

**INFLUENCIA DE LA SALINIDAD Y LA DUREZA DEL AGUA SOBRE LA
ADSORCIÓN ESTÁTICA DE SURFACTANTES EXTENDIDOS EN EL
MEDIO POROSO**

**ALEXANDRA KATHERINE LONDOÑO CAMACHO
CHRISTIAN ALBERTO PATERNINA ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

**INFLUENCIA DE LA SALINIDAD Y LA DUREZA DEL AGUA SOBRE LA
ADSORCIÓN ESTÁTICA DE SURFACTANTES EXTENDIDOS EN EL MEDIO
POROSO**

**ALEXANDRA KATHERINE LONDOÑO CAMACHO
CHRISTIAN ALBERTO PATERNINA ORTIZ**

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos

Director:

M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro

Co-directores:

Ph. D. Miguel José Rondón Antón

Ph. D. Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Ing. Jesús Alberto Botett Cervantes

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios por permitirme alcanzar un logro más en mi vida, por fortalecerme y bendecirme siempre, sobre todo en los momentos más difíciles y por brindarme una hermosa familia, un hogar, la oportunidad de estudiar y ser mejor cada día.

A mi madre, María Ascensión Camacho Castellanos, por su amor, esfuerzo y apoyo incondicional. Gracias, porque siempre me impulsaste a seguir adelante, a luchar por mis sueños, y a vencer los miedos. Porque has sido una de las cosas más bellas que ha dado Dios y tú has sido una de las demostraciones de ese amor gigante, que Dios nos pidió dar a los demás.

A mis hermanos, Jorge y Jean Carlo Londoño, por la confianza y el amor que me han brindado, por su compañía y sus palabras de aliento. A toda mi familia, por su confianza y apoyo.

A mi novio, Chris por todos los momentos inolvidables que hemos compartido juntos y por creer en mí.

Al profesor, Samuel Fernando Muñoz Navarro, por permitirme ser parte del grupo de recobro mejorado, que más que en un grupo es una familia más, gracias por la confianza depositada y el apoyo brindado.

A mis amigos, Cate, Juan,, Fabio, July, Paola, Carlos, Alejandra, Andrés y Jennifer, por los momentos increíbles que viví junto a ustedes en esta etapa de mi vida, por su amistad y amor sincero.

A todas aquellas personas que de una u otra forma hacen parte de mi vida.

Alexandra Katherine Londoño Camacho

DEDICATORIA

*A mi madre Lucía Paola Ortiz por estar conmigo en cada momento de mi vida apoyándome frente a los diferentes desafíos que he tenido que enfrentar, brindándome su comprensión, consejo, paciencia y ayuda.
Porque más que mi madre has sido mi mejor amiga, mi confidente, quien siempre tiene las palabras correctas para alegrarme sin importar qué.*

A mi padre Tomas Orlando Paternina, por aconsejarme en mis momentos de necesidad y ayudarme en todo lo que estuviera a su alcance, preocupándose por mi crecimiento como un hombre íntegro, infundiéndome los principios imprescindibles que debe tener todo profesional y ser humano.

Para mi mamá Cecilia y mi papá Carlos, que nunca me desamparan y siempre me brindan palabras sabias que me permiten crecer como persona. Por ser mis segundos padres con los que, a pesar de no ser siempre el mejor nieto, puedo contar con su apoyo incondicional.

Para mis tías Sandra y Jenny que más que mis tías han sido como una madre y una hermana con las que puedo contar en cualquier momento, brindándome su amor y cariño, permitiéndome compartir con ellas momentos inolvidables que atesoro con todo al corazón.

Para mi hermanito Sebas que sin importar nada siempre puedo contar con él, escuchándome, hablándome, jugando y enseñándome más cosas de las que el mismo se ha dado cuenta.

Para mi Princesa, por ser mi compañera, mi amiga, mi fiel soporte, mi amor incondicional, que, aunque no siempre estemos de acuerdo nos apoyamos completamente.

A Fabián y Adolfo por brindarme sus consejos y atención en todo momento.

Para Héctor, Kike y Tatiana mis amigos desde siempre, que me sin importar el tiempo o la distancia, puedo hablar con ellos de lo que sea como si fuéramos otra vez niños.

A David y Alejandro, que más que mis compañeros de estudio han sido mis amigos leales durante todo el transcurso de mi vida universitaria.

Al Profesor Samuel Fernando Muñoz y el Grupo de Recobro Mejorado por su confianza y orientación, que sin ella no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

Christian Alberto Paternina Ortiz

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado por orientarnos en el proceso de la Investigación y hacer amena esta tarea.

Al Doctor Miguel José Rondón Antón y Ronald Mercado, por su apoyo, su amistad y su acompañamiento constante en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al ingeniero Jesús Bottet por su compromiso con el desarrollo del proyecto.

Al profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro, por la exigencia y confianza depositada en el presente trabajo de investigación.

Damos nuestro más sincero agradecimiento al Instituto Colombiano de Petróleo por permitirnos utilizar sus equipos y ayuda del personal capacitado.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos, y a todo su personal docente, por brindarnos las herramientas para formarnos como profesionales íntegros.

A la Universidad Industrial de Santander, por permitirnos crecer personal y profesionalmente.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	22
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	24
1.1. GENERALIDADES	24
1.1.1. Inyección De Surfactantes	24
1.1.2. Surfactantes.....	26
1.1.2. Clasificación De Los Surfactantes	30
1.2. PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN EN LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES.....	36
1.2.1. Precipitación	37
1.2.2. Adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido.....	40
1.3. MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE SURFACTANTES.....	41
1.3.1. Intercambio iónico.....	41
1.3.2. Emparejamiento iónico	42
1.3.3. Interacción ácido-base	42
1.3.4. Adsorción por polarización de electrones π	42
1.3.5. Adsorción por fuerzas de dispersión	42
1.3.6. Interacciones hidrofóbicas	43
1.4. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO	43
1.4.1. Efecto de la concentración de surfactante	43
1.4.2. Efecto del tipo de surfactante.....	44
1.4.3. Efecto de la temperatura.....	44

1.4.4. Efecto del pH	44
1.4.5. Efecto de la salinidad.....	46
1.4.6. Efecto de la mineralogía	48
1.5. IMPORTANCIA DE LA CARGA ELÉCTRICA DE LA SUPERFICIE	50
1.5.1. Doble capa eléctrica	51
1.5.2. Distribución De Iones Y Densidad De Carga.....	53
1.5.3. Potencial z	54
1.6. TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTE.....	56
1.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	59
1.7.1. Modelos De Adsorción De Surfactantes.....	61
1.7.2. Modelos analíticos de Adsorción de Surfactantes	64
1.8. MORFOLOGÍA DE LOS AGREGADOS FORMADOS	66
1.9. EFECTO DE LA SALINIDAD SOBRE LA CMC.....	69
2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	71
2.1. MATERIALES	71
2.1.1. Surfactante	71
2.1.2. Sales.....	72
2.1.3. Sustrato	72
2.2. EQUIPOS	72
2.2.1. Micropipetas	72
2.2.2. Agitador mecánico	72
2.2.3. Centrifuga	72
2.2.4. Turbidímetro.....	73
2.2.5. Titrino plus	73
2.2.6. Espectrofotómetro de rayos UV	73

