sólido-líquido, gracias a la formación de agregados en forma de hemimicelas y admicelas (Kalam et al., 2021a) (Zhu & Gu, 1991).

Adicionalmente, es posible observar que a 2%wt de NaCl y a 5%wt NaCl, las colas de ilmenita y la bentonita presentaron los niveles más altos de adsorción de SDBS, esto puede estar relacionado con el área superficial de la bentonita ($65.259 \text{ m}^2/\text{g}$) y de las colas de ilmenita ($53.714 \text{ m}^2/\text{g}$) que son aproximadamente 8-10 veces mayor que el óxido de sílice ($6.233 \text{ m}^2/\text{g}$) y 166-201 veces mayor que el carbonato de calcio ($0.324 \text{ m}^2/\text{g}$).

Dado que el área superficial específica de un medio poroso tiene influencia en el proceso de adsorción es lógico que las colas de ilmenita y la bentonita tengan altos niveles de adsorción de SBDS (Mohammed et al., 2020). No obstante, el volumen poroso y el tamaño de poro de las colas de ilmenita son mayores (VP: 0.105 cm³/g y tamaño de poro promedio de 9.4 nm) que en el caso de la bentonita (VP: 0.052 cm³/g y tamaño de poro promedio de 5.022 nm), que presenta una mayor tortuosidad o poros inaccesibles (<2 nm) a la molécula de surfactante (20 Å ~ 2 nm) (Awan et al., 2022), como se observa en la **Figura 67** (Gráficas fisorción BET N₂ área superficial).

Sin embargo, el área superficial no es el único parámetro que tiene influencia en el proceso de adsorción, sino que depende también de la carga superficial del sólido, de la salinidad, del volumen poroso, la fuerza iónica y el pH (Paria & Khilar, 2004), (M. R. Azam et al., 2013a), (M. Azam et al., 2014).

La capacidad de adsorción máxima para los diferentes agregados sólidos se observa en la **Tabla 9**. Se observa que las capacidades máximas de adsorción para cada sólido son mayores al aumentar la salinidad a excepción de las colas de ilmenita, la cual tuvo un comportamiento contrario a lo reportado por diferentes autores, que coinciden en que el incremento de la salinidad genera un aumento en la adsorción debido a la disminución de las fuerzas de repulsión de las cabezas cargadas de los surfactantes (M. R. Azam et al., 2013a), (Paternina et al., 2020b), (Belhaj et al., 2020) (Rosen & Kunjappu, 2012).

Tabla 9

Comparación de la capacidad máxima de adsorción de SBDS en los sólidos.

Adsorbente	Máxima capacidad de adsorción (mg/g) a 2% NaCl	Máxima capacidad de adsorción (mg/g) a 5% NaCl
Colas de Ilmenita	43.4	28.8

Bentonita	27.0	28.0
Carbonato de Calcio	20.2	24.4
Óxido de Sílice	23.1	23.5

En surfactantes iónicos como el caso del SDBS, las interacciones electrostáticas pueden influir en el proceso de adsorción de surfactantes iónicos a bajas concentraciones y entra en juego la carga superficial que se tenga en los sitios activos según la mineralogía y el pH del medio (Esteves et al., 1999).

El punto isoeléctrico reportado para las colas de ilmenita varía entre un pH 4.2 y 6.25 (Mehdilo et al., 2013), (X. Fan et al., 2009), (P. Chen et al., 2022), (Wong et al., 2018). Por tanto, los resultados de potencial zeta (-23.1 mV a 2% NaCl y -7.4 mV a 5% NaCl obtenidos a pH de 6.6) junto al punto isoeléctrico indican que la superficie de las colas de ilmenita posee una carga negativa, que a su vez refleja la adsorción de SDBS en su superficie haciéndola más negativa. Asimismo, (G. Fan et al., 2020) identificó que en la adsorción de un surfactante aniónico en la superficie de las colas ilmenita intervienen los mecanismos de interacción electrostática, la quimisorción por reacción con el Ti o Fe de la ilmenita y adsorción por enlaces de hidrógeno por la interacción de iones Ti^{+} (o Fe^{+}) y O^{-} .

En el caso de la bentonita, las cargas superficiales son negativas al pH de la formulación (-35mV a 2% NaCl y pH 9.3) y (-13 mV a 5% NaCl y pH 9.3). Sin embargo, según lo reportado por (Mar et al., 2015) se podrían crear cargas positivas debido a los defectos de borde por protonación de enlaces rotos Al-OH expuestos en los bordes de las partículas, los cuales conducen a la adsorción de aniones en estos sitios. Otro de los mecanismos que prevalecen en la adsorción de SDBS sobre

la superficie de la bentonita se debe a la formación de agregados superficiales sobre la superficie de la arcilla por interacciones laterales entre cadenas hidrocarbonadas. Por otra parte, el óxido de sílice, normalmente posee cargas positivas a bajos pH y cargas negativas a pH cercanos al neutro o altos (M. R. Azam et al., 2013b), (Z. Liu et al., 2020). En los resultados obtenidos de potencial zeta para el pH de la formulación se obtuvo (-32.5 mV a 2% NaCl y -17.4 mV a 5% NaCl a pH 7.6). Dado que la superficie de la arenisca estaba cargada negativamente, con la adición de las moléculas de SDBS la densidad de carga negativa aumenta (Awan et al., 2022).

Es así, que el SDBS experimenta fuerzas de repulsión ante la carga negativa de la sílice y por tanto, el mecanismo principal de adsorción entre el óxido de sílice y el SDBS se da por interacción hidrófoba; el Na^+ no cambia de forma significativa la adsorción de SDBS (Y. Zhao et al., 2013) como se observa para las isoterms del óxido de sílice a 2% y 5% NaCl tienen un comportamiento muy similar con bajos niveles de adsorción en comparación a los otros sólidos analizados.

El carbonato de calcio se carga positivamente a pH cercano al neutro, según diferentes autores (Al-Khafaji et al., 2017), su carga depende de la adsorción de iones reticulares de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} sobre la superficie del mineral carbonatado. Aunque los valores de potencial zeta para el carbonato fueron de -43.8 mV a 2% NaCl y de -11.6 mV a 5% NaCl a un pH de 7.8, estos valores pueden estar camuflados por el efecto de la adsorción de SDBS en su superficie, ya que las mediciones de potencial zeta de los sólidos contenían 0.5% wt de SDBS.

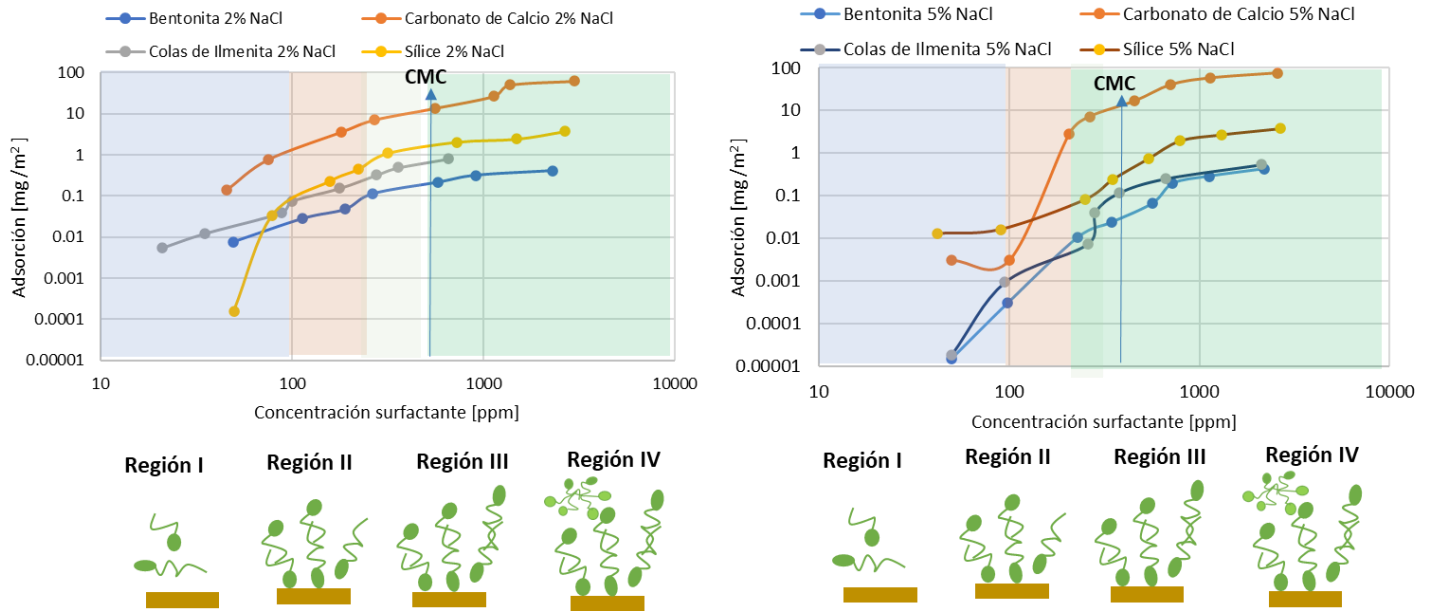
Según las investigaciones realizadas por (Awan et al., 2022), los aniones SDBS agregados a la salmuera reduce drásticamente el potencial zeta, pudiendo incluso modificarlo desde -22.3 mV (0% wt SDBS) a -41.86 mV (0.1% wt SDBS). De igual forma, (Scerbacova et al., 2023) reportó

que el pH de la formulación puede aumentar con la adición de carbonato de calcio, debido a la disolución de calcita y liberación de iones OH^- , lo que favorecería la adsorción del SDBS. Lo anterior, se respalda en el hecho de que en presencia de SDBS en la solución acuosa, la carga superficial negativa (-43.8 mV y -11.6 mV), que indica la adsorción de moléculas de tensioactivos aniónicos en las partículas de carbonato de calcio.

En la **Figura 38 A y B**, se presentan las isotermas mostradas en la **Figura 37 A y B**, pero en función del área, lo cual permite evidenciar que sin tener en cuenta el efecto que tiene el área superficial de la bentonita ($65.3 \text{ m}^2/\text{g}$), colas de ilmenita ($53.7 \text{ m}^2/\text{g}$) y óxido de sílice ($6.2 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación al carbonato de calcio ($0.3 \text{ m}^2/\text{g}$), las interacciones electrostáticas entre la superficie cargada positivamente del carbonato y el surfactante aniónico SDBS cobran mayor interés. Por otro lado, las investigaciones realizadas por (Somoza et al., 2022), (Hemmati et al., 2018), (Montes et al., 2018), demostraron que el SDBS presentan una adsorción significativa en rocas carbonatadas gracias a las interacciones electrostáticas entre el surfactante aniónico y la superficie sólida.

Figura 38 A y B

Isoterma de adsorción de cantidad de surfactante adsorbido por área superficial del sólido en función del tipo de agregado sólido. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl



En la **Figura 38 A y B**, se observa que para una salinidad mayor se aumenta la cantidad de surfactante adsorbido en la superficie del carbonato y dado que el aumento de NaCl disminuye la repulsión entre las cabezas del SDBS, reduciendo a su vez la CMC, la isoterma a 5% NaCl se desplaza hacia la izquierda en comparación a la curva a 2% NaCl, tal y como es reportado por (Hemmati et al., 2018).

5. FASE III: Eficiencia de Desestabilización de Sistemas Surfactante/Agua/Aceite usando Carbonato de Calcio y Colas de Ilmenita.

Las emulsiones O/W son sistemas no deseados en el proceso de producción de hidrocarburos y se requiere romper la película interfacial que mantiene emulsionadas las gotas de aceite en la fase acuosa. Se han usado históricamente diversos métodos mecánicos, químicos y

térmicos, que no son del todo satisfactorios en cuanto a su relación costo/eficiencia. En este capítulo se mostrarán los resultados de aplicar diferentes cantidades de carbonato de calcio (CaCO_3) y colas de Ilmenita (FeTiO_3), los cuales se seleccionaron por su alta capacidad de adsorción mediante distintos mecanismos de adsorción, que mostraron en las pruebas de adsorción estática, cuyos resultados fueron descritos en el capítulo anterior. Adicionalmente, se comparan las eficiencias obtenidas con los sólidos contra tres productos desemulsificantes de uso comercial en la industria petrolera para el tratamiento de aguas de producción.

5.1 Materiales

5.1.1 Reactivos

Los reactivos son SDBS, cristales de Cloruro de Sodio (NaCl), crudo deshidratado de 21°API del Campo Casabe (usado en la Fase I de la presente investigación), cuyas propiedades se describen en la **Tabla 2**.

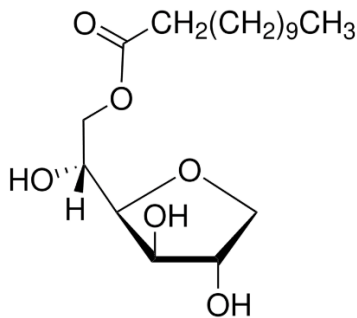
Teniendo en cuenta los resultados de adsorción estática mostrados en el capítulo 5 del presente trabajo, se evalúan las pruebas de rompimiento de emulsiones usando como agregados sólidos el carbonato de calcio (CaCO_3) y colas Ilmenita (FeTiO_3).

Para la medición de grasas y aceites por espectroscopia UV Vis, se usó Varsol de uso comercial de la empresa Dismaprin y Etanol de la empresa Dismaprin con 100% de pureza ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

Se usaron a modo de comparación, un rompedor inverso y un rompedor universal de los cuales no se mencionará la empresa proveedora de los químicos por temas de confidencialidad. Sin embargo, se puede mencionar que el rompedor universal usado es un agente tensioactivo compuesto por una

mezcla de resinas fenólicas oxialquiladas, ésteres y polioles poliglicólicos en un solvente aromático y alcohólico complejo, que permite facilitar la separación del agua y del crudo en los sistemas de tratamiento de petróleo. Adicionalmente, se usó Span 20 (monolaurato de sorbitano), $C_{18}H_{34}O_6$ con pureza (GC) > 44,0 %, de la empresa Sigma Aldrich, que es un surfactante no iónico de base 100% biológica, peso molecular de 346.46 g/mol y densidad de 1.032 g/ml, con bajo HLB (Santos et al., 2023). En la **Figura 39** se presenta la molécula del SPAN 20.

Figura 39
Molécula SPAN 20



5.1.2 Equipos

- **Agitador mecánico (Shaker)**

El agitador mecánico modelo LSI-3016A de la empresa DAIHAN LabTech Co., LTD, rango de temperatura de 35 a 60°C con reloj de 59 min a 99hrs. Este equipo se usa para mejorar la interacción del adsorbente y la emulsión. Este equipo tiene un rango de velocidad desde 3000 a 25000 rpm y puede mezclar sustancias con viscosidades de hasta 5000 mPas.

- **Centrifuga**

Centrífuga profesional de laboratorio 800-1 Plasma para realizar el proceso de separación del sustrato sólido de la emulsión remanente.

- **Espectrofotómetro UV-VIS**

Espectrofotómetro P5 Split Beam UV/VIS de la empresa YBOTECH, cuya descripción se observa en la **Tabla 10**.

Tabla 10

Especificación Técnica UV Vis

Características	Rango
Fuente de luz	Lámpara de deuterio, lámpara de tungsteno
Longitud de onda	190 ~ 1100 nm
Velocidad de escaneo	100 ~ 4000 nm/min
Exactitud	$\pm 0.002A @ 0.0 \sim 0.5 A$, $\pm 0.004A @ 0.5 \sim 1 A$

- **Ultraturrax**

Agitador modelo Ultraturrax T-25 de la marca IKA, el cual se usa para preparar las emulsiones.

- **Frasco Schott**

Frasco Vidrio Graduado Autoclavable 1000 MI Duran Schott 1000 mL.

- **Tubos centrifuga**

Tubo Centrífuga Falcon de material plástico de 50 mL.

- **Microscopio óptico**

Microscopio óptico de referencia Olympus BX4® de la empresa Olympus Corporation®, EE. UU, con lentes de 4x, 10x y 40x, equipado con una cámara digital Olympus E-330®, con lentes de 4x, 10x y 40x.

- **Viscosímetro rotacional**

Viscosímetro rotacional modelo ViscoQC 100 L de Anton Paar, con un rango de medición de 1 mPa.s a 6.000.000 mPa.s y husillos L con adaptador SSA para muestras pequeñas (SC4-xx) y geometría de cilindros concéntricos cónica PTD 100 para medir muestras a baja viscosidad como en el caso de la emulsión preparada.

5.2 Procedimiento Experimental

- **Preparación de las emulsiones a 2 y 5% wt de NaCl**

En el proceso de emulsificación se evaluaron tres procedimientos diferentes de preparación, en donde la relación agua/aceite (WOR 90/10), la concentración total de surfactante (5000 ppm), la temperatura (25 °C) y la salinidad (WI: 2% wt NaCl y WIII: 5% wt NaCl) fueron constantes; mientras la tasa de cizallamiento (rpm), el tiempo de cizallamiento y el modo de adición de las fases cambiaron.

El método #1 consiste en emulsionar directamente las fases usando el ultraturrax subiendo progresivamente el cizallamiento hasta alcanzar el valor de 15.000 rpm.

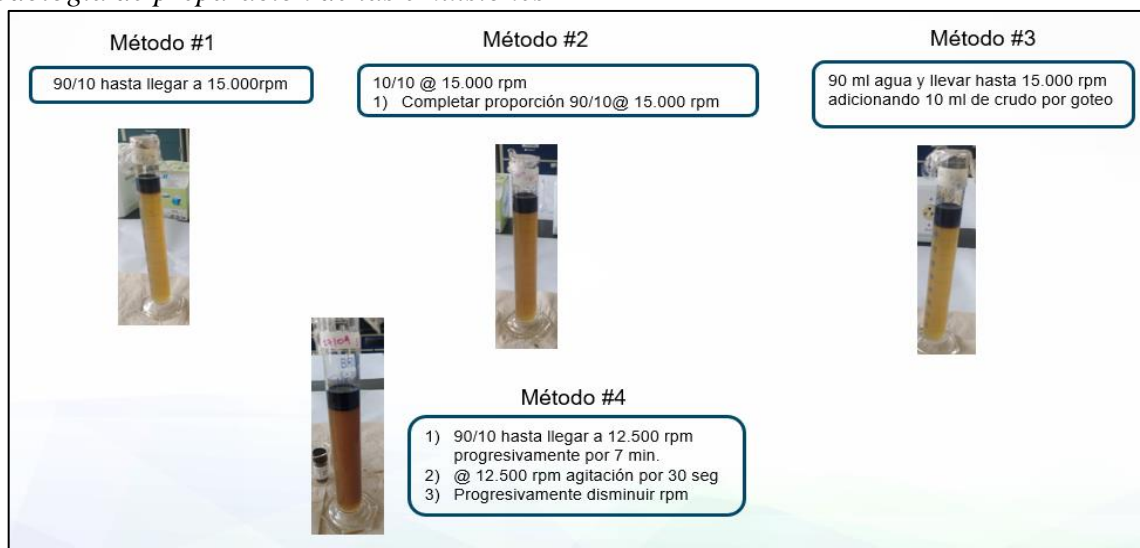
El método #2 consiste en emulsionar el sistema con un $WOR = 1$, la cual se lleva hasta 15.000 rpm. Luego, se diluye la emulsión con solución de surfactante para obtener el WOR deseado de 9 manteniendo la agitación a 15.000 rpm.

El método #3 consiste en agitar la fase acuosa con el ultraturrax a 15.000 rpm e ir adicionado (mientras se agita) la fase oleosa gota a gota hasta obtener el WOR deseado.

Finalmente, el ultimo método de preparación de la emulsión (método # 4), consiste en comenzar la emulsificación a baja velocidad y usando el WOR deseado ($WOR=9$) y posteriormente ir aumentando progresivamente la velocidad durante 7 min hasta alcanzar 12500 rpm. Seguidamente, se mantener la mezcla durante 30 segundos a velocidad constante y posteriormente, proceder a bajar lentamente los rpm hasta detener el agitador. Este método fue el seleccionado entre los 4 mencionados, ya que se puede percibir mayor cantidad de aceite emulsionado debido a la coloración del sistema, ver **Figura 40** en la cual se observan los diferentes métodos de emulsificación y las emulsiones resultantes.

