

Síntesis y Evaluación de Sulfonatos de Petróleo como Alternativa para Procesos de Recobro
Mejorado de un Crudo Colombiano

Lizeth Daniela Martínez Mujica

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera de Petróleos*

Paola Andrea Diaz Rache

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química⁺

Director

Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D

Codirector

Daniel Ricardo Molina, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos*

Facultad de Ciencias, Escuela de Química⁺

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A Dios, quien me ha guiado en mi camino y ha sido mi fuente de fortaleza y motivación, brindándome paciencia y sabiduría para culminar con éxito mis metas propuestas.

A mis padres, les agradezco por ser mi motor y mi mayor inspiración en la vida. Su amor, paciencia y buenos valores han sido esenciales para trazar mi camino y alcanzar mis metas.

A mis profesores y mentores, por su dedicación y pasión por la enseñanza y por guiarme en mi camino.

A mis compañeros, por las risas y el estudio. Por las conversaciones estimulantes, y los momentos que compartimos juntos.

A mi querida Alma Máter y a todas las personas que la conforman les agradezco de todo corazón. No podría haber llegado hasta aquí sin su apoyo.

A todos aquellos que han sido una parte integral de mi camino académico y personal.

Lizeth Daniela Martínez Mujica

Dedicatoria

A Dios, por bendecirme con la vida, por guiarme a lo largo mi camino y ser fuente de fortaleza y motivación, en aquellos momentos de dificultad y debilidad, para culminar con éxito mis metas propuestas.

A mis padres su apoyo, amor, paciencia e inculcarme los valores que han sido esenciales para planear mi camino y alcanzar mis metas.

A hermanas por estar siempre presentes, acompañándome y por el apoyo que me brindaron a lo largo de esta etapa de mi vida.

A mis profesores y mentores por su consejos y esfuerzo por la enseñanza, me motivaron a desarrollarme como persona.

Agradezco a mi director y codirector de tesis quienes con su experiencia, conocimiento y motivación fue posible llevar a término este trabajo de investigación.

A todos aquellos que han sido una parte integral de mi camino académico y personal.

Paola Andrea Díaz Rache

Agradecimientos

Las autoras de esta investigación agradecen:

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado (GRM) y Semillero de Investigación en Síntesis de Materiales para Recobro Mejorado (SISMA) por acogernos, apoyarnos y brindarnos un espacio para realizar nuestro trabajo de grado. A profesores y trabajadores de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, de la Escuela de Química y a la Universidad Industrial de Santander que nos enseñaron, guiaron y permitieron crecer como personas y profesionales.

A nuestro director de tesis, el Ph.D. Adan Yovani León Bermúdez, que nos acompañó durante esta última etapa de nuestra carrera de Ingeniería y nos permitió trabajar con él, siempre con la mejor actitud y profesionalismo.

A nuestros codirectores, el M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero y Ph.D Daniel Ricardo Molina, por guiarnos con sus conocimientos y experiencia, por tendernos la mano cada vez que lo necesitamos, dedicarnos tiempo y compartir con nosotros sus conocimientos.

A nuestras familias, que han sido nuestro pilar fundamental gracias a ese apoyo que brindaron desde el inicio hasta el fin de nuestra carrera.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Fundamentos teóricos y estado del arte	18
1.1. Recobro mejorado de petróleo (EOR)	18
1.2. Recobro químico mejorado de petróleo (CEOR).....	19
1.3 Surfactantes	22
1.3.1. Clasificación de los surfactantes	23
1.4. Sulfonatos de petróleo.....	25
1.5. Sulfonación	25
1.6. Estado del arte.....	28
2. Objetivos.....	31
2.1. Objetivo General	31
2.2. Objetivos Específicos.....	31
3. Materiales y métodos	32
3.1. Reactivos.....	32
3.2. Diagrama experimental	35
3.3. Métodos.....	36
3.3.1. Proceso de análisis SARA para caracterización del crudo empleado.....	36
3.3.2. Obtención de sulfonatos de petróleo a partir de un crudo mediante sulfonación	37
3.3.3. Análisis de la selectividad de la sulfonación del crudo a partir de la variación composicional haciendo uso de técnicas analíticas	40
3.3.3.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).	40

3.3.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.3.3.3. Pruebas de conductividad.	41
3.3.3.4 Efecto de la salinidad en los sulfonatos de petróleo.	42
3.3.3.5 Espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-1H).....	43
3.3.3.6. Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).	45
3.3.3.7. Análisis Elemental.	45
3.3.4. Efecto de los sulfonatos de petróleo sintetizados sobre un crudo colombiano mediante prueba de detergencia estática	46
3.3.4.1 Prueba de detergencia estática para determinar el porcentaje de limpieza del surfactante a la roca.....	46
3.3.4.2. Determinación final del porcentaje de surfactante en la prueba de detergencia.....	49
4. Análisis de resultados	50
4.1. Caracterización del crudo	50
4.2. Síntesis de los sulfonatos de petróleo	51
4.3. Determinación de las propiedades tensoactivas, composicionales y térmicas de los sulfonatos de petróleo.....	53
4.3.1. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia UV-Vis	53
4.3.2. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia FTIR	55
4.3.3. Determinación de la concentración micelar crítica de los sulfonatos de petróleo	59
4.3.4. Determinación de la salinidad adecuada de los surfactantes	61
4.3.5. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia RMN	65
4.3.6. Análisis TGA/DSC de los surfactantes.....	68
4.3.7. Análisis Elemental	71

4.4. Evaluación de los sulfonatos de petróleo sintetizados	72
4.4.1 Determinación del porcentaje final de surfactante en la prueba de detergencia.....	77
5. Conclusiones.....	87
6. Recomendaciones	88
Referencias Bibliográficas	89
Apéndices.....	97

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Caracterización del crudo pesado.	33
Tabla 2. Tipos de Hidrógeno presentes en los espectros de RMN de crudos.	43
Tabla 3. Diseño de pruebas experimentales de detergencia estática.	47
Tabla 4. Intervalos de tiempo para la prueba de detergencia estática.	49
Tabla 5. Fraccionamiento SARA del crudo 16,8 °API.	50
Tabla 6. Síntesis de sulfonatos de petróleo (SP).	52
Tabla 7. Absorbancia de los sulfonatos de petróleo sintetizados.	54
Tabla 8. Asignación de grupos funcionales presentes en los surfactantes mediante espectroscopia infrarroja.	55
Tabla 9. Asignación de protones presentes en los sulfonatos de petróleo y el crudo mediante espectroscopia RMN- ¹ H.	66
Tabla 10. Parámetros estructurales de los sulfonatos de petróleo preparados y el crudo.	67
Tabla 11. Comparación de temperaturas para analizar la variación de los resultados de la prueba TGA para los surfactantes.	69
Tabla 12. Parámetros para el modelo de Langmuir ajustados en un sustrato con relación arena Ottawa /crudo de 0.22.	83
Tabla 13. Parámetros para el modelo de Freundlich ajustados a un sustrato con una relación arena Ottawa /crudo de 0.22.	86

Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismos de producción de petróleo.	19
Figura 2. Esquema de inyección de surfactante.	21
Figura 3. Adsorción de surfactantes en la interfase.	23
Figura 4. Tipos de tensoactivos basados en su carga iónica.	24
Figura 5. Reacción de sulfonación para el benceno.	26
Figura 6. Mecanismo de sulfonación del benceno.	27
Figura 7. Esquema del fraccionamiento SARA.	37
Figura 8. Esquema para la síntesis de sulfonatos de petróleo.	39
Figura 9. Esquema para la prueba de conductividad.	42
Figura 10. Esquema experimental para la prueba de detergencia estática.	48
Figura 11. Espectro RMN- ¹ H del crudo pesado estudiado.	51
Figura 12. Evaluación de la absorción máxima de sulfonatos de petróleo por espectroscopia UV-Vis.	54
Figura 13. Espectros infrarrojos de los sulfonatos de petróleo sintetizados	57
Figura 14. Comparación de espectros infrarrojos de surfactantes comerciales y Surf-3.	59
Figura 15. Conductividad en función de la concentración para los Surf-1 (1:1) , Surf-2 (2:1) y Surf-3 (5:1).	60

Figura 16. Diagrama esquemático del equilibrio básico entre el sistema surfactante aniónico/electrolito.	62
Figura 17. Efecto de la concentración de cloruro de sodio en los sulfonatos de petróleo sintetizados.....	63
Figura 18. Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad de los sulfonatos de petróleo sintetizados Surf-1 (1:1), Surf-2 (2:1) y Surf-3 (5:1), a una concentración de 500 ppm.....	64
Figura 19. Dibujo esquemático de surfactantes tipo Gémini.....	64

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Análisis SARA.....	97
Apéndice B. Análisis Termogravimétrico	98
Apéndice C. Análisis de Absorción de surfactante.....	100

Glosario

Detergencia: capacidad de limpieza que poseen los surfactantes en disolución acuosa, para desplazar el crudo residual que ha quedado adherido a la formación rocosa del yacimiento.

Recobro mejorado de petróleo: conjunto de técnicas usadas para extraer el petróleo remanente de los yacimientos a partir de la inyección de distintos tipos de fluidos como agua y químicos, cuando la presión no es suficiente para que el hidrocarburo fluya con facilidad.

Recuperación química mejorada de petróleo: se conoce como *Chemical Enhanced Oil Recovery* (CEOR, por sus siglas en inglés). Este consiste en el uso de disoluciones químicas como polímeros, surfactantes, compuestos alcalinos y nanopartículas, las cuales se bombean a través de pozos de inyección especialmente distribuidos para desplazar el petróleo que ha quedado residual después de la recuperación primaria o secundaria.

Sulfonatos de petróleo: mezclas obtenidas tratando fracciones de petróleo de alto punto de ebullición con ácido sulfúrico fumante o trióxido de azufre seguido por neutralización. Los sulfonatos de petróleo son el componente primario en la mayoría de los sistemas de surfactantes que se consideran para procesos CEOR.

Surfactante: sustancia de carácter anfifílico, es decir, poseen partes hidrófilas afines a la fase acuosa y lipofílicas afines a la parte orgánica, que actúa como detergente, emulsionante o humectante y que permite reducir la tensión superficial que existe entre el agua y el crudo.

Resumen

Título: Síntesis y evaluación de sulfonatos de petróleo como alternativa para procesos de recobro mejorado de un crudo colombiano*

Autor: Lizeth Daniela Martínez Mujica** y Paola Andrea Díaz Rache††

Palabras Clave: Sulfonatos de petróleo, CEOR, Detergencia, Sulfonación, Surfactante.

Descripción:

Los sulfonatos de petróleo son utilizados en los procesos de recobro mejorado de petróleo (EOR) principalmente por su estabilidad química, baja adsorción y eficiencia en la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y el agua.

Con el fin de evaluar la factibilidad de estos compuestos químicos para su uso en procesos de recobro químico, se prepararon sulfonatos de petróleo a partir de un crudo pesado de 16,8 °API por el método de extracción líquido-líquido empleando ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 97%. Después del proceso de sulfonación, la capa oleica se neutralizó con hidróxido de sodio (NaOH) de 0.1 M. Los sulfonatos de petróleo fueron extraídos con una solución de isopropanol al 40%, donde se observó un rendimiento proporcional al ácido empleado en las relaciones crudo/ácido de 1:1 (Surf-1), 2:1 (Surf-2), 5:1 (Surf-3) y al tiempo de reacción con el agente sulfonante.

Los sulfonatos obtenidos fueron caracterizados por conductividad, prueba de salinidad, detergencia y mediante técnicas analíticas como espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA), demostrando que la metodología de sulfonación, así como las condiciones de trabajo, influyen en la naturaleza hidrofílica y lipofílica del surfactante. Se evaluaron formulaciones de los sulfonatos de petróleo obtenidos para determinar el mejor porcentaje de limpieza del surfactante respecto a la roca, siendo 5.0% el mejor valor de porcentaje de limpieza correspondiente a la relación crudo/ácido de 5:1 (Surf-3), donde bajo las condiciones de evaluación pueden competir como cosurfactantes con productos comerciales, por su economía y eficiencia debido a la semejanza estructural entre el hidrocarburo y la parte lipofílica de la mezcla de surfactante.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirectores: Michell Andrey Jiménez Caballero, M.Sc. en Química y Daniel Ricardo Molina, Ph.D en Química.

†† Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirector: Daniel Ricardo Molina, Ph.D. en Química.

Abstract

Title: Synthesis and evaluation of petroleum sulfonates as an alternative for enhanced recovery processes of a Colombian crude oil*

Author(s): Lizeth Daniela Martinez Mujica^{‡‡} y Paola Andrea Diaz Rache^{§§}

Key Words: Petroleum sulfonates, CEOR, Detergent, Sulfonation, Surfactant.

Description:

Petroleum sulfonates are used in enhanced oil recovery (EOR) processes mainly because of their chemical stability, low adsorption, and efficiency in reducing the interfacial tension between crude oil and water.

To evaluate the feasibility of these chemical compounds for use in chemical recovery processes, petroleum sulfonates were prepared from a 16.8 °API heavy crude oil by the liquid-liquid extraction method using 97% sulfuric acid (H₂SO₄). After the sulfonation process, the oleic layer was neutralized with 0.1 M sodium hydroxide (NaOH). The petroleum sulfonates were extracted with 40% isopropanol solution, where a yield proportional to the acid employed was observed in crude/acid ratios of 1:1 (Surf-1), 2:1 (Surf-2), 5:1 (Surf-3) and reaction time with the sulfonating agent.

The sulfonates obtained were characterized by conductivity, salinity test, detergency and by analytical techniques such as infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), elemental analysis and thermogravimetric analysis (TGA), demonstrating that the sulfonation methodology, as well as the working conditions, influence the hydrophilic and lipophilic nature of the surfactant. Formulations of the obtained petroleum sulfonates were evaluated to determine the best cleaning percentage of the surfactant with respect to the rock, being 5.0% the best value of cleaning percentage corresponding to the crude/acid ratio of 5:1 (Surf-3), where under the evaluation conditions they can compete as co-surfactants with commercial products, due to their economy and efficiency due to the structural similarity between the hydrocarbon and the lipophilic part of the surfactant mixture.

* Degree Work

‡‡ Faculty of Engineering Physicochemical. School of Petroleum Engineering. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-director: Michell Andrey Jiménez Caballero, M.Sc. in Chemistry and Daniel Ricardo Molina, Ph.D in Chemistry.

§§ Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-director: Daniel Ricardo Molina, Ph.D in Chemistry.

Introducción

Los combustibles fósiles representan el 82% del uso de energía primaria del consumo energético mundial (BP, 2022), lo cual ha motivado la búsqueda de nuevas reservas y tecnologías que permitan recuperar un mayor porcentaje de crudo del yacimiento, especialmente por el decrecimiento de las reservas de crudo liviano y la dificultad de extraer crudo pesado y extrapesado, ya que éstos no fluyen con facilidad. A causa de esto, se ha promovido la implementación de técnicas de recobro mejorado (*Enhanced Oil Recovery*, EOR, por sus siglas en inglés), que amplían el tiempo de extracción de crudo en el yacimiento sin presión natural o que llevan varios años de producción. Entre las diversas técnicas EOR que existen, el recobro químico (*Chemical Enhanced Oil Recovery*, CEOR, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas para la extracción de crudo, donde se ha demostrado que la inyección de surfactantes es una operación efectiva debido a que reducen la tensión interfacial (IFT) y alteran la mojabilidad de la roca, lo que permite un mejor desplazamiento del crudo de los poros y capilares de la roca del yacimiento (Chowdhury et al., 2022).

El método de inyección de surfactantes puede realizarse de dos maneras: en disolución acuosa con cantidades variables de tensoactivo y otros aditivos como polímeros o alcohol para ajustar las propiedades reológicas del sistema, o como una mezcla con proporciones variables de agua, surfactante, aceite, electrolito y alcohol. A esta mezcla se le conoce como microemulsiones, las cuales permiten extraer una mayor cantidad de crudo del campo petrolífero, en especial en la recuperación del petróleo residual que queda después de la inyección de agua, debido a que se obtienen valores muy bajos de IFT entre la interfase crudo-agua, lo que logra una disminución de las fuerzas capilares y permite separar el petróleo de la roca porosa. Este método ha sido aplicado

con éxito en diversos pozos petroleros, pero su avance se ha visto impedido por el alto costo de los materiales químicos, por lo que utilizar tensoactivos económicos y compatibles con el yacimiento es clave (Bohórquez & Castiblanco, 2021).

Los sulfonatos de petróleo son algunos de los tensoactivos más abundantes y económicos que pueden estar disponibles a la escala requerida para operaciones eficientes de desplazamiento de petróleo (Alzobaidi et al., 2018). Estos se pueden sintetizar por sulfonación del petróleo o de sus fracciones con diferentes agentes sulfonantes y está recibiendo cada vez más importancia por su fuerte actividad interfacial, buena compatibilidad estructural, fuente local accesible y costo relativamente bajo (Zhang et al., 2010).

Con base a lo anterior, el presente trabajo de investigación se propuso a partir de la pregunta: *¿Qué metodología permitirá la síntesis y aprovechamiento de sulfonatos de petróleo para la estimulación en métodos de recobro químico CEOR?*, se estableció como objetivo central del trabajo la evaluación de los sulfonatos de petróleo, sintetizados a partir de un crudo colombiano como alternativa en procesos de recobro mejorado mediante pruebas de detergencia estática en laboratorio.

Para llevar a cabo la investigación, este trabajo se ha estructurado en 4 capítulos. En el Capítulo I “Fundamentos teóricos y estado del Arte” se realiza algunas precisiones teórico-conceptuales de la síntesis de sulfonatos de petróleo y los mecanismos utilizados por los surfactantes para la aplicación en el recobro mejorado. Además, se muestran algunas investigaciones realizadas a nivel internacional y nacional que permiten comprender la síntesis de los sulfonatos de petróleo y su aplicación como técnica de recobro químico. En el Capítulo II “Objetivos” se exponen los objetivos y metas propuestas para la realización del trabajo de investigación. En el capítulo III “Metodología de investigación” se hace una descripción de todo

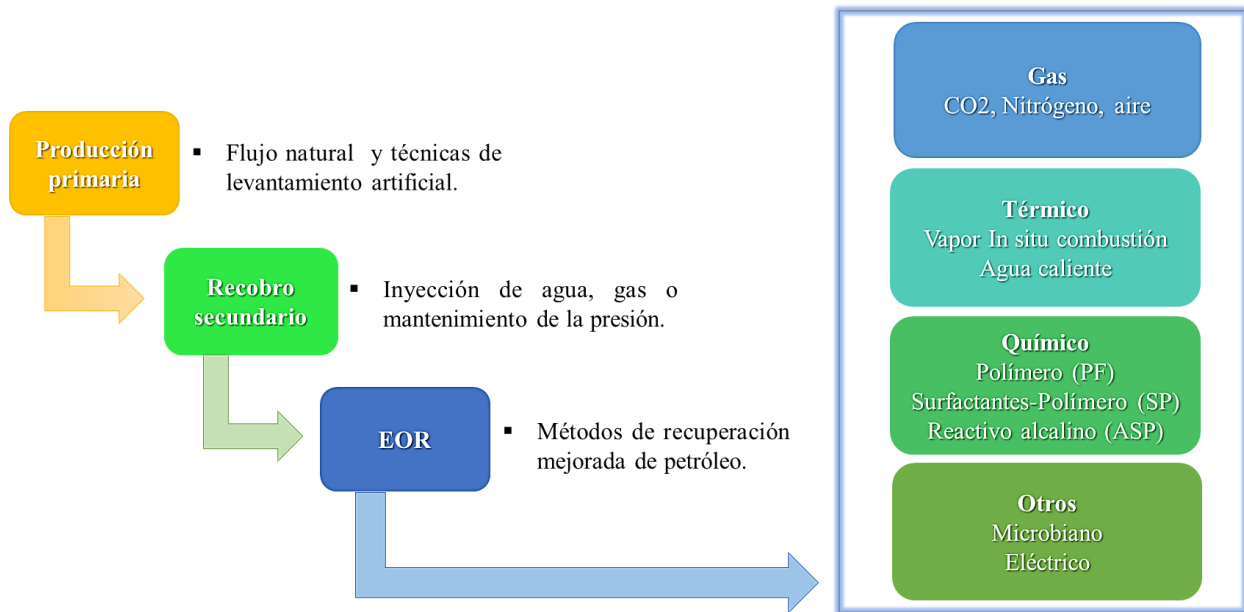
el proceso metodológico que se realizará en la experimentación, como los métodos de elaboración, caracterización y evaluación de sulfonatos de petróleo mediante pruebas de detergencia estáticas, empleando un crudo pesado colombiano. En el capítulo IV “Análisis de resultados” se realiza la presentación detallada de los resultados y se estudia cada uno de ellos, teniendo en cuenta conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo de investigación y se proponen algunas recomendaciones y lineamientos para futuros desarrollos alrededor de este tema.

1. Fundamentos teóricos y estado del arte

1.1. Recobro mejorado de petróleo (EOR)

El objetivo principal del recobro mejorado de petróleo es aumentar la eficiencia de barrido mediante la reducción de las fuerzas capilares. Este se clasifica en cuatro grandes grupos, que incluyen los métodos térmicos (combustión in-situ, inyección continua de vapor, inyección alternada de vapor, segregación gravitacional asistida por vapor e inyección de agua caliente), los métodos químicos (inyección de compuestos ASP (Alcalino-Surfactante-Polímero), inyección de surfactantes, inyección de polímeros o una mezcla de éstas), métodos de inyección de gases miscibles (inyección de gases hidrocarburos, inyección de CO₂, inyección de N₂) y otros como microbiales, eléctricos y espumas (Alcántara, 2019).

En la Figura 1 se ilustra los tres mecanismos de producción de petróleo: primaria, secundaria y terciaria. En la recuperación primaria de petróleo, la presión natural del yacimiento, tales como drenaje gravitacional, empuje por agua o capa de gas, desplaza los hidrocarburos del yacimiento hacia el pozo y hacia la superficie. Durante la recuperación secundaria de petróleo, el propósito es mantener la presión del yacimiento mediante la inyección de agua. Finalmente, en la recuperación terciaria de petróleo, conocida como recobro mejorado de petróleo (EOR), se inyectan distintos tipos de fluidos como mezcla de agua y aditivos con el fin de recuperar el petróleo residual (Nadir et al., 2022).

Figura 1.*Mecanismos de producción de petróleo.*

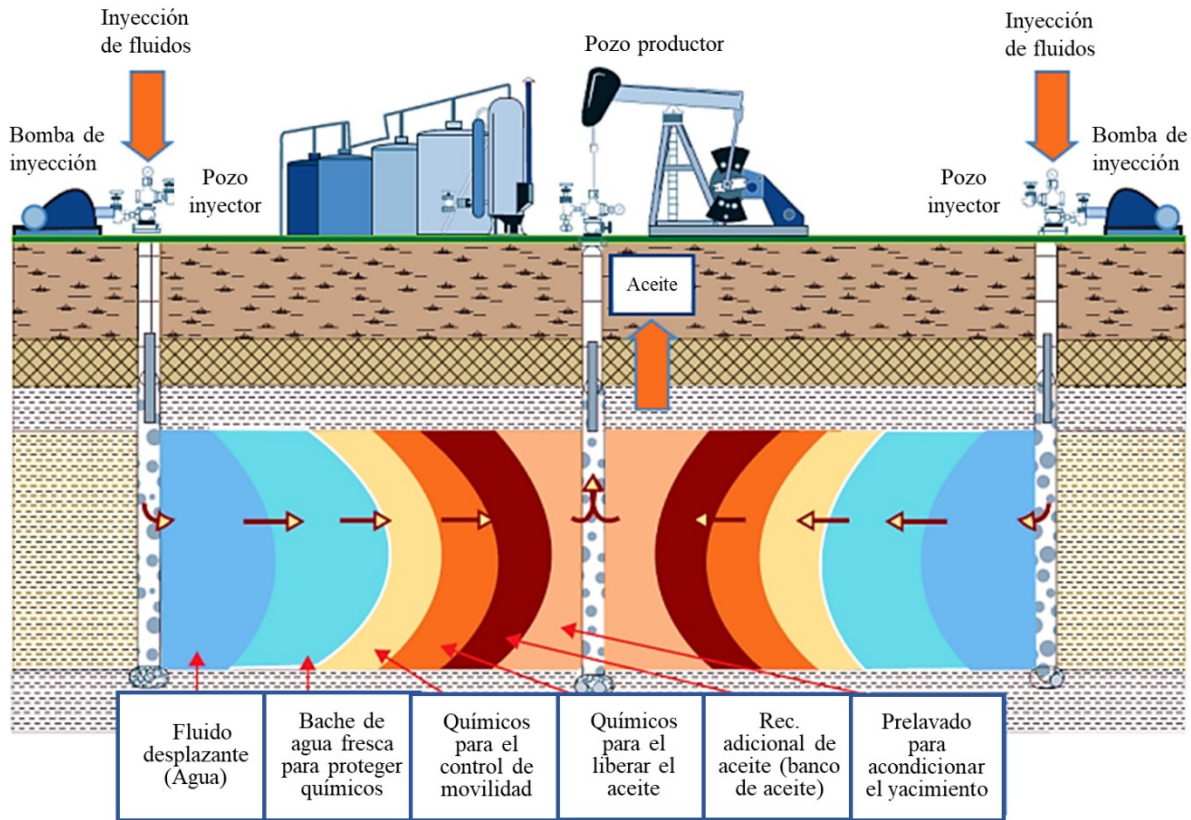
Nota. El gráfico presenta los mecanismos de producción de petróleo, haciendo énfasis en las técnicas de recobro mejorado (EOR). Tomado de “Avances tecnológicos en la recuperación mejorada de crudo (IOR/EOR)” por Alcántara, A. (2019).