2.3. MATRIZ EXPERIMENTAL	74
2.4. METODOLOGÍA	74
2.4.1. Métodos De Medición De Concentración De Surfactante	78
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	81
3.1. DETERMINACIÓN DE LA CMC.	81
3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA SALINIDAD SOBRE LA ADSORCION ESTATICA DEL SURFACTANTE.	85
3.2.1. Mapa Concentración-salinidad a dureza constante.	89
3.3. INFLUENCIA DE LA DUREZA SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA.	93
3.3.1. Mapa Concentración-dureza a salinidad constante	95
3.4. MAPA CONCENTRACIÓN FIJA.....	98
3.5. AJUSTE MATEMÁTICO DE LOS DATOS	102
3.5.1. Langmuir	102
3.5.2. Freundlich	107
4. CONCLUSIONES.....	112
5. RECOMENDACIONES	114
BIBLIOGRAFÍA.....	115
ANEXOS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de recobro químico SP.	26
Figura 2. Estructura molecular de un tensioactivo.	27
Figura 3. Comportamiento de los surfactantes en solución acuosa.	29
Figura 4. Representación esquemática de un surfactante Gemini.	33
Figura 5. Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes.	36
Figura 6. Precipitación de surfactantes aniónicos en presencia de cationes.	38
Figura 7. Límite de precipitación con CaCl_2	39
Figura 8. Límite de precipitación con NaCl	40
Figura 9. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos. ...	43
Figura 10. Isotermas en función del pH.	45
Figura 11. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl	47
Figura 12. Concentración de iones y densidad de carga.	54

Figura 13. Esquema del Potencial Z.	55
Figura 14. Variación del Potencial Z en función de la salinidad en distintas litologías.	56
Figura 15. Modelo de adsorción de cuatro pasos.	64
Figura 16. Modelo de adsorción de dos pasos.....	66
Figura 17. Efecto de la salinidad sobre la CMC.	70
Figura 18. Titulación de azul de metileno.....	79
Figura 19. Titulación potenciométrica.	80
Figura 20. Diagrama de turbidez contra concentración inicial de surfactante a de salinidad total de 0.2 %w/w y dureza 10%.	83
Figura 21. Comportamiento de la CMC ante las variaciones de Salinidad de total del sistema a concentración de dureza fija.	84
Figura 22. Adsorción estática de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la concentración inicial y de la concentración al equilibrio de surfactante en solución acuosa.	85
Figura 23. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.	86

Figura 24. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.....	88
Figura 25. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.....	89
Figura 26. Mapa 3D salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.....	90
Figura 27. Adsorción en función de la concentración de surfactante extendido al equilibrio, para una salinidad constante de 1% en peso, con solo NaCl y con una proporción 95/5 de iones Na ⁺ /Ca ⁺² de sales tipo cloruro.....	94
Figura 28. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.....	95
Figura 29. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.....	97
Figura 30. Adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.....	99

Figura 31. Mapa bidimensional adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.....	101
Figura 32. Mapa tridimensional de adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.....	102
Figura 33. Regresión lineal a datos de la isoterma a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza para el modelo de Langmuir.	104
Figura 34. Ajuste al modelo de Langmuir (log-log) a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza.	105
Figura 35. Regresión lineal a datos de la isoterma a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza para el modelo de Freundlich.....	108
Figura 36. Ajuste al modelo de Freundlich (lineal) a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza	109

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Formulaciones a distintas salinidades y durezas para 2000 ppm.	76
Tabla 2. Parámetros para el modelo de Langmuir ajustados en un sustrato de 90% arena Ottawa y 10 % Caolín para un surfactante aniónico extendido.	105
Tabla 3. Parámetros para el modelo de Freundlich ajustados en un sustrato de 90% arena Ottawa y 10 % Caolín para un surfactante aniónico extendido.	109

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Estudios de adsorción estática de surfactantes reportados en literatura.	123
Anexo B. Equipos y materiales.	124
Anexo C. Procedimientos de laboratorio.....	125
Anexo D. Comportamiento de la salinidad a dureza constante – isotermas.....	127
Anexo E. Mapas de salinidad a dureza constante.	129
Anexo F. Comportamiento de la proporción de dureza a salinidad total constante – isotermas.....	133
Anexo G. Mapas de dureza a salinidad constante.	136
Anexo H. Influencia de la salinidad total y dureza en la adsorción a concentración inicial fija de surfactante.....	141
Anexo I. Influencia de la salinidad total y dureza en la adsorción a concentración inicial fija de surfactante- mapas.....	143

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

- CMC** : Concentración micelar crítica
- IFT** : Tensión interfacial
- pH** : Potencia de hidrógeno
- ppm** : Partes por millón (mg/L)
- %w/w** : Porcentaje peso/peso
- τ : Cantidad adsorbida
- PZC** : Punto isoeléctrico
- M** : Concentración molar
- HCM** : Concentración hemicelar crítica
- OOIP** : Aceite original in situ
- Dureza**: Concentración de iones de CaCl_2
- Salinidad**: Concentración de iones de NaCl

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LA SALINIDAD Y LA DUREZA DEL AGUA SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DE SURFACTANTES EXTENDIDOS EN EL MEDIO POROSO *.

AUTORES: Christian Alberto Paternina Ortiz*

Alexandra Katherine Londoño Camacho**

PALABRAS CLAVE: Adsorción estática, salinidad, dureza, pH, Concentración de surfactante, isoterma.

La adsorción es una de las mayores problemáticas al momento de implementar la inyección de surfactantes como método de recobro mejorado, debido a que una gran cantidad del tensoactivo queda atrapado en la roca evitando que cumpla su función. Diferentes variables han sido identificadas como promotoras de este fenómeno, entre las cuales se resalta la concentración de electrolito del medio, el cual fomenta la adsorción del surfactante en el sustrato según se ha demostrado.