Figura 40

Metodología de preparación de las emulsiones



- **Pruebas de desestabilización usando agregados sólidos**

Para el desarrollo experimental de esta etapa se establecen parámetros constantes y variables, en donde la relación agua/aceite WOR (90/10), la concentración total de surfactante (5000 ppm) y la temperatura (25 °C) fueron constantes.

Por su parte, el tipo de agregado sólido Carbonato (CaCO_3) y colas de ilmenita (FeTiO_3), diferentes áreas superficiales (0.16, 0.32, 0.47, 0.86, 1.18, 1.50, 1.72) \pm 0.02 m^2 y relación sólido/emulsión [g/ml] son los parámetros variables. En la **Tabla 11** se presenta la relación de masas y área superficial para cada sólido, teniendo en cuenta que las masas de carbonato de calcio (CaCO_3) son mayores que las colas de ilmenita (FeTiO_3), ya que, el primero tiene un área superficial de 0.3242 m^2/g mientras las colas de ilmenita tiene un área superficial 166 veces mayor (53.7137 m^2/g).

Tabla 11

Relación de masa de sólidos por área superficial y relación masa de sólido por ml de emulsión

Carbonato de Calcio (g)	Colas de Ilmenita (mg)	σ (m^2)	Masa CaCO_3 /Volumen tratado [g/mL]	Masa FeTiO_3 /Volumen tratado [mg/mL]
0.50	3.20	0.16 \pm 0.02	0.05	0.32
0.99	6.20	0.32 \pm 0.02	0.10	0.62
1.44	8.70	0.47 \pm 0.02	0.14	0.87
2.63	15.70	0.86 \pm 0.02	0.26	1.57
3.64	22.10	1.18 \pm 0.02	0.36	2.21
4.63	28.40	1.50 \pm 0.02	0.46	2.84
5.31	32.10	1.72 \pm 0.02	0.53	3.21

El diseño experimental es un diseño factorial completo con dos factores que provienen de los parámetros variables (tipo de agregado sólido y área superficial) en donde, el primer factor posee 2 niveles y el segundo 7 niveles con su respectivo duplicado para las pruebas de desestabilización. En la **Tabla 12** se puede observar un resumen del arreglo de los parámetros mencionados.

Tabla 12

Parámetros experimentales de las pruebas de desestabilización de emulsiones O/W.

Parámetros constantes	Parámetros variables
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> Relación agua/petróleo: 90/10	<input type="checkbox"/> Tipo de agregado sólido: Carbonato de calcio (CaCO_3) y colas de Ilmenita (FeTiO_3)
<input type="checkbox"/> Concentración de surfactante: 5000 [ppm]	
<input type="checkbox"/> Tipo de surfactante: SDBS- Surfactante aniónico de sodio dodecilbenceno sulfonato	<input type="checkbox"/> Área superficial (0.16, 0.32, 0.47, 0.86, 1.18, 1.50, 1.72) \pm 0.02 m ²
<input type="checkbox"/> Salinidad del sistema: Concentración de NaCl de 2% wt.	

La emulsión preparada a condiciones de salinidad Winsor I (5000 ppm SDBS y WOR 90/10), se lleva a una probeta graduada para evaluar la cantidad de aceite libre. Posteriormente, se añaden 10 mL de la emulsión en tubos centrifuga, donde se adicionan las cantidades de Carbonato de Calcio (CaCO_3) y colas de ilmenita (FeTiO_3) detallados en la **Tabla 11**, dejando una de las muestras sin tratamiento (sin sólido) que servirán como punto de comparación entre la desestabilización de la emulsión con y sin sólidos.

La agitación se realizó de forma manual, durante 2.5 min con una agitación de balanceo, es decir con un movimiento de “sube y baja”. Dado que esta última forma de agitación permite que los

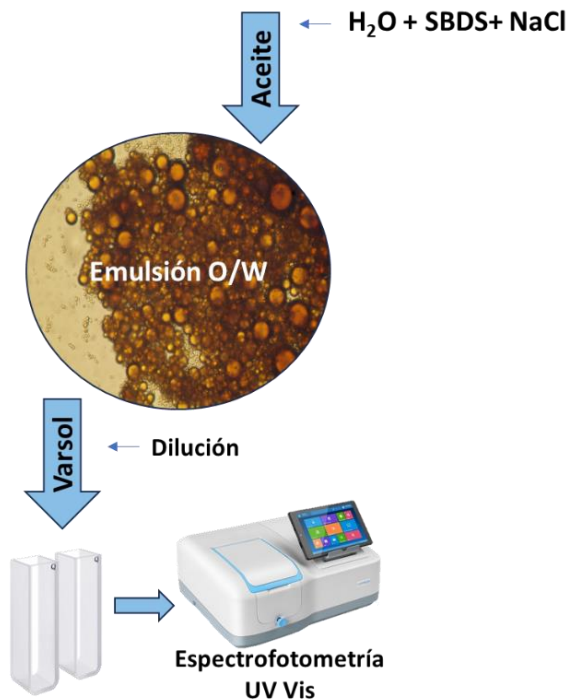
sólidos tengan un contacto más directo con las partículas sólidas, aprovechando mejor cada espacio disponible para la interacción sólido-liquido-líquido.

De forma simultánea, en tubos centrifuga se adicionan 10 ml de emulsión y se añaden concentraciones de 500, 1000, 1500, 2000 y 2500 ppm de rompedor inverso, rompedor universal y del producto SPAN 20, los cuales son productos comerciales, mediante los cuales se desea comparar las eficiencias obtenidas con el uso de los agregados sólidos. Se seleccionaron concentraciones de 500 a 2500 ppm.

Por otra parte, para la formulación a condiciones Winsor III, no se tomó muestra de la fase acuosa sino de la microemulsión intermedia, ya que, en este caso, la fase acuosa se encuentra libre sin presencia de gotas de aceite y el surfactante, se halla en el sistema bicontinuo central. Por tanto, se tomaron 10 ml de esta microemulsión y se puso en contacto con los diferentes sólidos manteniendo la relación de masas determinada en la **Tabla 11**.

5.2.1 Medición de Grasas y Aceite por espectrofotometría UV Vis

En la determinación de la cantidad de grasas y aceites presentes en las emulsiones Winsor I, se usó espectrofotometría UV Vis con el fin de determinar la eficiencia de desestabilización de la emulsión formada mediante la adición de Carbonato de Calcio (CaCO_3) y colas de ilmenita (FeTiO_3), se midió la concentración de Grasas y Aceites (G&A) antes y después del contacto con los sólidos. En la **Figura 41** se puede observar una descripción gráfica del método de espectrofotometría UV Vis para la determinación de G&A en agua utilizado en esta investigación.

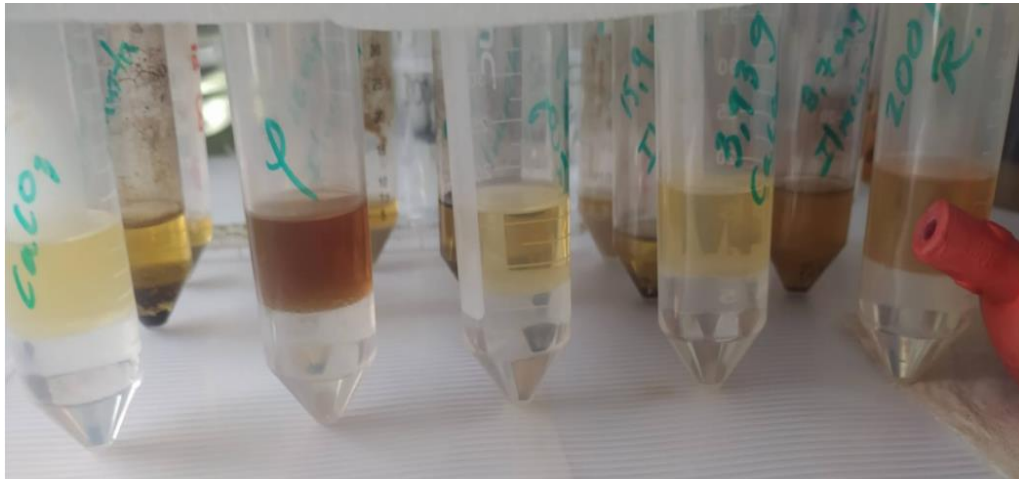
Figura 41*Medición de G&A mediación espectroscopia UV-Vis*

Tomado y adaptado de: Banan Khorshid, Z., Mahdi Doroodmand, M., & Abdollahi, S. (2021). UV-Vis. Spectrophotometric method for oil and grease determination in water, soil and different mediate based on emulsion. *Microchemical Journal*, 160, 105620. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105620>

Con el fin de determinar la λ_{\max} del pico de absorbancia en la medición de crudo de 21°API usando como solvente orgánico Varsol y etanol, se tomaron 5 ml de emulsión O/W en un frasco y se adicionaron 10 ml de Varsol y 5 ml de etanol como solvente y co-solvente respectivamente, con el fin de realizar la extracción de la fase orgánica emulsionada y solubilizada que compone la emulsión. Posteriormente, la mezcla se agita vigorosamente por 1 minuto y se espera hasta que se separen las fases como se observa en la **Figura 42**.

Figura 42

Extracción líquido líquido usando Varsol y etanol como solventes



Las concentraciones de las soluciones sobrenadantes se determinaron utilizando el espectrofotómetro UV Vis a una longitud de onda de 334 nm. En la **Figura 43**, se presenta el barrido realizado a 334 nm con el fin de construir la curva de calibración mostrada en la **Figura 44 B**, con ajuste lineal mostrado en la ecuación 18:

$$G\&A [ppm] = 415.72 * A \quad (18)$$

Donde $G\&A [ppm]$ es la concentración de grasas y aceite obtenida de la muestra y A , es la absorbancia medida a 334 nm para las diferentes muestras.

Una vez obtenidas las concentraciones mediante la curva de calibración se determina la cantidad de grasas y aceites usando la ecuación 19:

$$\text{Grasas y aceites (ppm)} = \left(\frac{G\&A * fd * V_{ste}}{V_{muestra}} \right) \quad (19)$$

Donde $G\&A$, es la concentración leída del espectrofotómetro mediante la curva de calibración, fd es el factor de dilución usado, que para este caso fue de 10. V_{ste} sería el volumen de Varsol usado

en la extracción que es de 10 ml. Por otro lado, el $V_{muestra}$ sería el volumen de la muestra de agua emulsionada tomada, que es de 5 ml. Adicionalmente, como se agregaron 5 ml de etanol al $V_{muestra}$ diluyendo a la mitad la concentración de esta, entonces se multiplica por 2 el factor de dilución de 10.

$$\text{Grasas y aceites (ppm)} = \left(\frac{G\&A \cdot 10 \cdot 2 \cdot 10 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} \right) \quad (20)$$

Figura 43

Espectro de crudo 21°API con Varsol como solvente orgánico

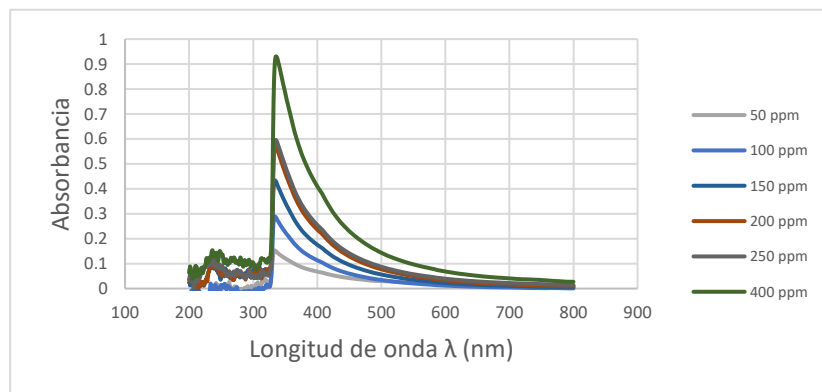
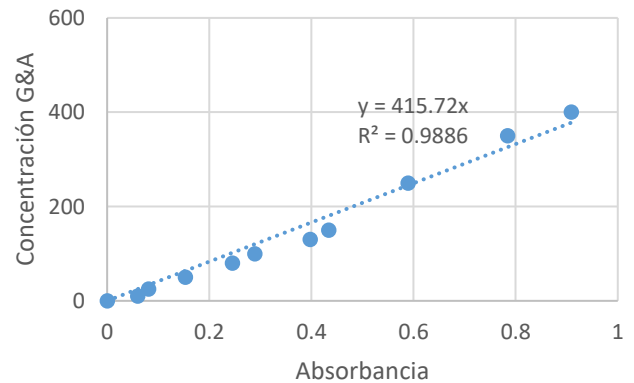
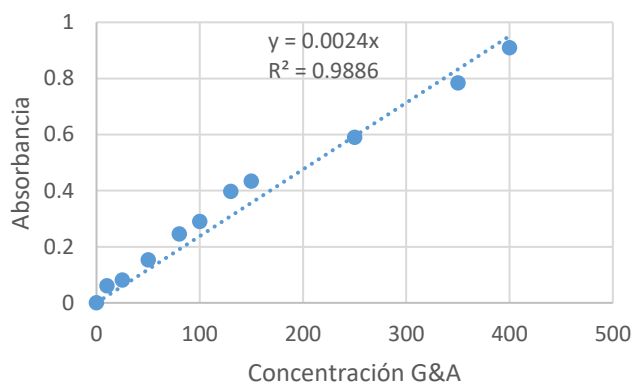


Figura 44 A y B

Curva de calibración a 334 nm para crudo 21°API y Varsol. A: en función de la concentración de G&A y B: en función de la absorbancia.



Para el caso de la formulación Winsor III, no fue posible usar espectroscopia UV Vis dado que la microemulsión contiene aceite solubilizado y a su vez agua, por tanto, se realizó un análisis visual

para determinar la cantidad de agua o aceite libres que se lograba separar de la microemulsión al adicionar los sólidos.

5.2.2 *Cálculo de Eficiencia de remoción de aceite*

Se determinó la eficiencia de separación en función de la cantidad de G&A remanente en la emulsión, medidas después de la interacción con diferentes relaciones $\text{CaCO}_3/\text{volumen}$ de emulsión. La eficiencia de remoción de aceite η_r se calcula según la ecuación 21:

$$\eta_r = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (21)$$

Donde C_i representa la concentración de grasas y aceites (G&A) inicial en ppm que tiene la emulsión O/W. C_f es la concentración final de (G&A) de la muestra después del contacto con el sustrato sólido.

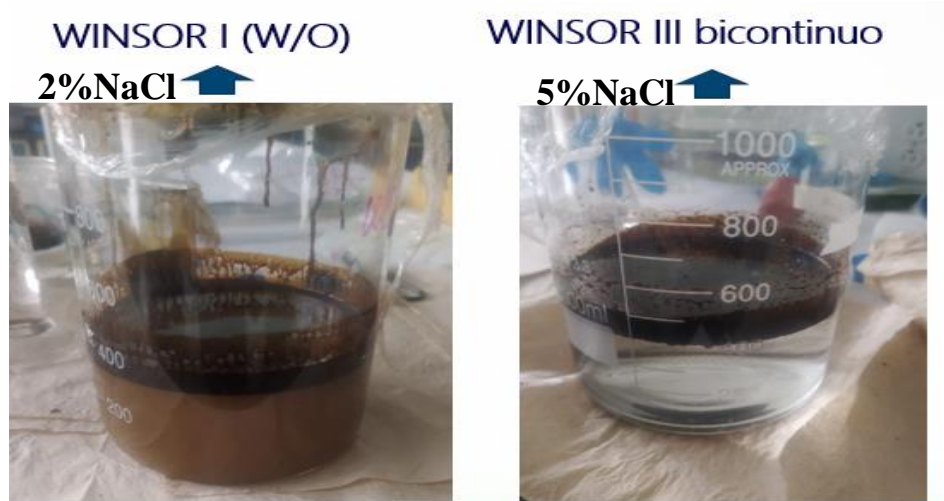
5.3 **Análisis de Resultados**

5.3.1 *Caracterización emulsiones a 2 y 5%wt NaCl*

Los sistemas formados a condiciones de salinidad Winsor I y Winsor III se observan en la **Figura 45 A y B**. Para la formulación en Winsor I presentó una concentración notoria de aceite en la fase acuosa (Ver **Figura 45 A**) mientras que para la formulación en Winsor III se formó un sistema bicontinuo con presencia de microemulsión en la fase intermedia y no se observa presencia de aceite disperso en la fase acuosa (Ver **Figura 45 B**). Ambos sistemas tienen una relación agua/aceite (WOR) 90/10, por tanto, el 10% del sistema corresponde a aceite.

Figura 45 A y B

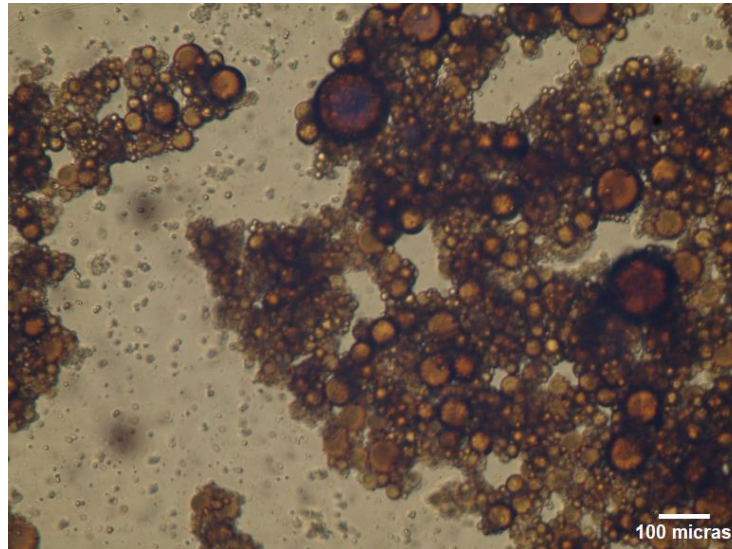
Sistemas surfactantes/agua/aceites formados durante el proceso de emulsificación. A: a 2%wt NaCl y B: 5%wt NaCl



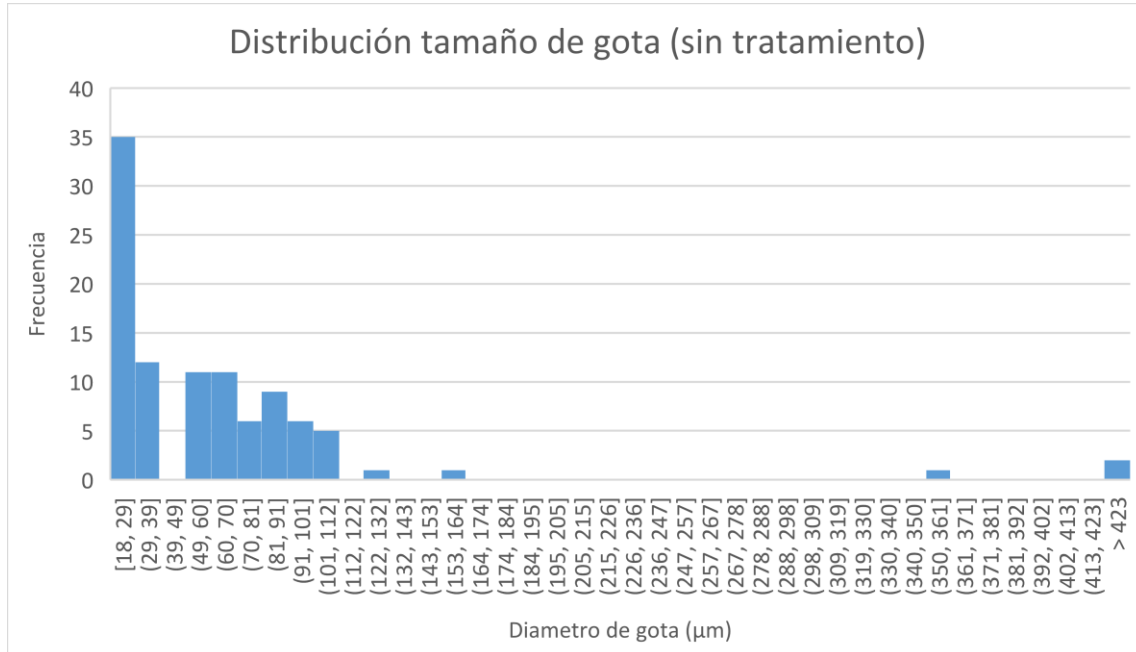
A condiciones de Winsor I, la fase oleica se reparte entre el volumen libre que se separa a las pocas horas posterior al proceso de emulsificación, el aceite solubilizado en forma micelar y las gotas de aceite que son visibles por microscopia las cuales presentan un tamaño variable entre 18-100 micras. Sin embargo, se determinó una mayor presencia de gotas entre 18-29 micras y unas de mayor tamaño gracias al proceso de floculación y coalescencia como se observa en la **Figura 46**.