1.2. Recobro químico mejorado de petróleo (CEOR)

En el recobro químico mejorado de petróleo (CEOR), se inyectan varios productos químicos como polímeros, surfactantes, compuestos alcalinos y nanopartículas solos o en combinación para desplazar el petróleo restante en el yacimiento (Fani et al., 2022).

La inyección de surfactantes es una técnica CEOR, en la que el comportamiento de fase dentro del yacimiento puede manipularse mediante la inyección de agentes tensoactivos, creando condiciones ventajosas para desplazar el petróleo atrapado en el yacimiento (Sandersen, 2012).

En la Figura 2 se ilustra la inyección de surfactantes, la cual consiste inicialmente en mezclar el surfactante seleccionado con el agua del yacimiento para formar una disolución que se introduce en el pozo inyector. Una vez introducida en el yacimiento, la disolución actuará como un tapón (slug) que reduce la tensión interfacial en la interfase agua-petróleo, lo que produce una disminución de las fuerzas capilares y permite separar el petróleo de la roca porosa, para que se desplace con mayor facilidad hasta el pozo productor. La disolución de surfactante se desplaza a través del yacimiento mediante una inyección convencional de polímero, para asegurar que la movilidad del tapón del surfactante esté bien controlada. Finalmente, la disolución polimérica se desplaza a través del yacimiento por medio de la inyección de agua convencional (Bohórquez & Castiblanco, 2021).

Figura 2.*Esquema de inyección de surfactante.*

Nota. Tomado de “Análisis de un proceso de recuperación mejorada durante la inyección de químicos modificadores de la mojabilidad a alta temperatura” (p. 8) por Torres, A. (2015). Universidad Nacional Autónoma de México.

Los sistemas de surfactantes correctamente diseñados junto con el petróleo crudo pueden crear microemulsiones en la interfase entre el petróleo crudo y el agua, reduciendo así la tensión interfacial (IFT) hasta un nivel ultrabajo ($> 0,001 \text{ mN/m}$), lo que, en consecuencia, moviliza el petróleo residual y mejora la recuperación de petróleo (Sandersen, S, 2012). Entre los diferentes

tipos de surfactantes, los sulfonatos de petróleo sobresalen en la aplicación de los procesos de CEOR por razones económicas y prácticas (Chowdhury et al., 2022).

1.3 Surfactantes

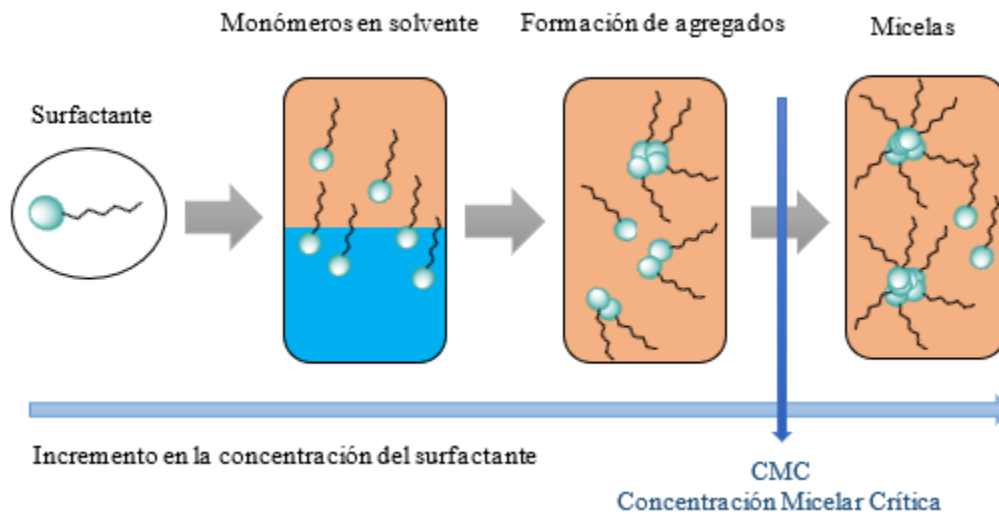
Los surfactantes son sustancias de carácter anfifílico, es decir, es una molécula con una parte hidrófila afin a la fase acuosa y lipofílica a la parte orgánica, siendo capaces de disminuir la tensión superficial entre el agua y el crudo. Estas sustancias tienen una fuerte predisposición a emigrar hacia la interfase. En la Figura 3, se observa que, a medida que el tensoactivo es agregado, comienza a adsorberse en la interfase, aumentando su concentración en forma monomérica hasta la formación de las primeras micelas (Chowdhury et al., 2022).

Las propiedades de los surfactantes cambian considerablemente por encima y por debajo de la concentración micelar crítica (CMC). En la CMC, los iones o moléculas tensoactivas en disolución se asocian para formar agregados más grandes conocidos como micelas. A una temperatura y una concentración de electrolito determinadas, cada tensoactivo tiene un valor de CMC único. Para todos los tensoactivos, la CMC depende de la longitud de la cadena de la cola hidrofóbica, la temperatura y la salinidad. La CMC disminuye en un factor de 2 para los tensoactivos iónicos y en un factor de 3 para los tensoactivos no iónicos por cada adición de un grupo metileno (Abdel & Kanj, 2018). Como el tensoactivo debe estar presente en una concentración superior a la CMC para obtener una tensión interfacial (IFT) más baja, la CMC es un criterio importante para tener en cuenta en las aplicaciones de EOR (Kamal et al., 2017). Además, la máxima adsorción de un tensoactivo en la superficie de la roca del yacimiento se produce en la CMC, por encima de la cual la adsorción no aumenta significativamente. La CMC

puede determinarse mediante la medición de la tensión superficial y la conductividad, la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Figura 3.

Adsorción de surfactantes en la interfase.



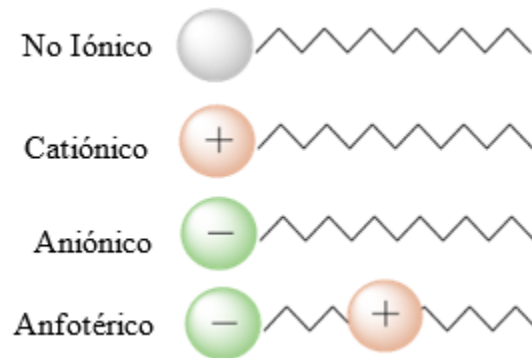
Nota. La gráfica describe la absorción de los surfactantes en la interfase agua-crucho. Adaptado de “Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding” (p. 15) por Sandersen, S. B. (2012). Technical University of Denmark.

1.3.1. Clasificación de los surfactantes

Hay cuatro clasificaciones de los surfactantes según la carga existente en la cabeza hidrófila (Kume et al., 2007). Estas clasificaciones incluyen no iónico (sin ninguna carga), aniónico (con carga negativa), catiónico (con carga positiva) y anfotérico (con carga tanto negativa como positiva), tal como se ilustra en la Figura 4.

Figura 4.

Tipos de tensoactivos basados en su carga iónica.



Nota. La figura describe los tipos comunes de tensoactivos según su carga iónica. Adaptado de “Comprehensive Review on the Role of Surfactants in the Chemical Enhanced Oil Recovery Process” (p. 61) por Chowdhury, S., Shrivastava, S., Kakati, A., & Sangwai, J. S. (2022). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(1).

Los tensoactivos aniónicos con grupos como los carboxilatos, sulfonatos, sulfato o fosfato, poseen carga negativa y están combinados con una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Mientras que, los tensoactivos catiónicos cargados positivamente tienen grupos amonio ternarios o cuaternarios en su estructura química. Los tensoactivos neutros con grupos alcoholes y azúcares, no se disocian como iones en una disolución acuosa. Finalmente, los tensoactivos anfotéricos son moléculas que contienen cargas tanto positivas y negativas, pero se pueden comportar como sustancias aniónicas a pH alcalinos y catiónicas a pH ácidos.

Los tensoactivos aniónicos son el tipo de tensoactivo más utilizado para las aplicaciones CEOR, debido a que la mayoría de los trabajos de EOR se han realizado en formaciones tipo arenisca. Los sulfonatos, los sulfatos y los carboxilatos son tres clases importantes de tensoactivos aniónicos para aplicaciones CEOR (Kamal et al., 2017).

1.4. Sulfonatos de petróleo

Los sulfonatos de petróleo son mezclas obtenidas al utilizar fracciones de crudo de alto punto de ebullición con ácido sulfúrico fumante o trióxido de azufre seguido por neutralización (González et al., 2000). Los sulfonatos de petróleo son el componente primario en la mayoría de los sistemas de surfactantes que se consideran para procesos EOR. Éstos se obtienen mediante la sulfonación de materias orgánicas como petróleo, destilados de petróleo o cualquier fracción de estos destilados, en la cual los hidrocarburos presentes no son sustancialmente diferentes en cuanto al estado en que se encuentran en el petróleo (Rueda, 2016).

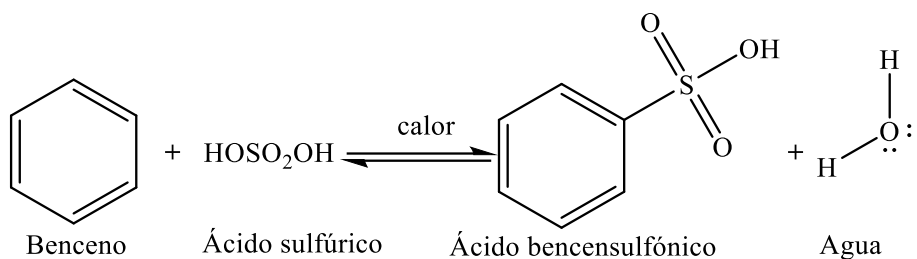
Los sulfonatos son estables a alta temperatura, pero al ser sensibles a los cationes divalentes, su rendimiento es limitado en condiciones de alta salinidad, ya que causa su precipitación. Además, los sulfonatos con un peso equivalente alto son más eficaces para reducir la tensión interfacial (IFT), pero son insolubles en agua y se adsorben fácilmente. Por otro lado, los sulfonatos con un peso equivalente bajo actúan como adsorbentes y solubilizadores de los tensoactivos (Kamal et al., 2017).

1.5. Sulfonación

La sulfonación es una reacción de sustitución electrofílica, donde uno o más grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) se incorporan a una molécula capaz de donar electrones para formar ácidos sulfónicos, como es el caso de los compuestos aromáticos. A nivel industrial se utilizan el ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de azufre (SO_3) o mezcla de éstos como agentes de sulfonación (Torres, 2010). La Figura 5 muestra la reacción para producir un sulfonato; el ácido sulfúrico reacciona con una molécula orgánica, en este caso el benceno, para formar un enlace carbono-azufre, y así obtener ácido bencensulfónico.

Figura 5.

Reacción de sulfonación para el benceno.



Nota. El gráfico muestra la reacción de sulfonación, utilizando como agente sulfonante al ácido sulfúrico. Adaptado de “Sulfonación del benceno” (p. 461) Por Carey & Sundberg (2007), Química Orgánica Avanzada. Springer, Boston, MA.

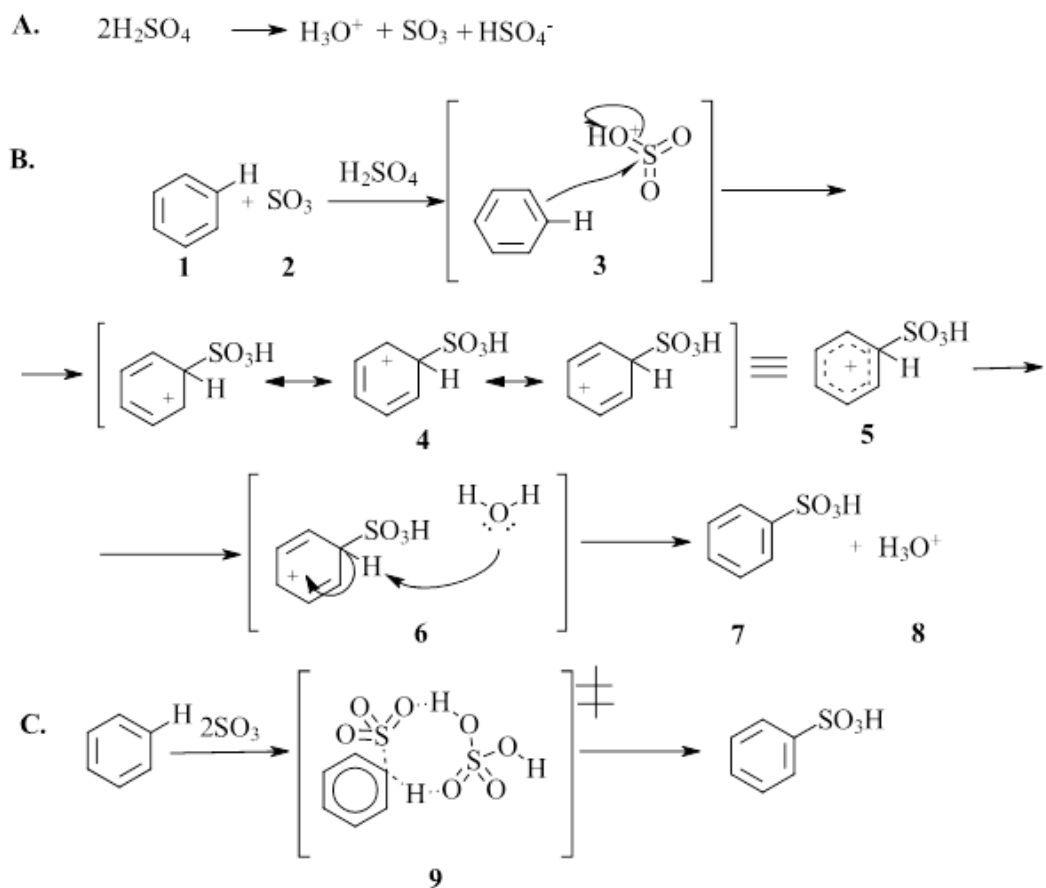
El mecanismo comúnmente más conocido para la sulfonación aromática es el ataque electrofílico del trióxido de azufre (2), que es producido por dos moléculas de ácido sulfúrico (1), la reacción se muestra en la Figura 6A. Debido a su polaridad y carga positiva en el átomo de azufre, el trióxido de azufre es electrófilo, por lo que atrae a los electrones del anillo para producir un catión ciclohexadienilo (Complejo σ) con dos estructuras más de resonancia (4) con su respectivo híbrido de resonancia (5). La deprotonación ocurre en una molécula de agua que actúa como base y sustrae el protón para restaurar la aromaticidad de anillo (6), formando el ácido benceno sulfónico (7) más un ion hidronio (8), como se muestra en la Figura 6B.

Moors et al. (2017) mediante simulaciones ab-initio de dinámica molecular en fase gaseosa y en modelos explícitos de solventes no complejantes (CCl_3F) y complejantes (CH_3NO_2), investigaron posibles vías para la sulfonación, donde demuestran que la alternativa propuesta por Morkovnik y Akopova (2013) es una ruta viable a la sulfonación en CCl_3F , en esa ruta de reacción

una molécula de ácido sulfúrico actúa como catalizador transfiriendo el protón del benceno al SO_3 mediante un mecanismo de carrera de relevos (9) como se muestra en la Figura 6C.

Figura 6.

Mecanismo de sulfonación del benceno.



Nota. El gráfico muestra el mecanismo de sulfonación para el benceno. Adaptado de “Sulfonación del benceno” por Moor et al. (2017) y Shi (2017).

1.6. Estado del arte

González et al. (2000) obtuvieron fracciones que se aislaron del crudo pesado (10.3 °API) del campo Boscán de Venezuela aplicando extracción Soxhlet. El método permitió la separación de cuatro fracciones, las cuales se extrajeron con acetonitrilo, metanol, *n*-heptano y tolueno, respectivamente. Después de la sulfonación, la capa oleica se neutralizó con sosa cáustica. Los sulfonatos de petróleo se caracterizaron por espectroscopía UV-Visible y absorción atómica. Luego, midieron tensión superficial y estudiaron la distribución de pesos moleculares. Todos los sulfonatos obtenidos disminuyeron la tensión superficial del agua al añadirle cantidades crecientes del surfactante. Para una misma concentración, los sulfonatos sintetizados de la fracción obtenida con *n*-heptano, exhibieron la mayor disminución de la tensión superficial del agua, por lo tanto, mostraron mejores propiedades como surfactantes debido a que el *n*-heptano extrajo mayor contenido de anillos bencénicos a comparación con el tolueno.

Basu y Shravan (2008) realizaron la preparación y caracterización de sulfonato de petróleo directamente a partir de crudo con óleum 20%, donde los sulfonatos se aislaron y purificaron mediante extracción con alcohol y alcanos, encontrando que la actividad superficial del surfactante de sulfonato obtenido de uno de los crudos se compara bien con el surfactante disponible comercialmente, TRS 10-80, utilizado en EOR.

Yu et al. (2008) sintetizaron un tipo de sulfonato de petróleo (NPS) a partir de gasóleo de vacío de base nafténica en un reactor de sulfonación de película de un solo tubo. Los resultados experimentales mostraron que el NPS poseía un alto contenido de componentes activos, un peso molecular medio adecuado, una amplia distribución del peso molecular y una actividad superficial

favorable. Además, el NPS podía reducir eficazmente la tensión interfacial (IFT) entre el petróleo crudo y el agua a una baja concentración aparente. Los valores de IFT podían reducirse hasta un nivel ultrabajo ($<10^{-2}$ mN/m) cuando se utilizaba alcohol *n*-amilico, carbonato de sodio o cloruro de sodio, respectivamente, cumpliendo así el requisito de mejorar la recuperación de petróleo. Asimismo, investigaron la eficacia de las soluciones de NPS para desplazar el petróleo en experimentos de inyección de núcleos. Las soluciones de NPS podían desplazar el petróleo crudo residual con eficacia y la adición de electrolitos mejoraba la eficacia del desplazamiento.

Djeridri et al. (2010) reportaron la síntesis de tensoactivos por sulfonación con oleum utilizando diferentes fracciones del petróleo y el crudo para la formulación de microemulsiones. La microemulsión obtenida utilizando el surfactante sintetizado mostró un sistema tipo Winsor III. Los tensoactivos sintetizados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (UV y FTIR) y por medición de la concentración micelar crítica.

Zhang et al. (2010) presentaron la síntesis de surfactante de sulfonato de petróleo utilizando diferentes agentes sulfonantes en la aplicación de tecnología alta densidad HIGEE, donde la fracción altamente aromática del crudo Shengli de China reacciona con uno de los agentes sulfonatos en diferentes modos de operación, encontrando que en condiciones óptimas es posible un 45,3% de materia activa y una tensión interfacial extremadamente baja de 4.5×10^{-3} mN/m.

Pachón et al. (2014) describieron un método para la preparación de sulfonatos de petróleo, a partir de cinco cortes de diferentes refinerías colombianas, los cuales fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV y FTIR). En este estudio se demostró que la solubilización aumenta

con la similitud estructural entre el crudo y el tensoactivo. Además, determinaron que los sulfonatos de petróleo que se sintetizaron pueden alcanzar mayores solubilidades como tensoactivo secundario.

Alzobaidi et al. (2018) sintetizaron sulfonatos de petróleo a partir del crudo mediante un sistema de flujo continuo, para la formulación de nanosurfactantes con el fin de mejorar la movilización del petróleo. Los sulfonatos sintetizados se formularon en una solución de nanosurfactantes en agua de inyección de alta salinidad utilizando su propio método de encapsulación; los nanosurfactantes formulados son estables en el yacimiento y se caracterizaron por RMN.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar sulfonatos de petróleo sintetizados como alternativa para procesos de recobro mejorado de un crudo colombiano mediante pruebas experimentales a escala laboratorio.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar sulfonatos de petróleo mediante pruebas experimentales a escala laboratorio para su posterior uso como agentes tensoactivos en procesos de recobro mejorado.

Determinar propiedades tensoactivas, composicionales y térmicas de los sulfonatos de petróleo obtenidos haciendo uso de técnicas analíticas contempladas como conductividad, espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).

Evaluar los sulfonatos de petróleo sintetizados a través de pruebas experimentales estáticas de detergencia a escala laboratorio para su aplicación en el recobro mejorado.

3. Materiales y métodos

3.1. Reactivos

El crudo empleado en este trabajo de investigación es un crudo pesado colombiano con 16,8 °API (TPL Colombia Ltda, Colombia) procedente del Valle Medio de Magdalena, cuya caracterización se presenta en la Tabla 1. Además del crudo pesado mencionado, para la síntesis de sulfonatos, se empleó ácido sulfúrico fumante (H_2SO_4 , 97%, Merck KGaA, Alemania), Hidróxido de sodio (NaOH en lentejas, Merck KGaA, Alemania), 2-propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$, Merck KGaA, Alemania) y agua destilada. Las formulaciones con sal se prepararon utilizando agua desionizada con conductividad promedio de 2,5 $\mu S/cm$ y 60.000 ppm de cloruro de sodio (NaCl, 99,9%, Merck KGaA, Alemania). Para las pruebas de detergencia se usó arena Ottawa (EE.UU. Tamiz de malla 80/100) para el sistema crudo/roca.

Para obtener las fracciones SAR de los máltenos del crudo, se emplearon dos columnas cromatográficas, las cuales tenían dimensiones de 46 cm de largo y 1,25 cm de diámetro interior por columna, se colocaron pequeñas cantidades de vidrio hilado en su parte inferior con el fin de retener los absorbentes. En la columna superior solo estaba presente el Florisil (Merck KGaA, Alemania) (Aprox. 20 cm de altura), mientras que en la columna inferior contenía dos adsorbentes: alúmina (Aprox. 20 cm de altura, parte superior de la columna) y sílice (Aprox. 20 cm de altura). Una vez realizado el montaje de 2 columnas, que se observa en el Apéndice A, se procedió a disolver aproximadamente 1g de los máltenos con una pequeña cantidad de *n*-heptano en un vaso de precipitado de 10 mL y se añadió a la columna superior. Luego, para las dos columnas se pasaron 150 mL de *n*-heptano (Merck KGaA, Alemania) para obtener por elución la fracción de Saturados. Terminado este paso, se dividió el montaje de columnas con 75 mL de la mezcla

diclorometano/metanol (70:30 v/v), luego, se eluyó la primera fracción aromática de la columna con dos adsorbentes (alúmina y sílica), mientras la segunda fracción aromática se eluyó de la columna con florisil con 10 mL de la mezcla diclorometano/metanol (70:30 v/v). Finalizado el paso anterior, con 75 mL de la mezcla de tolueno/metanol (70:30 v/v) se eluyó la fracción de resinas de la columna con florisil. Finalmente, se eliminó el disolvente de las fracciones individuales SAR (saturados, aromáticos y resinas) por rotoevaporación a 110°C en el caso del n-Heptano y la mezcla tolueno/metanol, y para la mezcla diclorometano/metanol a 40°C, donde mediante diferencia de peso se determinó la cantidad de fracciones SAR presentes en el crudo analizado (León et al., 2017)

Tabla 1.