En este trabajo se evaluó la influencia que ejerce la concentración de NaCl y CaCl₂ en la adsorción estática para un surfactante aniónico extendido (Petrostep S13D) sobre un sustrato mineral compuesto por arena Ottawa y caolín en una proporción 90/10 respectivamente. Para ello se prepararon diferentes sistemas con la misma cantidad de surfactante, a concentraciones de salinidad total (NaCl más CaCl₂) de 0.2, 0.5, 1, 2, y 5 %w/w y proporciones de dureza (solo CaCl₂) de 0, 2, 5 y 10 % de la salinidad total. Esto con el objeto de estudiar el efecto combinado de ambos tipos de sales a altas concentraciones. La influencia de la salinidad ha sido estudiada por diferentes autores, sin embargo, el efecto de la dureza sobre la adsorción de surfactantes es una temática que no ha sido desarrollada a considerable profundidad. Para el desarrollo experimental se formularon diferentes soluciones a concentraciones de surfactante y salinidad definidas, las cuales se pusieron en contacto con el sustrato en una relación de 10/1, para posteriormente medir la concentración de

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro, Ph.D. Miguel José Rondón Antón, Ph.D. Ronald Mercado , Ing. Jesús Alberto Botett Cervantes.

surfactante al equilibrio en el sobrenadante, por métodos de titulación potenciométrica o de dos fases y finalmente calcular la adsorción total mediante un balance de materia.

Los resultados obtenidos confirmaron que la adición de una mayor concentración de salinidad total, conlleva a un aumento en la cantidad de tensoactivo adsorbido, a causa de las interacciones de los iones con las moléculas anfifílicas y el sustrato. Sin embargo, al evaluar el efecto de la dureza sobre la adsorción, se evidenció que ésta presentaba un comportamiento más complejo que un incremento en la fracción de surfactante adsorbido, a medida que se elevara la proporción de dureza en el sistema de estudio.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF SALINITY AND WATER HARDNESS ON THE STATIC ADSORPTION OF EXTENDED SURFACTANTS IN THE POROUS MEDIUM*

AUTORES: Christian Alberto Paternina Ortiz*
Alexandra Katherine Londoño Camacho**

KEYWORDS: Static adsorption, salinity, hardness, pH, Surfactant concentration, isotherm.

The adsorption is one of the major problems at the time of implementing the surfactant injection as an improved recovery method, because a large amount of the surfactant is trapped in the rock, preventing it from fulfilling its function. Different variables have been identified as promoters of this phenomenon, among which the electrolyte concentration of the medium is highlighted, which promotes the adsorption of the surfactant in the substrate as demonstrated.

In this work the influence of NaCl and CaCl₂ concentration on static adsorption for an anionic surfactant (Petrostep S13D) on a mineral substrate composed of Ottawa sand and kaolin in a ratio of 90/10 respectively was evaluated. For this, different systems with the same amount of surfactant were prepared, at concentrations of total salinity (NaCl plus CaCl₂) of 0.2, 0.5, 1, 2, and 5% w / w and hardness ratios (CaCl₂ only) 5 and 10% of the total salinity. In order to study the combined effect of both types of salts at high concentrations. The influence of the salinity has been studied by different authors, however, the effect of the hardness on the adsorption of surfactants is a subject that has not been developed to considerable depth. For the experimental development, different solutions were formulated at defined surfactant and salinity concentrations, which were contacted with the substrate in a ratio of 10/1, to subsequently measure the concentration of surfactant at equilibrium in the

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro, Ph.D. Miguel José Rondón Antón, Ph.D. Ronald Mercado, Ing. Jesús Alberto Botett Cervantes.

supernatant, by titration methods Potentiometric or of two phases and finally calculate the total adsorption through a balance of matter.

The results confirmed that the addition of a higher concentration of total salinity leads to an increase in the amount of surfactant adsorbed due to the interactions of the ions with the amphiphilic molecules and the substrate. However, when evaluating the effect of the hardness on the adsorption, it was shown that it had a more complex behavior than an increase in the adsorbed surfactant fraction, as the hardness ratio in the study system increased.

INTRODUCCIÓN

Los métodos de recobro mejorado o EOR por sus siglas en inglés (Enhanced Oil Recovery), son técnicas que buscan recuperar la mayor cantidad de petróleo presente en el yacimiento, el cual no se puede recuperar en su totalidad mediante mecanismos de producción primaria ni secundaria, debido a la acción de las fuerzas capilares y viscosas que dificultan su movilización desde el yacimiento hasta superficie. Entre los diferentes métodos de recobro mejorado se pueden nombrar los térmicos, los miscibles y los químicos.

La inyección de surfactantes pertenece a este último grupo y ha sido uno de los métodos más prometedores para movilizar el aceite atrapado por las fuerzas capilares en los poros de menor tamaño, mejorando la eficiencia de barrido a nivel microscópico, disminuyendo la saturación residual de aceite; sin embargo, los fenómenos asociados con la adsorción de surfactantes han provocado una pérdida en la efectividad y la eficiencia en el desarrollo del proceso, convirtiéndose en un aspecto crítico para el éxito económico del proyecto.

Por ende se hace necesario estudiar las interacciones fisicoquímicas, y entender la cinética y las variables termodinámicas que gobiernan el equilibrio de transferencia de masa desde la interfase agua-petróleo hasta la superficie sólida porosa como la roca matriz del yacimiento de hidrocarburos; esto se logra mediante el análisis del fenómeno, de las propiedades moleculares e interfaciales de éstas sustancias tensioactivas complejas y de los parámetros que afectan la adsorción, como lo son la salinidad y la dureza de la salmuera presente en el yacimiento. Estos parámetros son de gran importancia debido a las posibles interacciones iónicas entre los cationes monovalentes y divalentes disueltos en el agua y las cabezas hidrófilicas

de los surfactantes inyectados, que pueden a su vez,apo influir en la cantidad de químico perdido, apropiándose de los modelos analíticos que sirven para modelar el soluto adsorbido a una concentración dada y a ciertas condiciones simuladas para estudiar su comportamiento y así emprender consideraciones para evitar altos volúmenes de químico perdido.

De esta manera, se pueden generar proyectos que representen un tratamiento efectivo en la reducción de la tensión interfacial al maximizar el recobro de aceite y generando buenas tasas de retorno ante la inversión inicial.

En la actualidad, no existe un estudio profundo y detallado acerca de la influencia de la salinidad y dureza del agua de formación sobre la adsorción del surfactante, sin embargo algunos autores Zhang¹ , Bera² y Tay³ han afirmado que la influencia de los cationes monovalentes y divalentes sobre la adsorción se explica por medio de la teoría de la doble capa eléctrica y en las posibles interacciones de los electrolitos con el surfactante teniendo en cuenta la electrocinética presente en las reacciones.

Esta investigación aportará un estudio más detallado acerca de la adsorción de surfactantes en el medio poroso cuando parámetros propios del yacimiento como la salinidad y dureza son sensibilizados en el laboratorio mediante análisis experimentales en un rango más amplio de valores, que permita entender las

¹ ZHANG, R, SOMASUNDARAN, P, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. Columbia University. Elsevier, 2006.

²BERA, A., KUMAR, T., OJHA, K., MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, Elsevier, India. 2013.