Figura 46

Fotografía de la emulsión formada a $\times 10$ con microscopio óptico 5h después del proceso de emulsificación

**Figura 47**

Histograma de distribución de tamaño de gota de la emulsión sin tratamiento



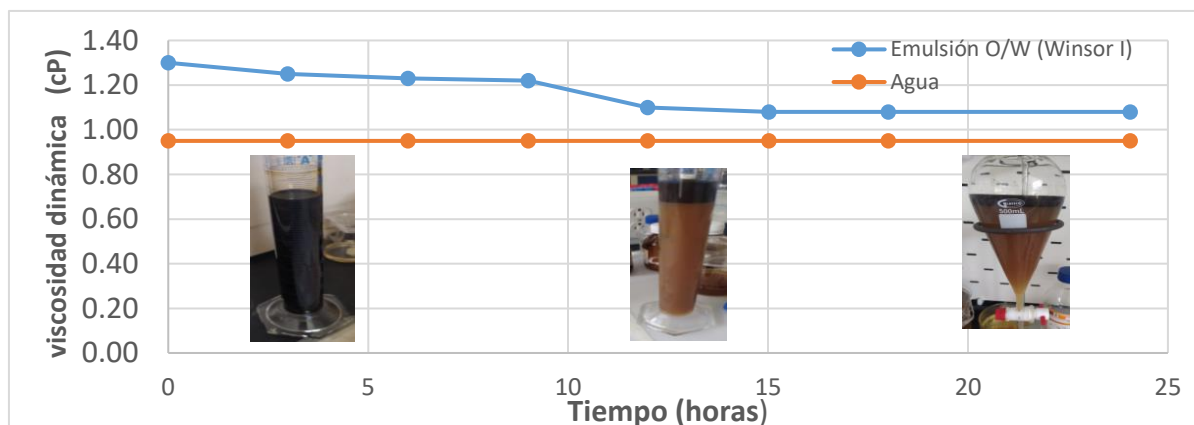
Por otra parte, se midió la viscosidad de la fase acuosa libre del sistema Winsor III para identificar si había aceite solubilizado que afectara la viscosidad del agua, obteniendo respectivamente 1.1 mPa.s para el sistema a salinidad de 5% wt NaCl, lo que corrobora que efectivamente el surfactante

se encuentra en su totalidad en la fase bicontinua y no hay presencia del tensioactivo en la fase acuosa, ya que su viscosidad es la misma del agua.

En el caso de la formulación a condiciones de Winsor I (2% NaCl) la fase acuosa contiene gotas y aceite solubilizado y su viscosidad fue de 1.3 mPa.s. Adicionalmente, en la **Figura 48** se observa que hay una variación de la viscosidad dinámica con el tiempo, esto se debe a la disminución del contenido de aceite disperso, ya que hay una separación inicial de las fases por efectos gravitacionales, lo cual se asemeja a lo que sucede en los separadores API.

A pesar de la separación inicial, en la **Figura 48** se puede evidenciar que después de 24 horas aún hay una coloración notoria de la fase acuosa, lo que indica que hay presencia de aceite disperso y solubilizado en el agua. Esto es importante, porque de esta manera se demuestra que el sistema es bastante estable, luego de la separación inicial del aceite. Es decir, que luego de las primeras 12 horas, la cinética de separación de fases se ralentiza y se obtiene una emulsión pseudoestable que se utilizada para probar los agentes de ruptura.

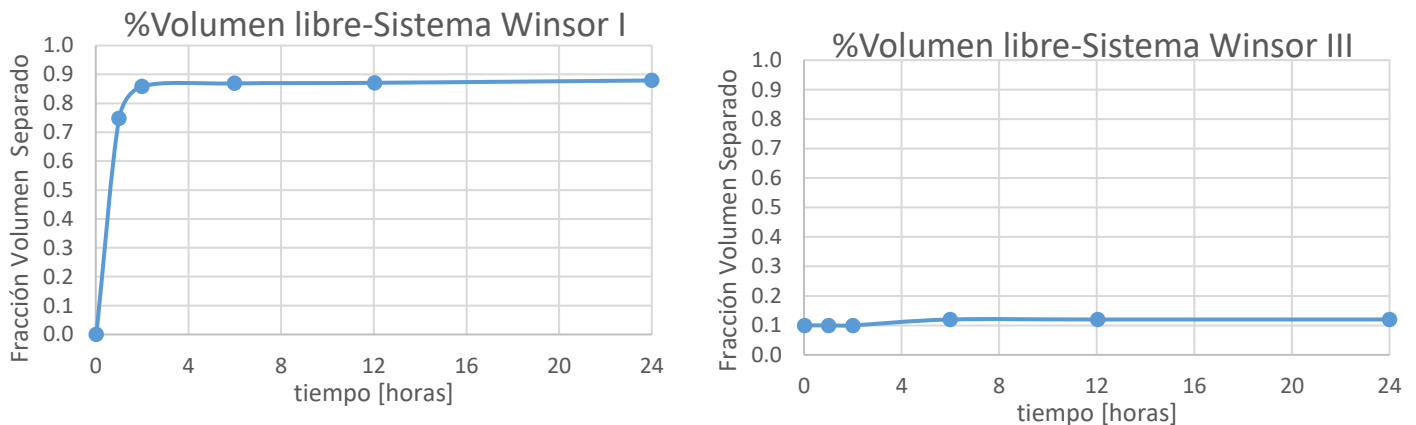
Figura 48
Viscosidad dinámica en el tiempo sistema (Winsor I)



Adicionalmente, se evaluó a diferentes tiempos la cantidad de aceite libre de la emulsión O/W (Winsor I) y de la microemulsión (Winsor III) y se obtuvieron los resultados presentados en la **Figura 49**. Allí es posible observar, que para el sistema Winsor I hay una separación inicial rápida de aceite en las primeras horas. Sin embargo, se estabiliza en el tiempo y aún hay un porcentaje de aceite disperso y solubilizado en la fase acuosa, el cual se desea recurrir mediante la adición de los sólidos. Por otro lado, la microemulsión formada en el sistema Winsor III es termodinámicamente estable (Mejia S., 2023), y no se observa una reducción considerable en el tiempo y el volumen de la microemulsión se mantiene prácticamente constante.

Figura 49

Separación de fases en el tiempo para sistema Winsor I y Winsor III



5.3.2 Eficiencia de desestabilización usando CaCO_3

Los resultados de eficiencia de remoción de aceite por relación sólido/emulsión para el carbonato de calcio (CaCO_3) se detallan en la **Figura 50**, allí se observa que para una relación CaCO_3 /emulsión menor a 0.14 g/mL, la eficiencia de remoción de aceite aumenta al incrementar la cantidad de sólido añadido al sistema. Esto podría estar relacionado con interacciones polares

(fisisorción), ya que las gotas cargadas negativamente se ven atraídas por la superficie cargada positivamente de carbonato de calcio resultando en una neutralización de cargas (Mertens & Wright, 1959), (Luckham et al., 1983).

No obstante, existen dos mecanismos propuestos para el proceso de heterofloculación; el primero implica que se da un proceso de desorción del emulsificante (SDBS) de la interfase O/W para adsorberse directamente sobre la superficie sólida, formando así una capa hidrófoba que favorezca la atracción de gotas de aceite (Yao et al., 2021). El segundo y más aceptado por diferentes autores, es la adhesión directa de las gotas sobre la superficie cargada, como se observa en la

Figura 51 (Ouyang et al., 2018), (Mercado et al., 2012b).

Sin embargo, se alcanza un punto en la curva en el cual, al continuar incrementando la cantidad de sólido no se obtiene un aumento adicional de la eficiencia de remoción de aceite, esto puede explicarse en el hecho en que hay una desestabilización de las gotas de aceite que son inestables termodinámicamente, pero no hay rompimiento de las micelas formadas, las cuales se encuentran en estado de mínima energía libre del sistema, ya que para estos agregados micelares es energéticamente más favorable permanecer en la interfase O/W, que migrar hacia la interfase sólido-líquido (Shi et al., 2019).

Por otra parte, al observar la microscopia obtenida de la emulsión luego de ser contactada con el carbonato de calcio es posible corroborar la hipótesis anterior. Ya que hay una disminución casi del 99% de las gotas de aceite que se veían en la emulsión sin tratamiento. Sin embargo, las micelas no pueden ser captadas en el microscopio óptico y, por tanto, la coloración restante del sistema

tratado con carbonato corresponde a cierta concentración de aceite solubilizado en las micelas, que no se ve afectado por la presencia de las partículas de carbonato de calcio. Ver **Figura 52**.

Figura 50

Eficiencia de remoción de aceite para el CaCO_3

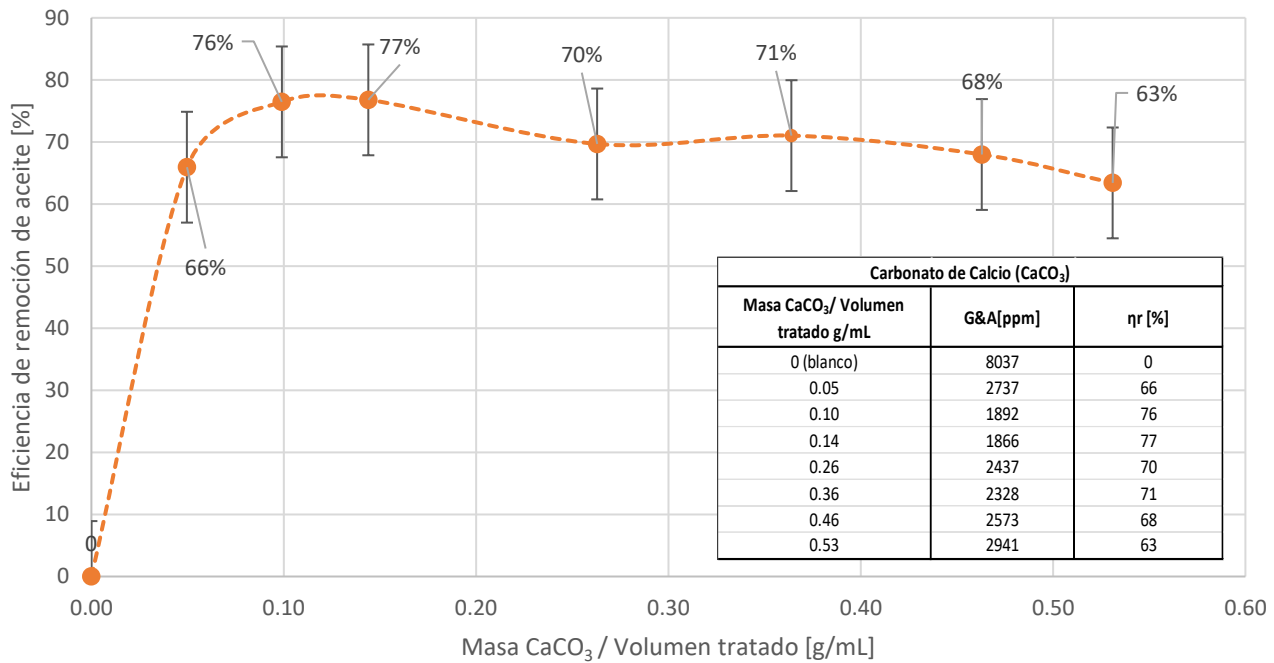


Figura 51

Neutralización de cargas entre partículas positivas y emulsiones con emulsificante aniónico.

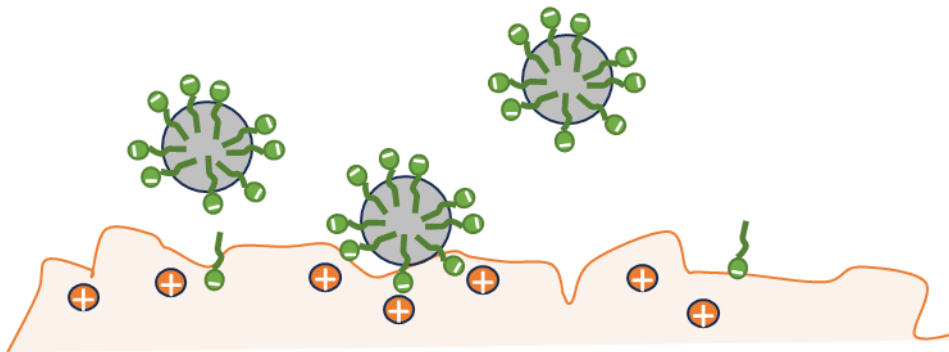


Figura 52

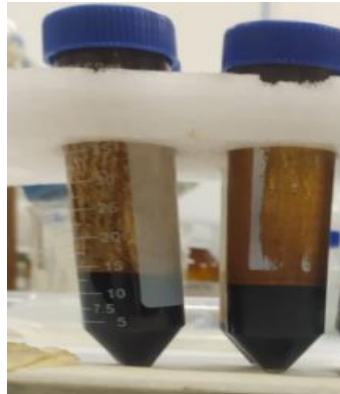
Fotografías de la emulsión tratada con carbonato de calcio a x10 con microscopio óptico.



En el caso de la microemulsión del sistema Winsor III contactada con las partículas de carbonato de calcio, no se observa ningún efecto por la adición del sólido (Ver **Figura 53**). Esto puede explicarse, en el hecho que la microemulsión formada es termodinámicamente estable, lo que implica que la energía libre del sistema es mínima y es más difícil romper la película interfacial formada (Samimi et al., 2019). Los sólidos posiblemente no sean suficientes para influir en la estabilidad de la microemulsión Winsor III, dado que el sistema se encuentra equilibrado con ambas fases y se haga necesario probar la combinación de varios mecanismos como cambios de temperatura, centrifugación diferencial o incluso el uso de membranas de filtración selectiva.

Figura 53

Pruebas de desemulsificación de microemulsión Winsor III al adicionar CaCO_3 y FeTiO_3



5.3.3 Eficiencia de desestabilización usando colas de ilmenita

Los resultados de eficiencia de remoción de aceite por área superficial para la ilmenita se detallan en la **Figura 54**, allí se observa que es posible alcanzar una eficiencia promedio máximo de 74.5% con una relación masa/volumen tratado de 1.57 mg/ml.

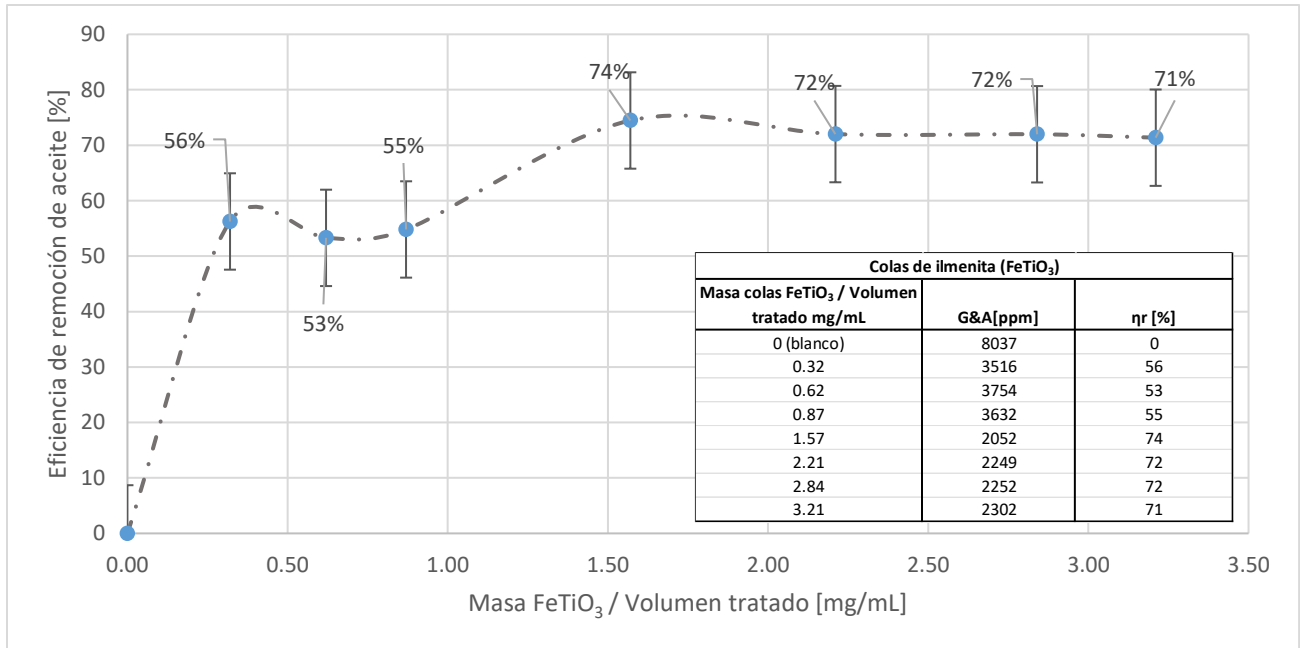
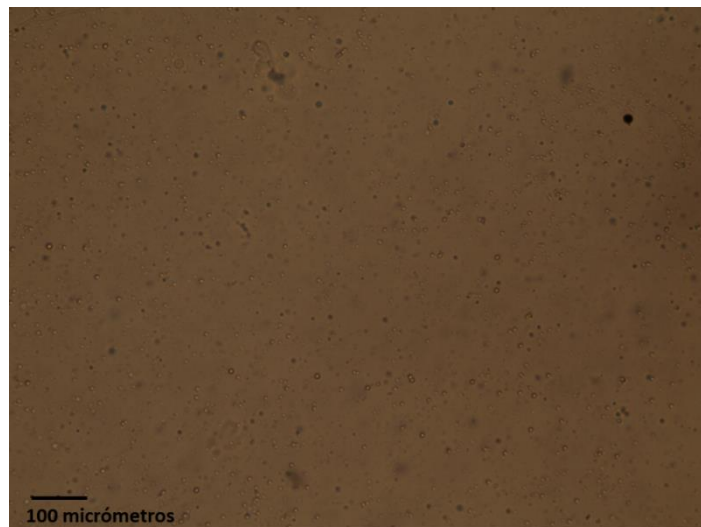
A medida que aumenta la relación de sólido adicionado por volumen tratado de emulsión, la eficiencia de remoción de aceite no se incrementa más allá del máximo obtenido a 1.57 mg/mL, lo cual puede explicarse en el hecho que los sólidos no son capaces de romper las micelas formadas que contienen aceite solubilizado, sino que se limitan a romper las gotas, que son sistemas más inestables, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para la formulación Winsor III.

En la **Figura 55**, se muestra la microscopia de la emulsión (Winsor I) después de ser contactada con las partículas de colas de ilmenita. Allí se puede observar que no hay presencia de gotas 18-100 micras como las observadas en la emulsión original sin contactar con los sólidos. Sino que se observan una menor proporción de gotas de tamaño muy reducido.

Adicionalmente, dado que la carga superficial de las colas de ilmenita es negativa al pH de la formulación (-7.4 mV a pH 6.12) y a su vez, las gotas de aceite con SDBS tendrían igual carga, la adsorción electrostática no es el mecanismo principalmente implicado en el proceso de heterofloculación, ya que, habría repulsión electrostática entre las cargas negativas de las cabezas del surfactante aniónico y la superficie de colas de ilmenita cargada negativamente (S. Wang, Xiao, et al., 2019), (Guan et al., 2020).