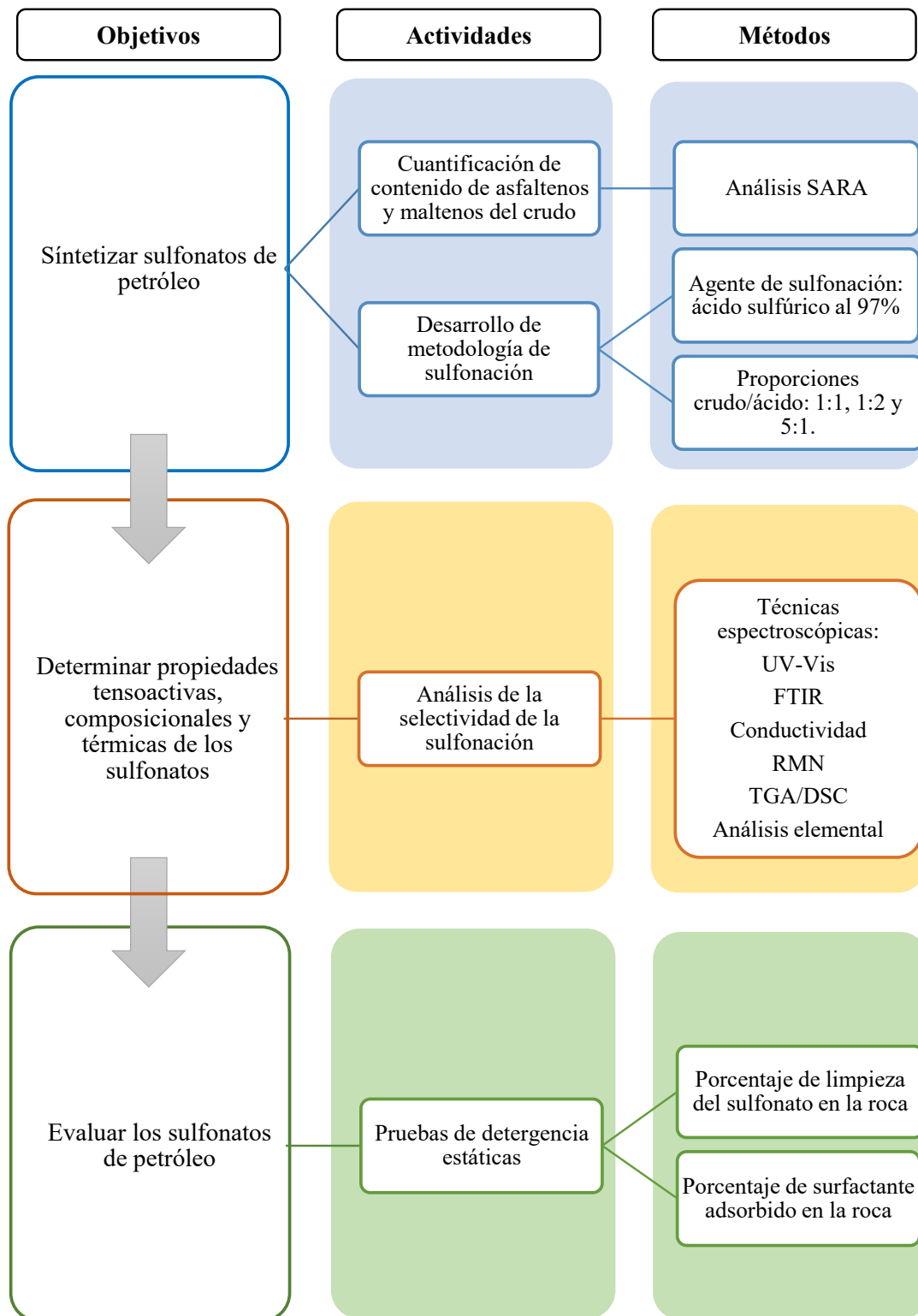
Caracterización del crudo pesado.

Pruebas	Caracterización	Valor
Gravedad API	API	16,80
	Saturados	41.69
Fraccionamiento	Aromáticos	24.56
	SARA	Resinas
Viscosidad (cP)	Asfáltenos	4.20
	@ 25°C	1422
	@ 40°C	340
	@ 60°C	79
Densidad (g/mL)	@ 25°C	0,9474
	@ 40°C	0,9410
	@ 60°C	0,9375
Contenido de metales (ppm)	Níquel	41,42
	Vanadio	53,56
	Hierro	12,23

Magnesio	17,35
Sodio	98,35
Calcio	63,64
Contenido de sal (PTB)	49,05
Contenido de azufre (ppm)	1574
BSW (%)	0,1
Residuos de carbón (%)	5,366
Numero de neutralización (mg KOH/g)	2,909
Punto de fluidez (°C)	-3
Punto de nube (°C)	-1
Contenido de gases disueltos (ppm)	No se detectó presencia de gas por encima del límite de detección (10ppm)

Nota: En la tabla se presenta la cuantificación de contenidos de asfaltenos y máltenos mediante la caracterización del crudo pesado.

3.2. Diagrama experimental



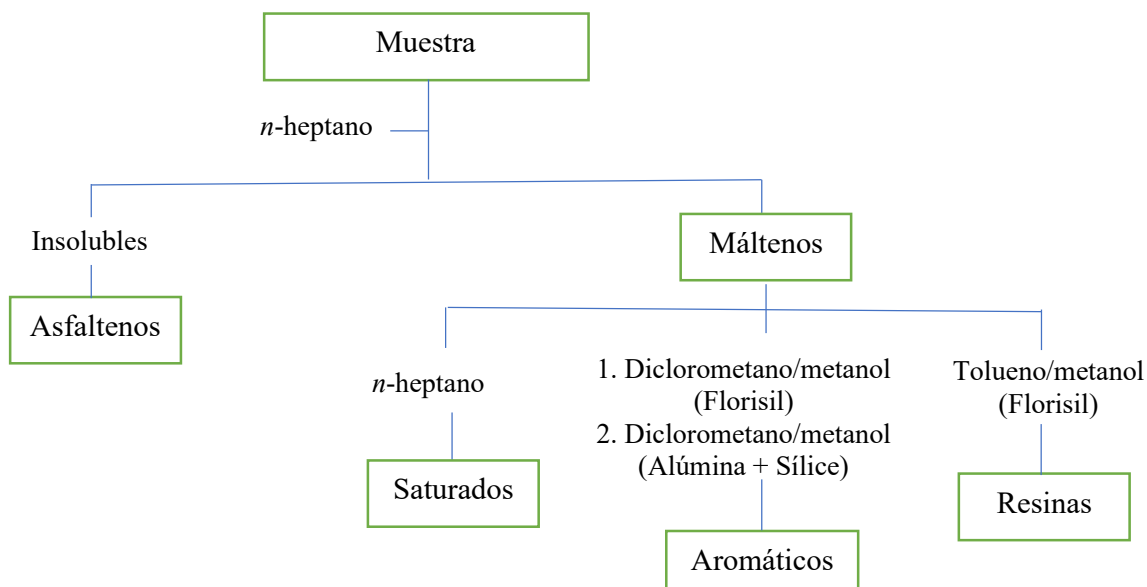
3.3. Métodos

3.3.1. *Proceso de análisis SARA para caracterización del crudo empleado*

El fraccionamiento SARA fue realizado con el fin de conocer la cantidad de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos del crudo pesado estudiado. Las fracciones de saturados, aromáticos y resinas (SAR) se efectuó empleando con la norma ASTM D2007 y la separación de los asfaltenos se realizó de acuerdo con la norma ASTM D6560. Los asfaltenos se separaron añadiéndose *n*-heptano al crudo pesado en una relación muestra/disolvente en volumen de 1:40 y se puso en reflujo durante una hora. Luego, los asfaltenos se filtraron a través de papel de filtro Whatman No. 42 y por diferencia de peso se obtuvo la cantidad de asfaltenos. El *n*-heptano del filtrado se recuperó utilizando un rotoevaporador. La fracción de máltenos resultante se separó en sus componentes SAR por elución con disolventes de diferentes polaridades mediante cromatografía en columna, tal como se visualiza en la Figura 7. Los resultados acerca del fraccionamiento SARA se reportan en la Sección 4.1.

Figura 7.

Esquema del fraccionamiento SARA.



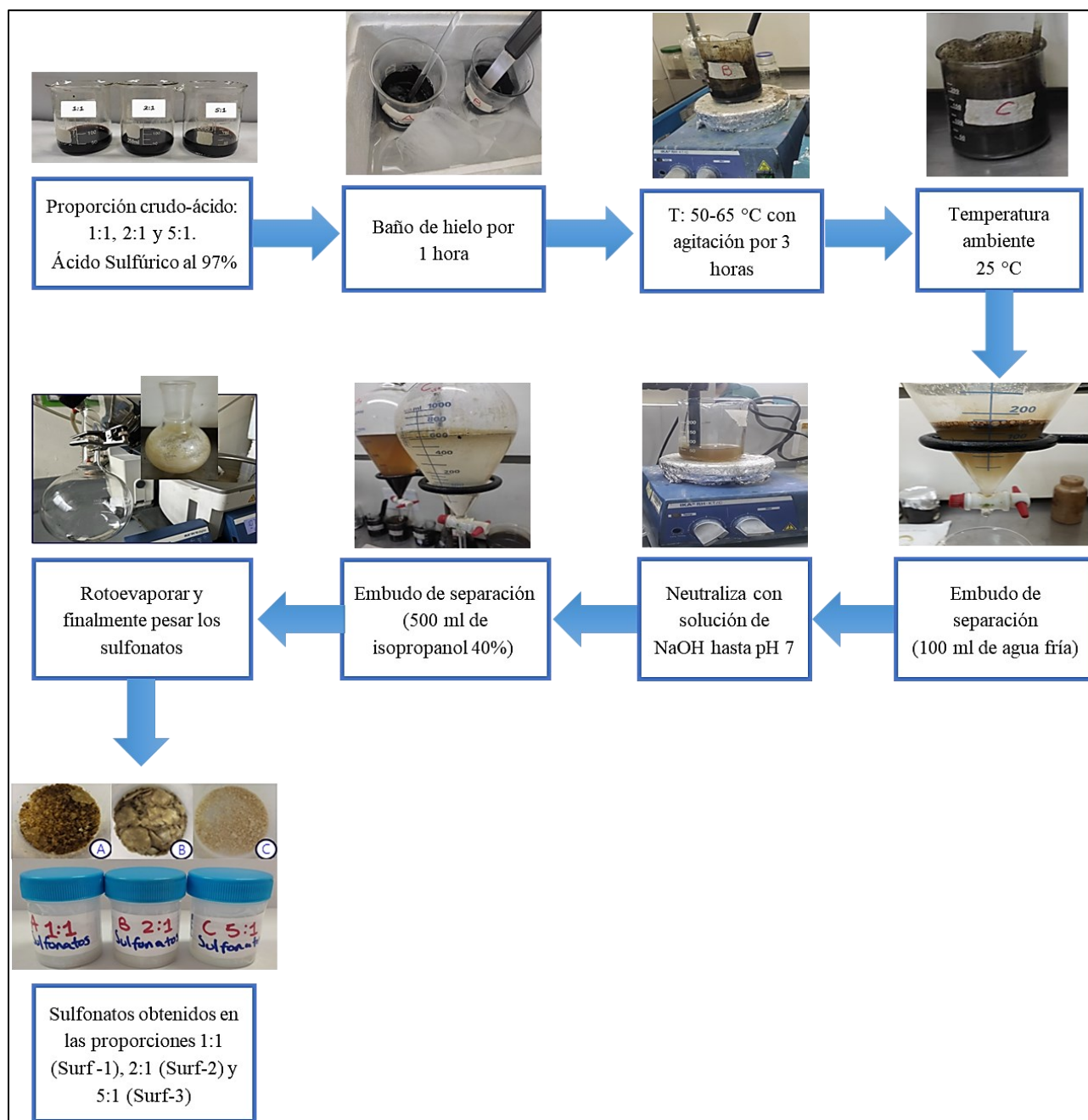
Nota. Adaptado de “Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene” (p. 3870), por León et al. (2017), *Energy & Fuels*, 31(4).

3.3.2. Obtención de sulfonatos de petróleo a partir de un crudo mediante sulfonación

El proceso de sulfonación se llevó cabo utilizando tres proporciones en peso de crudo/ácido 1:1, 2:1 y 5:1 como se observa en la Figura 8; el ácido sulfúrico (H₂SO₄, al 97% p/p) se adicionó gradualmente al crudo en un baño de hielo por una hora. Terminada la adición se ajustó la temperatura a 65°C y se agitó con un imán la muestra tres horas. Pasado este tiempo se llevó a temperatura ambiente y se dejó reposar dos horas. Al terminar el proceso anterior, el crudo que no reaccionó se puso grumoso y denso, el cual quedó en el vaso de precipitado, mientras que la parte

del crudo que sulfonó fue de fácil desplazamiento, por lo que se adicionó sin complicaciones al embudo de separación y se agregó 100mL de agua destilada helada.

Tras la decantación se recolectó la fase inferior que contiene los sulfonatos hidrofílicos y se descartó la superior con los lipofílicos. Seguidamente, se procedió a neutralizar los ácidos sulfónicos en suspensión acuosa con una solución NaOH hasta pH 6.5-7 con el fin de neutralizar el exceso de ácido, una vez alcanzado el pH la mezcla se adicionó a un embudo de decantación y se adicionó 500 mL de una solución de isopropanol al 40%, en esta parte se eliminaron las sales inorgánicas. Finalmente, con un rotoevaporador se llevó la muestra hasta sequedad, donde por diferencia de peso se determinó la cantidad de sulfonatos obtenidos (González et al., (2000), Basu & Shrvan (2008), Djedri et al., (2010) y Pachón et al., (2014)). Los resultados de la obtención de los sulfonatos de petróleo se reportan en la Sección 4.2.

Figura 8.*Esquema para la síntesis de sulfonatos de petróleo.*

Nota. En el esquema se observa los sulfonatos de petróleo obtenidos de las tres proporciones A)

1:1 (Surf-1), B) 2:1 (Surf-2) y C) 5:1 (Surf-3) usadas en el proceso de sulfonación.

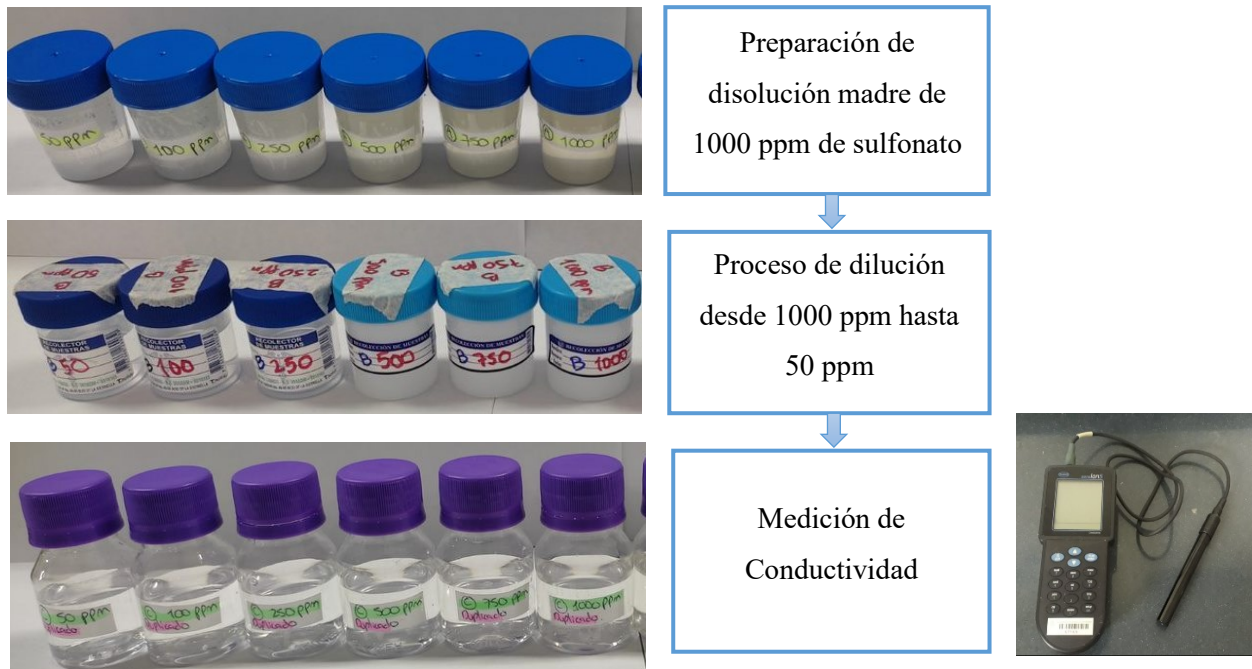
3.3.3. Análisis de la selectividad de la sulfonación del crudo a partir de la variación composicional haciendo uso de técnicas analíticas

3.3.3.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis). Los espectros UV-Vis fueron tomados con el equipo Multiskan™ GO Microplate® (Thermo Fischer Scientific©, España). La obtención de los espectros UV-Vis se realizó preparando diluciones de sulfonatos de petróleo entre 50mg/L hasta 1000mg/L, utilizando como disolvente agua destilada. Las disoluciones fueron puestas en celdas de cuarzo, luego en el equipo fueron medidas en la región de 200 a 500 nm que es el rango donde se detecta la presencia de componentes bencénicos del crudo (~225 nm), compuestos nafténicos asociados a compuestos alquílicos (~259 nm), cromóforos aromáticos lineales de tres anillos (328 nm) y compuestos porfirínicos asociados a la presencia de estructuras complejas u organometalicas de vanadio o níquel (~401 nm para vanadio) (Banda-Cruz, E. E. et al., (2020); Li, J. et al., (2023)). Este método no solo se utilizó para caracterizar los sulfonatos de petróleo sintetizados, sino también para elaborar una curva de calibración de las disoluciones de sulfonatos y así determinar la concentración del surfactante adsorbido en la prueba de detergencia estática (Pachón et al., (2014); Pérez Mendoza, C. A. et al., (2020)). Los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis se reportan en la Sección 4.3.1.

3.3.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El proceso de caracterización por espectroscopia infrarroja se llevó a cabo utilizando el software Thermo Scientific™ OMNIC™ Series® en el equipo Nicolet™ iS50 FTIR Thermo Scientific® (Thermo Fisher Scientific©, EE.UU), el cual contaba con el accesorio de muestra para reflectancia total atenuada (ATR). La muestra de crudo y surfactantes (sulfonatos de petróleo) en estado sólido se

encontraban a temperatura ambiente (25 °C) y se aplicó una radiación infrarroja en el rango espectral comprendido entre los 400 y 4000 cm^{-1} y 32 scans, con el fin de identificar los grupos funcionales característicos presentes en cada uno de los sulfonatos de petróleo sintetizados. Los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR-ATR se reportan en la Sección 4.3.2.

3.3.3.3. Pruebas de conductividad. La concentración micelar crítica (CMC) de los sulfonatos fue determinada haciendo uso de la conductimetría. Para ello, se hicieron disoluciones con diferentes concentraciones de sulfonatos entre 50 a 1000 ppm y sus conductividades fueron medidas con el conductímetro Hach SensIon 5® (Hach©, EE.UU) como se observa en la Figura 9. Los valores de la conductividad se graficaron en función de la concentración del surfactante, donde el punto de intersección de dos rectas se define como la CMC (Toirac. T. et al., (2021); Elarbi, Fatima M. et al., (2020)). Los resultados acerca de la determinación de la CMC se reportan en la Sección 4.3.3.

Figura 9.*Esquema para la prueba de conductividad.*

Nota. Se representa el proceso de la prueba de conductividad por la cual se determina la concentración micelar crítica (CMC).

3.3.3.4 Efecto de la salinidad en los sulfonatos de petróleo. El efecto de la salinidad en los sulfonatos de petróleo fue determinado manteniendo constante la concentración de los sulfonatos, es decir, la CMC obtenida en la Sección 4.3.3 (conductividad), y se procedió a realizar disoluciones con diferentes concentraciones de NaCl entre 0 a 100.000 ppm. Estas disoluciones se agitaron y se dejaron en equilibrio por 24 horas, momento en el cual se tomaron fotografías. Con el conductímetro Hach SensIon 5® (Hach©, EE.UU.) se midió la conductividad de las disoluciones preparadas, con el fin de determinar el efecto de la salinidad en la CMC de los sulfonatos. Los resultados del efecto de la salinidad en los surfactantes se reportan en la Sección 4.3.4.

3.3.3.5 Espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-1H). Los espectros de RMN-1H fueron tomados con el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance IIIITM HD 400 MHz (9.4 T) (GmbH, Alemania). Las muestras de sulfonatos de petróleo se disolvieron en agua deuterada (D₂O) en una proporción de volumen entre muestra/disolvente de 1:20, utilizando el ácido trimetilsililpropanoico (TSP) como patrón de referencia interno para la calibración de los desplazamientos químicos, operando el equipo a una temperatura de 60°C.

Para el crudo de 16,8° API, la muestra se disolvió en cloroformo deuterado (CDCl₃) con la misma relación muestra/disolvente mencionada anteriormente. Los espectros obtenidos fueron procesados y analizados utilizando el software MestReNova V. 14.3.1.® (Mestrelab Reseach©, España), teniendo en cuenta las señales integradas reportadas en la Tabla 2.

Tabla 2.

Tipos de Hidrógeno presentes en los espectros de RMN de crudos.

No.	δH (ppm)	Tipo de Hidrógeno
H1	8,9-9,3	Hidrógeno aromático en algunos anillos tetra- y poliaromáticos
H2	8,3-8,9	Hidrógeno aromático en algunos anillos tri- y tetra-aromáticos
H3	7,2-8,3	Hidrógeno aromático en anillos di-, tri- y tetra-aromáticos
H4	6,0-7,2	Hidrógeno aromático en anillos monoaromáticos
H5	4,5-6,0	Hidrógeno oleofínico
H6	3,5-4,5	Hidrógeno de CH ₂ enlazantes
H7	2,4-3,5	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido a sistemas aromáticos en posición α
H8	2,1-2,4	Hidrógeno parafínico y nafténico CH ₃ unido a sistemas aromáticos en posición α
H9	1,9-2,1	Hidrógeno de tipo CH ₃ unido a olefinas en posición α

H10	1,7-1,9	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido en la posición β a sistemas aromáticos
H11	1,0-1,7	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido en la posición β a sistemas aromáticos
H12	0,5-1,0	Hidrógeno parafínico y nafténico CH y CH ₂ unido en la posición β a sistemas aromáticos

Nota. Esta tabla fue adaptada de “Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with 1H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils” (p. 186), por Molina V et al. (2010), *Fuel*, 89.

A partir del análisis de las áreas integradas de los espectros de RMN-¹H se determinó el número promedio de hidrógenos alifáticos en cadenas alquílicas (n) utilizando la Ecuación (1), el número de anillos sustituidos (r) mediante la Ecuación (2) y el factor de hidrógeno-aromático (F_{HA}) haciendo uso de la Ecuación (3). La ecuación (3) fue reportada por Sánchez et al. (2013) y las ecuaciones (1) y (2) por Daaou et al. (2016) las cuales han sido utilizadas por otras publicaciones como León et al. (2020). Los resultados obtenidos de la caracterización de los sulfonatos de petróleo por espectroscopia RMN se reportan en la Sección 4.3.5.

$$n = \frac{H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{H_{\alpha}} \quad (1)$$

$$r = \left[0,25 \left(4,12 + \frac{H_{\gamma}}{H_{\beta}} \right) - 1 \right] \left[\frac{n - 1}{2} \right] \quad (2)$$

$$F_{HA} = \frac{H_{Ar}}{H_{Ar} + H_{Al}} \quad (3)$$

3.3.3.6. Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC). El análisis termogravimétrico se llevó a cabo colocando aproximadamente 30 mg de sulfonatos sintetizados en estado sólido en el crisol de platino HT, el cual fue puesto en el equipo TA INSTRUMENT serie 5500®. El equipo se operó con atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 mL/min y una rampa de temperatura de 10°C/min. Con la ayuda del software TRIOS® (TA Instruments©, New Castle, Delaware, EE. UU) se midió la pérdida en peso desde 30°C hasta los 950°C. Esta técnica fue utilizada con el fin de evaluar la estabilidad térmica de los surfactantes y los resultados obtenidos se reportan en la Sección 4.3.6.