³ TAY, A.; et al, A New Inhibitors: A New Route To Mitigate Adsorption In Chemical Enhanced Oil Recovery. En Society Of Petroleum Engineers, SPE, 2015.

complejas reacciones entre el surfactante, la salmuera y la mineralogía presente en el yacimiento de hidrocarburos.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. GENERALIDADES

1.1.1. Inyección De Surfactantes

Los procesos de recobro mejorado de aceite o EOR por sus siglas en inglés, se refieren a la inyección de fluidos y de energía que normalmente no está presente en el yacimiento con el fin de reducir la tensión interfacial, aumentar el número capilar, reducir las fuerzas capilares, aumentar la viscosidad del agua, mejorar el control y la relación de movilidades, permitir el hinchamiento del crudo, reducir la viscosidad del aceite y alterar la mojabilidad del yacimiento⁴. La inyección de químicos consiste en la inyección de un químico específico a la formación para obtener el efecto deseado en cuanto al comportamiento de las fases implicadas, con el fin de mejorar la eficiencia de desplazamiento,⁵ es así, como la inyección de surfactantes ha sido ampliamente usada como método de recobro en países como China, Estados Unidos, Alemania, Francia, Austria, Omán y Canadá⁶, con resultados exitosos tanto técnicos como financieros, permitiendo recobrar casi el 60% del OOIP⁷, esto se

⁴ ZÉRON, L.R., Advances in Enhanced Oil Recovery Processes. University of New Brunswick, Intech Canada, 2012.

⁵ BULOW, S. S., Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding. Technical University of Denmark. Center for Energy Resources Engineering, Denmark, 2012.Pag.3.

⁶ DANG, C. T.Q. et a l., Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. En SPE 147872. Indonesia, 2012.

⁷ EMEGWALU, C. C., Enhanced oil Recovery: Surfactant Flooding as a Possibility for the Norne E-Segment. Norwegian University of Science and Technology, Noruega,2009.

logra gracias a la disminución de la tensión interfacial entre el agua y el aceite a valores ultra-bajos de casi 10^{-3} dinas/cm, alcanzando un valor mínimo del número capilar de aproximadamente 10^{-6} , lo que permite recobrar entre el 10 y el 20% del petróleo que permanece atrapado por las fuerzas capilares después de una inyección de agua, al permitir la movilización del crudo y la coalescencia de las gotas de crudo formando un banco de aceite que puede ser desplazado posteriormente por una solución polimérica mediante el mejoramiento de la relación de movilidades entre el agua y el aceite⁸.

La efectividad del proceso de recobro químico esta extremadamente ligada al comportamiento de las fases y la medida en la cual se reduce la tensión interfacial en el sistema salmuera-aceite-surfactante, la cual puede medir mediante el numero capilar y las curvas de desaturación capilar, en las cuales se grafica la relación entre la saturación de aceite residual y el numero capilar, es necesario tener en cuenta que el valor del número capilar al cual se empieza a ver una disminución en la saturación de aceite residual se denomina número capilar crítico y depende de las distribución del tamaño de poros en el yacimiento y de la mojabilidad de la roca.⁹

En un proceso de recobro típico de inyección de químicos se pueden distinguir 4 regiones, como se observa en la Figura 1. En la primera región, existe una saturación de aceite residual posterior a la inyección de agua. En la región 2, se puede visualizar la formación de un banco de aceite. En la región 3, se encuentra la zona donde ocurre la reducción de la tensión interfacial gracias a la presencia de los tensioactivos; coexisten las fases aceite, salmuera y la microemulsión. Finalmente, en la última región, se concentran las macromoléculas de polímeros

⁸ CHÁVEZ, N.G.E., Reparto Preferencial De Alcoholes Polietoxilados. Universidad Del Zulia. Maracaibo, 2006.

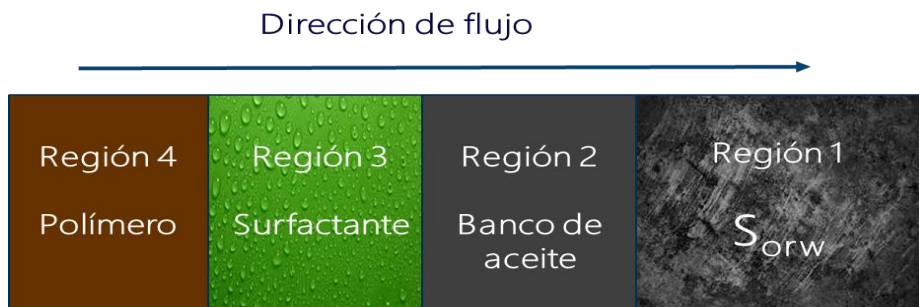
⁹ SPILDO, K., et al., A Strategy for Low Cost, Effective Surfactant Injection. Elsevier. Noruega, 2014.

controlando la relación de movilidades y permitiendo un desplazamiento del bache de surfactantes.

1.1.2. Surfactantes

Surfactante es una palabra derivada del término agente superficial activo y describe precisamente a las sustancias capaces de alterar la energía libre superficial o interfacial existente entre dos fases inmiscibles al estar presente en bajas concentraciones en un sistema interfacial líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido o superficial gas-líquido y gas-sólido.

Figura 1. Proceso de recobro químico SP.

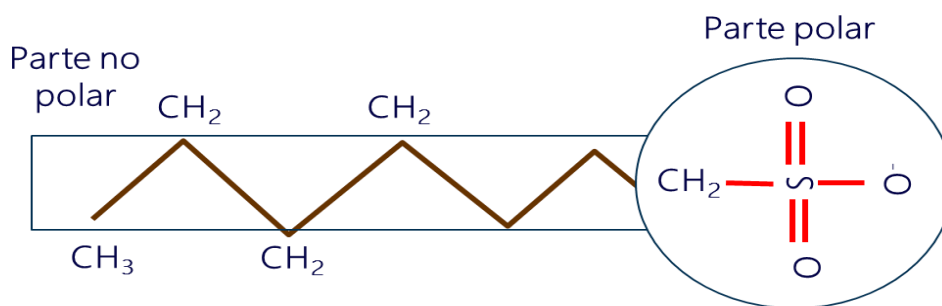


Fuente: Modificado de SCHRAMM, L.L., Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Petroleum Recovery Institute. Cambridge University Press, USA, 2000.

Todas estas interfaces exhiben una propiedad común denominada energía libre interfacial o tensión interfacial, que debe ser entendida como el trabajo necesario por unidad de área para generar o expandir la interfase entre los límites de dos

sustancias.¹⁰ La reducción en la tensión interfacial o superficial creada por el tensioactivo, al adsorberse en forma de monómeros entre las dos fases se da gracias a su estructura molecular anfifílica con dos partes como se observa en la Figura 2, una cabeza hidrófila o polar constituida por grupos funcionales como alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y una parte lipofílica o apolar formada por una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquil benceno.¹¹

Figura 2. Estructura molecular de un tensioactivo.