Probablemente el mecanismo predominante de adsorción en la superficie de las colas de ilmenita se da por quimisorción, entre los sitios activos de la ilmenita y los grupos funcionales de oxígeno, aromáticos e hidrocarburos de cadena larga, especialmente RCOOH^- , lo cual puede mejorar la propiedad hidrófoba superficial de la ilmenita (Yu et al., 2021), (X. Fan et al., 2009), (Xiao et al., 2022).

Los resultados de potencial zeta reportados en el capítulo anterior para las colas de ilmenita a 2% NaCl y 0.5% wt SDBS (Ver **Tabla 7**), (-23.07 mV) comparados con el potencial obtenido de la **Figura 78**, con agua desionizada sin presencia de SDBS para un mismo valor de pH (-9.12 mV), demuestran que efectivamente hay adsorción de especies aniónicas (SDBS) en las partículas de colas de ilmenita, lo cual se ve reflejado en el aumento de cargas negativas en la superficie de las colas de ilmenita pasando de -9.12mV a -23.07 mV (Guan et al., 2020). Lo anterior, teniendo en cuenta que al aumentar la cantidad de NaCl, la tendencia en la curva de potencial zeta contra pH, es a reducir la carga en vez de aumentarla como se habló antes, lo que implica que es el efecto de la adsorción del SDBS el que hace que aumente el nivel de cargas negativas en la superficie (Puelles et al., 2021).

Figura 54*Eficiencia de remoción de aceite para las colas de ilmenita***Figura 55***Fotografías de la emulsión tratada con colas de ilmenita a x10 con microscopio óptico.*

En el caso de la microemulsión del sistema Winsor III contactada con las partículas de colas de ilmenita, no se observa ningún efecto por la adición del sólido (Ver **Figura 53**). Esto como se

mencionó antes, puede deberse a que el tensioactivo se encuentra en equilibrio tanto con la fase oleica como con la fase acuosa.

En los siguientes apartados, se hace referencia a las eficiencias obtenidas para el sistema Winsor I, el cual si mostro una afectación significativa por la adición de sólidos, con eficiencias de remoción de aceite superiores al 70%.

5.3.4 Eficiencia de desestabilización por área superficial de los sólidos

En la **Figura 56** se presentan los resultados de eficiencia de remoción de aceite de los agregados sólidos de carbonato de calcio (CaCO_3) y colas de ilmenita (FeTiO_3) en función del área superficial. Estos datos muestran que a áreas superficiales entre $0.16 \pm 0.02 \text{ m}^2$ y $0.47 \pm 0.02 \text{ m}^2$ las colas de ilmenita tiene un mejor rendimiento que el carbonato de calcio.

Asimismo, se observa que a $0.86 \pm 0.02 \text{ m}^2$ las eficiencias de ambos sólidos son muy similares. Sin embargo, para áreas superficiales mayores a $0.86 \pm 0.02 \text{ m}^2$ en general se ve que las colas de ilmenita (FeTiO_3) repunta y supera levemente al carbonato. Sin embargo, el área superficial de las colas de ilmenita ($53.71 \text{ m}^2/\text{g}$) es aproximadamente 166 veces mayor que el del carbonato de calcio ($0.32 \text{ m}^2/\text{g}$). Lo que implica, que se necesita una menor cantidad de colas de ilmenita que de carbonato para alcanzar rendimientos superiores al 70%, lo cual la hace más efectiva a la hora de seleccionar un sólido para el tratamiento de aguas de producción derivadas de un proceso de inyección de surfactantes.

Por otra parte, la ilmenita ($\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+} \text{O}_3$) posee una alta carga superficial y propiedades magnéticas (paramagnetismo), que podrían facilitar su recuperación o separación magnética, posterior al tratamiento en aguas de producción e incluso acelerar la separación de las fases, de forma similar a las nanopartículas magnéticas usadas para el tratamiento de aguas de producción (Osorio et al., 2022b), (Mehdilo et al., 2013).

En la **Figura 57**, se puede observar que al exponer la emulsión O/W, que contiene las colas de ilmenita, a un campo magnético de 1800 Gauss se acelera la precipitación del sólido. Sin embargo, dado que no es el foco de este estudio, no se profundizó sobre el tema, pero queda como referente para posteriores investigaciones relacionadas al uso de la ilmenita en el tratamiento de aguas de producción y su aplicabilidad en campo.

Figura 56

Eficiencia de remoción de aceite para el CaCO_3 y colas de ilmenita en función del área superficial

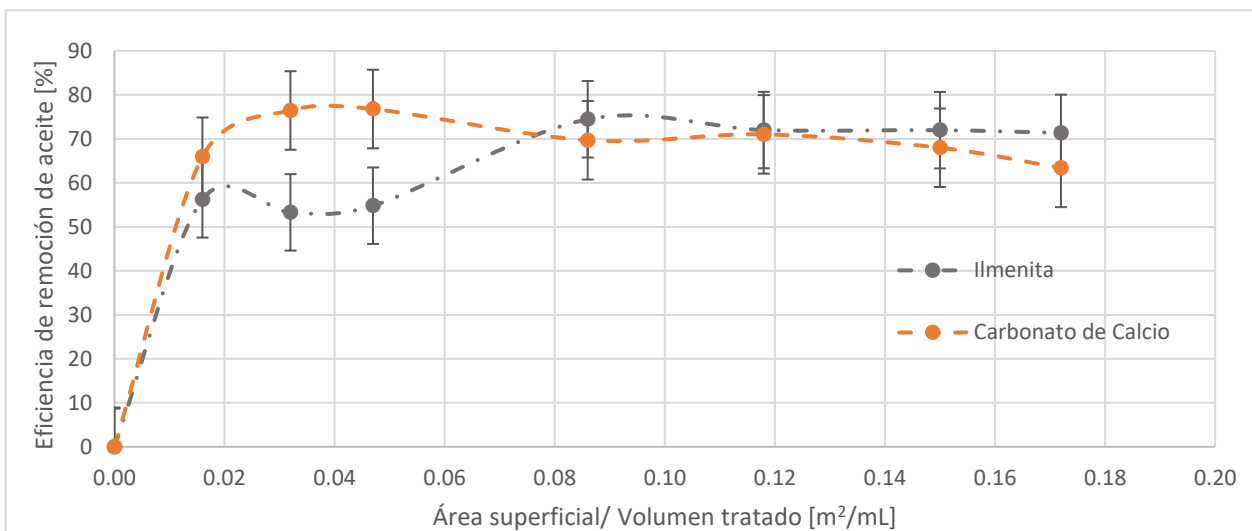
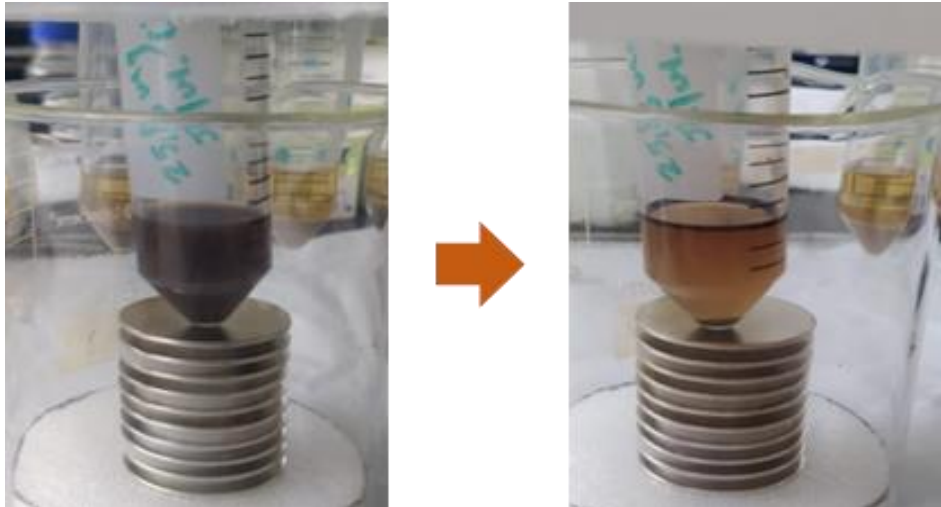


Figura 57

Propiedades magnéticas de las colas de ilmenita

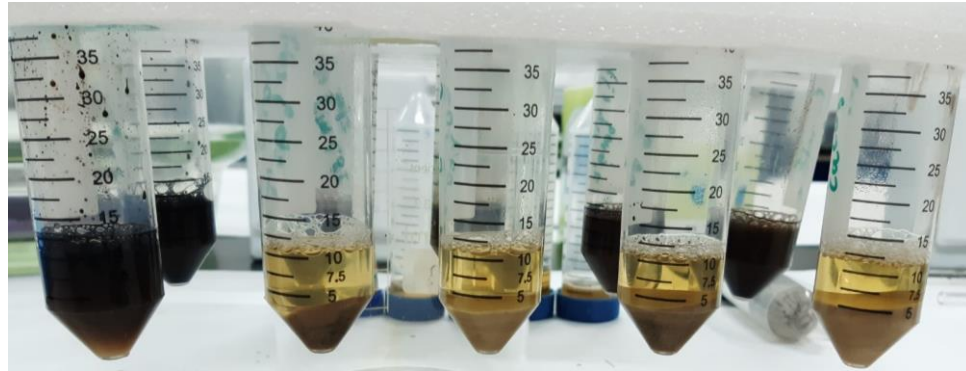


Por otro lado, el proceso de heterofloculación es evidente a nivel visual para el carbonato de calcio, ya que su color se torna oscuro gracias a la atracción y posterior coalescencia de las gotas de aceite sobre su superficie (Ver **Figura 58**). Esto concuerda con lo reportado por (Z. Liu et al., 2022), sobre la alteración de la humectabilidad de la calcita gracias a la adsorción del tensioactivo por atracción electrostática, por la formación de una monocapa que convierte las partículas de la calcita en una superficie oleofílica.

En el caso de las colas de ilmenita por la tonalidad oscura de las partículas, no se permite evidenciar a simple vista la atracción de las gotas de aceite. No obstante, mediante las eficiencias de remoción de aceite obtenidas para cada uno de los agregados sólidos, es posible determinar que efectivamente, se da el proceso de heterofloculación de forma exitosa, logrando eficiencias superiores al 70% para ambos sólidos, que permite advertir del potencial aplicativo de estos sólidos para el tratamiento de aguas de producción derivadas de un proceso de inyección de surfactantes.

Figura 58

Coloración del Carbonato de Calcio (CaCO_3) al entrar en contacto con la emulsión O/W



5.3.5 Comparación de la eficiencia de desestabilización de los agregados sólidos (CaCO_3 y FeTiO_3) contra desémulsificantes químicos de uso comercial

Se probaron 3 productos comerciales usados en campo para el tratamiento de emulsiones O/W con el fin de comparar las eficiencias de remoción de aceite de las colas de ilmenita y carbonato de calcio, con respecto a desémulsificantes químicos usados en la industria para el tratamiento de efluentes.

Los agentes químicos usados fueron un rompedor inverso y universal aplicados en la industria petrolera para reducir la concentración de Grasas & Aceites, sintetizados por una empresa dedicada al tratamiento de efluentes de aguas en la industria, la cual por temas de confidencialidad no se menciona. Y un agente no iónico (Span 20), el cual es una molécula hidrofóbica que altera el HLB del sistema.

5.3.5.1 *Comparación de las eficiencias de los tres desemulsificantes químicos*

En la **Figura 59**, se presentan las eficiencias alcanzadas por los tres desemulsificantes químicos evaluados y se observa, que los dos rompedores alcanzan eficiencias de desestabilización de la emulsión O/W muy similares, que se encuentran entre el 60-70%. Mientras que, el Span 20 logra alcanzar un máximo de 90%. No obstante, se requieren dosis altas de 1500 a 2000 ppm en el caso de los rompedores y de 2500 ppm para el Span 20. Estas dosis no son típicamente usadas y elevarían los costos del tratamiento químico.

Los rompedores inversos son productos de alto peso molecular y alta carga tienen como principal objetivo tratar emulsiones O/W mediante la neutralización de la carga, facilitando el rompiendo de la película interfacial y promoviendo la coalescencia de las gotas (D. Wang et al., 2021), (Pereira et al., 2011). En la **Figura 59**, se observa que para alcanzar una eficiencia de 72%, se requiere usar una concentración de 2000 ppm de rompedor y que esa es la máxima concentración alcanzada, ya que a 2500 ppm la eficiencia se reduce a 63%.

El rompedor universal tiene como compuesto activo resinas fenólicas oxialquiladas, las cuales son polímeros termoestables que junto a otros compuestos aromáticos y esterés, son capaces de neutralizar las fuerzas repulsivas del emulsificante, favoreciendo la agrupación y fusión de las gotas, formando gotas más grandes y que resultan en la separación de las fases (Y. Li et al., 2016).

Sin embargo, es usado comúnmente para tratar emulsiones de agua en aceite, sin excluir su uso en emulsiones O/W. La dosis típica usada varía de 25 a 500 ppm y se aplica convencionalmente antes del tratamiento térmico. Adicionalmente, es importante recordar que no existe un desemulsificante

universal adecuado para todos los tipos de emulsiones dada la gran variedad de composiciones de crudos y agua que existen (Raynel et al., 2021).

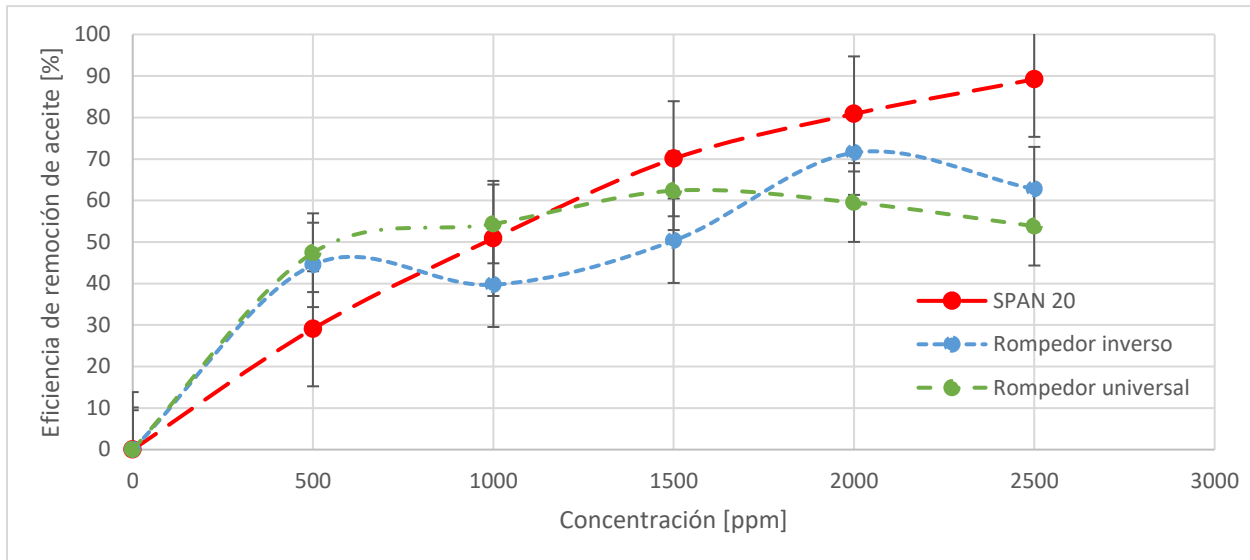
En la **Figura 59**, se observan las eficiencias alcanzadas por el rompedor universal. La máxima eficiencia de remoción de aceite con este agente químico es de 62% y se alcanza usando una concentración de 1500 ppm. La concentración necesaria para alcanzar un rendimiento mayor al 60% es muy alta comparada con la dosis típica, lo cual demuestra su poca efectividad a la hora de desestabilizar las fases de la emulsión O/W formulada.

El Span 20 es un surfactante aniónico de bajo peso molecular (346 Da) con una tasa de difusión rápida en la interfase O/W, lo cual lo hace un producto eficaz para desestabilizar las emulsiones y mejorar la recuperación de petróleo (Q. Geng et al., 2020).

La adición de monolaurato de sorbitano ($C_{18}H_{34}O_6$) a una emulsión aniónica O/W puede conducir a su desestabilización, ya que el Span 20 es un emulsificante con carácter lipofílico, que no se usa normalmente para estabilizar emulsiones aniónicas O/W (Cheng et al., 2023). El span 20 tiene un equilibrio hidrofílico lipofílico de 8.6 (soluble en aceite) (Khoee & Yaghoobian, 2017). Mientras, que el SDBS tiene un HLB de 19.9 (soluble en agua). Esta combinación de SDBS y Span 20 podría alterar el HLB a nivel interfacial y llevarla hacia un sistema WIII, promoviendo su desestabilización. Lo anterior puede explicar los resultados presentados en la **Figura 59**, donde se observa una eficiencia de remoción de aceite usando el Span 20 como desemulsificante que alcanza el 89% a 2500 ppm.

Figura 59

Comparación desemulsificantes químicos en el rompimiento del sistema Winsor I



5.3.5.2 Comparación de las eficiencias de los desemulsificantes contra los sólidos

En la **Figura 60**, se puede observar la eficiencia de los agentes químicos y sólidos usados (CaCO_3 y FeTiO_3) en [ppm]. Allí es posible notar, que las colas de ilmenita tienen un potencial mayor que el carbonato de calcio, dado que, con una menor concentración, comparativa con la de los desemulsificantes se logra alcanzar eficiencias mayores al 70%. Mientras que para el carbonato las concentraciones en [ppm] serían bastante elevadas e incluso mayores a la de los agentes químicos.

Las colas de ilmenita sobrepasan las eficiencias de los químicos, incluyendo la del Span 20 hasta una concentración de 1570 ppm. Mas allá de esta concentración el Span 20, presenta un mejor rendimiento. No obstante, con estos resultados, es posible vislumbrar el potencial aplicativo que tiene el uso de las colas de ilmenita en el rompimiento de emulsiones O/W, dadas las altas

eficiencias obtenidas, las cuales son competitivas a las alcanzadas con los productos químicos comerciales.

Adicionalmente, los sólidos presentan una ventaja sobre los químicos, gracias a su menor costo y mayor disponibilidad. Dado que, el FeTiO_3 es un mineral abundante en la corteza terrestre, que se puede obtener de los depósitos de arenas negras que se encuentra en Barbacoas (Nariño), las cuales fueron modificadas mediante un proceso de molienda para su uso en la producción de catalizadores (Cañas D., 2018); las colas resultantes de esa molienda se usan en esta investigación para el tratamiento de aguas de producción.

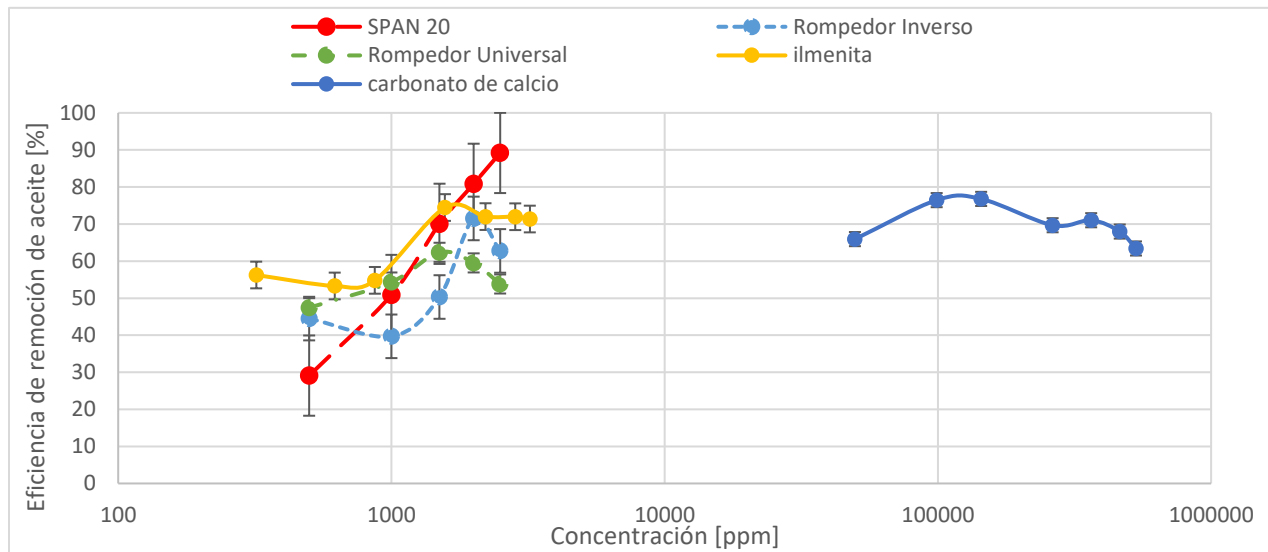
Teniendo en cuenta lo anterior, las colas de ilmenita usada realmente es un producto de desecho secundario del proceso de molienda y su uso, daría un valor agregado a este material, con el cual se logró una eficiencia de remoción de aceite $>70\%$ con una relación de 1.57 [mg FeTiO_3 /mL tratados]. De forma similar, el carbonato de calcio, es un compuesto químico común que se encuentra en rocas carbonatadas en diferentes partes del mundo (Al Omari et al., 2016) y se adquirió mediante la empresa Sigma Aldrich.