3.3.3.7. Análisis Elemental. El análisis elemental de los sulfonatos de petróleo se realizó en el equipo Elemental vario Elcube, mediante el cual por combustión se puede realizar un análisis simultáneo del carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) presente en la muestra. Para llevar a cabo este análisis se empleó barquitos de estaño (Sn) como porta muestra. Primero se realizó la calibración del equipo, para lo cual se tomaron cinco mediciones del estándar (sulfanilamide) entre los rangos de 2-5 mg buscando que tenga pesos muy similares. Seguidamente se procedió a pesar la muestra en valores cercanos a 10 mg, una vez la muestra está en el barquito se sella de tal forma que no quede aire y se registró el peso final en el equipo. Terminado este paso las muestras fueron llevadas al equipo en el orden de registro. Los resultados se reportan en la Sección 4.3.7

3.3.4. Efecto de los sulfonatos de petróleo sintetizados sobre un crudo colombiano mediante prueba de detergencia estática

3.3.4.1 Prueba de detergencia estática para determinar el porcentaje de limpieza del surfactante a la roca. Las pruebas de detergencia estáticas se emplearon con el fin de determinar la capacidad de limpieza que poseen el surfactante sintetizado en solución acuosa. Para la prueba se trabajó con arena Ottawa y un crudo de 16,8 °API, en la Tabla 1 se muestran las características del hidrocarburo empleado. La relación crudo/arena utilizada fue aproximadamente de 0.22, es decir, se emplearon 130 g de crudo y 596 g de arena Ottawa, la relación se muestra en la ecuación (4), donde teniendo en cuenta la cantidad de crudo y arena se calculó el porcentaje de crudo en la mezcla cuyo valor es de 17.91% mediante la ecuación (5) y para hallar la cantidad de crudo presente en la mezcla crudo/arena utilizada en la relación, se determinó mediante la ecuación (6) (Melo y Márquez, 2021).

$$\text{Relación } \frac{C}{A} = \frac{130\text{g}}{596\text{g}} = 0.218 \quad (4)$$

$$\% \text{ crudo} = \frac{\text{Peso crudo (g)}}{\text{Peso mezcla (g)}} = \frac{130\text{g}}{130\text{g} + 596\text{g}} = 17.91\% \quad (5)$$

$$\text{Crudo en muestra (g)} = \frac{17.91}{100} * \text{Peso muestra empleada (g)} \quad (6)$$

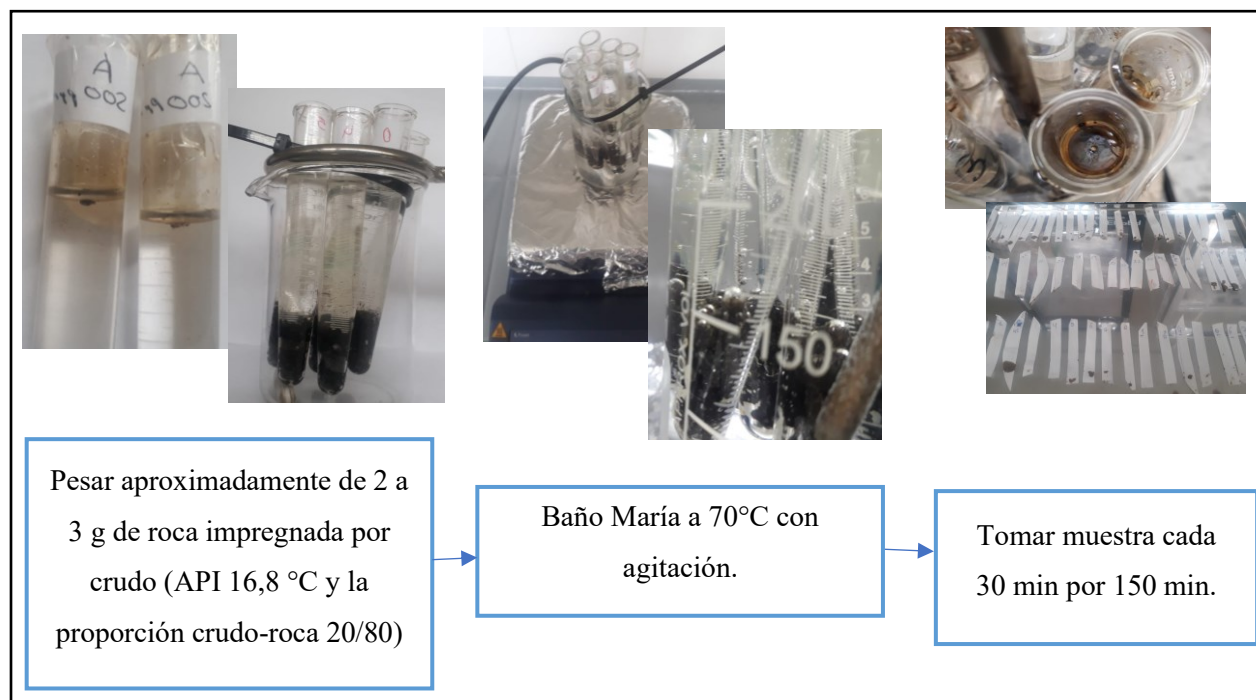
Tabla 3.*Diseño de pruebas experimentales de detergencia estática.*

Prueba	Tipo de surfactante	Concentración de surfactante
1		200 ppm
2	Surfactante 1 (1:1)	500 ppm
3		1000 ppm
4		200 ppm
5	Surfactante 2 (2:1)	500 ppm
6		1000 ppm
7		200 ppm
8	Surfactante 3 (5:1)	500 ppm
9		1000 ppm

Para la prueba de detergencia se prepararon tres disoluciones de concentración 200 mg/L, 500 mg/L y 1000 mg/L para cada sulfonato como se observa en la Tabla 3. Continuando con la prueba se procedió a realizar el montaje con plancha de calentamiento, agitación mecánica y termocupla para mantener la temperatura a 60 °C, con el propósito de trabajar con la temperatura del yacimiento. Este método fue descrito por Árquez Hernández, L. C. et al., (2021), el cual se observa en la Figura 10. Inicialmente se agregó de 2 a 3 gramos de crudo/arena a un tubo de ensayo, luego se adicionó 10 mL de disolución de sulfonatos de petróleo previamente preparada, utilizando como disolvente el agua destilada y se sumergió al baño María con temperatura 70°C para asegurar que la temperatura interna de la muestra sea de 60 °C. La toma de muestra del eluyente de crudo se realizó cada 30 min durante 150 min.

Figura 10.

Esquema experimental para la prueba de detergencia estática.



Para cuantificar el crudo liberado en los intervalos de tiempo establecidos en la Tabla 4 se empleó un material adsorbente (papel de filtro delgado) para atrapar al crudo, este material fue rotulado y pesado antes de la prueba. Las pérdidas de agua fueron mínimas ya que a finalizar la prueba no fue apreciable. Se llevó un registro de número de material y tiempo del sobrenadante recolectado, donde por diferencia de peso se obtuvo el crudo recuperado en gramos mediante el uso de la Ecuación (7), cuyo porcentaje de crudo liberado final se obtuvo mediante la Ecuación (8). Los resultados de las pruebas de detergencia se reportan en la Sección 4.4.

$$\text{Peso crudo liberado} = \text{peso después} - \text{peso antes} \quad (7)$$

$$\% \text{ Crudo liberado} = \frac{\text{Peso crudo liberado (g)}}{\text{crudo en muestra (g)}} * 100 \quad (8)$$

Tabla 4.

Intervalos de tiempo para la prueba de detergencia estática.

Tiempo	Tiempo (min)
t ₀	0
t ₁	30
t ₂	60
t ₃	90
t ₄	120
t ₅	150

Nota. En la tabla se relaciona los intervalos de tiempo establecidos para la realización de la prueba de detergencia estática.

3.3.4.2. Determinación final del porcentaje de surfactante en la prueba de detergencia.

El porcentaje final de los sulfonatos de petróleo después de la prueba de detergencia fue hallada mediante espectroscopia UV-Vis, dichos espectros fueron tomados con el equipo Multiskan™ GO Microplate® (Thermo Fischer Scientific©, España). Con los espectros UV-Vis obtenidos en la Sección 4.3.1 se seleccionó el pico de mayor absorbancia para determinar la longitud de onda (λ) para construir una curva de calibración de absorbancia vs concentración, donde mediante regresión lineal y aplicando la ley de Beer Lambert, se determinó la concentración de surfactante final y se normalizo para hallar el porcentaje final de sulfonato de petróleo de la

prueba de detergencia estática. Los resultados de la caracterización de los efluentes obtenidos se reportan en la Sección 4.4.1.

4. Análisis de resultados

4.1. Caracterización del crudo

El crudo utilizado para la síntesis y la prueba de detergencia se caracterizó mediante el fraccionamiento SARA, utilizando el método de cromatografía en columna con solventes de diferentes polaridades que separó el crudo en cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, cuyos porcentajes se muestran en la Tabla 5. En el Apéndice A se observa la imagen de las fracciones SARA del Crudo.

Tabla 5.

Fraccionamiento SARA del crudo 16,8 °API.

Fracción	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
Valor (%)	41.69	24.56	29.55	4.20

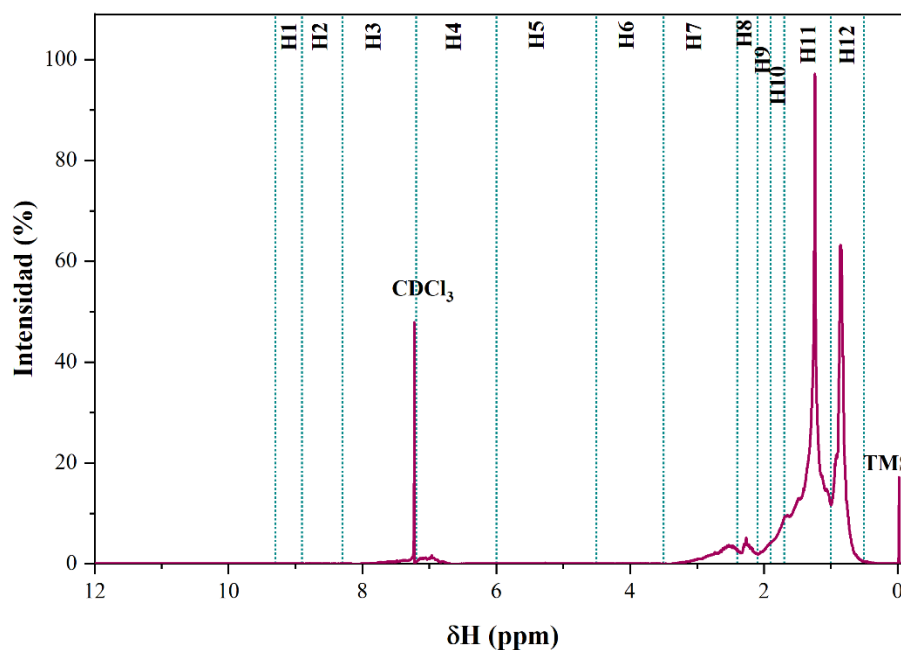
Nota. La tabla presenta los resultados de la cuantificación de los asfaltenos y máltenos obtenidos en el fraccionamiento SARA, mediante la caracterización de un crudo pesado de 16.8 °API.

La Figura 11 muestra el espectro RMN-¹H del crudo pesado, el cual se dividió en 12 zonas descritas en la Tabla 2, con el fin de tener una mayor facilidad para determinar los parámetros moleculares promedio a partir de las ecuaciones (1) (2) y (3) dichas en la Sección 3.3.3.5.

Se empleó el tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia interna debido a que posee una señal de resonancia fuerte y nítida de sus 12 protones, con un desplazamiento químico. Los resultados de la determinación de parámetros moleculares se muestran en la Sección 4.3.5. Donde el número promedio de hidrógenos alifáticos en cadenas alquílicas (n) es mayor al número de anillos sustituidos (r) y el factor de hidrógenos aromáticos (F_{HA}) es de 0.0552, por lo que este crudo es un buen candidato para la síntesis, ya que posee un contenido significativo de hidrógenos aromáticos y por un porcentaje de fracción aromática superior al 20% (Pachón et al., 2014).

Figura 11.

Espectro RMN- 1H del crudo pesado estudiado.



4.2. Síntesis de los sulfonatos de petróleo

Los sulfonatos de petróleo son un tipo común de tensoactivo utilizado en técnicas de recuperación mejorada de petróleo. Estos se obtienen sulfonando directamente el petróleo crudo,

pero más frecuentemente en los destilados aromáticos al vacío o cualquier porción de estos destilados donde la presencia de hidrocarburos no es significativamente diferente de la que se encuentra en el petróleo crudo (Chávez et al., 2003).

En la Tabla 6 se relacionan los resultados obtenidos de la síntesis de sulfonatos de petróleo en las proporciones crudo-ácido Surf-1 (1:1), Surf-1 (2:1) y Surf-1 (5:1), donde la mayor cantidad de sulfonatos de petróleo la obtuvo de la proporción crudo/ácido de 1:1, por lo que el reactivo limitante de la reacción es el ácido sulfúrico y el porcentaje se vio afectado principalmente por la agitación y el crudo, ya que después de un tiempo el crudo se volvió muy denso y no fue posible su agitación por el tiempo requerido de tres horas (Basu & Shravan 2008).

Tabla 6.

Síntesis de sulfonatos de petróleo (SP).

Réplica	Surf.	Crudo: H ₂ SO ₄ 97%	Crudo (g)	SP (g)	Crudo no sulfonado (g)	Porcentaje sintetizado (%)
1	1	1:1	47.06	5.8664	41.1936	12.4658
	2	2:1	52.01	2.3086	49.7014	4.4388
	3	5:1	47.03	0.2589	46.7711	0.5505
2	1	1:1	44.84	35.778	9.062	79.7904
	2	2:1	45.40	7.1117	38.2883	15.6645
	3	5:1	45.12	0.8678	44.2522	1.9233
3	1	1:1	40.73	5.0221	35.7079	12.3302
	2	2:1	41.93	3.7526	38.1774	8.9497
	3	5:1	40.07	0.3405	39.7295	0.8498

Nota: La tabla representa los resultados de los sulfonatos de petróleo obtenidos de tres réplicas utilizando la misma metodología para la síntesis.

La réplica 2 del surf-1 obtuvo el porcentaje sintetizado más elevado debido al incorrecto control de la temperatura, ya que esta fue superior a la recomendada por la literatura, por lo que puede ocurrir otras reacciones que hagan que la muestra se contamine y su porcentaje sea elevado.

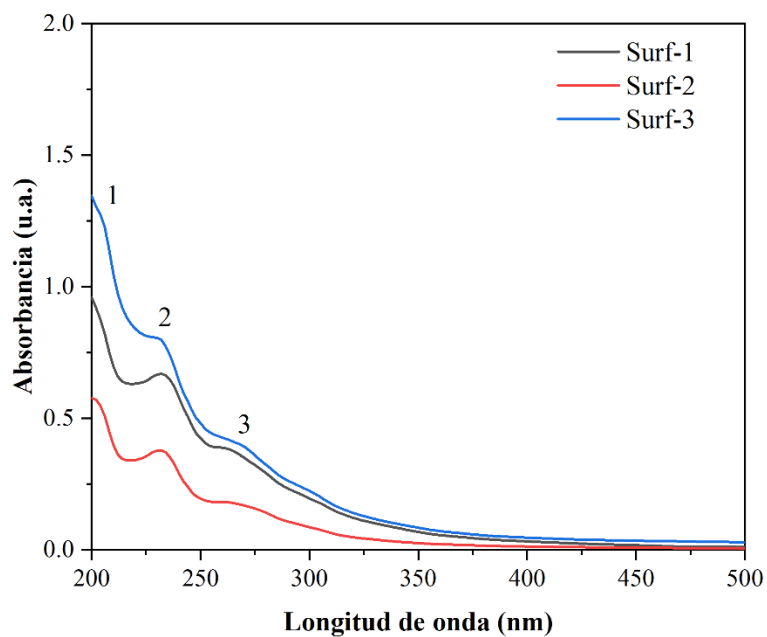
4.3. Determinación de las propiedades tensoactivas, composicionales y térmicas de los sulfonatos de petróleo

4.3.1. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Vis obtenidos de las disoluciones de 500 mg/L de sulfonatos de petróleo sintetizados (Surf-1, Surf-2 y Surf-3) se muestran en la Figura 12, en donde se observa la presencia de tres bandas de absorbancia, a 210 nm correspondiente a compuestos aromáticos de un anillo, otra a 232 nm por la presencia de compuestos aromáticos de dos anillos y otra a 262 nm para compuestos aromáticos de triple anillo. Por último, la banda Soret a 412 nm, muestra información de los compuestos porfirínicos metálicos (Banda-Cruz, E. E. et al. 2020). El espectro muestra que hay indicativo de mayor concentración de compuestos aromáticos de un anillo, para los sulfonatos de petróleo (Pachón et al., (2014); Djedri et al., (2010)).

Figura 12.

Evaluación de la absorción máxima de sulfonatos de petróleo por espectroscopia UV-Vis.



Nota: Espectros UV-Vis de los sulfonatos de petróleo sintetizados a una concentración de 500 mg/L

Tabla 7.

Absorbancia de los sulfonatos de petróleo sintetizados.

Sulfonato de petróleo	Absorbancia			
	Un anillo aromático 202 nm	Doble anillo aromático 231 nm	Triple anillo aromático 264 nm	Porfirínico 412 nm
Surf-1 (1:1)	1.30	0.809	0.415	0.0407
Surf-2 (2:1)	0.934	0.667	0.386	0.0209
Surf-3 (5:1)	0.574	0.379	0.177	0.0141

4.3.2. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia FTIR

La espectroscopia infrarroja es una técnica que permite interpretar la cantidad de energía absorbida en el infrarrojo por los grupos funcionales presentes en la muestra de estudio, esto ocurre cuando la frecuencia natural de vibraciones enlaces y grupos coinciden con la frecuencia aplicada, lo que produce vibraciones moleculares, que se pueden clasificar como flexiones (bending) o estiramientos (stretching), los estiramientos son producidos por la modificación de las distancias de enlace entre dos átomos que pueden ser de manera simétrica (ν_s) o asimétrica (ν_{as}). En las flexiones se modifica el ángulo entre dos enlaces, por lo que se subclasifican en tijereteo (scissoring, δ), balanceo (rocking, ρ), torsión (twisting, τ) y aleteo (wagging, ω). Estos tipos de vibraciones moleculares absorben en diferentes frecuencias a lo largo de la región infrarroja ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), lo que forman espectros únicos para las diferentes especies de moléculas (Akash y Rehman, K. 2020).

En la Tabla 8 se visualizan las bandas de los estiramientos y flexiones de los diferentes grupos funcionales de los surfactantes estudiados.

Tabla 8.

Asignación de grupos funcionales presentes en los surfactantes mediante espectroscopia infrarroja.

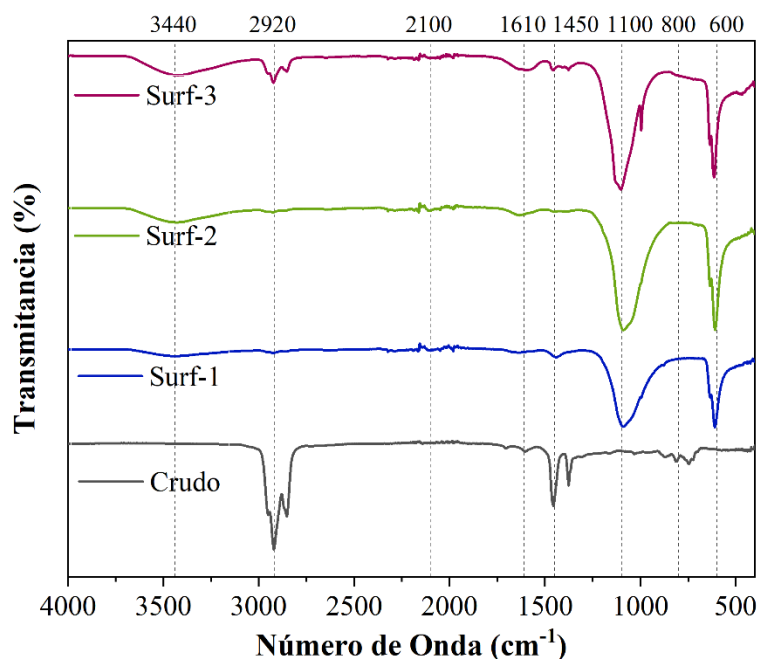
Número de Onda (cm^{-1})	Símbolo	Descripción
3.550 a 3.100 ν (OH)	ν (OH)	Estiramiento del grupo OH
~ 2.950	ν_{as} (CH_3)	Estiramiento asimétrico del CH_3 .
~ 2.920	ν_{as} (CH_2)	Estiramiento asimétrico del CH_2 .
~ 2.855	ν_s (CH_2) & ν_s (CH_3)	Estiramiento simétrico del CH_2 y CH_3 .
1.610	ν (-Ph)	Estiramiento del anillo fenilo

1.450	δ (CH ₂)	Flexión del CH ₂ .
1.415	ν_{as} (SO ₃)	Estiramiento asimétrico del SO ₃ .
1.370	δ (CH ₃)	Flexión del CH ₃ .
1.300 a 1.176	ν_s (S=O)	Estiramiento del S=O
1.200 a 1.000	ν (C-O)	Estiramiento del C-O
1.250 a 986	ν (SO ₄)	Estiramiento del SO ₄ .
1.040 a 992	ν_s (SO ₃)	Estiramiento simétrico del SO ₃ .
820	δ_{oop} (=C-H) (1H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (1H)
755	δ_{oop} (=C-H) (2H ó 3H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (2H or 3H)
690	δ_{oop} (=C-H) (4H)	Flexión aromática fuera del plano =C-H (4H)

Los sulfonatos de petróleo pueden ser caracterizados por esta técnica dado que son compuestos orgánicos que absorben en el rango del infrarrojo. En la Figura 13 se muestran los espectros FTIR-ATR de los surfactantes sintetizados y del crudo utilizado para la síntesis, donde en los sulfonatos se observan los equivalentes a la cabeza hidrofílica en la región de 1.200-500 cm⁻¹.

Figura 13.

Espectros infrarrojos de los sulfonatos de petróleo sintetizados



En la región de 4.000-3.000 cm⁻¹ se observa una banda suave relacionada con el estiramiento de -OH, la cual puede asociarse a la humedad en ellos debido a su parte hidrofílica, la cual fue de mayor a menor, de acuerdo con la cantidad de ácido empleado en la síntesis y no es observable en el crudo.