Fuente: Modificado de AL-KHAFAJI, A.A., CASTANIER, L.M., BRIGHAM, W.E., Effect of Temperature on Degradation, Adsorption and Phase Partioning of Surfactants Used in Steam Injection for Oil Recovery. Stanford university Petroleum Research Institute, California, 1992.

Los surfactantes han sido ampliamente utilizados en distintos procesos de la industria petrolera, por ejemplo, en la formación espumas y emulsiones usadas en fluidos de perforación, como estabilizadores de finos, modificadores de la mojabilidad del yacimiento y en procesos de recobro mejorado.

En cuanto a los procesos de recobro mejorado, la doble afinidad de los tensoactivos permite que se solubilizan tanto en la fase acuosa como en la oleica, impidiendo la transferencia de moléculas entre las fases, en busca de un estado de menor energía y resultando finalmente en la disminución de la tensión interfacial, lo cual favorece

¹⁰ ROSEN, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition. Surfactant Research Institute. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New York, 2004. Pag.1.

¹¹ SALAGER, J.L., Surfactantes-Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A.Universidad de los Andes. Venezuela. 2002.

la recuperación del aceite residual atrapado por la fuerzas capilares en los poros de menor tamaño, mejorando la eficiencia de barrido microscópico o la eficiencia de movilización del crudo a escala de poros donde el fluido desplazante contacta al aceite¹²

A bajas concentraciones los surfactantes se disuelven en solución acuosa en forma de monómeros o moléculas simples, reduciendo la tensión interfacial hasta alcanzar la concentración micelar crítica (CMC), que es la máxima concentración de monómeros en solución, por encima de este punto se forman agregados moleculares denominados micelas, que pueden consistir en un centro formado por los grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de aceite y rodeado por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso como se observa en la Figura 3,¹³ a bajas concentraciones de surfactante, la tensión superficial casi no se altera, sin embargo, cuando ocurre la formación de la película superficial, la tensión disminuye acentuadamente hasta el punto donde se inicia la formación de micelas. Existe una tercera región donde la tensión superficial permanece nuevamente constante indicando que el máximo de adsorción se alcanzó y es por medio del segundo punto de inflexión de la curva que se obtiene la CMC¹⁴.

La formación de micelas o también llamada micelización, es un mecanismo alternativo a la adsorción en las interfaces para remover los grupos hidrófobos del contacto con agua, reduciendo así la energía libre del sistema, sin embargo, es necesario entender que solamente los monómeros contribuyen a la disminución de

¹² ZÉRON, L.R., *Advances in Enhanced Oil Recovery Processes*. University of New Brunswick, Intech Canada, 2012.

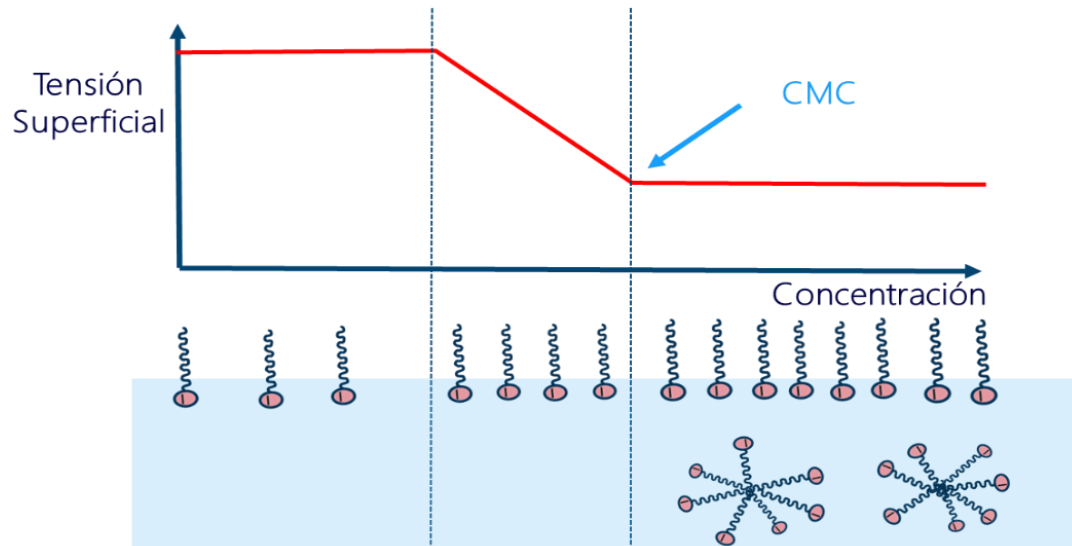
¹³ KATIME, I., QUINTANA, J.R., VILLACAMPA, M., MICELAS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 4. España, 2003. Pag. 123-124.

¹⁴ RODRIGUEZ, J.R., et al., *Propiedades Interfaciales Del Surfactante Pdms-Peganhídrido Maléico-Ácido Fumárico (PDMS-PEG-AM-AF) En Solución Acuosa*. *Revista Colombiana De Química*, Volumen 41. Colombia. 2012. Pág.63.

la tensión interfacial y al alcanzar la CMC las micelas formadas serán depósitos de monómeros que ya no estarán libres.¹⁵

La CMC depende de la estructura del surfactante, de la temperatura, pH y de la presencia de otros compuestos en la solución acuosa y algunos valores típicos a baja concentración de electrolitos y a temperatura ambiente son de 10^{-3} y 10^{-2} M para surfactantes aniónicos, entre 10^{-3} y 10^{-1} M para surfactantes anfóteros y catiónicos, en cuanto a los surfactantes no iónicos se obtienen valores que van desde 10^{-5} a 10^{-4} M.¹⁶

Figura 3. Comportamiento de los surfactantes en solución acuosa.



Fuente: RODRIGUEZ, J.R., et al., Propiedades Interfaciales Del Surfactante Pdms-Peganhídrido Maléico-Ácido Fumárico (PDMS-PEG-AM-AF) En Solución Acuosa. Revista Colombiana De Química, Volumen 41. Colombia. 2012.

¹⁵ HOLMBERG, K., et al., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons. Segunda Edición. Inglaterra, 2003. Pág. 3.

¹⁶ SCHRAMM, L.L., Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Volumen 1. Cambridge University. Inglaterra, 2000. Pág. 13.

1.1.2. Clasificación De Los Surfactantes

Según Farn, R.J. en el 2006, los tensoactivos están formados principalmente por dos bloques estructurales, que son una parte polar, hidrófila o lipofóbica, que conforma la cabeza y una parte no polar, lipófila o hidrofóbica, que conforma la cola del surfactante. Por tanto, el grupo hidrófilo permite que el surfactante sea soluble en solventes polares como el agua y el grupo hidrofóbico facilita la solubilidad del tensoactivo en solventes no polares, como el aceite. Las moléculas hidrófilas son compuestas de iones (como los sulfatos, sulfonatos, carboxilato, fosfatos y amonio cuaternaria), por compuestos polares (como aminas primarias, óxidos de amina, sulfóxidos y óxido de fosfina) y grupos no polares con átomos electronegativos (como átomos de oxígeno en éteres, aldehídos, amidas, ésteres, cetonas y átomos de nitrógeno, en amidas, nitro alcanos y aminas).