Por otro lado, con el carbonato de calcio se alcanzó una eficiencia $>70\%$ con una relación de 1.00 [g CaCO_3 /mL tratados], equivalentes a 99 [mg CaCO_3 /mL tratados]. Sin embargo, visto en términos de ppm, se requieren concentraciones muy altas del orden de 10^4 y 10^5 , contra concentraciones para las colas de ilmenita y químicos de 10^2 a 10^3 . Como se mencionó con anterioridad, las colas de ilmenita tienen ventaja con respecto al carbonato de calcio, gracias a su elevada área superficial y gran capacidad de adsorción de SDBS, como se observó en las isotermas de adsorción (Ver

Figura 37 A y B). Adicionalmente, las fuerzas y la naturaleza de las interacciones que intervienen en la adsorción del SDBS sobre las superficies de las colas de ilmenita son más fuertes (quimisorción) que las que prevalecen en la superficie del carbonato (fisorción).

Figura 60

Comparación desmulsificantes químicos contra sólidos



El uso de estos agregados es prometedor y podría utilizarse en combinación con agentes químicos. Es decir, en una primera etapa la ilmenita, y luego un tratamiento químico como el Span 20. Esto mejoraría tanto la eficiencia de ruptura como los costos de tratamiento de aguas de producción.

6. Conclusiones

- La formulación de SDBS, en función del aumento de NaCl, usando una proporción 90/10 de agua destilada y crudo 21° API del campo Casabe, permitió determinar que alrededor de 2% wt NaCl, las moléculas de SDBS presentan un comportamiento Winsor I y a aproximadamente 5%wt NaCl, un sistema bicontinuo Winsor III, los cuales representan adecuadamente los efluentes de aguas de producción derivados de un proceso de inyección de surfactantes.
- Con base a los resultados de las pruebas de adsorción estática se identificó que la ilmenita, fue el adsorbente que, en términos de masa, mostro mayor capacidad de adsorción, alcanzando una adsorción máxima promedio de 36 mg SDBS/g ilmenita. Esto gracias a su gran área superficial, volumen poroso y sitios activos en su estructura. No obstante, el carbonato de calcio fue el agregado sólido que alcanzó una mayor cobertura de superficial, con una adsorción máxima promedio de 68.7 mg SDBS/m² de área, gracias al mecanismo de atracción electrostática.
- Los agregados de carbonato de calcio e ilmenita lograron alcanzar eficiencias superiores al 70%. Sin embargo, al aumentar la relación de sólido/emulsión no se observó mejora en el rendimiento, dado que los sólidos no son capaces de tratar el crudo solubilizado, sino que se limitan a la desestabilización de las gotas (inestables).

7. Recomendaciones

Alterar la carga superficial de la ilmenita con el fin de obtener una superficie con un mayor potencial de adsorción de los agentes tensioactivos aniónicos.

Alterar el área superficial del carbonato de calcio para aprovechar el mecanismo de adsorción electrostática y obtener a su vez una mayor cobertura superficial.

Analizar diferentes tamaños de partícula para la ilmenita con el fin de determinar cómo este parámetro afecta la eficiencia de remoción de aceite en emulsiones O/W.

Determinar mediante técnicas de EDS, NMR, FT-IR, XRD la caracterización y composición química de los compuestos adheridos al adsorbente para identificar con mayor claridad el mecanismo de adsorción.

Caracterizar al adsorbente mediante técnicas RMN, DRX, SEM, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR) con el fin de determinar los sitios activos, la estructura cristalográfica y la morfología del sólido.

Referencias Bibliográficas

- Abbott, S. (s. f.). 2. HLD-Towards Rational Emulsions. En *Surfactant Science—Principles & Practice*. DEStech Publications.
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011XJDE4/surfactant-science-principles/hld-towards-rational>
- Abbott, S. (2017a). 2.5 Winsor R Ratio and Packing Parameter. En *Surfactant Science—Principles & Practice* (p. 40). DEStech Publications.
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011XJDM1/surfactant-science-principles/winsor-r-ratio-packing>
- Abbott, S. (2017b). 2.5 Winsor R Ratio and Packing Parameter. En *Surfactant Science—Principles & Practice*. DEStech Publications.
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011XJDM1/surfactant-science-principles/winsor-r-ratio-packing>
- Adewunmi, A. A., Amao, A. O., Kamal, M. S., & Solling, T. I. (2020). Demulsification and breaking mechanism of variable quartz concentrates obtained from sand. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 192, 107263.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107263>
- Adham, S., Hussain, A., Matar, J. M., Janson, A., & Gharfeh, S. (2013). Screening of advanced produced water treatment technologies: Overview and testing results. *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*, 5(2), 75-82.
<https://doi.org/10.1179/2051645213Y.0000000009>
- Adsorption of Surface-Active Agents at Interfaces: The Electrical Double Layer. (2012). En *Surfactants and Interfacial Phenomena* (pp. 39-122).
<https://doi.org/10.1002/9781118228920.ch2>

- Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2015). Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions. *Fuel*, *159*, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.035>
- Akhlaghi, N., & Riahi, S. (2019). Salinity Effect on the Surfactant Critical Micelle Concentration through Surface Tension Measurement. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*, *8*(4), 50-63. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2019.156537.1481>
- Al Omari, M., Rashid, I., Qinna, N., Jaber, A. M., & Badwan, A. (2016). Calcium Carbonate. En *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* (Vol. 41, pp. 31-132). <https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *393*, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Khafaji, A., Neville, A., Wilson, M., & Wen, D. (2017). Effect of Low Salinity on the Oil Desorption Efficiency from Calcite and Silica Surfaces. *Energy & Fuels*, *31*(11), 11892-11901. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02182>
- Al-Khashab, H. (2022a). *MECHANISMS OF RADIUM ADSORPTION ON SILICA AND BARITE*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19189.45289>
- Al-Khashab, H. (2022b). *MECHANISMS OF RADIUM ADSORPTION ON SILICA AND BARITE*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19189.45289>
- Avendaño, J., Celis, M. T., Salager, J.-L., & Mercado, R. (2008). Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante. *Ciencia e Ingeniería*, *30*(1), 15-23. Redalyc.
- Aveyard, B. (2019a). 1.3.3 Amphoteric Surfactants. En *Surfactants—In Solution, at Interfaces and in Colloidal Dispersions*. Oxford University Press.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012L6C7B/surfactants-in-solution/amphoteric-surfactants>

Aveyard, B. (2019b). 7.1 How Can Adsorption of Surfactant from Solution onto Solid Powders Be Measured Simply? En *Surfactants—In Solution, at Interfaces and in Colloidal Dispersions*. Oxford University Press.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012L6EH9/surfactants-in-solution/how-can-adsorption-surfactant>

Awan, F. U. R., Al-Yaseri, A., Akhondzadeh, H., Iglauer, S., & Keshavarz, A. (2022). Influence of mineralogy and surfactant concentration on zeta potential in intact sandstone at high pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 401-411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.015>

Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013a). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195-201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>

Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013b). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195-201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>

Azam, M., Tan, I., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2014). Kinetics and Equilibria of Synthesized Anionic Surfactant onto Berea Sandstone. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.783491>

- Baik, M. H., & Lee, S. Y. (2010). Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 837-841. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.05.002>
- Bajpai, P. (2018). Chapter 19—Colloid and Surface Chemistry. En P. Bajpai (Ed.), *Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition)* (pp. 381-400). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814238-7.00019-2>
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(1), 125-137. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>
- Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., & Mandal, A. (2014). Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. *Fuel*, 121, 198-207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.051>
- Bickel, K. R., Timm, A. E., Natland, D., & Schuster, R. (2014). Microcalorimetric Determination of the Entropy Change upon the Electrochemically Driven Surface Aggregation of Dodecyl Sulfate. *Langmuir*, 30(30), 9085-9090. <https://doi.org/10.1021/la404692u>
- Bogardi, J. J., & Fekete, B. M. (2021). Water: A Unique Phenomenon and Resource. *Handbook of Water Resources Management: Discourses, Concepts and Examples*, 9-40. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60147-8_2

- Bonotto, D., Caprioglio, L., Torres, M., Itoman, H., & Dalmora, R. (2008). Measurement of fats, oil and grease by spectro-photometry and its application on different sites at São Paulo State, Brazil. En *WIT Transactions on Ecology and the Environment* (Vol. 109, p. 705). <https://doi.org/10.2495/WM080711>
- Cañas-Martínez, D., Cipagauta Díaz, S., Manrique, M., Gomez, R., & Pedraza-Avella, J. (2021). Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Topics in Catalysis*, 64, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01396-8>
- Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., Pérez, H., Lobo, A., Ordóñez, A., & Sandoval, J. E. (2010, diciembre 1). *Enhanced Oil Recovery (EOR) Status—Colombia*. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. <https://doi.org/10.2118/139199-MS>
- Cattoz, B., Cosgrove, T., Crossman, M., & Prescott, S. W. (2012). Surfactant-mediated desorption of polymer from the nanoparticle interface. *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 28(5), 2485-2492. <https://doi.org/10.1021/la204512d>
- Chang, Z., Chen, X., & Peng, Y. (2018). The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*, 121, 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.002>
- Chen, P., Wang, J., Sun, Y., Cheng, S., Gao, H., Wang, H., & Cao, J. (2022). α -Amino Phosphonic Acid as the Oxidized Ore Collector: Flexible Intra-Molecular Proton Transfer Providing an Improved Flotation Efficiency. *Minerals*, 12, 918. <https://doi.org/10.3390/min12080918>
- Chen, X.-F., Xu, Z.-C., Gong, Q.-T., Wu, D., Zhang, L., Zhang, L., & Zhao, S. (2023). Adsorption of extended anionic surfactants at the water- polymethylmethacrylate interface: The effect

- of polyoxyethylene groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656, 130395. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130395>
- Cheng, Q., Cao, G., Bai, Y., Zhu, Z., Zhang, N., & Li, D. (2023). Probing the Demulsification Mechanism of Emulsion with SPAN Series Based on the Effect of Solid Phase Particles. *Molecules*, 28, 3261. <https://doi.org/10.3390/molecules28073261>
- Cosgrove, T. (s. f.). 4.6.1 Thermodynamics of Micellisation. En *Colloid Science—Principles, Methods and Applications (2nd Edition)* (p. 75). John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CR61L3/colloid-science-principles/thermodynamics-micellisation>
- Craddock, H. A. (s. f.). References. En *Oilfield Chemistry and its Environmental Impact*. John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011UGQK4/oilfield-chemistry-its/solvents-g-references>
- Craddock, H. A. (2018). 3.1.8 Surfactants in Emulsions and Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB). En *Oilfield Chemistry and its Environmental Impact* (p. 15). John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011UGI36/oilfield-chemistry-its/surfactants-in-emulsions>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. En G. Crini & E. Lichtfouse (Eds.), *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design* (pp. 23-71). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2
- Dang, C. T. Q., Chen, Z. J., Nguyen, N. T. B., Bae, W., & Phung, T. H. (2011). Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. *SPE-147872-MS*, 10. <https://doi.org/10.2118/147872-MS>

- Davies, M., & Scott, P. J. B. (s. f.). 17.5.5 Oil Water Emulsions. En *Oilfield Water Technology*. NACE International. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007YFTE5/oilfield-water-technology/oil-water-emulsions>
- Derkani, M., Fletcher, A., Fedorov, M., Abdallah, W., Sauerer, B., Anderson, J., & Zhang, Z. (2019). Mechanisms of Surface Charge Modification of Carbonates in Aqueous Electrolyte Solutions. *Colloids and Interfaces*, 3, 62. <https://doi.org/10.3390/colloids3040062>
- Ding, L., Wu, Q., Zhang, X., & Ge, J. (2023). Study of sodium electrolytes on phase behavior of the anionic surfactant/alcohol/model oil system and its application for alkaline-surfactant flooding formulation design. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 44(8), 1413-1422. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2017298>
- Duman, O., & Tunç, S. (2009). Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1), 331-338. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.007>
- Elshorbagy, W., & Chowdhury, R. (2013). *Water Treatment*. BoD – Books on Demand.
- Esteves, V., B. H. Santos, E., & Duarte, A. (1999). Study of the effect of pH, salinity and DOC on fluorescence of synthetic mixtures of freshwater and marine salts. *Journal of environmental monitoring : JEM*, 1, 251-254. <https://doi.org/10.1039/a902529d>
- Fainerman, V. B., & Miller, R. (1996). Surface Tension Isotherms for Surfactant Adsorption Layers Including Surface Aggregation. *Langmuir*, 12(25), 6011-6014. <https://doi.org/10.1021/la960457f>
- Fan, G., Zhang, C., Wang, T., Deng, J., Cao, Y., Chang, L., Zhou, G., Wu, Y., & Li, P. (2020). New insight into surface adsorption thermodynamic, kinetic properties and adsorption mechanisms of sodium oleate on ilmenite and titanaugite. *Advanced Powder Technology*, 31(8), 3628-3639. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.07.011>

- Fan, X., Waters, K. E., Rowson, N. A., & Parker, D. J. (2009). Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(1), 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.064>
- Fernández-Castro, B., Méndez-Morales, T., Carrete, J., Fazer, E., Cabeza, O., Rodríguez, J. R., Turmine, M., & Varela, L. M. (2011). Surfactant Self-Assembly Nanostructures in Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(25), 8145-8154. <https://doi.org/10.1021/jp203204c>
- Figdore, P. E. (1982). Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl₂ salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 500-517. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90347-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90347-2)
- Fink, J. (s. f.). 21.2.5 Solids-Stabilized Emulsion. En *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids (2nd Edition)*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UD03W3/petroleum-engineers-guide/solids-stabilized-emulsion>
- Fink, J. (2020). 10.1.4 Anionic Surfactants. En *Hydraulic Fracturing Chemicals and Fluids Technology (2nd Edition)*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012LWAC1/hydraulic-fracturing/anionic-surfactants>
- Gao, B., & Sharma, M. M. (2013). A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water–oil interfacial tension reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 375-381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.066>
- Geng, J., Johnson, B., & Wheatley, A. (2013). Spectroscopic route to monitoring individual surfactant ions and micelles in aqueous solution: A case study. *Central European Journal of Chemistry*, 12. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0384-3>

- Geng, Q., Chen, J., Guo, R., Zhang, L., Li, Q., & Yu, X. (2020). Salt-assisted aqueous extraction combined with Span 20 allow the obtaining of a high-quality and yield walnut oil. *LWT*, *121*, 108956. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108956>
- Gijsbertus de, Esteves, A. C. C., van der Ven, L. G. J., van Benthem, R. A. T. M., Laven, J., & Tuinier, R. (2018). 7.6.1 Unhindered Coagulation. En *Polymer Coatings—A Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications*. John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QZ5D4/polymer-coatings-guide/unhindered-coagulation>
- Guan, C., Yin, Z., Zhai, J., Hu, Y., Chen, P., & Sun, W. (2020). Surface modification of ilmenite by a novel surfactant dodecyliminodimethylenediphosphonic acid and its sequent influence on ilmenite floatability. *Separation Science and Technology*, *55*(2), 358-368. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577270>
- Gun'ko, V. M. (2007). Competitive adsorption. *Theoretical and Experimental Chemistry*, *43*(3), 139-183. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0020-4>
- Guo, H., Song, K., & Hilfer, R. (2022). A Brief Review of Capillary Number and its Use in Capillary Desaturation Curves. *Transport in Porous Media*, *144*(1), 3-31. <https://doi.org/10.1007/s11242-021-01743-7>
- Harnby, N., Edwards, M. F., & Nienow, A. W. (s. f.). 6.2.4.2 Steric Stabilization. En *Mixing in the Process Industries (2nd Edition)*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00C5YSU1/mixing-in-process-industries/steric-stabilization>
- Hayes, D. G., Kitamoto, D., Solaiman, D. K. Y., & Ashby, R. D. (2009a). 5.2.1 Phase Behavior and Interfacial Tension. En *Biobased Surfactants and Detergents—Synthesis, Properties, and Applications* (p. 2). AOCS Press.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006RNWF9/biobased-surfactants/phase-behavior-interfacial>

Hayes, D. G., Kitamoto, D., Solaiman, D. K. Y., & Ashby, R. D. (2009b). 5.2.2 Solubilization and Winsor R-Ratio. En *Biobased Surfactants and Detergents—Synthesis, Properties, and Applications* (p. 4). AOCS Press.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006RNWG1/biobased-surfactants/solubilization-winsor>

Hemmati, N., Tabzar, A., & Ghazanfari, M. H. (2018). Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate onto carbonate rock: Kinetics, equilibrium and mechanistic study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(5), 687-699.

<https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1382373>

Holmberg, K. (s. f.). 11.2 Fundamentals. En *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Volumes 1-2* (p. 252). John Wiley & Sons.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003L8MR1/handbook-applied-surface/fundamentals>

Horzum, N., Demir, M. M., Muñoz-Espí, R., & Crespy, D. (2019). 3.2.3.2 Gemini Surfactants. En *Green Electrospinning*. De Gruyter.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01378KCH/green-electrospinning/gemini-surfactants>

Iqbal, M. I., & Khan, S. (2019). 2.4.2.1 Anionic Surfactants. En *Coiled Tubing and other Stimulation Techniques—Formation Damage, Well Stimulation Techniques for Production Enhancement*. River Publishers.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012KYX81/coiled-tubing-other-stimulation/anionic-surfactants>

Jada, A., Ait Akbour, R., & Douch, J. (2006). Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere*, 64(8), 1287-1295.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.063>

Jimenez, A. (2023). Evaluación de Formulaciones Surfactante/Nanopartículas para el Recobro Mejorado de un Crudo Pesado Colombiano. Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Química. Universidad Industrial de Santander.
<https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/43c5d186-149c-4444-98f64233c3149645/content>

Kabir, A., & Susan, M. (2008). Kinetics of the alkaline hydrolysis of crystal violet in aqueous solution influenced by anionic surfactants. *Journal of Saudi Chemical Society*, 12, 543-554.

Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021a). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 6(48), 32342-32348.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>

Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021b). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 6(48), 32342-32348.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>

Khoei, S., & Yaghoobian, M. (2017). Chapter 6—Niosomes: A novel approach in modern drug delivery systems. En E. Andronescu & A. M. Grumezescu (Eds.), *Nanostructures for Drug Delivery* (pp. 207-237). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46143-6.00006-3>

- Ko, S., Kim, E., Park, S., Daigle, H., Milner, T., Huh, C., Bennetzen, M., & Geremia, G. (2016, septiembre). *Oil Droplet Removal from Produced Water Using Nanoparticles and Their Magnetic Separation*. <https://doi.org/10.2118/181893-MS>
- Kohli, R., & Mittal, K. L. (s. f.). 2.2.1 Formulations. En *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 6—Methods of Cleaning and Cleanliness Verification*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SFX61/developments-in-surface/formulations>
- Kohli, R., & Mittal, K. L. (2013). 2.2.1 Formulations. En *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 6—Methods of Cleaning and Cleanliness Verification*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SFX61/developments-in-surface/formulations>
- Kohli, R., & Mittal, K. L. (2016). *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. En *Developments in Surface Contamination and Cleaning* (p. 175).
- Kosmulski, M. (2003). A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1), 113-118. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00240-1)
- Kothencz, R., Nagy, R., & Bartha, L. (2017). Determination of HLB values of some nonionic surfactants and their mixtures. *Studia Universitatis Babes-bolyai Chemia*, 62, 451-458.
- Kumar, S., Pandey, A., Trifkovic, M., & Bryant, S. L. (2021). A facile and economical configuration for continuous generation and separation of oil in water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 256, 117849. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117849>
- Kundu, P., Agrawal, A., Mateen, H., & Mishra, I. (2013). Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature. *Chemical Engineering Science*, 102, 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.07.050>

- Kurnia, I., Fatchurrozi, M., Anwary, R. G., & Zhang, G. (2022). Lessons learned from coreflood experiments with surfactant-polymer and alkali-surfactant-polymer for enhanced oil recovery. *Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.07.002>
- Li, N., Thomas, R. K., & Rennie, A. R. (2012). Effect of pH, surface charge and counter-ions on the adsorption of sodium dodecyl sulfate to the sapphire/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 378(1), 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.026>
- Li, Y., Gong, H., Dong, M., & Liu, Y. (2016). Separation of water-in-heavy oil emulsions using porous particles in a coalescence column. *Separation and Purification Technology*, 166, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.004>
- Liu, C., Zheng, Z., Xi, C., & Liu, Y. (2021). Exploration of the natural waxes-tuned crystallization behavior, droplet shape and rheology properties of O/W emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 587, 417-428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.024>
- Liu, G., Wei, Y., Gao, F., Yuan, S., & Liu, C. (2016). Origins of entropy change for the amphiphilic molecule in micellization: A molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(16), 11357-11361. <https://doi.org/10.1039/C6CP01042C>
- Liu, Z., Hedayati, P., Sudhölter, E. J. R., Haaring, R., Shaik, A. R., & Kumar, N. (2020). Adsorption behavior of anionic surfactants to silica surfaces in the presence of calcium ion and polystyrene sulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125074. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125074>
- Liu, Z., Wang, N., Li, Y., Li, X., Shi, D., He, W., Wang, X., Sun, W., & Lu, G. (2022). Charge-modulated calcite surface for anionic surfactant adsorption from molecular dynamics simulations. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102234. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102234>

- Lü, T., Zhang, S., Qi, D., Zhang, D., Vance, G. F., & Zhao, H. (2017). Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments. *Applied Surface Science*, *396*, 1604-1612. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.223>
- Luckham, P. F., Vincent, B., & Tadros, Th. F. (1983). The controlled flocculation of particulate dispersions using small particles of opposite charge. IV. Effect of surface coverage of adsorbed polymer on heteroflocculation. *Colloids and Surfaces*, *6*(2), 119-133. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80090-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80090-0)
- Lv, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., & Wu, K. (2011a). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *77*(2), 209-218. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.03.006>
- Lv, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., & Wu, K. (2011b). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *77*(2), 209-218. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.03.006>
- Magalhães-Ghiotto, G. A. V., Oliveira, A. M. de, Natal, J. P. S., Bergamasco, R., & Gomes, R. G. (2021). Green nanoparticles in water treatment: A review of research trends, applications, environmental aspects and large-scale production. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *16*, 100526. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100526>
- Mar, K. K., Karnawati, D., Putra, D. P. E., Sarto, S., Igarashi, T., & Tabelin, C. B. (2015). Batch Studies On Arsenic Adsorption Onto Lignite, Bentonite, Shale And Iron Sand: Effects Of Ph, Time, Particle Size And Sulfate Concentration. *Journal of Applied Geology*, *4*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:56295093>

Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150-3178. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>

Mehdilo, A., Irannajad, M., & Rezai, B. (2013). Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.032>

Mejia S. (2023). *Evaluación de la eficiencia de rompimiento de sistemas O/S/W mediante la adición de sólidos y desestabilización química*. Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. <https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/43c5d186-149c-4444-98f64233c3149645/content>.

Mercado, R. A., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., & Salager, J. L. (2012a). Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion Resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition as a Model for Asphalt Emulsion Breakup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11688-11694. <https://doi.org/10.1021/ie300835q>

Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment. (2009). *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(1), 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.064>

Mohammed, I., Afagwu, C. C., Adjei, S., Kadafur, I. B., Jamal, M. S., & Awotunde, A. A. (2020). A review on polymer, gas, surfactant and nanoparticle adsorption modeling in porous media. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 75, 77. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020063>

- Montes, J. ., Blin, N. ., Alvarez, A. E., Barrio, I. ., Panadero, A. ., Rodriguez, R. ., Coca, M. ., & Trujillo, F. . (2018). *Novel Anionic Surfactant Formulation for High Temperature Carbonate Reservoirs*. D022S005R001. <https://doi.org/10.2118/190353-MS>
- Morrison, R. D., & Murphy, B. L. (2013). 1.2.11 Hydrophilic/Lipophilic Balance (HLB). En *Chlorinated Solvents—A Forensic Evaluation*. Royal Society of Chemistry (RSC). <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BZEF03/chlorinated-solvents/hydrophilic-lipophilic>
- Muherei, M., & Junin, R. (2009). Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone. *Modern Applied Science*, 3(2), Article 2. <https://doi.org/10.5539/mas.v3n2p158>
- Myers, D. (s. f.). 2.3 The Generic Anatomy of Surfactants. En *Surfactant Science and Technology (4th Edition)* (p. 21). John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012JKX91/surfactant-science-technology/generic-anatomy-surfactants>
- Myers, D. (2020). 14.1.4 Some «Outside the Box» Potential Applications of Gemini Surfactants. En *Surfactant Science and Technology (4th Edition)*. John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012JL4KD/surfactant-science-technology/some-outside-box-potential>
- Nakama, Y. (2017). Chapter 15—Surfactants. En K. Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, & Y. Yamashita (Eds.), *Cosmetic Science and Technology* (pp. 231-244). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>
- Narayan, R. (s. f.). 3.4.4 Microemulsions. En *Nanobiomaterials—Nanostructured Materials for Biomedical Applications*. Elsevier.

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CXB2Q5/nanobiomaterials-nanostructured/microemulsions>

Narayanan, R. (Ed.). (2008). *Interfacial Processes and Molecular Aggregation of Surfactants*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69810-4>

Nevskaia, D. M., Guerrero-Ruíz, A., & de D. López-González, J. (1998). Adsorption of Polyoxyethylenic Nonionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1), 97-105. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5617>

Ni, X., Li, Z., & Wang, Y. (2018). Adsorption Characteristics of Anionic Surfactant Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on the Surface of Montmorillonite Minerals. *Frontiers in Chemistry*, 6, 390. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>

Ni, X., Zhao, Z., Li, Z., & Li, Q. (2021). The adsorptive behaviour of kaolinite to sodium dodecyl benzene sulphonate and the structural variation of kaolinite. *Scientific Reports*, 11(1), 1796. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81283-8>

Numin, M. S., Hassan, A., Jumbri, K., Eng, K. K., Borhan, N., Nik M. Daud, N. M. R., M Nor A, A., Suhor, F., & Abdul Wahab, R. (2022). A recent review on theoretical studies of Gemini surfactant corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, 368, 120649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120649>

Oghyanous, F. A. (2021). Nanoparticles in Wastewater Treatment. En M. Eyvaz, A. Albahnasawi, E. Gürbulak, & E. Yüksel (Eds.), *Water Conservation*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.100239>

Okiel, K., El-Sayed, M., & El-Kady, M. Y. (2011). Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002>

- Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. (2022a). Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results in Engineering*, *16*, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100641>
- Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. (2022b). Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results in Engineering*, *16*, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100641>
- Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. (2022c). Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results in Engineering*, *16*, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100641>
- Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. (2022d). Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results in Engineering*, *16*, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100641>
- Ouyang, J., Hu, L., Li, H., & Han, B. (2018). Effect of cement on the demulsifying behavior of over-stabilized asphalt emulsion during mixing. *Construction and Building Materials*, *177*, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.141>
- Pal, S., Mushtaq, M., Banat, F., & Al Sumaiti, A. M. (2018). Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: Challenges and future perspectives. *Petroleum Science*, *15*(1), 77-102. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0198-6>
- Paria, S., & Khilar, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, *110*(3), 75-95. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.03.001>
- Paternina, C. A., Londoño, A. K., Rondon, M., Mercado, R., & Botett, J. (2020a). Influence of salinity and hardness on the static adsorption of an extended surfactant for an oil recovery

- purpose. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107592.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107592>
- Paternina, C. A., Londoño, A. K., Rondon, M., Mercado, R., & Botett, J. (2020b). Influence of salinity and hardness on the static adsorption of an extended surfactant for an oil recovery purpose. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107592.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107592>
- Paternina, C. A., Londoño, A. K., Rondon, M., Mercado, R., & Muñoz, S. (2019). Influence of salinity and hardness on the micellization of an extended surfactant studied by turbidimetry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182, 106300.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106300>
- Pereira, J. C., Delgado-Linares, J., Scorzza, C., Rondón, M., Rodríguez, S., & Salager, J.-L. (2011). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Performance To Destabilize the Asphaltenes Effect. *Energy & Fuels*, 25(3), 1045-1050. <https://doi.org/10.1021/ef100979y>
- Puelles, J., Merma, A., Castañeda Olivera, C. A., & Torem, M. L. (2021). Fundamental bioflotation aspects of hematite using an extracted *Rhodococcus opacus* by-product. *REM - International Engineering Journal*, 74, 353-362. <https://doi.org/10.1590/0370-44672020740095>
- Raynel, G., Marques, D., Al-Khabaz, S., Al-Thabet, M., & Oshinowo, L. (2021). A new method to select demulsifiers and optimize dosage at wet crude oil separation facilities. *Oil & Gas Science and Technology*, 76, 19. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020096>
- Rico-Rico, Á., Temara, A., Behrends, T., & Hermens, J. L. M. (2009). Effect of sediment properties on the sorption of C12-2-LAS in marine and estuarine sediments. *Environmental Pollution*, 157(2), 377-383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.008>

- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena* (Vol. 82). Wiley Online Library.
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). 2.1 The Electrical Double Layer. En *Surfactants and Interfacial Phenomena (4th Edition)*. John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BZM01/surfactants-interfacial/electrical-double-layer>
- Rouette, H.-K. (2001). Amphoteric Surfactants. En *Encyclopedia of Textile Finishing*. Woodhead Publishing. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003VR281/encyclopedia-textile/amphoteric-surfactants>
- Samimi, S., Maghsoudnia, N., Eftekhari, R. B., & Dorkoosh, F. (2019). Chapter 3—Lipid-Based Nanoparticles for Drug Delivery Systems. En S. S. Mohapatra, S. Ranjan, N. Dasgupta, R. K. Mishra, & S. Thomas (Eds.), *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery* (pp. 47-76). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00003-9>
- Santos, J., Alfaro-Rodríguez, M.-C., Vega, L., & Muñoz, J. (2023). Relationship between HLB Number and Predominant Destabilization Process in Microfluidized Nanoemulsions Formulated with Lemon Essential Oil. *Applied Sciences*, 13(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/app13085208>
- Scerbacova, A., Kozlova, E., Barifcani, A., Phan, C. M., Karamov, T., & Cheremisin, A. (2023). Rock–Fluid Interactions of Alkyl Ether Carboxylate Surfactants with Carbonates: Wettability Alteration, ζ -Potential, and Adsorption. *Energy & Fuels*, 37(5), 3723-3740. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04099>
- Sheng, J. J. (2013). 5.11 SP Interactions. En *Enhanced Oil Recovery—Field Case Studies*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U161F1/enhanced-oil-recovery/sp-interactions>

- Sheng, J. J. (2015). Status of surfactant EOR technology. *Petroleum*, 1(2), 97-105.
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.003>
- Shi, P., Zhang, H., Lin, L., Song, C., Chen, Q., & Li, Z. (2019). Molecular dynamics simulation of four typical surfactants in aqueous solution. *RSC Advances*, 9, 3224-3231.
<https://doi.org/10.1039/C8RA09670H>
- Shnoudeh, A. J., Hamad, I., Abdo, R. W., Qadumii, L., Jaber, A. Y., Surchi, H. S., & Alkelany, S. Z. (2019). Chapter 15—Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles. En R. K. Tekade (Ed.), *Biomaterials and Bionanotechnology* (pp. 527-612). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814427-5.00015-9>
- Solairaj, S., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2012a, enero 1). *Measurement and Analysis of Surfactant Retention*. SPE Improved Oil Recovery Symposium. <https://doi.org/10.2118/154247-MS>
- Solairaj, S., Britton, C., Kim, D.-H., Weerasooriya, U., & Pope, G. (2012b). Measurement and Analysis of Surfactant Retention. *SPE - DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings*, 2. <https://doi.org/10.2118/154247-MS>
- Somasundaran, P., Healy, T. W., & Fuerstenau, D. W. (1964). Surfactant Adsorption at the Solid—Liquid Interface—Dependence of Mechanism on Chain Length. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(12), 3562-3566. <https://doi.org/10.1021/j100794a021>
- Somoza, A., Tafur, N., Arce, A., & Soto, A. (2022). Design and performance analysis of a formulation based on SDBS and ionic liquid for EOR in carbonate reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109856.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109856>
- Speight, D. J. G. (2005). A Review of: “Surfactants and Interfacial Phenomena”. *Energy Sources*, 27(8), 779-779. <https://doi.org/10.1080/00908310590967274>

- S. Rafique, A., Khodaparast, S., S. Poulos, A., N. Sharratt, W., J. Robles, E. S., & T. Cabral, J. (2020). Micellar structure and transformations in sodium alkylbenzenesulfonate (NaLAS) aqueous solutions: Effects of concentration, temperature, and salt. *Soft Matter*, *16*(33), 7835-7844. <https://doi.org/10.1039/D0SM00982B>
- Stewart, M., & Arnold, K. (s. f.). 3.3.7 Oil in Water Emulsions. En *Emulsions and Oil Treating Equipment—Selection, Sizing and Troubleshooting*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006QRCP3/emulsions-oil-treating/oil-in-water-emulsions>
- Sun, Z., Nicolosi, V., Rickard, D., Bergin, S., Aherne, D., & Coleman, J. (2008). Quantitative Evaluation of Surfactant-stabilized Single-walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *Journal of Physical Chemistry C*, *112*, 10692-10699. <https://doi.org/10.1021/jp8021634>
- Tadros, Tharwat F. (2014). 1. General Introduction. En *Introduction to Surfactants*. De Gruyter. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010RGBDU/introduction-surfactants/general-introduction>
- Tausk, R. J. M., Scott, J. A. N., Stassen, W. J. M., & Vonk, W. C. (1981). Colloid chemical studies on bitumen-in-water emulsions part IV. On the seiting mechanisms of cationic emulsions in contact with mineral aggregate. *Colloids and Surfaces*, *3*(1), 13-36. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80031-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80031-5)
- Tay, A., Oukhemanou, F., Wartenberg, N., Moreau, P., Guillon, V., Delbos, A., & Tabary, R. (2015). Adsorption inhibitors: A new route to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. *SPE Asia Pacific enhanced oil recovery conference*.

- Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., & Sui, H. (2022). The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. *Processes*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/pr10040738>
- Vale, H., & McKenna, T. (2005). Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecyl Benzenesulfonate on Poly(Vinyl Chloride) Latexes. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects - COLLOID SURFACE A*, 268, 68-72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.05.061>
- Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D., & Haussonne, J.-M. (1999). Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6), 1017-1021. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00365-3)
- Walstra, P. (2005). 8—Emulsions. En J. Lyklema (Ed.), *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Vol. 5, p. 8.1-8.94). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S1874-5679\(05\)80012-1](https://doi.org/10.1016/S1874-5679(05)80012-1)
- Wang, D., Yang, D., Huang, C., Huang, Y., Yang, D., Zhang, H., Liu, Q., Tang, T., Gamal El-Din, M., Kempfi, T., Perdicakis, B., & Zeng, H. (2021). Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review. *Fuel*, 286, 119390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119390>
- Wang, F., & Liu, X. (2011). 1.18—Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors. En D. L. Andrews, G. D. Scholes, & G. P. Wiederrecht (Eds.), *Comprehensive Nanoscience and Technology* (pp. 607-635). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00146-X>

- Wang, J., Zhou, W., Yu, M., Zhu, Z., & Li, Y. (2022). Adsorption of Additives in Cola Beverages: A Safe and Improved Experiment Exploring Beer's Law and Adsorption Process. *Journal of Chemical Education*, 99(2), 924-931. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00471>
- Wang, S., Chen, C., Yuan, N., Ma, Y., Ogbonnaya, O. I., Shiau, B., & Harwell, J. H. (2019). Design of extended surfactant-only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation. *Fuel*, 254, 115698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115698>
- Wang, S., Xiao, W., Ma, X., Li, J., Chen, L., & Yao, H. (2019). Analysis of the Application Potential of Coffee Oil as an Ilmenite Flotation Collector. *Minerals*, 9(9), Article 9. <https://doi.org/10.3390/min9090505>
- Wennerstrom, H., Khan, A., & Lindman, B. (1991). Ionic surfactants with divalent counterions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 34, 433-449. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80054-N](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80054-N)
- Wines, T. H., & Mokhtab, S. (2022). 2.2.1 Surface Tension. En *Contamination Control in the Natural Gas Industry* (p. 2). Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012RWHP1/contamination-control/surface-tension>
- Witthayapanyanon, A., Harwell, J. H., & Sabatini, D. A. (2008). Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(1), 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061>
- Wong, Y., Wu, T., Ling, T., Show, P.-L., Lee, S. Y., Chang, J.-S., Ibrahim, S., & Juan, J. C. (2018). Evaluating new bio-hydrogen producers: Clostridium perfringens strain JJC, Clostridium bifermentans strain WYM and Clostridium sp. Strain Ade.TY. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2017.12.012>

- Xiao, W., Shao, Y., Yu, J., Zhang, B., Shu, H., & Zhang, Y. (2022). Activation of ilmenite flotation by Al^{3+} in the benzohydroxamic acid (BHA) system. *Separation and Purification Technology*, 299, 121770. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121770>
- Yan, J., Fan, Z., & Zhi, L. (2012). 8.17—Functionalized Carbon Nanotubes and Their Enhanced Polymers. En K. Matyjaszewski & M. Möller (Eds.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (pp. 439-478). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00217-X>
- Yao, Y., Wei, M., & Kang, W. (2021). A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102477. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102477>
- Yu, Q., Tian, F., Cao, Y., Fan, G., Hao, H., Peng, W., Zhou, G., & Li, P. (2021). Application of Waste Engine Oil for Improving Ilmenite Flotation Combined with Sodium Oleate Collector. *Minerals*, 11(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/min11111242>
- Yuan, S., Tong, M., & Wu, G. (2011). Destabilization of emulsions by natural minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1882-1885. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.047>
- Zhang, G., & Yu, J. (2021). Effect of commonly used EOR polymers on low concentration surfactant phase behaviors. *Fuel*, 286, 119465. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119465>
- Zhao, H., Zhang, C., Qi, D., Lü, T., & Zhang, D. (2019). One-Step Synthesis of Polyethylenimine-Coated Magnetic Nanoparticles and its Demulsification Performance in Surfactant-Stabilized Oil-in-Water Emulsion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(2), 231-238. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1467773>
- Zhao, Y., Lu, P., Li, C., Fan, X., Wen, Q., Zhan, Q., Shu, X., Xu, T., & Zeng, G. (2013). Adsorption mechanism of sodium dodecyl benzene sulfonate on carbon blacks by adsorption isotherm

and zeta potential determinations. *Environmental Technology*, 34(2), 201-207.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.689366>

Zhu, B.-Y., & Gu, T. (1991). Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 37(1), 1-32. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80037-K](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80037-K)

Ziyani, L., Gaudefroy, V., Ferber, V., Deneele, D., & Hammoum, F. (2014). Chemical reactivity of mineral aggregates in aqueous solution: Relationship with bitumen emulsion breaking. *Journal of Materials Science*, 49(6), 2465-2476. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7938-9>