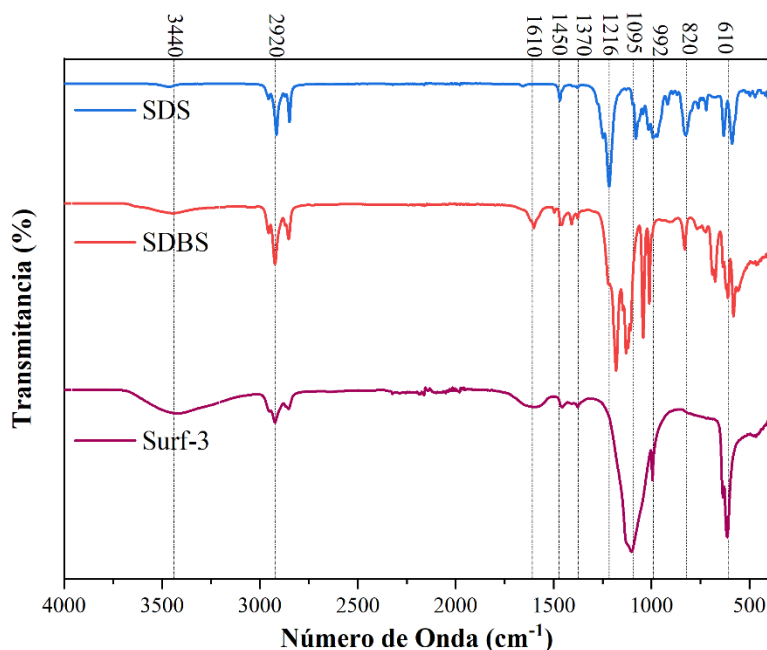
Continuando con la región 3.000-2.800 cm⁻¹ se muestra la banda de los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, en el crudo presenta enlaces C-H alifáticos y en los surfactantes sintetizados los C-H aromáticos, solo es observable en el Surf-3 (sulfonato de petróleo sintetizado en proporción 5:1), esto es debido a la presencia de anillos aromáticos policondensados. Donde a mayor cantidad de ácido, más de un grupo sulfónico se adiciona y hay una menor cantidad de enlaces C-H. Por otro lado, en la región 1.610 cm⁻¹ y 1.450 cm⁻¹ corresponde a la vibración del anillo de benceno, la señal en 1.370 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de flexión del grupo -CH₃.

En los sulfonatos de petróleos (SP), se obtuvieron fuertes bandas de absorción a 1.950 cm^{-1} y 600 cm^{-1} respectivamente, lo que indica la presencia de vibraciones de los enlaces S=O y S-O en el grupo sulfonato, estas regiones concuerdan con lo reportado en la literatura (Xiaoke Ma et al. (2021)). Donde la región fuera del plano en 800 cm^{-1} pertenece al enlace =C-H (2H o 3H) y solo es observable en el crudo.

Adicionalmente, con la finalidad de comparar el surfactante sintetizado con surfactantes comerciales, uno alifático (SDS) y otro aromático (SDBS) se realiza la Figura 14. Donde se observa que estos surfactantes tienen en común el grupo sulfato y son diferentes al Surf-3, por lo que en la región de $1400\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ son muy diferentes, donde la banda de estiramiento de -OH producida por el carácter hidrofílico del tensoactivo es más pronunciada en el Surf-3. En la región $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ muestra los estiramientos C-H que son similares entre el SDBS y el Surf-3, por lo que son aromáticos y presentan el estiramiento del anillo aromático alrededor de 1610 cm^{-1} , mientras que el de SDS corresponde a C-H alifáticos y no presenta esta banda.

Figura 14.

Comparación de espectros infrarrojos de surfactantes comerciales y Surf-3.



4.3.3. Determinación de la concentración micelar crítica de los sulfonatos de petróleo

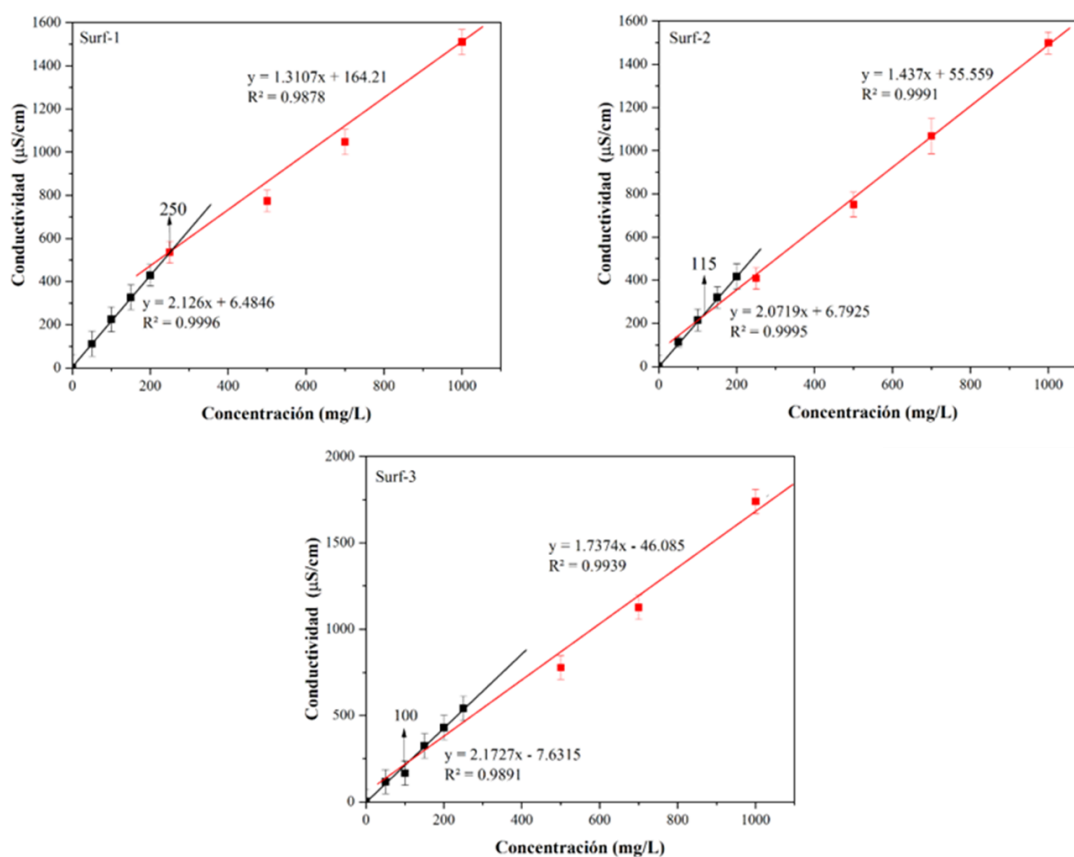
La concentración micelar crítica (CMC) es un punto de concentración donde se produce agregación de las moléculas anfifílicas en disolución, que es observable debido al cambio brusco en diferentes propiedades físicas como tensión superficial, presión osmótica, densidad, conductividad eléctrica e índice de refracción. Para los surfactantes el método más utilizado es la conductividad eléctrica, ya que en disolución el tensoactivo se disocia y posee una carga eléctrica la cual permite conducir electricidad y es proporcional a la concentración de surfactante en el medio acuoso (Swara Deodhar et al., (2020); Toirac, M. et al., (2021)).

Debido a que los sulfonatos de petróleo sintetizados son surfactantes de tipo aniónico se puede aplicar la conductimetría para hallar la CMC. En la Figura 15 se visualiza la CMC de los tensoactivos sintetizados a 25°C en donde se encontró el punto de intersección entre dos rectas en

los puntos 250 mg/L para Surf-1, 115 mg/L para surf-2 y 100 mg/L para Surf-3, siendo este el valor promedio experimental de la CMC de los sulfonatos de petróleo sintetizados. En la literatura se reportan CMC para sulfonatos de petróleo desde 100 mg/L hasta los 4000 mg/L, su variación depende de las condiciones de síntesis y materia prima, ya que esta varía mucho debido al API del crudo, destilados de este o las fracciones del crudo como gas oleo de vacío, de las que son sintetizados los sulfonatos de petróleo. (Basu & Shravan, (2008); Fang Yu et al., (2008); González et al., (2000)).

Figura 15.

Conductividad en función de la concentración para los Surf-1 (1:1) , Surf-2 (2:1) y Surf-3 (5:1)



Nota. El gráfico muestra las barras de error que fueron ampliadas x100 para una mejor visualización.

4.3.4. Determinación de la salinidad adecuada de los surfactantes

En los tensoactivos el factor que tiene mayor influencia en su adsorción a la roca es la salinidad, ya que reduce las fuerzas de repulsión existentes entre ellos, en especial en surfactantes iónicos. Además, la gran mayoría de surfactantes son afectados por la alta salinidad del medio en el que se emplean, ya que se produce su precipitación debido a la interacción de iones monovalentes y divalentes provenientes de las sales con el surfactante aplicado (Belhaj et al., 2020). Por esta razón, es necesario hallar formulaciones de surfactantes resistentes a la salinidad y la dureza, por lo que se analizó el efecto que tenía el cloruro de sodio (NaCl), que se encuentra en mayor concentración en los yacimientos colombianos, en los sulfonatos de petróleo sintetizados.

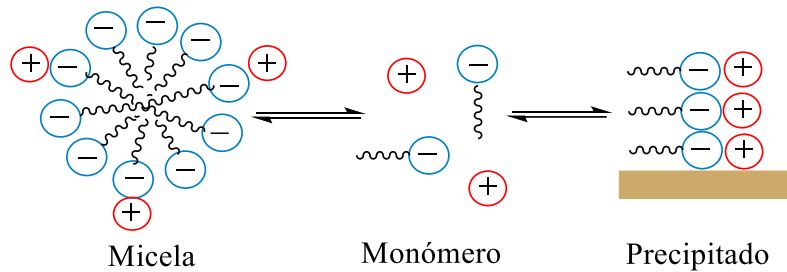
Para este fin se determinó el cambio en la conductividad de las diferentes disoluciones de NaCl antes y después de adicionar el surfactante a una concentración de 500 mg/L, la cual es superior a la CMC de todos los surfactantes de petróleo estudiados, esta forma es usualmente empleada en los procesos de recuperación mejorada de petróleo y en pruebas de detergencia.

En la Figura 16 se observa un diagrama esquemático del equilibrio básico entre el sistema donde existen dos equilibrios, el monómero-micela y el monómero-precipitado, los tensoactivos pueden estar en estos tres entornos, donde el contra ion puede estar como especie no asociada; unido a la superficie de la micela y como un precipitado (Stelliner et al., 1988).

El equilibrio de solubilidad se desplaza hacia la precipitación de surfactante en la medida que se incrementa la concentración de NaCl en la solución por el principio de Le Chatelier, donde se favorece el sentido inverso de la Ecuación (9) y el precipitado es una sal formada por neutralización de carga del tensoactivo iónico con el contra ion que aporta el electrolito.

**Figura 16.**

Diagrama esquemático del equilibrio básico entre el sistema surfactante aniónico/electrolito.

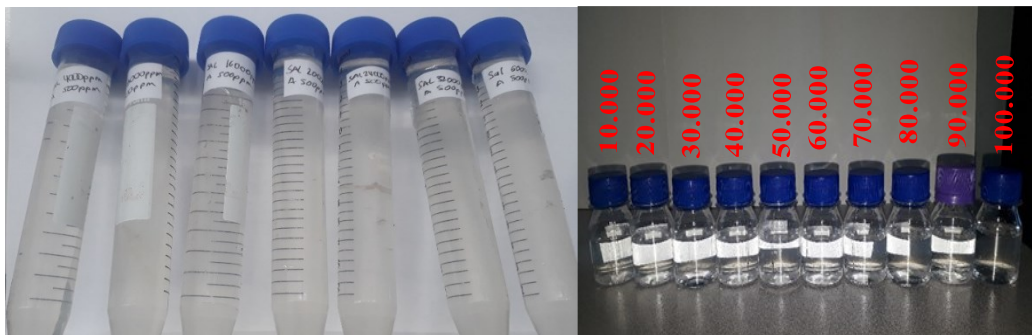


Nota. El gráfico muestra el equilibrio al adicionar sal monovalente en disolución de surfactante iónico. Adaptado de “Precipitation phenomena in mixtures of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions” (p. 188) Por Stelliner et al., (1988), Journal of Colloid and Interface Science, Vol 123, No. 1.

En el caso de los sulfonatos de petróleo sintetizados no se observó precipitado en el rango de estudio de 10000mg/L hasta 60000 mg/L por este motivo se llevó la curva hasta 100000 mg/L para determinar visualmente el rango de precipitación, el cual no fue observable como se visualiza en la Figura 17.

Figura 17.

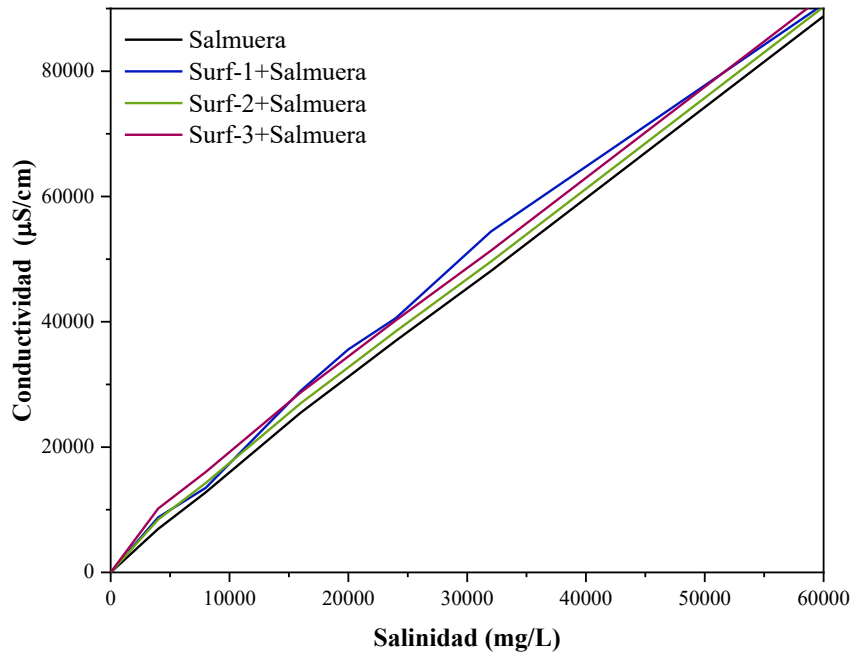
Efecto de la concentración de cloruro de sodio en los sulfonatos de petróleo sintetizados.



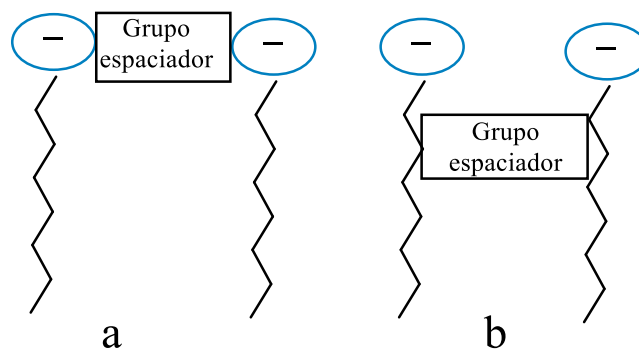
La no precipitación del surfactante se confirmó, ya que la conductividad del surfactante en solución salina fue superior a la solución de cloruro de sodio puro en el rango de 10000 a 60000 mg/L a una concentración de surfactante de 500 ppm, como se observa en la Figura 18. Por lo que, los sulfonatos de petróleo sintetizados presentan una alta resistencia a la salinidad lo que indica que son altamente hidrófilos. Esto puede ser debido a que por este método de síntesis se estén formando surfactantes tipo *Gémini*, que consiste en dos tensioactivos convencionales unidos covalentemente a través de un espaciador como se muestra en la Figura 19, cuya estabilidad en soluciones altamente salinas y duras es reportada en la literatura (Hou, Baofeng et al., (2019); Gao, Bo, and Mukul M. Sharma, (2012)).

Figura 18.

Efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la conductividad de los sulfonatos de petróleo sintetizados Surf-1 (1:1), Surf-2 (2:1) y Surf-3 (5:1), a una concentración de 500 ppm.

**Figura 19.**

Dibujo esquemático de surfactantes tipo Gémini.



Nota. El gráfico muestra el esquema de surfactantes tipo Gémini. Dos posibles posiciones conjuntas: a) entre grupos cabeza polar; b) cerca de los grupos de cabeza. Adaptado de “A New

Family of Anionic Surfactants for EOR” Por Gao, Bo, and Mukul M. Sharma, (2012) SPE-159700-MS.

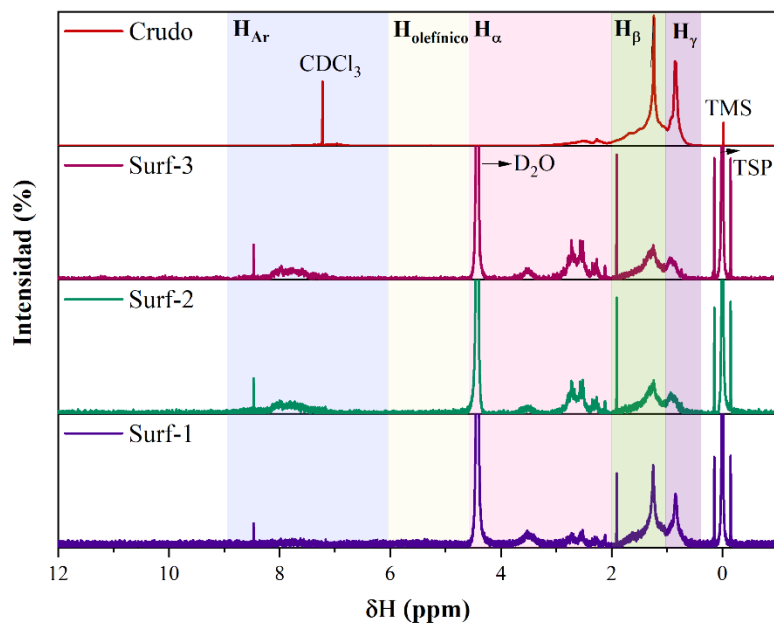
4.3.5. Caracterización de los surfactantes por espectroscopia RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es un método analítico que permite determinar parámetros composicionales de una muestra, que ha sido empleada para determinar agregaciones y la micelización en los surfactantes, a partir del estudio de sus características espectrales como desplazamientos químicos o las posiciones de las señales de resonancia en la escala de frecuencias de RMN, que dependen de la estructura, la polaridad del disolvente, el ambiente químico y la asociación de moléculas (Idiyatullin et al., 2013).

Para el análisis se utilizó como referencia interna el ácido trimetilsililpropanoico (TSP) que contiene el grupo trimetilsililo y es comúnmente utilizado para disolventes acuosos como el agua deuterada (D₂O) (Pohl, L y Eckle M. (1969). Adicionalmente el equipo se operó a una temperatura de 60 °C debido a que la intensidad de las señales fue muy baja, ya que la muestra es poco soluble en el disolvente empleado. Los espectros se muestran en la Figura 20 y los datos obtenidos de los espectros se muestran en la Tabla 9. Al comparar el espectro de RMN del crudo con el de los surfactantes, se observa una similitud en los hidrógenos unidos a carbonos en la posición beta y gamma. Un indicativo de la presencia de átomos electronegativos (O,S,N, halógeno), es el desplazamiento o incrementando su valor δH en la región 8-9 ppm, ya que entre más cercano este el protón al átomo electronegativo, su corrimiento será mayor hacia la izquierda (Soderbeg, 2019), lo que hace necesario un análisis elemental para confirmar la presencia del grupo sulfonato (-SO₃).

Figura 20.

Espectro RMN-¹H del crudo y los sulfonatos de petróleo sintetizados.

**Tabla 9.**

Asignación de protones presentes en los sulfonatos de petróleo y el crudo mediante espectroscopia RMN-¹H.

Asignaciones	Cambio Químico (ppm)	Área Integrada Surf-1	Área Integrada Surf-2	Área Integrada Surf-3	Área Integrada Crudo
H_{Arom.}: Hidrógenos unidos a carbonos aromáticos.	6.0-9.0	0.51	1.32	1.59	5.52
H_{olefinicos} : Hidrógenos olefínicos	4.5-6.0	14.19	12.90	0.08	0
H_α: Hidrógenos unidos a carbonos en sustitución α a aromáticos.	2.0-4.5	80.93	83.14	95.10	8.94

H_β : Hidrógenos unidos a carbonos en sustitución β a aromáticos.	1.0-2.0	3.17	1.98	2.29	53.00
H_γ : Hidrógenos unidos a carbonos en sustitución γ a aromáticos.	0.5-1.0	1.20	0.66	0.94	32.54

El mayor contenido de hidrógenos unidos a carbonos aromáticos en su estructura lo tiene el crudo y el Surf-1 tiene el valor más bajo en su estructura. Mientras que el Surf-3 tiene un mayor contenido entre los surfactantes. Se observa una mayor cantidad de hidrógenos sustitución α a aromáticos en comparación con la β y γ para los surfactantes, mientras que en el crudo es mayor β y γ respectivamente. Los parámetros estructurales de relación de hidrógenos alifáticos en cadenas alquílicas (n), el número de anillos sustituidos (r) y el factor de hidrógenos aromáticos (F_{HA}) se calcularon a partir de las ecuaciones (1) (2) y (3) descritas en la Sección 3.3.3.5 y los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.

Parámetros estructurales de los sulfonatos de petróleo preparados y el crudo.

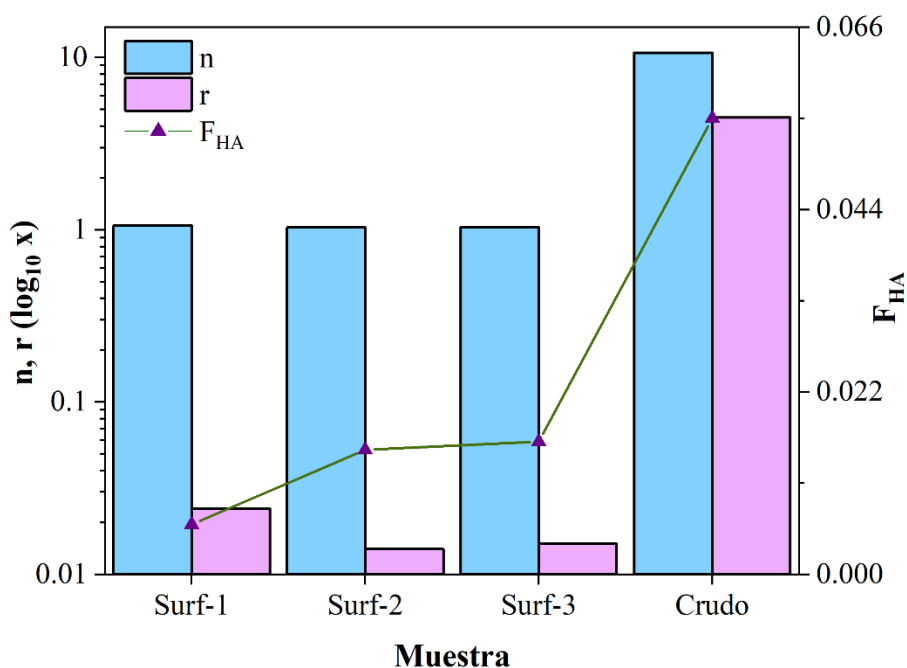
Parámetros estructurales	Surf-1	Surf-2	Surf-3	Crudo
Relación de hidrógenos alifáticos en cadenas alquílicas (n)	1.06	1.03	1.03	10.63
Número de anillos sustituidos (r)	0.024	0.014	0.015	4.49
Factor de Hidrógenos aromáticos (F_{HA})	0.0060	0.0153	0.0159	0.0552

Los sulfonatos de petróleo sintetizados obtuvieron parámetros n , r y F_{HA} más bajos en comparación con el crudo, donde n es mayor a r . De los surfactantes sintetizados, el Surf-1 fue el

que tuvo un mayor parámetro r , donde Surf-2 y Surf-3 tienen parámetros n y r similares. El factor de hidrógenos aromáticos fue mayor en el Surf-3 con un valor cercano a 0.016, como se muestra en la Tabla 10 y Figura 21.

Figura 21.

Gráfica de los parámetros moleculares n , r y F_{HA} para los sulfonatos de petróleo (escala logarítmica para n, r con el fin de apreciar los datos de r).



4.3.6. Análisis TGA/DSC de los surfactantes

El análisis de TGA se realizó para los tres tipos de surfactantes con la finalidad de comparar su comportamiento y determinar su viabilidad en campo. Estos fueron los sulfonatos de petróleo sintetizados en relación crudo/ácido 1:1 (Surf-1), 2:1 (Surf-2) y 5:1 (Surf-3).

Para el análisis TGA los compuestos fueron puestos a prueba en un rango de temperatura de 30°C hasta 950°C a presión constante y controlada por 94 minutos, con una rampla de temperatura de 10°C/min y bajo atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 mL/min.