Las moléculas de surfactantes, pueden tener estructuras tales como: una cabeza y una cola, una parte hidrófila y dos colas hidrofóbicas; o una cola hidrofóbica terminada en sus dos extremos por grupos hidrófilos (surfactantes bolaform) y dos cabezas polares combinadas mediante un espaciador rígido, que es una estructura orgánica lineal o anillada (surfactante gemini).

Estas moléculas (tensoactivos) se orientan en forma de mono capas en la interface y muestran una actividad superficial, al disminuir la tensión interfacial entre las fases en las que se disuelve¹⁷. La presencia de los grupos hidrófilo y lipófilo en la estructura del surfactante, previene que este sea expulsado completamente del solvente, como una fase separada¹⁸. La estructura molecular de doble afinidad del tensoactivo, permite que el surfactante se adsorba en las interfaces sólido/líquido y agua/aceite; además, de facilitar su agregación, formando micelas.

¹⁷ SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Firt published, Cambridge University Press, USA, 2000.

¹⁸ ROSEN, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition. Surfactant Research Institute. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New York, 2004.

- **Clasificación De Los Surfactantes Según La Naturaleza De Su Grupo Hidrófilo.**

Según Myers¹⁹, los surfactantes se clasifican principalmente de acuerdo a la naturaleza de su grupo hidrófilo.²⁰

a) Surfactante aniónico

Los surfactantes aniónicos, tienen su grupo hidrofílico cargado negativamente, lo cual ayuda a reducir la tensión interfacial y la retención, gracias a que su carga negativa del grupo de la cabeza es repelida por la superficie de las arcillas cargadas negativamente.

La cabeza polar de los tensoactivos aniónicos puede estar formada por un grupo sulfato, un sulfonato, un carboxilato, un fosfato, etc. Y se disocian en un ion anfífilo y un catión, el cual es normalmente un metal alcalino (Na^+ , K^+) o un amonio cuaternario, como es el caso del sulfonato de alquilbenceno ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$)²¹.

Por otro lado, los tensoactivos aniónicos se usan normalmente en formaciones de areniscas, debido a que son relativamente menos adsorbidos en este tipo de litología²² y los sulfonatos de olefina interna son muy usados en yacimientos a altas temperaturas, ya que poseen una buena resistencia a estas condiciones.

¹⁹ MYERS, D., Surfactant Science and Technology. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey, 2006.

²⁰ MYERS, D., Surfactant Science and Technology. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey, 2006. Pág. 31.

²¹ SALAGER, J.L., Surfactantes-Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de los Andes. Venezuela. 2002.

²² SAMYA, D., ADEMOLA, M. R., OYEKOLA, O., BEVERLY, S., Adsorption characteristics of surfactants on different petroleum reservoir materials, The Online Journal of Science and Technology, Vol.6. 4. South Africa, 2016.

b) Surfactante catiónico

Los surfactantes catiónicos, poseen una carga positiva en el grupo de la cabeza. Su parte polar está constituida por un amonio, un piridinio o un amonio cuaternario. Estos surfactantes, se disocian en agua formando un catión anfífilo y un anión normalmente de tipo halógeno (Cl^-). Como ejemplo de surfactante catiónico se puede nombrar al cloruro de amina cuaternaria ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$).

En cuanto a su aplicación en EOR (Enhanced Oil Recovery), se usan principalmente en formaciones carbonatadas, con el fin de reducir su adsorción, ya que las calizas y dolomitas, poseen normalmente una carga positiva y repelen los tensoactivos catiónicos.

c) Surfactante no iónico

Los tensoactivos no iónicos, poseen una parte polar soluble en agua gracias a la inclusión de oxígenos o átomos similares, como el polietilenglicol, ya que al disociarse no se tiene una carga neta en la cabeza del surfactante. Por ejemplo: el alquilfenol polioxietilado ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$).

d) Surfactante anfótero

Los surfactantes zwitteriónicos, poseen ambas cargas al disociarse en medio acuoso, dependiendo del pH; son catiónicos en solución acida y aniónicos en medio básico, entre las estructuras químicas que hacen parte de la cabeza polar del tensoactivo, se encuentran compuestos de óxido de amina, betaína y amino carboxilato (Farn, 2006).

e) Surfactante gemini

Los surfactantes gemini son una nueva familia de tensoactivos que poseen por lo menos dos colas hidrocarbonadas y dos grupos polares o iónicos, con una gran variedad de espaciadores de distinta naturaleza, entre los cuales se destacan grupos metileno cortos o largos, grupos rígidos (estilbeno), polares (poli éter) y no polares (alifáticos, aromáticos). El grupo iónico puede ser positivo (amonio) o negativo (fosfato, sulfato, carboxilato), mientras que los no iónicos polares pueden ser poli éter o azúcar²³. Su estructura molecular convencional se puede observar en la Figura 4.

La gran ventaja de los surfactants Gemini sobre los tensoactivos convencionales es que, poseen una baja CMC, una alta actividad superficial, mejor estabilidad, alta tolerancia a la dureza y pueden ser usados en yacimientos de baja permeabilidad²⁴

f) Surfactante extendido

Los surfactantes extendidos son tensoactivos con grupos de polaridad intermedia, como óxidos de polipropileno (PO) y óxidos de polietileno (EO), insertados entre la cabeza hidrofílica y la cola hidrocarbonada, los cuales se observan en la formula química descrita en la Ecuación 1.

²³ HAIT, S.K., MOULIK, S.P., Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, Current Science, Vol.82, N° 9, India, 2002.

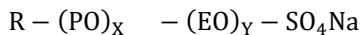
²⁴ PRATAP,D.C. Data analysis and summary for surfactant-polymer flooding based on oil field projects and laboratory data, tesis de maestria, Missouri University of Science and Technology, EE.UU, 2014.

Figura 4. Representación esquemática de un surfactante Gemini.



Fuente: HAIT, S.K., MOULIK, S.P., Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, Current Science, Vol.82, N° 9, India, 2002.