Apéndices

Apéndice A

Gráficas fisisorción BET N₂ área superficial

Figura 61

Isoterma Carbonato de Calcio fisisorción BET

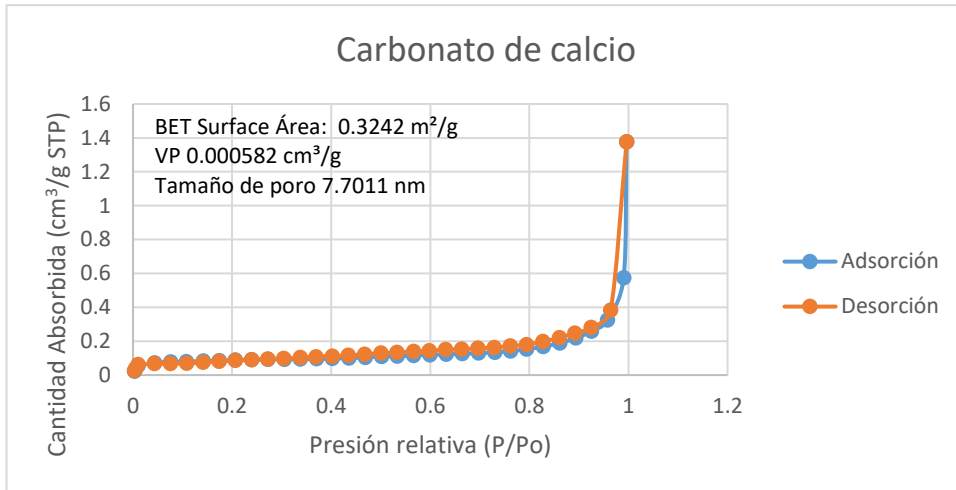


Figura 62

Isoterma Óxido de Sílice fisisorción BET

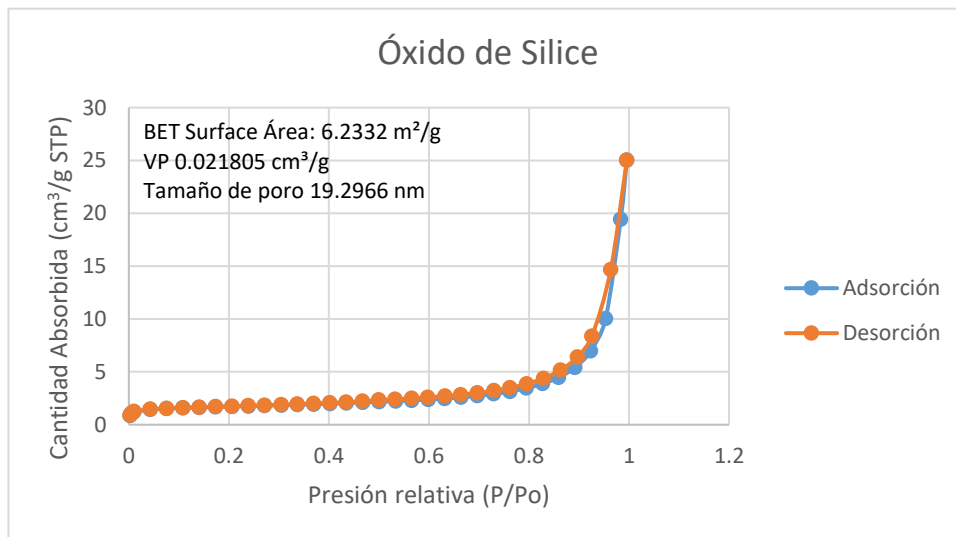


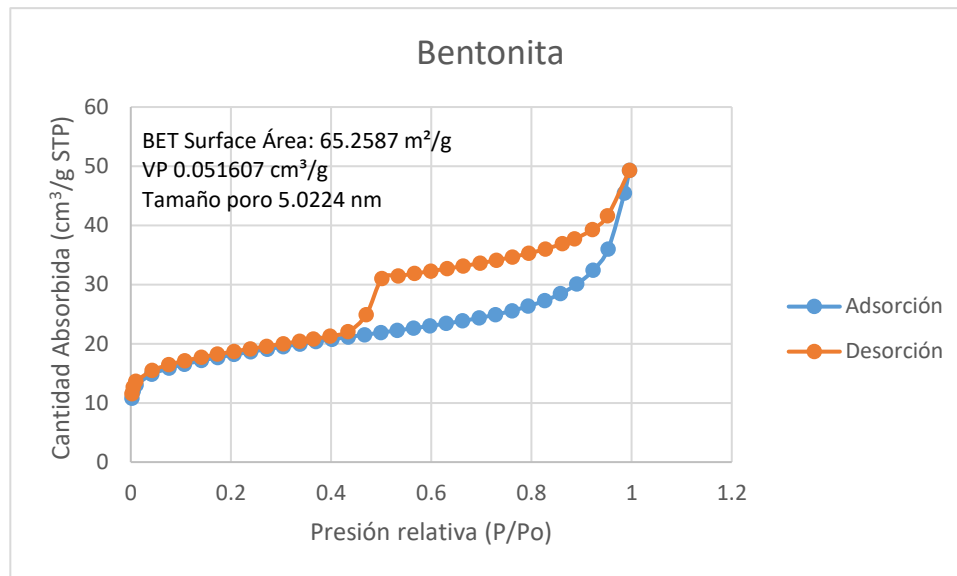
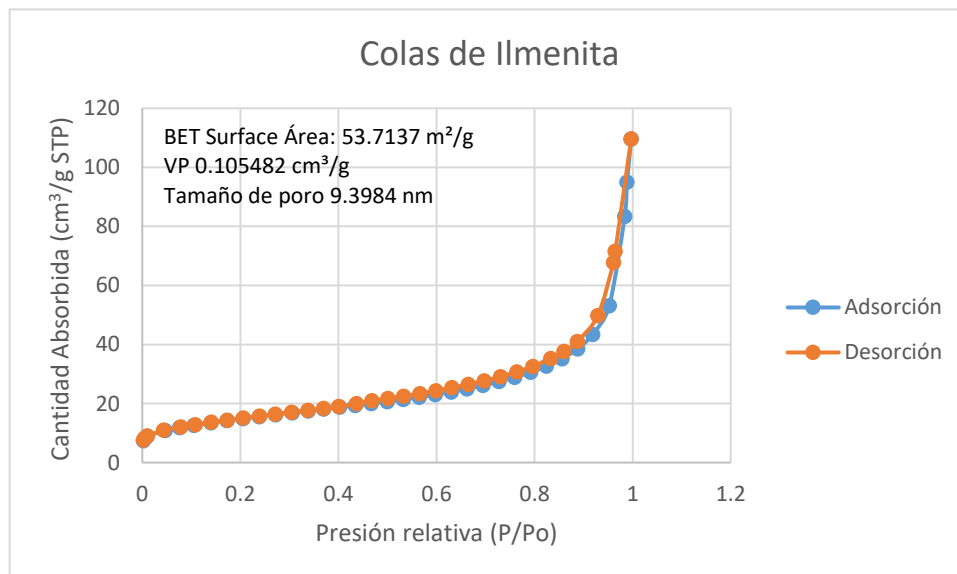
Figura 63*Isoterma Bentonita fisorción BET***Figura 64***Isoterma de colas de Ilmenita fisorción BET*

Figura 65

Volumen acumulado de poro Carbonato de Calcio

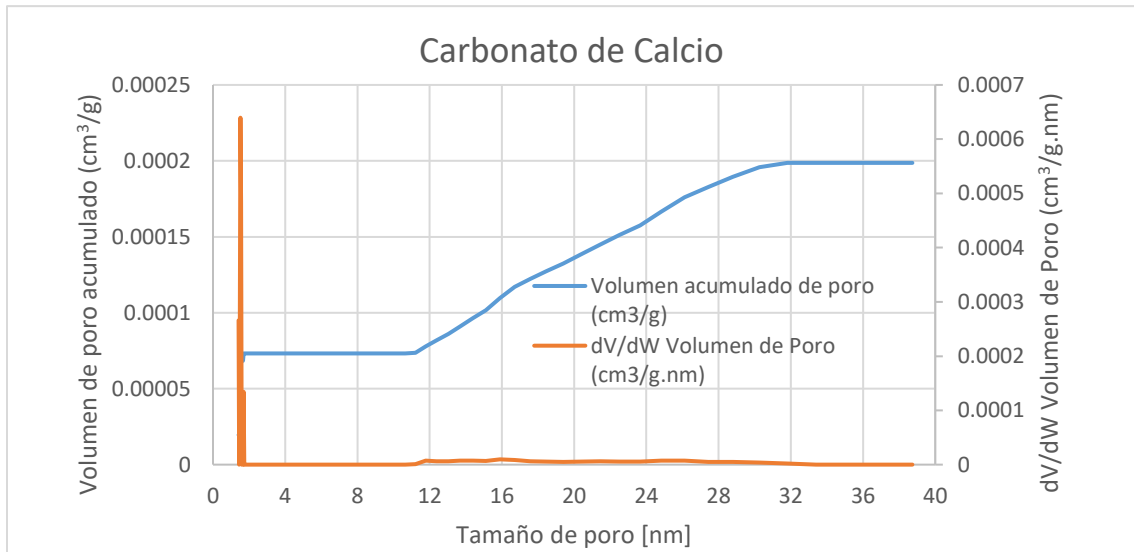


Figura 66

Volumen acumulado de poro Óxido de Sílice

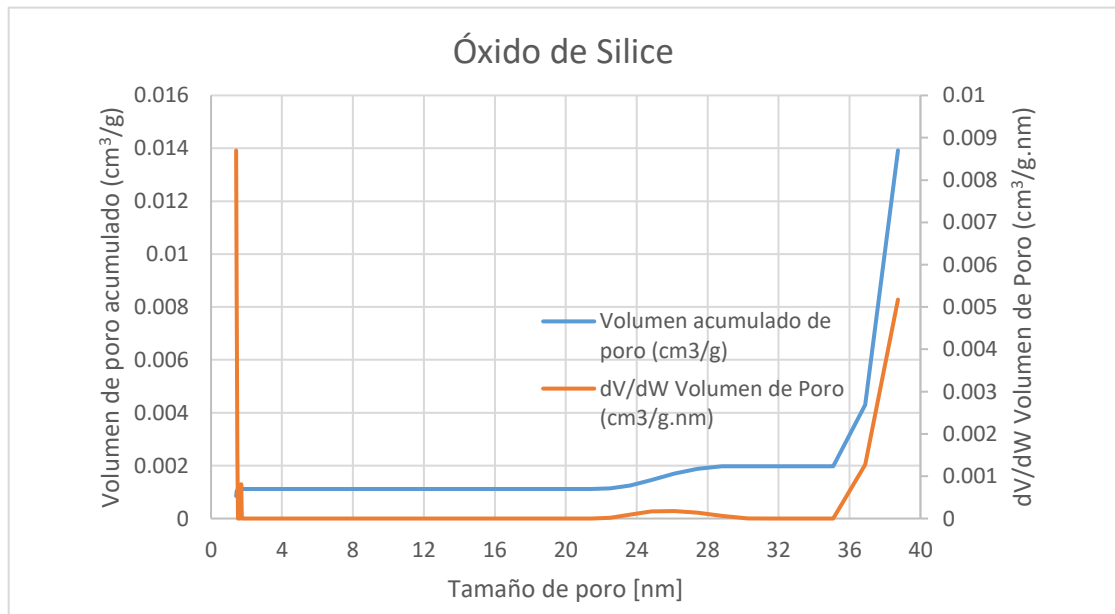


Figura 67

Volumen acumulado de poro Bentonita

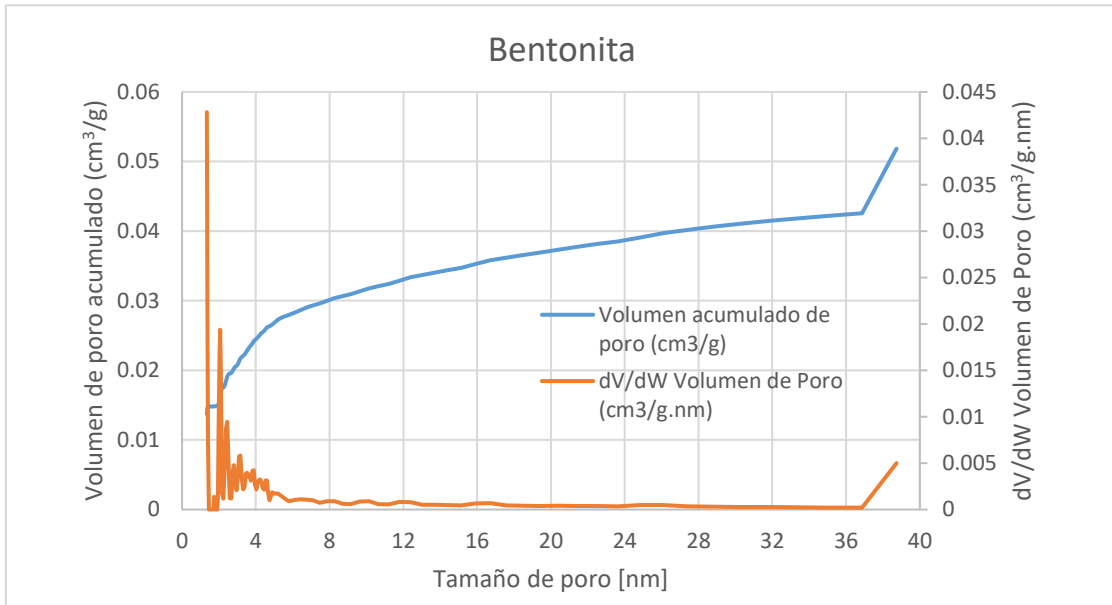
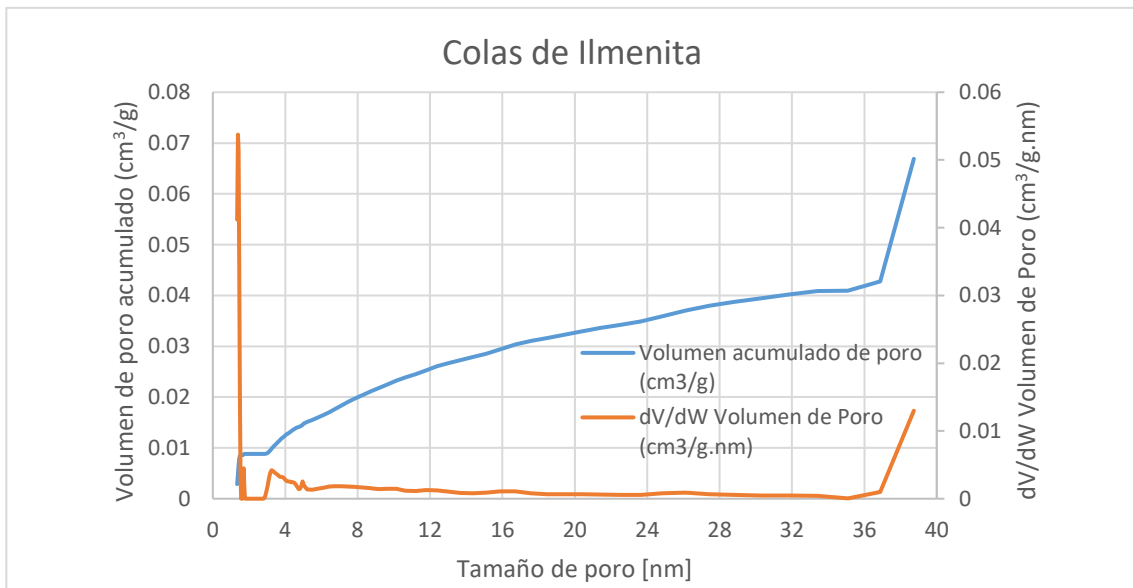