La Figura 22 muestra la degradación térmica para Surf-1, Surf-2 y Surf-3, donde las regiones horizontales muestran un cambio en la clasificación de los componentes. La pérdida de masa entre 30°C hasta los 200°C puede atribuirse a la pérdida de humedad debido a la hidrofilia de los surfactantes sintetizados y a compuestos aromáticos de muy bajo peso molecular. Los demás cambios composicionales se dan debido a compuestos aromáticos de un mayor peso molecular, por lo que el Surf-1 es el que más componentes aromáticos con alto peso molecular tiene, ya que estos poseen mayor resistencia térmica, por los que su porcentaje de masa final fue de 97.404%, lo que indica una pérdida máxima de 2.596% después de 94 min, seguidamente el Surf-2 con 3.507%. Mientras que el Surf-3 está compuesto mayoritariamente de componentes livianos con una pérdida de masa de 38.37%, donde se convierte en carbón cuando alcanza los 950 °C y alcanza un porcentaje masa de 92.421%. La Tabla 11 se registran los cambios de composición en determinados rangos de temperatura para cada surfactante.

Tabla 11.

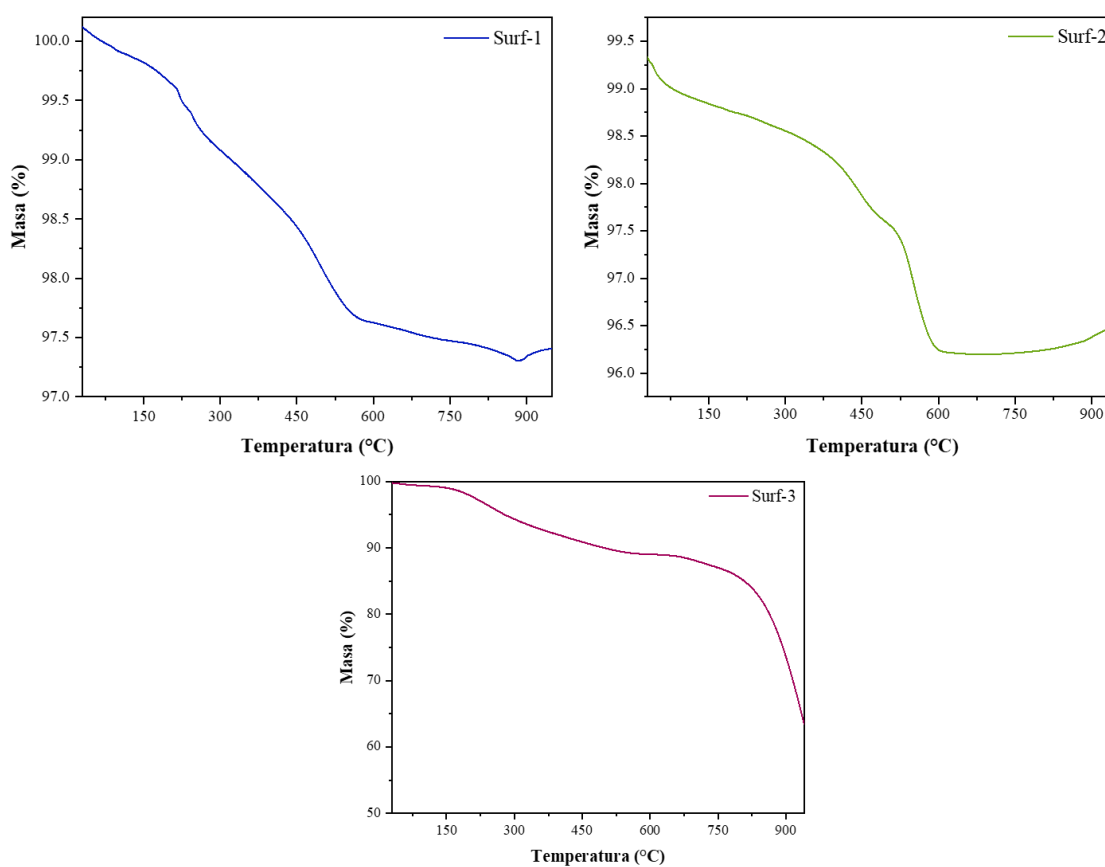
Comparación de temperaturas para analizar la variación de los resultados de la prueba TGA para los surfactantes.

Muestra	Temperatura (°C)	%masa Inicial	% masa Final
Surf-1	30-200	100.119	99.658
	200-570	99.658	97.665
	570-870	97.665	97.332
	870-950	97.332	97.404
Surf-2	30-150	99.329	98.840
	150-352	98.840	98.402
	352-520	98.402	97.462

	520-600	97.462	96.217
	600-950	96.217	96.493
Surf-3	30-181	99.819	98.516
	181-600	98.516	89.030
	600-777	89.030	86.285
	777-948	86.285	61.630

Figura 22.

Curvas TGA para los sulfonatos de petróleo.



En el apéndice A se encuentran las gráficas de derivada de la curva de descomposición térmica para los surfactantes estudiados, esta curva aporta información que no es detectable en una curva de descomposición térmica normal, las señales entre 30-60°C pueden atribuirse a pérdida de humedad del material y compuestos aromáticos muy livianos. En la Figura 22, el Surf-1 presenta

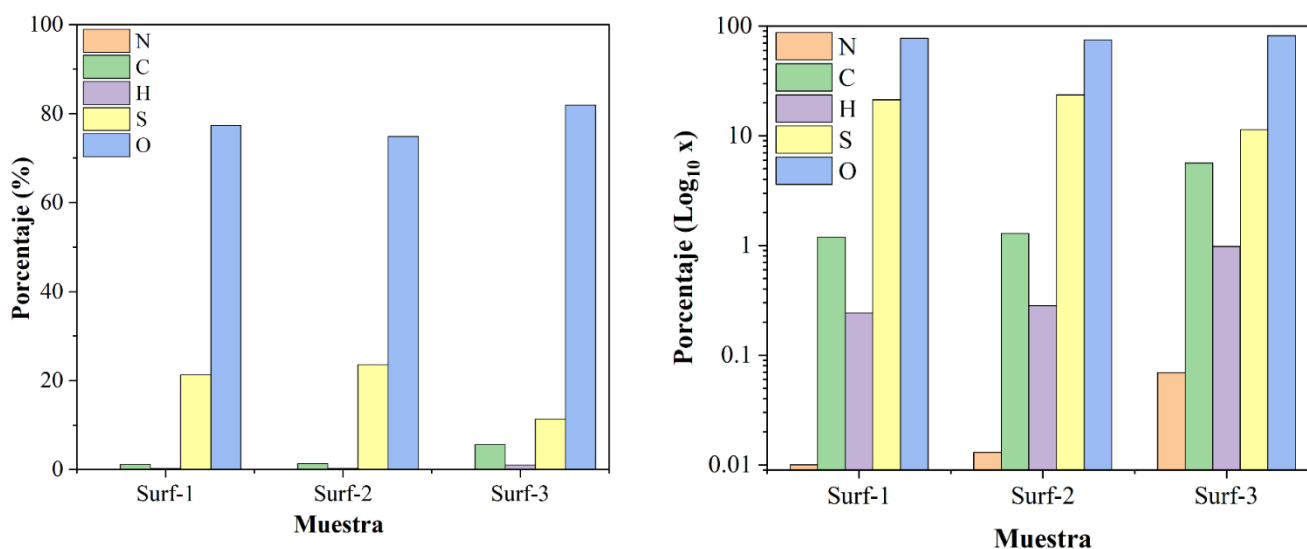
dos señales intensas, indicando que para una parte de los surfactantes la temperatura crítica de resistencia del material es de 221°C y para la mayor parte del compuesto es de 495°C. Para el Surf-2 un menor porcentaje del surfactante es térmicamente estable en 442°C y que la mayor parte de este compuesto es térmicamente estable a 556°C. Finalmente para el Surf-3, su máximo de estabilidad térmica es 252°C, por lo que Surf-2 fue el térmicamente más estable.

4.3.7. Análisis Elemental

La proporción de elementos (C, H, N, S, O) presentes en los sulfonatos de petróleo se llevó a cabo utilizando un analizador de combustión simultáneo Elementar Elcube, donde la muestra es quemada con un exceso de oxígeno y varias trampas con columnas de adsorción específicas del gas recolectan los productos de combustión (dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂) y agua (H₂O)), mientras el nitrógeno gaseoso (N₂) viaja directamente al detector. Los gases son liberados de las columnas solo después de que el pico del gas anterior regresa a la línea base, lo que garantiza la separación completa de los gases de referencia (Elementar, 2023). Los resultados del análisis elemental para los sulfonatos de petróleo se muestran en Figura 23, donde se observa un alto contenido del S y O para los tensoactivos, principalmente para Surf-1 (1:1), seguido del Surf-2 (2:1). El Surf-3 (5:1) tiene mayor contenido de C y H, primando el contenido de C sobre el H. Con el fin de un mejor análisis de las proporciones, se empleó la escala logarítmica en la Figura 24, ya que visualmente no se aprecian algunos elementos como el nitrógeno que fue mayor en el Surf-3.

Figura 23.

Gráficos de barras del análisis elemental C, H, N, S y O para los sulfonatos de petróleo.



Nota. Se presenta el gráfico de análisis elemental en porcentaje normal (lado izquierdo) y en escala logarítmica (lado derecho).

4.4. Evaluación de los sulfonatos de petróleo sintetizados

Los sulfonatos de petróleo son los surfactantes más empleados en la industria petrolera ya que permiten su aplicación en amplios intervalos de temperatura (Contreras y León, 2017). Los surfactantes Gémini aniónicos en particular tienen una solubilidad significativa en agua, forman micelas, reducen la tensión interfacial y exhiben un comportamiento reológico mucho más interesante que sus homólogos aniónicos convencionales.

La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde una superficie en la cual se encontraba previamente adsorbida; para que ocurra el fenómeno de adsorción y desorción deben coexistir el adsorbato y el adsorbente, donde el adsorbato hace referencia a la sustancia adherida (crudo 16.8 °API), mientras el adsorbente es definido como la superficie sólida donde se

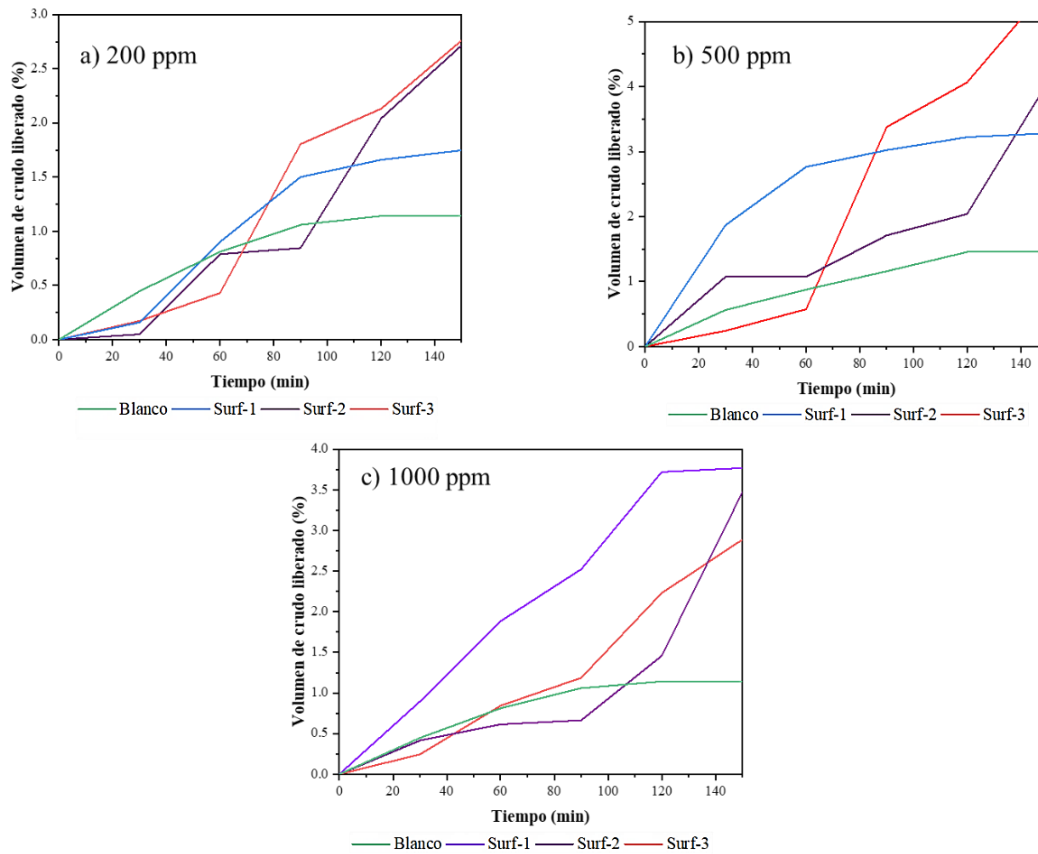
encuentra la sustancia de interés (arena Ottawa). El proceso de desorción es lo opuesto a la sorción, (es decir, adsorción o absorción), tiene lugar en un sistema que se encuentra en el estado de equilibrio de sorción entre la fase fluida y una superficie de adsorción cuando se reduce la concentración o presión de la sustancia adherida.

Químicamente, la desorción es la capacidad que tiene una sustancia de moverse con la fase móvil, es decir, cuanto más se desorbe una sustancia, es menos probable que se adsorba y, como resultado, en lugar de adherirse a la fase estacionaria, la sustancia se mueve con el frente del disolvente (surfactante). Mientras la temperatura se mantenga baja, se mantiene la adsorción. Sin embargo, la probabilidad de que se produzca el fenómeno de desorción aumenta a medida que aumenta la temperatura.

En la Figura 24, se presenta el comportamiento del porcentaje de crudo liberado en función del tiempo de los sulfonatos de petróleo Surf-1 (1:1), Surf-2 (2:1) y Surf-3 (5:1) en las concentraciones de 200 ppm, 500 ppm y 1000 ppm. Donde en las figuras (a), (b) y (c) se aprecia que los sulfonatos de petróleo que tienen mejor desorción son de la proporción crudo/ácido de 5:1 (Surf-3) con porcentajes aproximados de 2.7%, 5.0% y 2.8% de crudo liberado a los 150 min transcurridos, respectivamente en el orden de las concentraciones nombradas anteriormente. El otro surfactante que presenta un buen comportamiento en el porcentaje de crudo recuperado es el surf-2, con 2.6%, 3.8% y 2.7%, lo que se atribuye a su propiedad tensoactiva.

Figura 24.

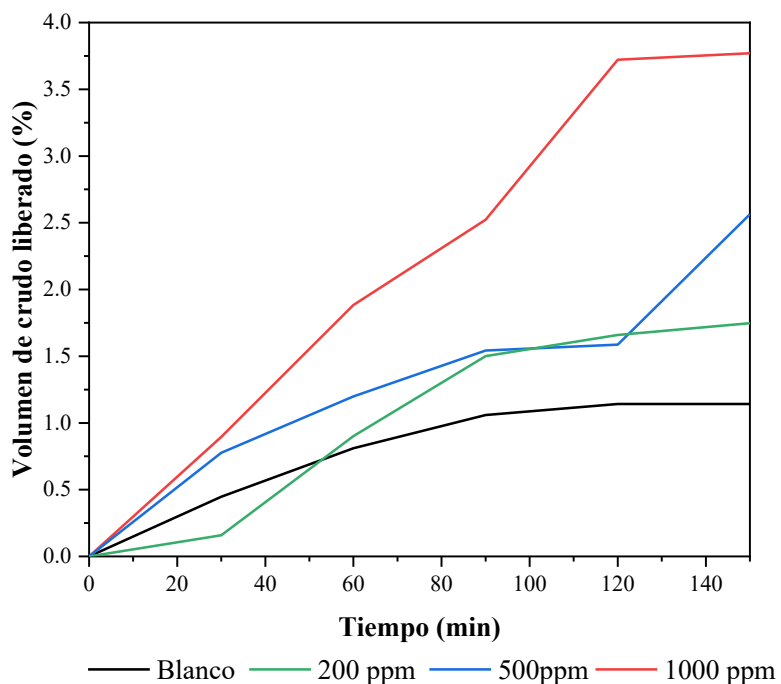
Desorción con los sulfonatos de petróleo a una concentración de (a) 200 ppm, (b) 500 ppm y (c) 1000 ppm



Se analiza que para el surf-1 (1:1), hay una mayor desorción en la concentración de 1000 ppm de la solución de los sulfonatos de petróleo, dando como resultado un porcentaje de 3.7% de crudo liberado, según se observa en la Figura 25. También se analiza que la concentración de 200 ppm obtuvo una menor recuperación de crudo, con el 1.5%.

Figura 25.

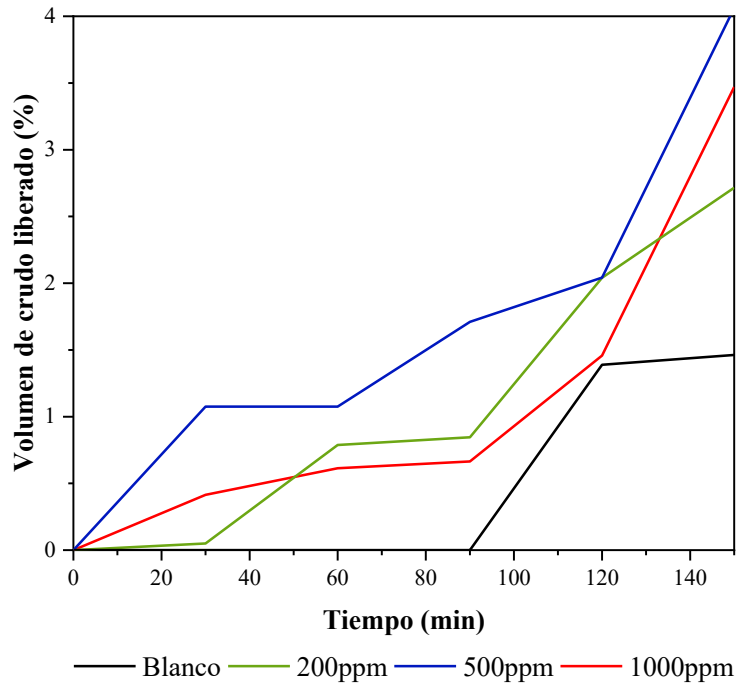
Desorción con los sulfonatos de petróleo de proporción crudo/ácido 1:1 (Surf-1).



En la Figura 26, se observa que el surf-2 de proporción crudo/ácido de 2:1 presenta un mejor comportamiento en el porcentaje de crudo liberado hasta 4% en el tiempo transcurrido de 150 min, a una concentración de 500 ppm. Teniendo una mejor desorción a comparación del surf-1, que para llegar a ese porcentaje de crudo liberado requiere de una mayor concentración de los sulfonatos de petróleo.

Figura 26.

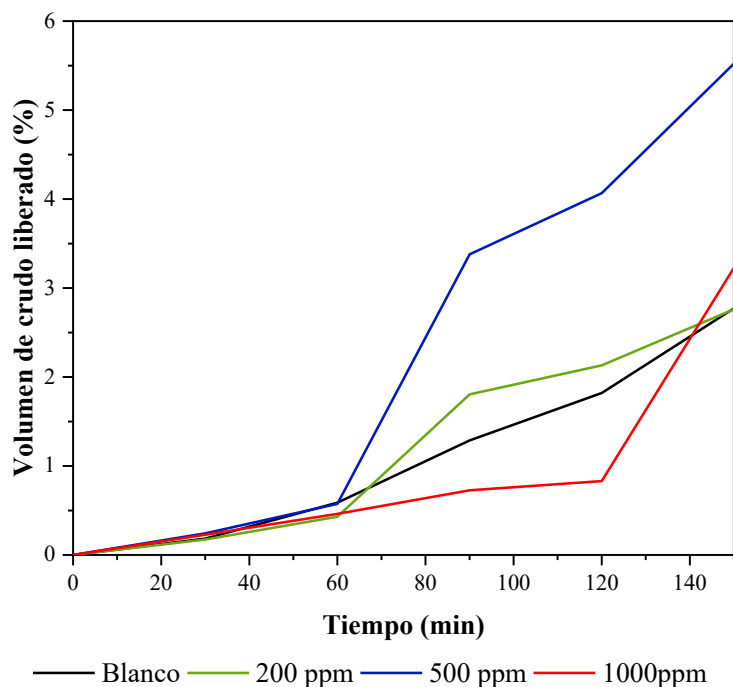
Desorción con los sulfonatos de petróleo de proporción crudo/ácido 2:1 (Surf-2)



Se observa que el surf-3 de proporción crudo/ácido de 5:1, requiere de una menor concentración de sulfonatos de petróleo para tener una mayor liberación de crudo a comparación de los surfactantes 1 y 2. En la Figura 27, se analiza que a una concentración de 500 ppm se alcanza hasta un porcentaje de crudo remanente liberado de 5.0% a los 150 min, lo que indica que hay una mejor detergencia en el medio poroso.

Figura 27.

Desorción con los sulfonatos de petróleo de proporción crudo/ácido 5:1 (Surf-3).



4.4.1 Determinación del porcentaje final de surfactante en la prueba de detergencia

Para calcular la cantidad de surfactante final en la prueba de detergencia, se utilizó la técnica espectroscópica UV-Vis para construir una curva de calibración, graficando absorbancia vs Concentración, debido a que la ley de Beer, la cual hace una relación con absorción de luz con las propiedades del material atravesado cumple con el modelo lineal; ya que la absorbancia es proporcional a la concentración. La Figura 29 muestra curvas de calibración realizadas teniendo en cuenta las concentraciones cuyas absorbancias no fueran mayores 2, para así no perder la linealidad y se escogió la longitud de onda de 234 nm; los espectros UV-Vis realizados se encuentran en el Apéndice C. En la figura 28 se observa el porcentaje de surfactante en el agua después de la prueba de detergencia, siendo de aproximadamente 85% para el Surf-3 a una

concentración de 500 ppm, teniendo en cuenta la proporción de crudo/ácido utilizada. El Surf-3 presenta menor pérdida de surfactante por adsorción a comparación con el Surf-1 y Surf-2. La pérdida de surfactante en disolución es debido a la atracción que tiene el surfactante con la arena Ottawa por carga en la superficie y en el crudo por su afinidad estructural.

Figura 28.

Gráfico del porcentaje final de surfactante en el agua después de la prueba de detergencia.