Los tensioactivos de cadena extendida son muy tolerantes a la sal y la dureza del agua, son capaces de producir tensiones interfaciales ultra bajas y la modificación en su estructura química con respecto a los surfactantes convencionales, hace que mejore su solubilidad en las fases acuosa y oleica.²⁵



Ecuación 1

- **Clasificación De Los Surfactantes Según La Naturaleza De Su Grupo Lipófilo.**

Según Myers, D. 2006, generalmente, la naturaleza del grupo hidrocarbonado varía en mayor grado con respecto a los compuestos y grupos funcionales que conforman la parte hidrofílica del surfactante. Entre las estructuras que poseen los surfactantes comercialmente disponibles se encuentran:

1. Grupos alquilo de cadena lineal larga (C₈-C₂₂), con una estructura química de la forma (CH₃(CH₂)_n-S).

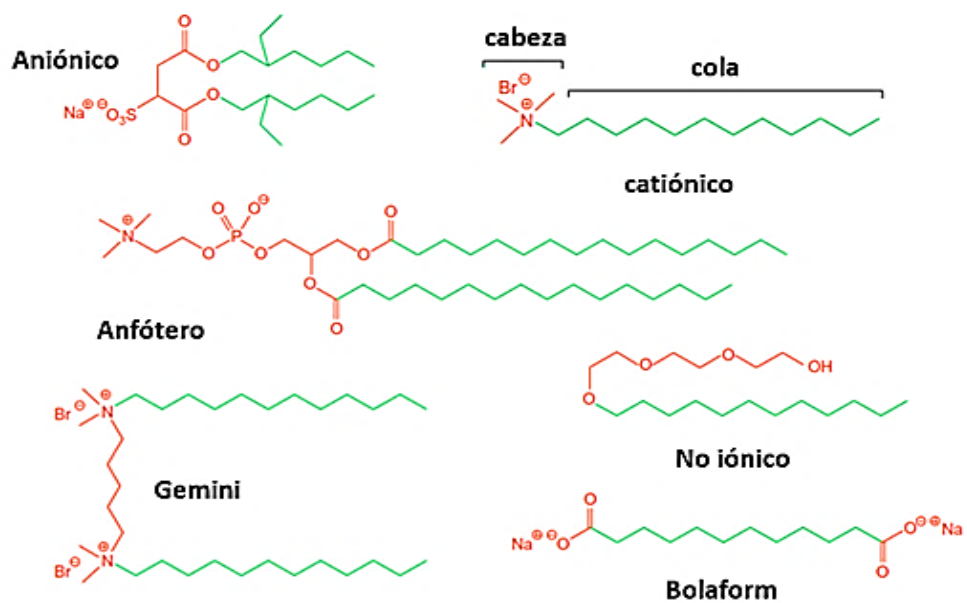
²⁵ WITHAY, P, A., Extended surfactants: Characterization and microemulsion properties, tesis de doctorado, Univeridad de Oklahoma, USA, 2008.

2. Grupos alquilo de cadena ramificada (C₈-C₂₂), que siguen la fórmula química (CH₃(CH₂)_nC(CH₃)H(CH₂)_mCH₂-S).
3. Cadenas de alquilo insaturadas, (CH₃(CH₂)_nCH=CH(CH₂)_m-S).
4. Alquilbencenos (C₉H₁₉(C₆H₄)-S).
5. Alquilnaftalenos (C₃ o mayor), con una estructura química de la forma (R_n-C₁₀H_(7-n)-S).
6. Grupos fluoroalquilo, (CF₃(CF₂)_n-S).
7. Polidimetilsiloxanos, (CH₃-(OSi[CH₃]₂O)_n-S).
8. derivados polioxipropilenglicol (CH₃CH(OH)-CH₂-O(-CH(CH₃)CH₂O)_n-S).
9. Biosurfactantes.

La estructura molecular de los surfactantes como se mencionó anteriormente varía de un tipo a otro, como se puede observar en la Figura 5 y al cambiar ligeramente la naturaleza o posición de alguna molécula constituyente puede alterar su comportamiento interfacial notoriamente, como por ejemplo al aumentar la longitud del grupo hidrofóbico, normalmente disminuye la solubilidad del surfactante en el agua, generando un mayor empaquetamiento de las moléculas en la interface, aumentando a la vez, su tendencia a formar micelas e incrementando su sensibilidad a altas concentraciones de sales, generando un fenómeno de precipitación en presencia de contra-iones en el agua. Mientras la presencia de ramificaciones o hidrocarburos insaturados, favorece la solubilidad en solventes

polares e incrementa su inestabilidad térmica, los núcleos aromáticos en la parte hidrocarbonada favorecen la adsorción de surfactantes sobre superficies polares. Por otra parte, si la parte apolar tiene unidades de polioxipropileno, se aumenta la afinidad por el aceite y se genera más adsorción sobre superficies polares o si posee unidades de polioxietileno disminuye el carácter hidrofóbico del tensoactivo.

Figura 5. Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes.



Fuente: Modificado de EASTOE, J., TABOR, R.F., Surfactants and Nanoscience. Colloidal Foundation of Nanoscience, First Edition. Elsevier, 2014.

1.2. PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN EN LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES

Los principales problemas que afectan la eficiencia del proceso de inyección de surfactantes, consisten fundamentalmente en la pérdida de tensoactivo al interactuar con el medio poroso, mediante el particionamiento del tensoactivo en la fase oleica, la precipitación de surfactante en ambientes con alto contenido de iones

divalentes, la difusión del surfactante dentro del volumen poroso muerto y la adsorción en la interfase sólido-líquido.²⁶

1.2.1. Precipitación

La precipitación se basa en la neutralización de cargas entre una molécula de surfactante (generalmente aniónico) y los cationes de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc., presentes en las sales. Sin embargo, este fenómeno, se puede atenuar al inyectar tensioactivos no iónicos como co-surfactantes, generando una mayor tolerancia a altas concentraciones de salinidad y dureza, como se observa en la Figura 6.

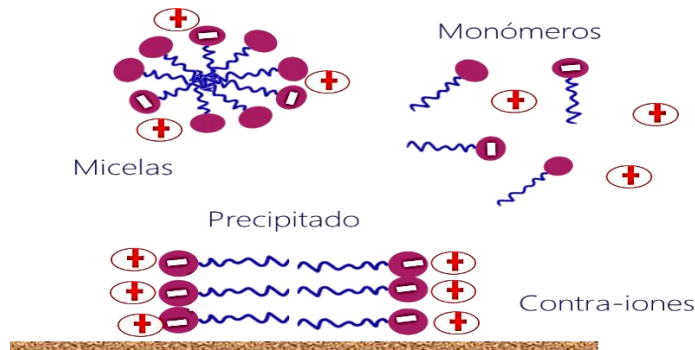
Si el sistema contiene tensioactivos iónicos, la adición de un electrolito disminuirá la concentración admicelar crítica (CAC) de la misma manera que los electrolitos reducen la concentración micelar crítica (CMC). Por otro lado, al realizar una prueba de adsorción, se debe tener cuidado al añadir electrolitos, ya que el tensioactivo precipitado puede ocultarse fácilmente por el material sólido sobre el cual se supone que está ocurriendo la adsorción y la disminución en la concentración de tensioactivo debida a la precipitación podría interpretarse como una mayor adsorción de surfactante, por lo cual se deben conocer los límites de fase de precipitación del tensioactivo para un electrolito dado y realizar análisis de precipitación preliminares, usando las concentraciones de tensioactivo a investigar y el contenido de electrolitos, con el fin de eliminar este error de la prueba experimental²⁷.