Figura 68

Volumen acumulado de poro de colas de Ilmenita



Apéndice B
Gráficas distribución PZ

Figura 69

Distribución PZ Carbonato de Calcio 2% NaCl

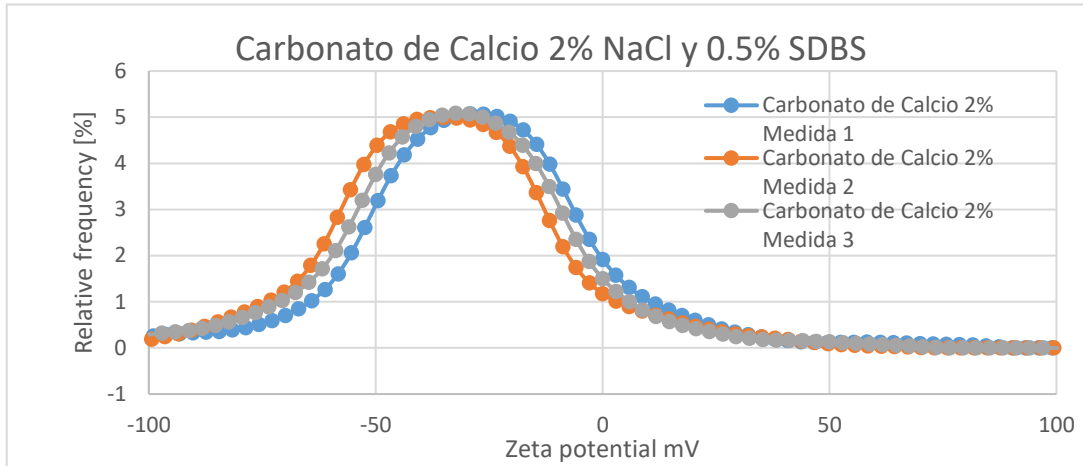


Figura 70

Distribución PZ Óxido de Sílice 2% NaCl

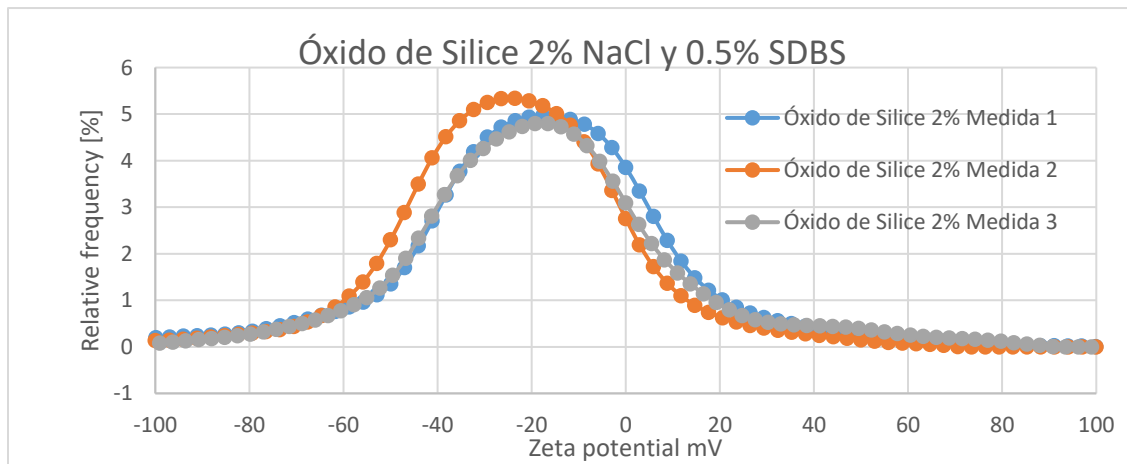


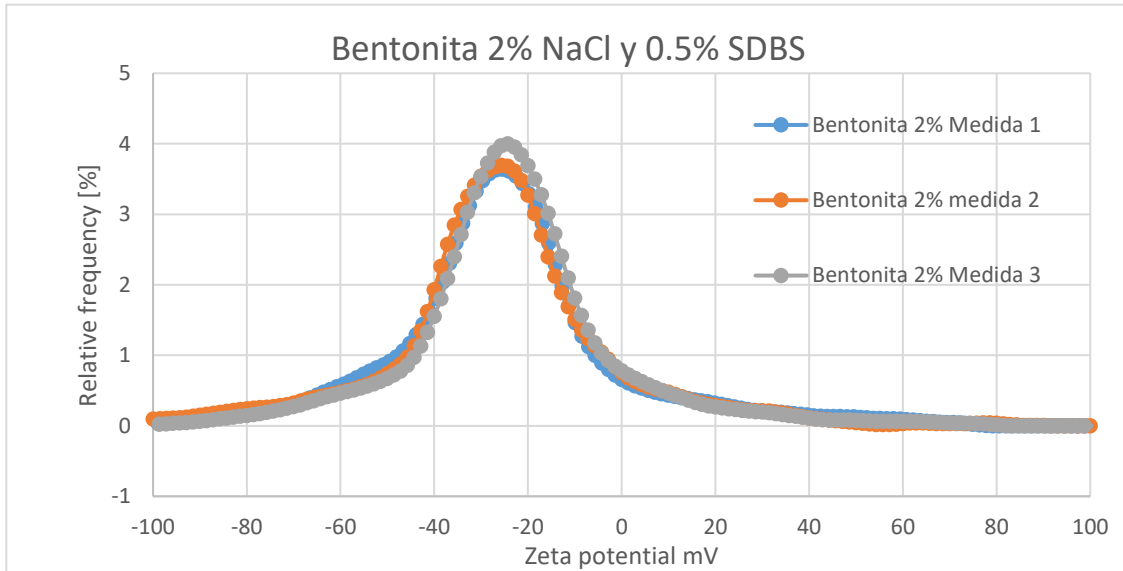
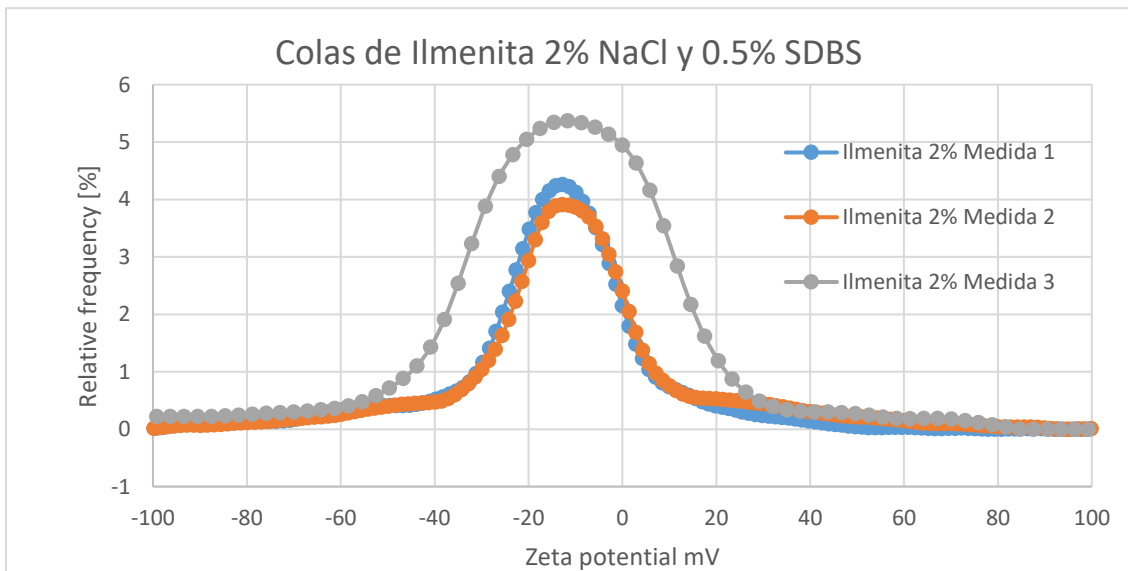
Figura 71*Distribución PZ Bentonita 2% NaCl***Figura 72***Distribución PZ de colas de Ilmenita 2% NaCl*

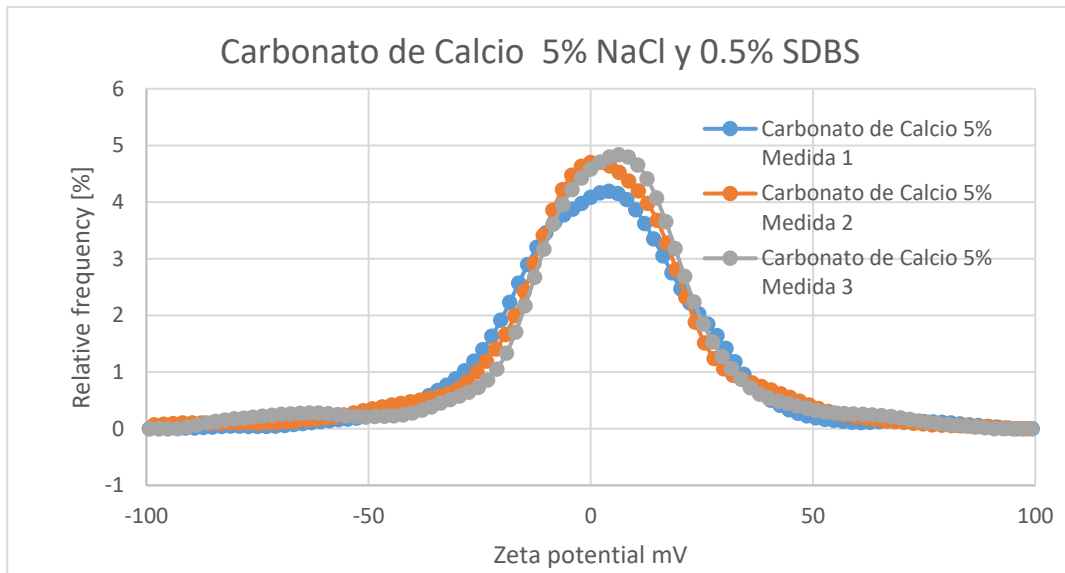
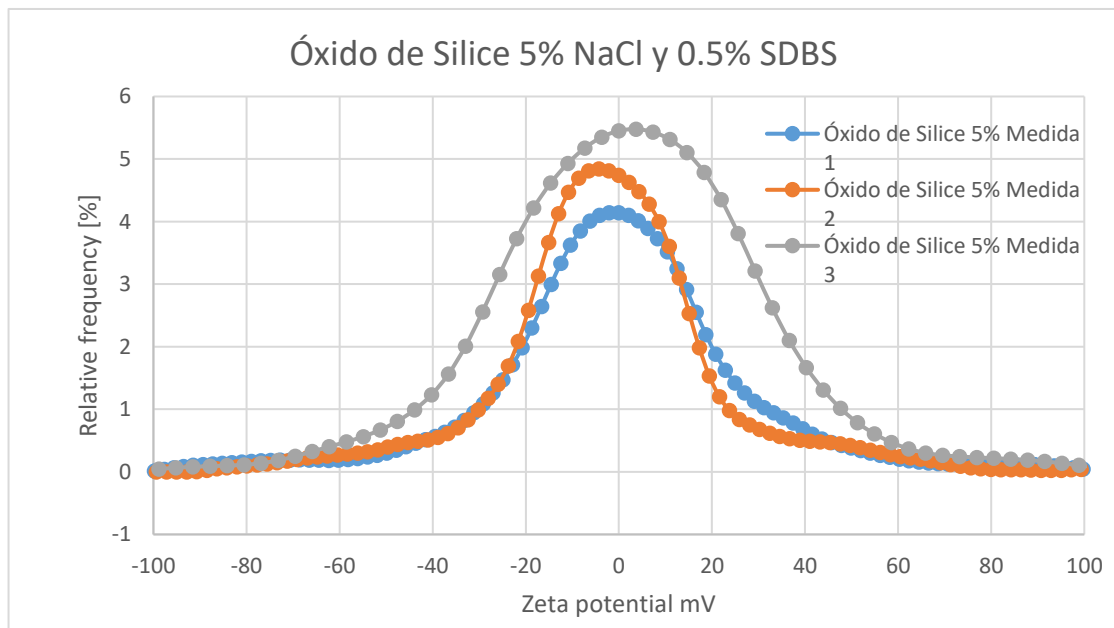
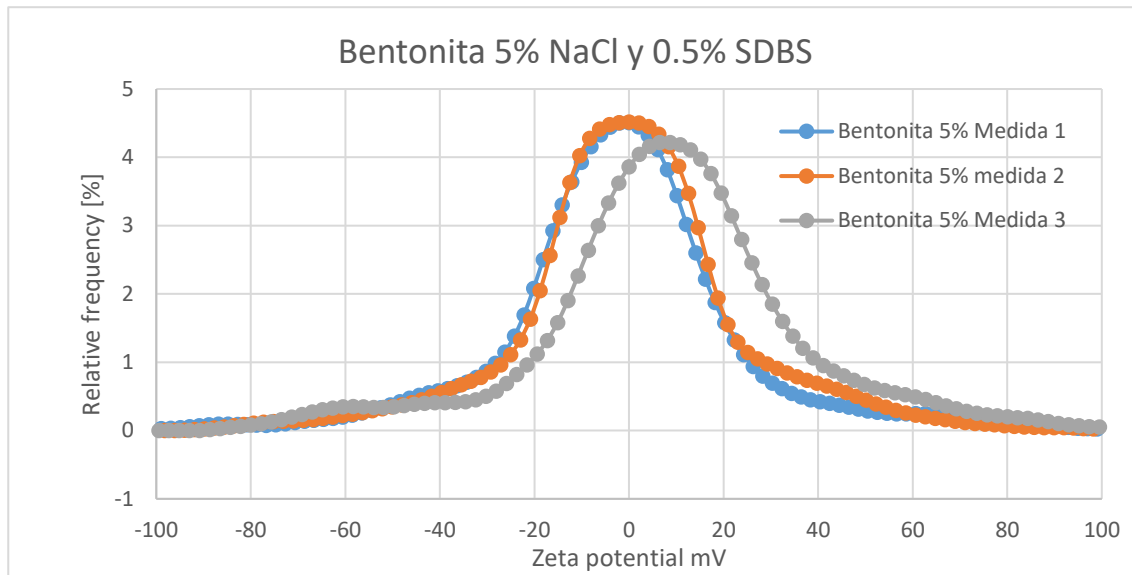
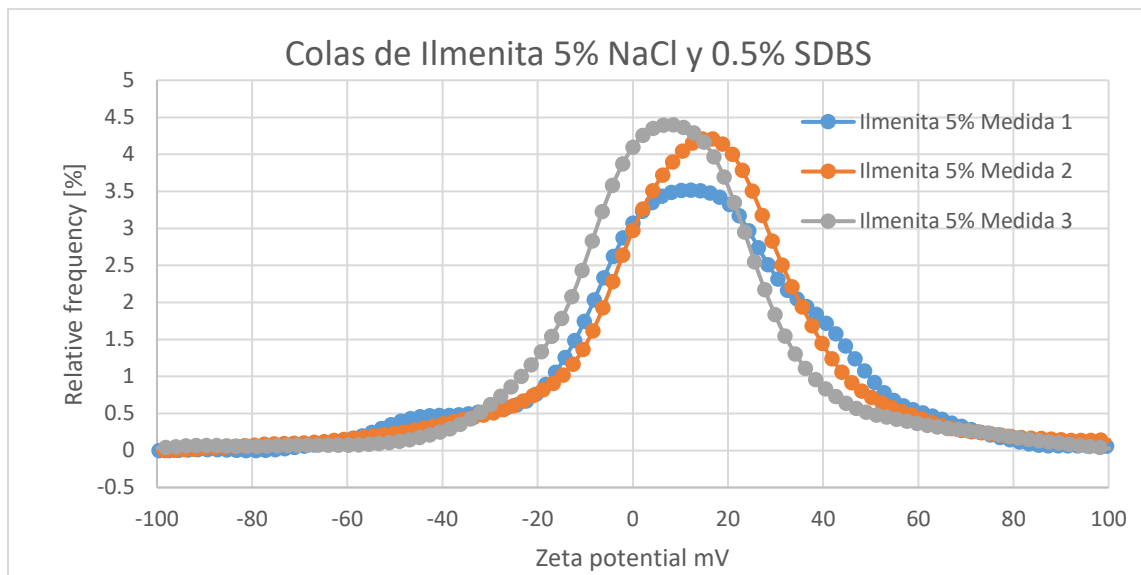
Figura 73*Distribución PZ Carbonato de Calcio 5% NaCl***Figura 74.***Distribución PZ Óxido de Sílice 5% NaCl*

Figura 75*Distribución PZ Bentonita 5% NaCl***Figura 76***Distribución PZ de colas de Ilmenita 5% NaCl*

Apéndice C
Gráficas Potencial zeta y punto isoelectrico sólidos

Figura 77
Potencial zeta y punto isoelectrico Carbonato de Calcio

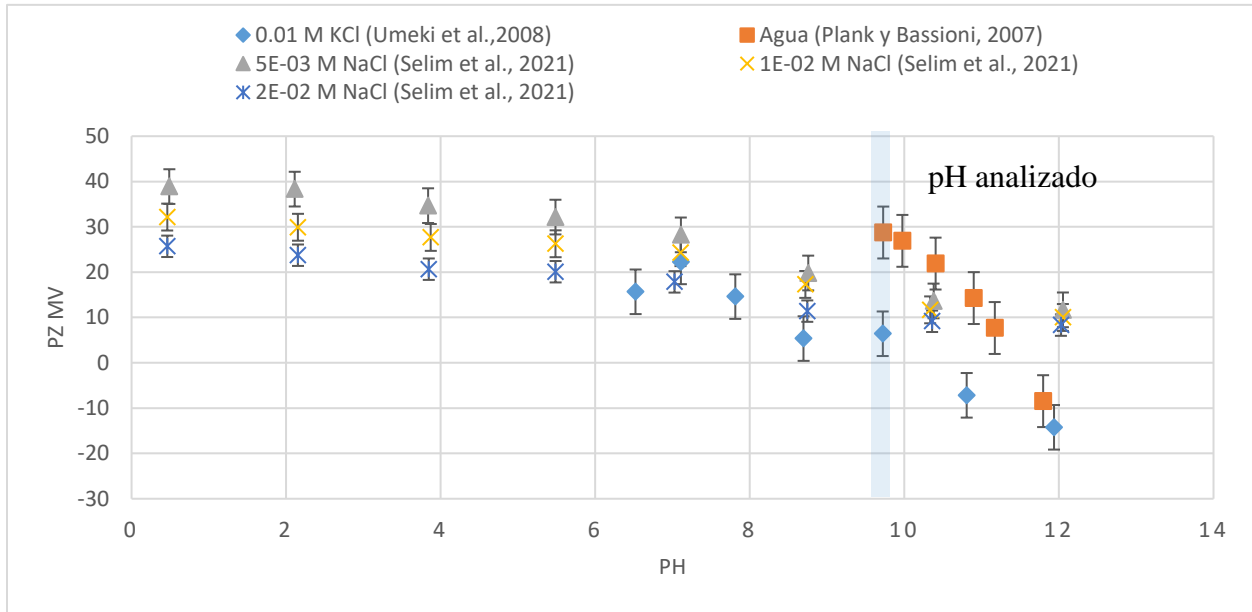


Figura 78
Potencial zeta y punto isoelectrico de colas de ilmenita/ Hematita

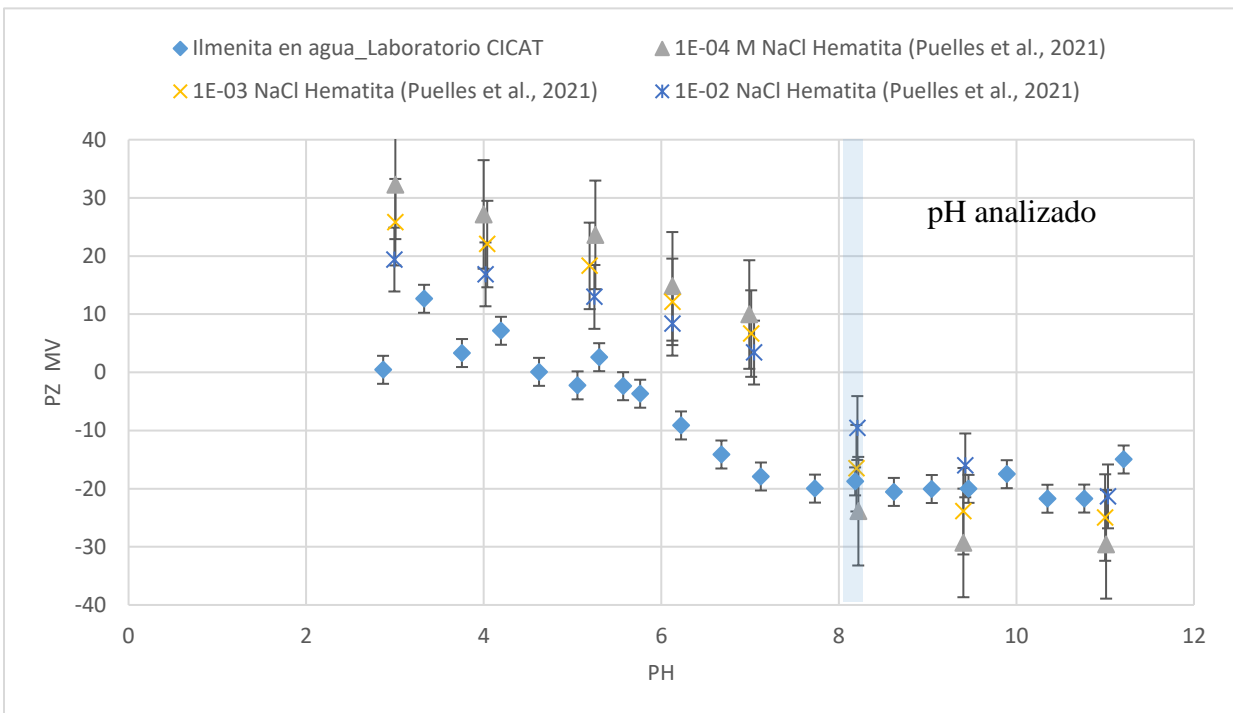


Figura 79
Potencial zeta y punto isoeléctrico Bentonita

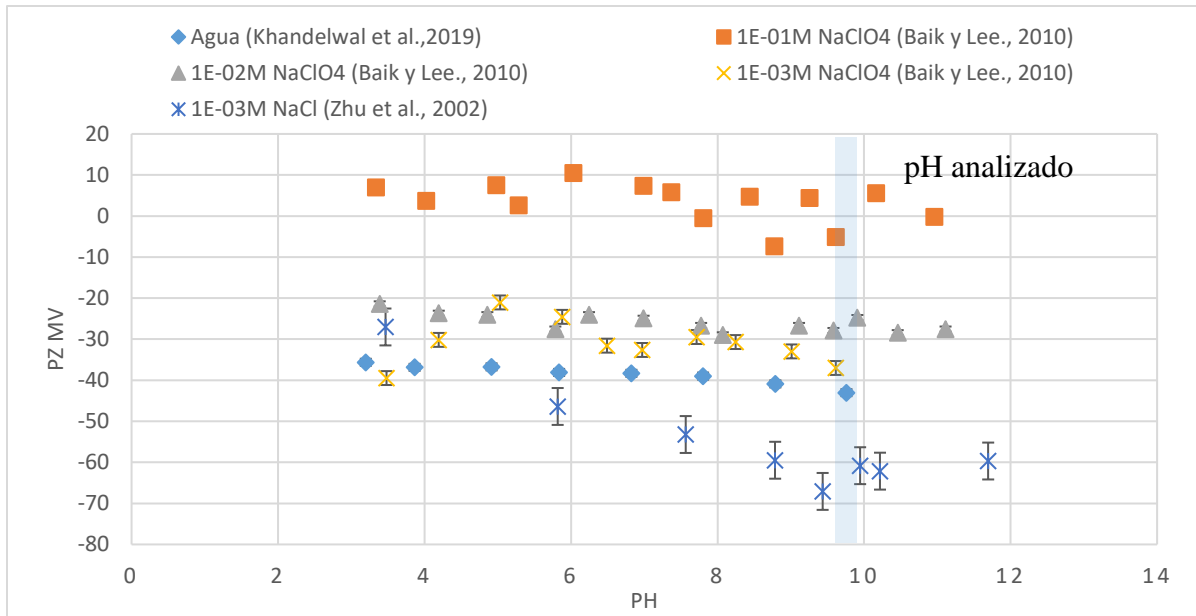


Figura 80
Potencial zeta y punto isoeléctrico óxido de Sílice