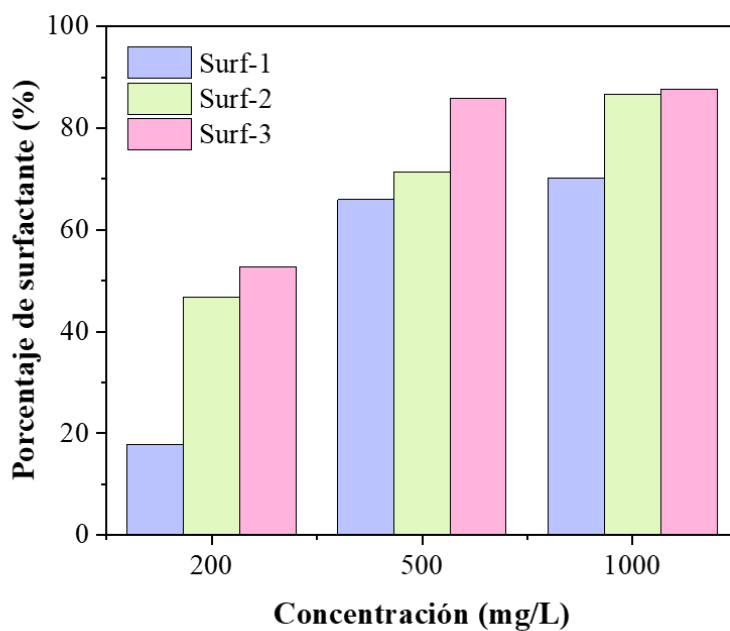
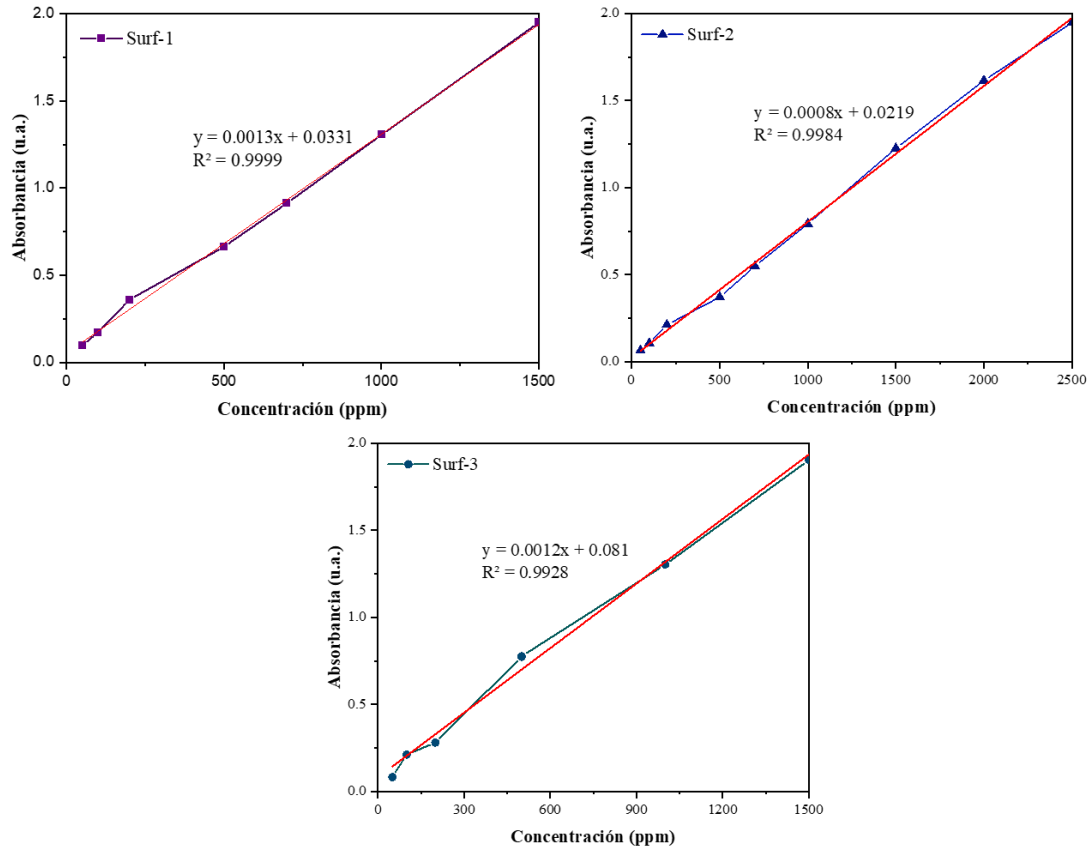


Figura 29.*Calibración para los sulfonatos de petróleo.*

Para correlacionar la cantidad de surfactante adsorbido en función de la concentración en equilibrio se utilizan los isoterms de adsorción, donde se aplica un modelo matemático después del proceso de adsorción; estos modelos son el Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir se ve representado por la Ecuación (10):

$$\tau = \frac{\tau_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

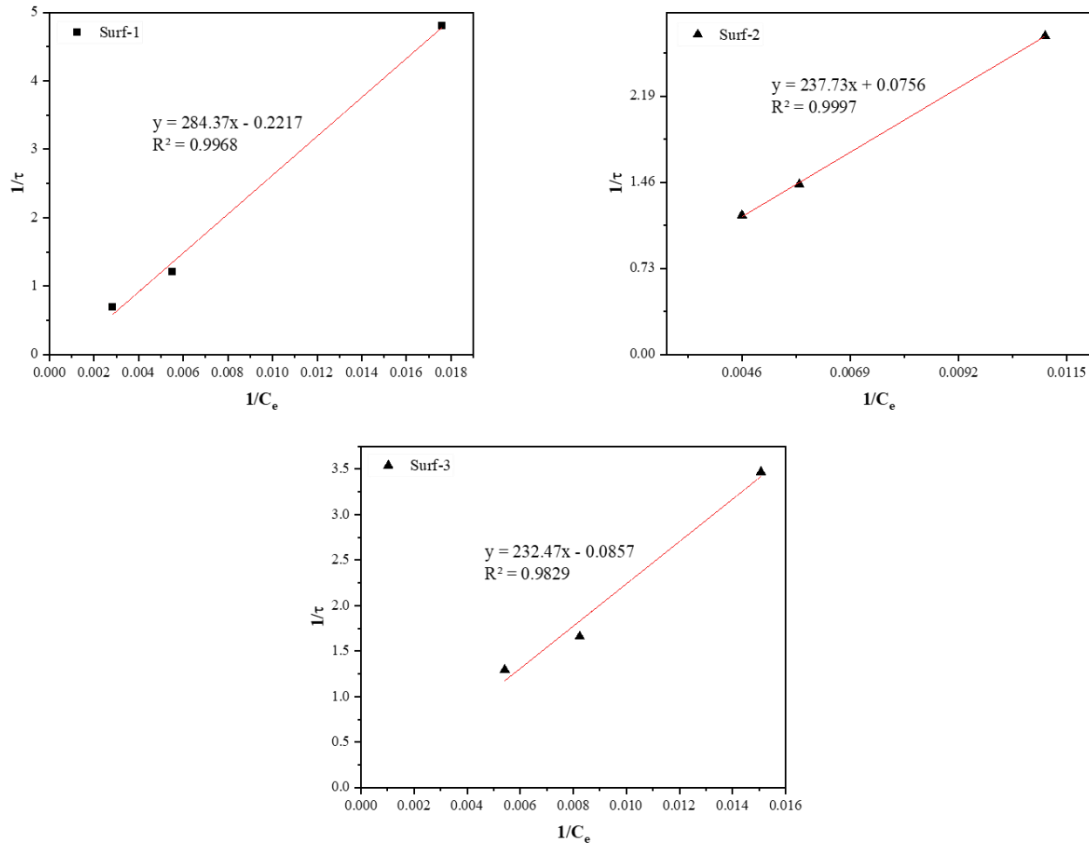
Donde τ es la cantidad de surfactante adsorbido (mg/g); C_e es la concentración en equilibrio (ppm); τ_{max} es la máxima cantidad adsorbida de surfactante para el modelo (mg/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/mg). Para generar el modelo que ajuste con los datos la Ecuación (10) y determinar las constantes K_L y τ_{max} , es necesario linealizar esta ecuación, como se muestra en la Ecuación (11).

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau_{max}K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{\tau_{max}} \quad (11)$$

De esta forma se puede observar que las constantes del modelo de Langmuir están directamente relacionadas con la pendiente y el intercepto de la recta, lo que hace fácil su interpretación siempre que la recta que represente al modelo matemático. Por consiguiente, se calculan los inversos de τ y C_e , ya que son las variables de la recta que ajustara mejor los datos mencionados. En la Figura 30 se puede observar el gráfico de $1/\tau$ Vs $1/C_e$ junto con la regresión lineal y en la Figura 31 se observa el mejor ajuste al modelo Langmuir con las constantes calculadas. Este cálculo se realizó para cada uno de los surfactantes estudiados y se prosiguió a ajustar al modelo de Langmuir el barrido experimental de la prueba de detergencia estática, para determinar el potencial ajuste de la data real con el modelo matemático.

Figura 30.

Regresión lineal a los datos de adsorción de los sulfonatos de petróleo.



Para el caso de los datos utilizados en la Figura 29 se pudo observar un ajuste bastante preciso con valores superiores 0.98 del coeficiente R^2 , lo que muestra una buena representación del comportamiento de adsorción para los surfactantes estudiados. La Tabla 12 se muestra un resumen de los parámetros más relevantes. Sin embargo, se obtuvieron τ_{max} con valores negativos para algunos surfactantes lo que carece de sentido lógico por lo que no sería acorde con la realidad (experimental) y dichas gráficas presentan una caída abrupta donde debería aparecer el plateau (máxima capacidad), por lo que el comportamiento de dichas gráficas no es acorde a la realidad. Teniendo en cuenta lo anterior, el Surf-2 fue el que tuvo un mejor ajuste. En la Figura 31 también

se puede apreciar una reducción de la pendiente, lo que coincide precisamente con la formación de micelas.

Figura 31.

Ajuste al modelo de Langmuir (log-log) de los datos experimentales.

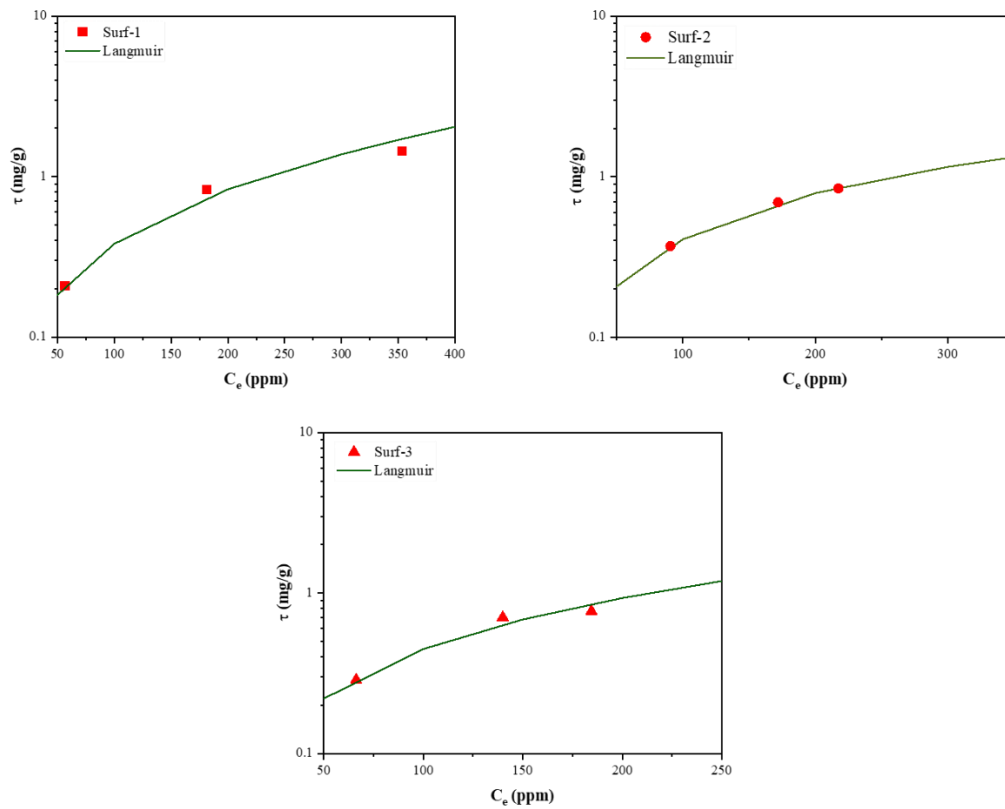


Tabla 12.

Parámetros para el modelo de Langmuir ajustados en un sustrato con relación arena Ottawa /crudo de 0.22

Muestra	R²	τ_{mas} (mg/g)	K_L (L/mg)
Surf-1	0.9968	-4.5105	-0.00078
Surf-2	0.9997	13.23	0.00032
Surf-3	0.9829	-11.49	-0.00037

Para el modelo de adsorción de Freundlich se siguió el procedimiento descrito con Langmuir. Por lo que primero se identificó las constantes de modelo Freundlich que se muestra en la Ecuación (12).

$$\tau = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

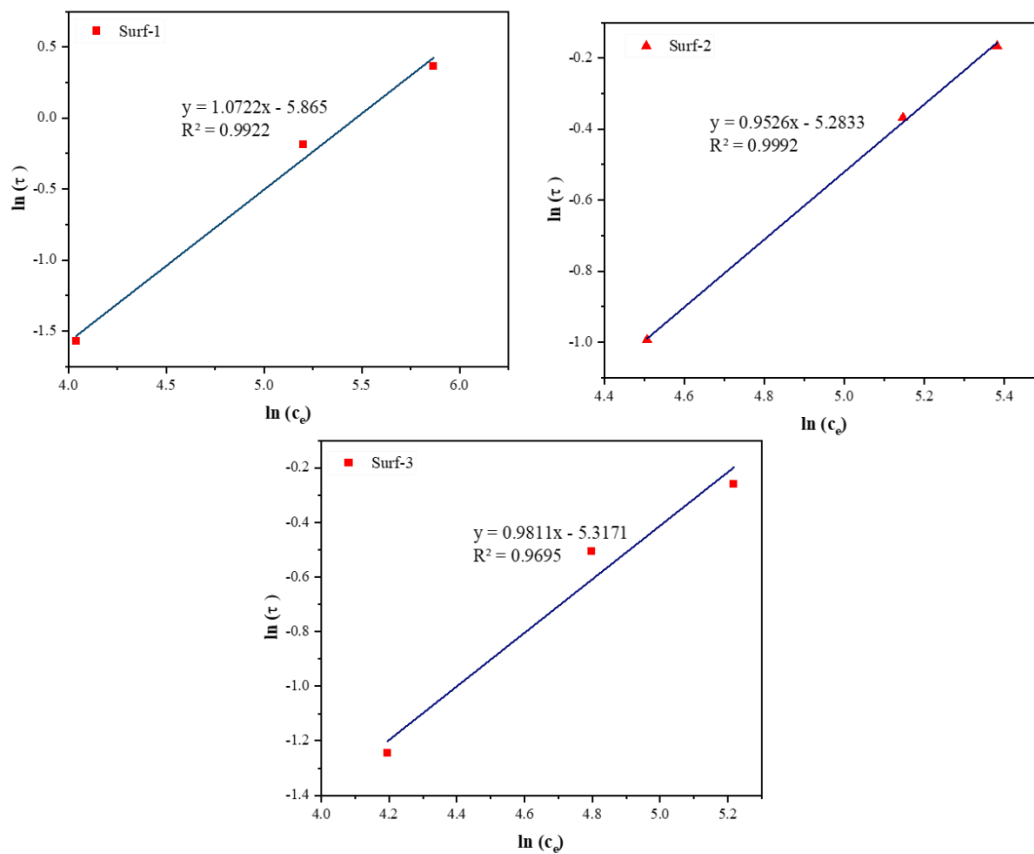
Donde τ es la cantidad de surfactante adsorbido (mg/g); C_e es la concentración en equilibrio (ppm); $1/n$ es una constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción y K_F es la constante de Freundlich que se relaciona a la capacidad de adsorción (mg/g). Para que el modelo matemático cumpla con el sistema lineal se procedió a linealizar la ecuación con el objetivo de relacionar las constantes con la pendiente y el intercepto como se muestra en la ecuación (13).

$$\ln \tau = \frac{1}{n} \ln (C_e) + \ln (K_F) \quad (13)$$

Con la forma linealizada de Freundlich, se calculó los logaritmos tanto de la adsorción como de la concentración en equilibrio de los datos experimentales y se calculó la regresión lineal para ajustar los datos, como se puede observar en la Figura 32, con la cual se determina el valor de las constantes $1/n$ y K_F para reemplazar en la forma no lineal del modelo para obtener las diferentes isothermas que se ajustan a los datos experimentales.

Figura 32.

Regresión lineal a datos de detergencia estática en una relación 0.22 de arena Ottawa/crudo para el modelo de Freundlich.



La regresión lineal observada en la Figura 33 de los datos experimentales junto a la isoterma de Freundlich muestra un R^2 superior a 0.96, lo cual indicaría que el modelo de Langmuir da un mejor ajuste a los datos experimentales. Este modelo también muestra una reducción de la pendiente luego de pasar la CMC, característica que demuestra que el modelo es concomitante al comportamiento de adsorción real.

En la Tabla 13 se puede observar un resumen de los parámetros utilizados para las diferentes isotermas generadas por el modelo de Freundlich con la data del experimental.

Figura 33.

Ajuste al modelo de Freundlich (log-log) con una relación arena Ottawa/crudo de 0.22.

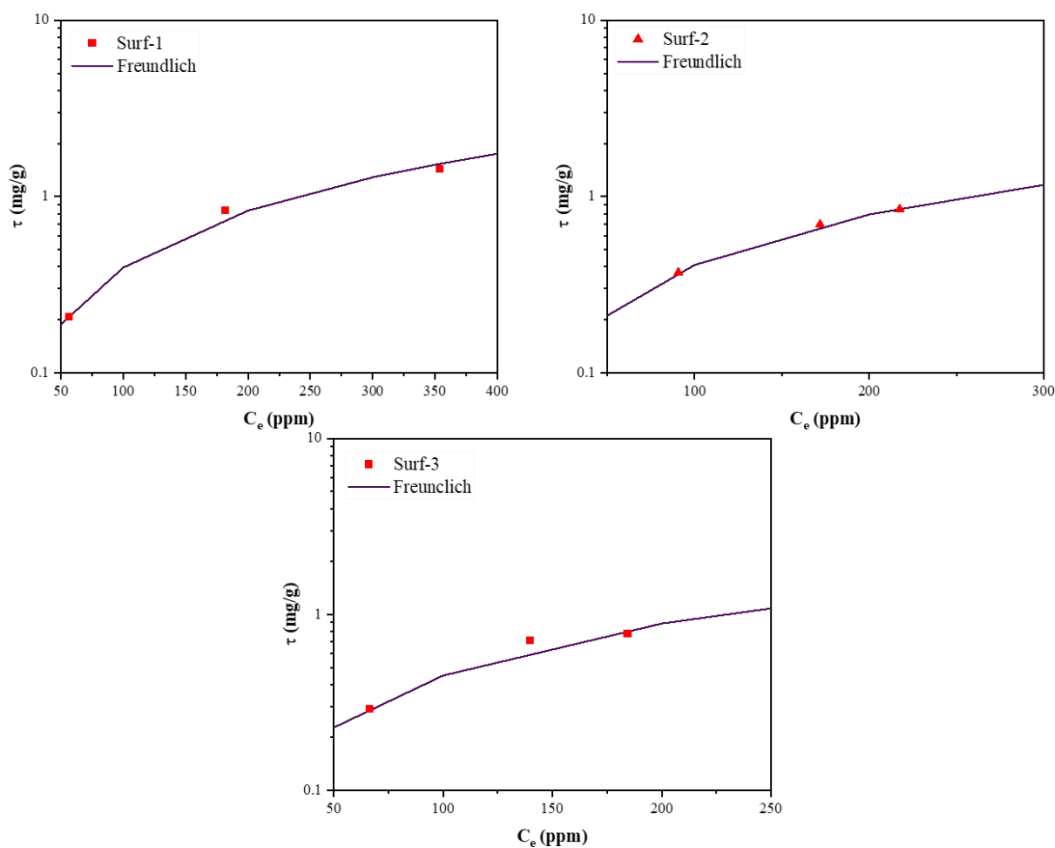


Tabla 13.

Parámetros para el modelo de Freundlich ajustados a un sustrato con una relación arena

Ottawa /crudo de 0.22

Muestra	R²	1/n	K_F(mg/g)
Surf -1	0.9922	1.0722	0.00284
Surf-2	0.9992	0.9526	0.00508
Surf-3	0.9695	0.9811	0.00491

A modo de resumen ambos modelos tuvieron muy buen ajuste en donde la mayoría de isotermas poseían un R² superior a 0.96, pero en el caso de Freundlich no hay valores negativos asociados un máximo de adsorción como es en el caso de Langmuir, por lo que el modelo de Freundlich tendría un comportamiento muy aproximado con la realidad, es decir, con el comportamiento experimental. Además, el modelo de Freundlich toma en cuenta la heterogeneidad del sustrato sólido, que no es tenido en cuenta en el modelo de Langmuir.

5. Conclusiones

Se sintetizaron sulfonatos de petróleo a partir de un crudo pesado colombiano de 16 °API, mediante síntesis directa utilizando como agente sulfonante ácido sulfúrico fumante a 97% con un rendimiento máximo 12 % para surf-1, este rendimiento se ve afectado por las condiciones experimentales de la síntesis como el tipo de crudo, el volumen de la proporción del agente de sulfonación y la temperatura.

Se determinaron las propiedades tensoactivas, composicionales y térmicas de los sulfonatos de petróleo obtenidos haciendo uso de diferentes técnicas analíticas, donde se identificaron las principales señales espectrales características de los sulfonatos de petróleo. Los sulfonatos de petróleo sintetizados presentan alto contenido de azufre y oxígeno, con muy buena estabilidad a condiciones de altas de temperatura y salinidad. Donde el factor de aromaticidad es mayor en el surf-3, el cual posee una mayor cola hidrocarbonada a diferencia de los otros surfactantes.

Se obtuvieron CMC con valores debajo de los 1000 ppm para los sulfonatos de petróleo, por lo que hay un menor gasto de surfactante para la prueba de detergencia estática, si se comparan con la mayoría de los surfactantes comerciales que poseen CMC por encima de 2000 ppm.

El porcentaje de crudo remanente recuperado por el efecto tensoactivo de los sulfonatos de petróleo varió entre 3% y 5%, y estos valores dependen de las condiciones de reacción en la proporción crudo/ácido. Los sulfonatos de petróleo sintetizados son estables a las condiciones de

yacimiento, que los convierten en productos químicos prometedores como cosurfactantes para aplicaciones en yacimientos de altas temperaturas y salinidades.

El mejor resultado de crudo recuperado en las pruebas de detergencia estáticas se obtuvo a partir de los sulfonatos de petróleo producidos del crudo pesado de 16.8 API, cuando se utilizó la relación de volumen de crudo/agente sulfonante de 5:1 (Surf-3) a una concentración de 500 ppm, obteniendo un porcentaje aproximado de 5.0% de crudo liberado a los 150 minutos transcurridos.

6. Recomendaciones

Aumentar el tiempo en las pruebas de detergencia estáticas hasta visualizar una tendencia de desorción estable con el fin de evaluar el máximo potencial que generan los sulfonatos de petróleo en la recuperación de crudos pesados.

Realizar pruebas de desplazamiento dinámicas para analizar si hay un rendimiento mayor en la liberación del crudo remanente del medio poroso, haciendo uso de los sulfonatos de petróleo como cosurfactantes, mediante la planificación de formulaciones con otros aditivos como nanopartículas y surfactantes comerciales.

Estudiar la actividad interfacial entre la disolución de sulfonato de petróleo y el crudo, ya que es considerado como un criterio para evaluar si el sulfonato de petróleo es adecuado para la recuperación de petróleo.

Referencias Bibliográficas

- Abdel-Azeim, S., & Kanj, M. Y. (2018). *Dynamics, Aggregation, and Interfacial Properties of the Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Polymer for Enhanced Oil Recovery Applications: Insights from Molecular Dynamics Simulations*. *Energy & Fuels*, 32(3), 3335–3343. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00010>
- Abo-Riya, M. A., & Baker, S. A. (2023). *Novel synthesized anionic gemini and monomeric surfactants bearing sulphonate group as petro-dispersing/collecting agents: design, characterization and surface-active properties*. *Journal of Molecular Structure*, 1274, 134502. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134502>
- Admet, S. (sf). *Análisis de espectroscopia FTIR, Pruebas de análisis termogravimétrico TGA y Pruebas de calorímetro diferencial de barrido DSC*. Eurolab Laboratory Services.
- Alcántara, A. (2019, 14 octubre). *Avances tecnológicos en la recuperación mejorada de crudo (IOR/EOR)*. <https://www.linkedin.com/pulse/avances-tecnol%C3%B3gicos-en-la-recuperaci%C3%B3n-mejorada-de-crudo-alc%C3%A1ntara>
- Alzobaidi, S., Gizzatov, A., Abdel-Fattah, A. I., & Mashat, A. (2018). *Continuous Flow Synthesis of Petroleum Sulfonates from Crude Oil and Formulation into Nano-Surfactants for Cost Efficient Oil Mobilization*. SPE-192337-MS. <https://doi.org/10.2118/192337-MS>
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2019). *Infrared spectroscopy*. En Springer eBooks (pp. 57-80). https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_4
- Banda-Cruz, E. E., Gallardo-Rivas, N. V., Martínez-Orozco, R. D., Páramo-García, U., & Mendoza-Martínez, A. M. (2020). *Derivative UV-VIS spectroscopy of Asphaltenes*

- solutions for the determination of the composition. Petroleum Science and Technology, 38(8), 666-671. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1776730>*
- Basu S. & Shravan S. (2008). *Preparación y caracterización del sulfonato de petróleo directamente del crudo. Ciencia y Tecnología del petróleo. 26: 13, 1559-1570, Doi: 10.1080 / 10916460701272211*
- Bohórquez, A. M., & Castiblanco U, O. (2021). *Revisión del uso de biosurfactantes para su implementación en los procesos de recuperación mejorada de petróleo. INVENTUM, 16(31), 4–14. <https://doi.org/10.26620/uniminuto.inventum.16.31.2021.4-14>*
- BP (2022). *Statistical Review of World Energy 2022. 71st Edition, 60.*
- Carey, F.A., Sundberg, R.J. (2007). *Sustitución aromática. En: Advanced Organic Chemistry. Química Orgánica Avanzada. Springer, Boston, MA. https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/978-0-387-44899-2_9*
- Chowdhury, S., Shrivastava, S., Kakati, A., & Sangwai, J. S. (2022). *Comprehensive Review on the Role of Surfactants in the Chemical Enhanced Oil Recovery Process. Industrial & Engineering Chemistry Research, 61(1), 21-64. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03301>*
- Cui, M., & Feng, Z. (2020). *Interfacial properties of petroleum sulfonate for oil displacement in separation process. Chemical Engineering Communications. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1758678>*
- Daaou, M., Larbi, A., Martínez-Haya, B., & Rogalski, M. (2016). *A comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing. Journal of Petroleum Science and Engineering, 138, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.040>*

- Delgadillo-Aya, C. L., Espinosa, C., Díaz, V., Ruiz, M., & Marique, E. (2020). *Nuevas tecnologías de recobro químico y su aplicabilidad en yacimientos colombianos*. *Revista Fuentes, el reventón energético*, 18(2), 9-24. <https://doi.org/10.18273/revfue.v18n2-2020001>
- Deodhar, S., Rohilla, P., Manivannan, M., Thampi, S. P., & Basavaraj, M. G. (2020). *Robust method to determine critical micelle concentration via spreading oil drops on surfactant solutions*. *Langmuir*, 36(28), 8100-8110. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00908>
- Djedri, S., Issaadi, R., Cerf, D. L., Picton, L., & Moulai-Mostefa, N. (2010). *Surfactants Synthesis Using Petroleum Fractions and Crude Oil: Application in Microemulsion Formulation*. *Journal of dispersion science and technology*, 31(7), 877-882. <https://doi.org/10.1080/01932690903223823>
- Du, X., Lu, Y., Li, L., Wang, J., & Yang, Z. (2006). *Synthesis and unusual properties of novel alkylbenzene sulfonate gemini surfactants*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290 (1-3), 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.013>
- Elementar. *Analizador elemental orgánico vario EL cubo*. Corporativa. Vario El cube CHNS ELEMENTAL ANALYZER. Accedido 27 de septiembre de 2023. <https://www.elementar.com/en/products/organic-elemental-analyzers/vario-el-cube>.
- EL-Hefnawy, M. E., Atta, A. M., El-Newehy, M., & Ismail, A. I. (2020). *Synthesis and characterization of imidazolium asphaltenes poly (ionic liquid) and application in asphaltene aggregation inhibition of heavy crude oil*. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14682-14694. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.038>
- Fani, M., Pourafshary, P., Mostaghimi, P. & Mosavat, N. (2022). *Application of microfluidics in chemical enhanced oil recovery: A review*. *Fuel*, 315, 123225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123225>

- Galabov, B., Nalbantova, D., Von Ragué Schleyer, P., & Schaefer, H. F. (2016). *Electrophilic Aromatic Substitution: new insights into an old class of reactions*. *Accounts of Chemical Research*, 49(6), 1191-1199. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00120>
- Gao, B., & Sharma, M. M. (2012). *A new family of anionic surfactants for EOR applications*. *All Days*. <https://doi.org/10.2118/159700-ms>
- González, S., Subero, N., Bravo, B., Chávez, G., Ysambertt, F., & Márquez, N. (2000). *Estudio de los Sulfonatos de Petróleo Aislados de Diferentes Fracciones de un Crudo Pesado*. *Ciencia*, 8(3). Recuperado a partir de <https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/9058>
- Jiménez, C. (2023). *Evaluación de formulaciones surfactante/nanopartículas para el recobro mejorado de un crudo pesado colombiano*. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/14630>
- Kamal, M. S., Hussein, I. A., & Sultan, A. S. (2017). *Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications*. *Energy & Fuels*, 31(8), 7701–7720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353>
- Koç, M., & Karabudak, E. (2017). *History of Spectroscopy and modern Micromachined Disposable SI ATR-IR spectroscopy*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53(5), 420-438. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1366341>
- Kume, G., Gallotti, M., & Nunes, G. (2007). *Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures*. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11743-007-1047-1>

- León, A. Y., M, A. G., Picón, H., C, D. L., & Molina, D. (2020). *Reactivity of vacuum residues by thermogravimetric analysis and nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Energy & Fuels*, 34(8), 9231-9242. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00200>
- Li, J., Xie, Z., Shaikh, A., Sun, N., Yang, N., Zhao, G., & Dai, C. (2023). *Self-Diffusion performance evaluation of a heavy oil viscosity reducer based on UV-VIS absorption spectroscopy*. *Energy & Fuels*, 37(3), 1998-2008. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03775>
- Loaiza, C. (2022, abril 2). *En Colombia solo se ha extraído el 17% del crudo que se ha descubierto:Experto*. <https://mascolombia.com/en-colombia-solo-se-ha-extraido-el-17-del-crudo-que-se-ha-descubierto-experto/>
- Mabrouk, M., Hamed, N. A., & Mansour, F. R. (2021). *Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; A Comprehensive review*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 58(3), 206-234. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1955702>
- Melo, N. L., & Márquez. H. L. (2021). *Efecto de nanofluidos en la estabilidad de fracciones SARA de crudos en procesos de recobro mejorado*. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/11227>
- Miura, M., & Kodama, M. (1972). *The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45(2), 428-431. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.428>
- Moors, S. L. C., Deraet, X., Van Assche, G., Geerlings, P., & De Proft, F. (2017). *Aromatic sulfonation with sulfur trioxide: Mechanism and kinetic model*. *Chemical Science*, 8(1), 680-688. <https://doi.org/10.1039/c6sc03500k>

- Morkovnik, A. C., & Akopova, A. R. (2013). *Low-barrier concerted electrophilic aromatic substitution under the action of sulfur trioxide*. *Doklady Chemistry*, 450(1), 122-126.
<https://doi.org/10.1134/s0012500813050054>
- Muhammad, R. A. et al., *Static of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone*. Springer. Malaysia. 2013.
- Nadir, N., Shahrudin, S., & Othman, J. (2022). *Surfactant evaluation for enhanced oil recovery: Phase behavior and interfacial tension*. *Open Chemistry*, 20(1), 1110–1120.
<https://doi.org/10.1515/chem-2021-0115>
- Pachón-Contreras, Z., Rojas-Ruíz, F. A., Rondón-Antón, M., Vidal-Prada, J. C. & Pulido-Solano, F. A. (2014). *Petroleum sulfonates preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in Colombian oil fields*. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5(5), 55-73.
<https://doi.org/10.29047/01225383.33>
- Rueda P., Munoz N. & Pachón C., Z. del P. (2016). *Preparación y evaluación de sulfonatos de petróleo a partir de crudos de diferente aromaticidad y su potencial aplicación en recobro mejorado* [recurso electrónico]. UIS.
- Salager, J.-L. (2005). *Recuperación mejorada del petróleo*. ULA.[S357-C].
- Sánchez-Minero, F., Ancheyta, J., Silva-Oliver, G., & Flores-Valle, S. O. (2013). *Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR*. *Fuel*, 110, 318-321.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.027>
- Sandersen, S. B. (2012). *Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding*. Technical University of Denmark.
- Shi, H. (2017). *Sulfonation mechanism of benzene with SO₃ in sulfuric acid or oleum or aprotic solvent: obeying the transition state theory via a trimolecular electrophilic substitution*

- clarified by density functional theory calculation. Computational and Theoretical Chemistry*, 1112, 111-122. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.04.012>
- Tay, A.; Oukhemanou, F ; Wartenberg, N. (2015). A New Inhibitors:A new route to mitigate Adsorption In Chemical Enhanced Oil Recovery. Society of petroleum Engineers.
- Toirac, M. T. (2021). *Comparación estadística de los resultados de la CMC de tensoactivos mediante dos metodologías*. Avances en Ciencias e Ingeniería, ISSN-e 0718-8706, Vol. 12, N°. 1, 2021, págs. 57-69
- Torres, A. (2015). *Análisis de un proceso de recuperación mejorada durante la inyección de químicos modificadores de la mojabilidad a alta temperatura*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Torres O. (2010). *Revisión: Maquinaria usada para la elaboración de surfactantes aniónicos derivados del aceite de palma*. Publicaciones e Investigación,4(1), 147. <https://doi.org/10.22490/25394088.583>
- Yu, F., Fan, W., Li, S., Nan, G., Chen, X., & Duan, Y. (2008). *Study on Synthesis and Applied Performance of Petroleum Sulfonate for Enhanced Oil Recovery*. Journal of Dispersion Science and Technology, 29(7), 975-984. <https://doi.org/10.1080/01932690701808627>
- Zhao, X., Gong, L., Liao, G., Luan, H., Chen, Q., Liu, D., & Feng, Y. (2021a). *Micellar solubilization of petroleum fractions by heavy alkylbenzene sulfonate surfactant*. Journal of Molecular Liquids, 329, 115519. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115519>
- Zhang, D., Zhang, P., Zou, H., Chu, G., Wu, W., Zhu, Z., Shao, L. & Chen, J. (2010). *Synthesis of Petroleum Sulfonate Surfactant by Different Sulfonating Agent with Application of HIGEE Technology*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(5), 848-855. [https://doi.org/10.1016/s1004-9541\(09\)60138-5](https://doi.org/10.1016/s1004-9541(09)60138-5)

Zhu, D., Cheng, F., Chen, Y., & Jiang, S. (2012). Preparation, characterization and properties of anionic gemini surfactants with long rigid or semi-rigid spacers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.006>

Apéndices

Apéndice A. Análisis SARA

Figura A. 1.

Montaje experimental para el análisis SARA

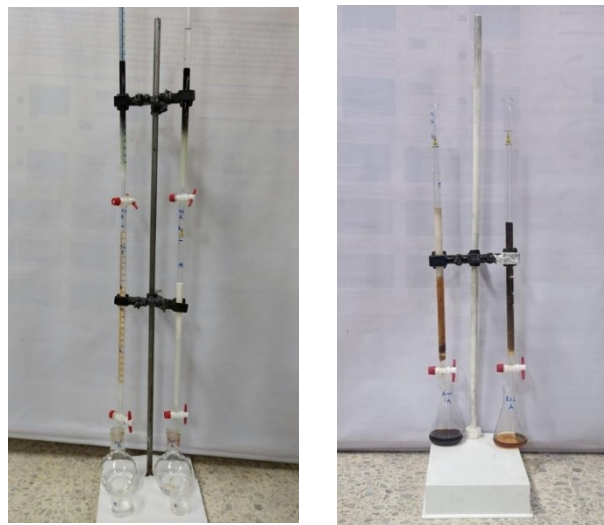


Figura A. 2.

Fracciones SARA de un crudo pesado colombiano con 16°API



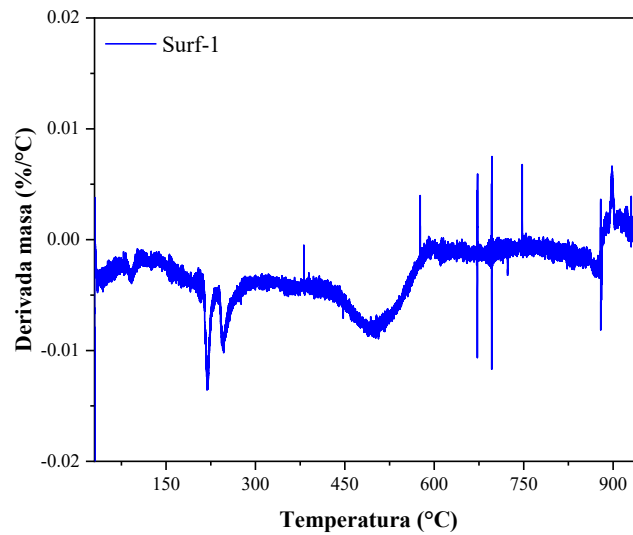
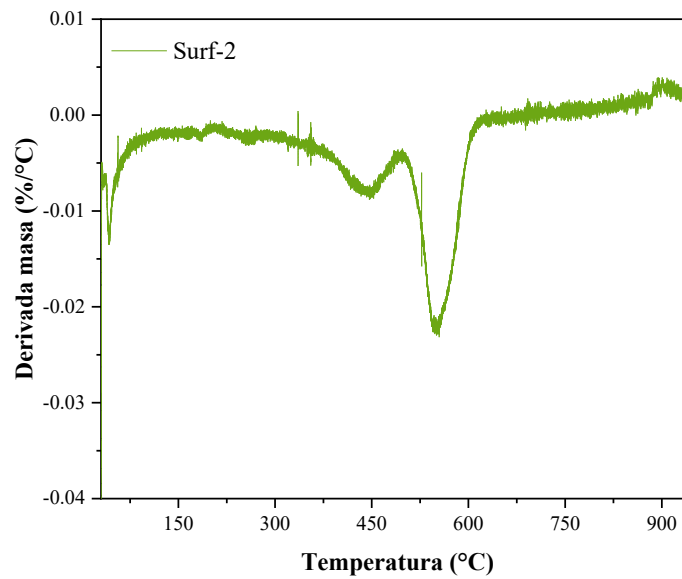
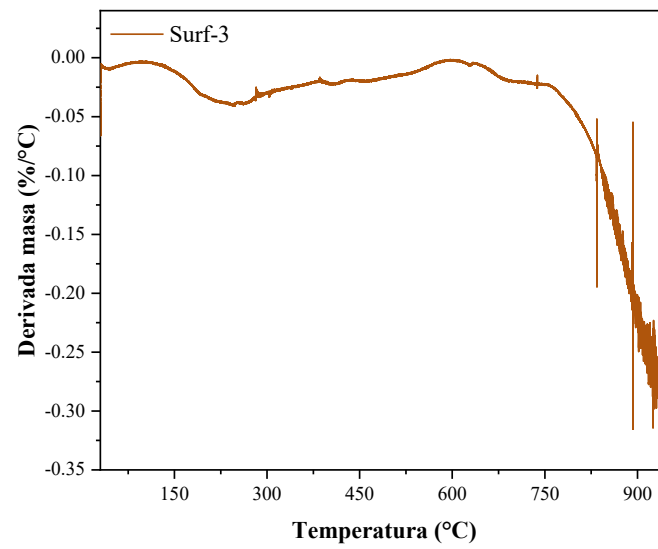
Apéndice B. Análisis Termogravimétrico**Figura B. 1.***Derivada de la curva de descomposición del Surf-1***Figura B. 2.***Derivada de la curva de descomposición del Surf-2*

Figura B. 3

Derivada de la curva de descomposición del Surf-3



Apéndice C. Análisis de Absorción de surfactante

Figura C. 1.

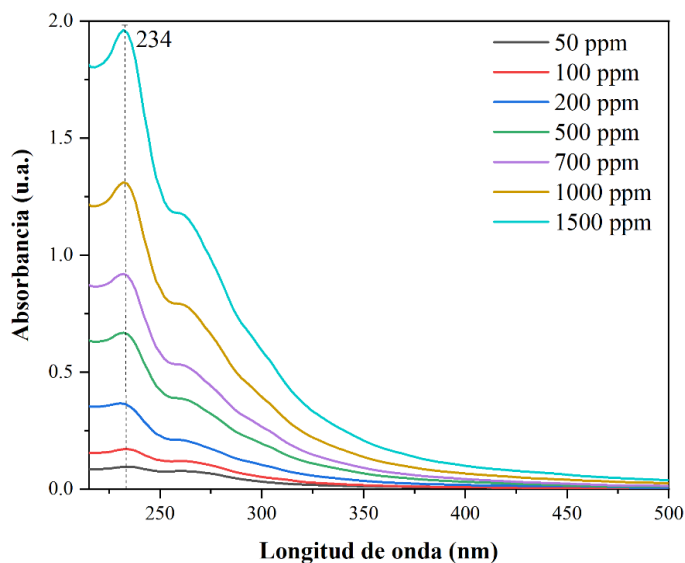
Espectros UV-Vis para la curva de calibración del Surf-1

Figura C. 2.

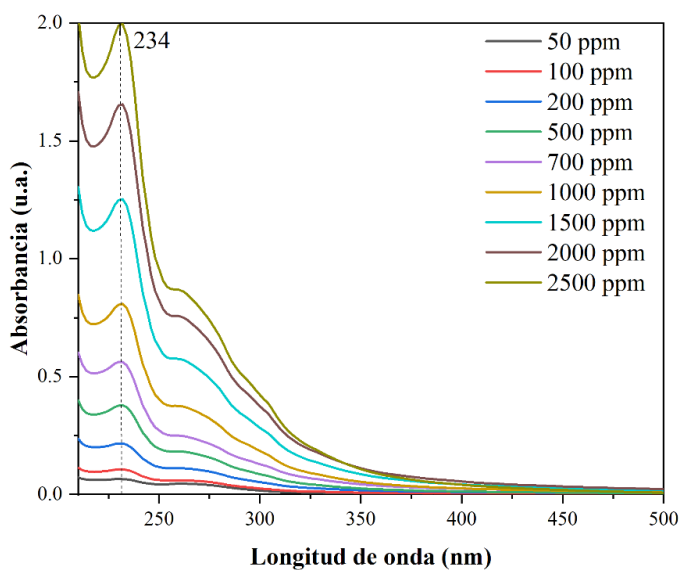
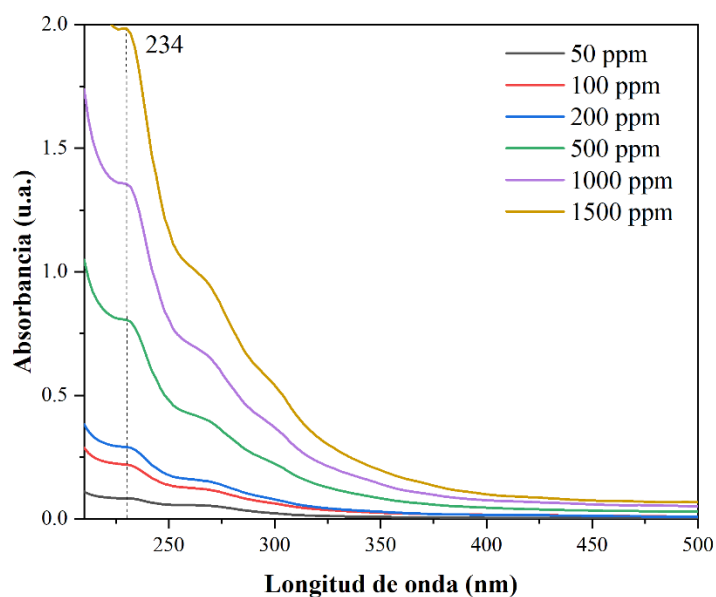
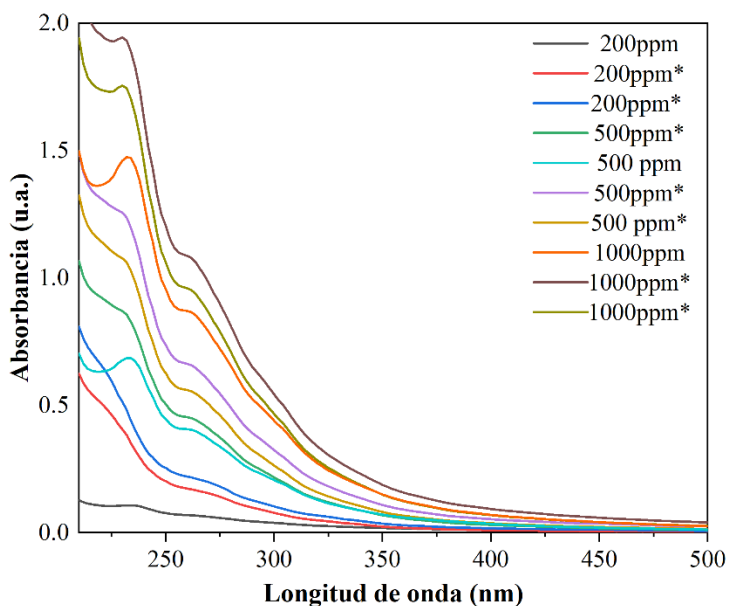
Espectros UV-Vis para la curva de calibración del Surf-2

Figura C. 3.

Espectros UV-Vis para la curva de calibración del Surf-3

**Figura C. 4.**

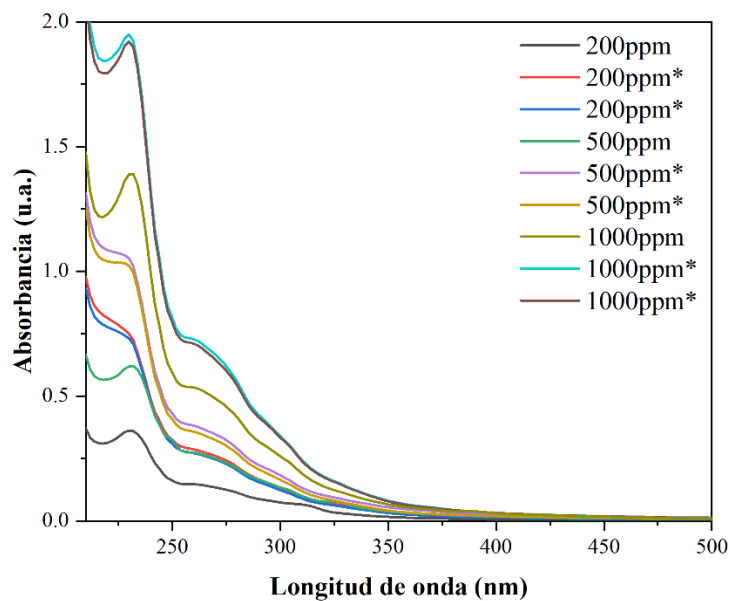
Espectros UV-Vis de Surf-1 antes y después de la prueba de detergencia.



Nota. El signo “*” hace referencia a medición después de la prueba de detergencia.

Figura C. 5.

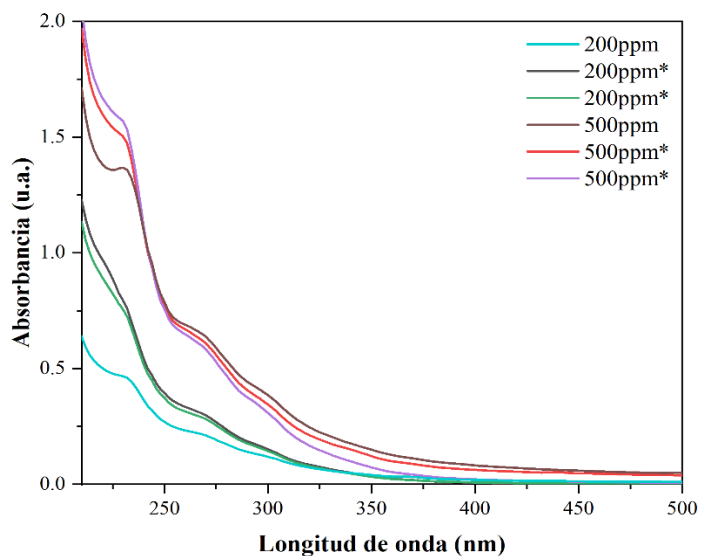
Espectros UV-Vis de Surf-2 después de la prueba de detergencia



Nota. El signo “*” hacer referencia a medición después de la prueba de detergencia.

Figura C. 6.

Espectros UV-Vis de Surf-3 antes y después de la prueba de detergencia



Nota. El signo “*” hacer referencia a medición después de la prueba de detergencia.