Adicionalmente, es indispensable tener en cuenta una serie de parámetros que relacionen la solubilidad del surfactante aniónico con la presencia de altas concentraciones de electrolitos.

²⁶AL-KHAFAJI, A.A., CASTANIER, L.M., Effect Of Temperature On Degradation, Adsorption And Phase Partitioning Of Surfactants Used In Steam Injection for Oil Recovery. Stanford University Petroleum Research Institute. EE.UU, 1999.

²⁷ SCHRAMM, L. Op. Cit.

Figura 6. Precipitación de surfactantes aniónicos en presencia de cationes.



Fuente: Modificado de STELLNER, K.L., SCAMEHORN, J. F., Surfactant Precipitation in Aqueous Solutions Containing Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants. University of Oklahoma, JAOCS, Vol. 63, no. 4. Oklahoma, 1986. Pág.

El producto de concentración de solubilidad (K_{sp}) para los surfactantes se expresa, como se observa en la Ecuación 2:

$$K_{sp} = [A^-]_{mon}[C^+]_u \quad \text{Ecuación 2}$$

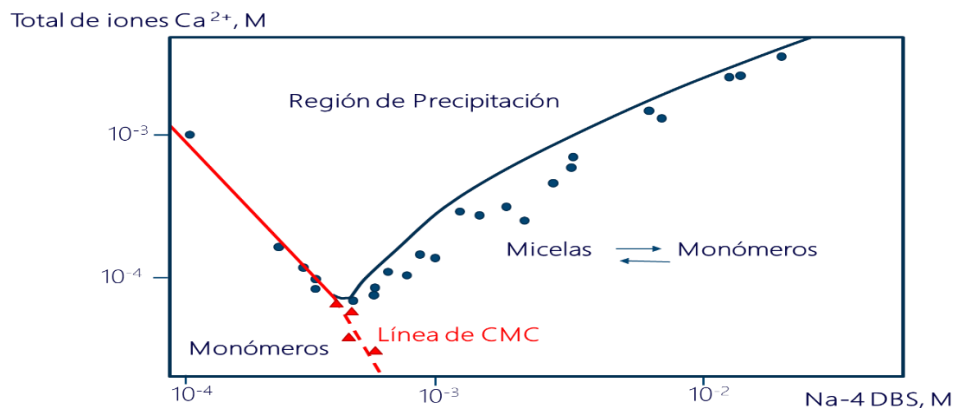
Donde $[A^-]_{mon}$ es la concentración de surfactante aniónico en forma de monómero y $[C^+]_u$ es la concentración de iones monovalentes (o multivalentes) libres en el sistema. Esta relación permite establecer el límite de solubilidad entre los iones y el tensoactivo, por lo que, cuando la concentración de electrolito sea mayor al producto de solubilidad, los surfactantes se precipitarán²⁸.

En la Figura 7, se observan los límites de precipitación de un surfactante aniónico 4-dodecibenceno sulfonato de sodio (Na-4DBS), al variar la concentración de $CaCl_2$, determinados mediante la medición de la turbidez. La CMC está representada por una línea punteada, para la cual, se alcanza el máximo declive en

²⁸ NOÏK, Christine; et al. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. Institute Francais du Pétrole. March 1986

el límite de precipitación, ya que los iones interactúan más fácilmente con monómeros que con micelas. Posteriormente, a mayores concentraciones de surfactante, la formación de micelas conduce a una mayor tolerancia a altas concentraciones de sales, reduciéndose el área en la región de precipitación (Noik,1986). De esta forma, se pueden visualizar tres regiones, la primera ocurre cuando los tensioactivos se encuentran preferencialmente como monómeros en solución a condiciones de baja concentración de surfactante. La segunda zona, corresponde a mayores concentraciones de tensioactivo, donde el surfactante pierde su capacidad de solubilizarse al interactuar con Ca^{++} y se precipitan fácilmente. Finalmente, a mayores concentraciones del surfactante, se da el proceso de micelización reduciendo la precipitación e incluso generando la redisolución del precipitado. De igual manera, los límites de precipitación del surfactante al variar la concentración de NaCl, se pueden visualizar en la Figura 8.

Figura 7. Límite de precipitación con CaCl_2 .

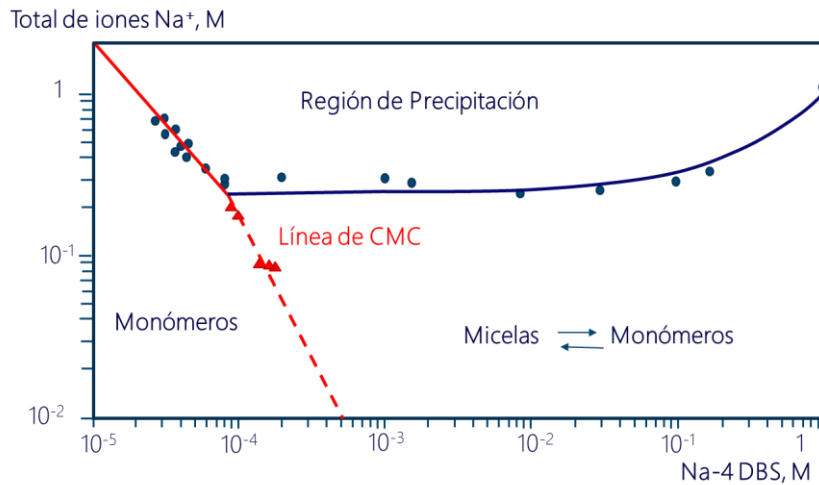


Fuente: NOÏK, Christine; et al. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. Institute Francais du Pétrole. March 1986

1.2.2. Adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido

En recobro químico, las moléculas de tensoactivos inevitablemente son adsorbidos sobre la superficie de las rocas del yacimiento debido a interacciones roca/aceite/salmuera. Si las pérdidas de surfactantes son elevadas la técnica de recuperación resulta inviable técnica y económicamente²⁹.

Figura 8. Límite de precipitación con NaCl.



Fuente: Modificado de NOÏK, Christine; et al. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. Institute Francais du Pétrole.1986.

La adsorción de surfactantes en el medio poroso, consiste en la transferencia de las moléculas de tensoactivos desde la solución acuosa hasta la interfase sólido-líquido, debido a que es energéticamente favorable para los surfactantes ubicarse en esta posición. Es importante tener en cuenta, que junto a las moléculas de tensoactivos compiten otros componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el

²⁹ GRIGG RB, BAI B. Sorption of surfactant used in CO2 flooding onto five minerals and three porous media. In: SPE International, 2005. Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas

medio por ocupar los sitios activos de las superficies sólidas. Este proceso de adsorción involucra el movimiento de monómeros en vez de micelas y se ve afectado por las propiedades fisicoquímicas de la solución como pH, temperatura, fuerza iónica, cantidad de adsorbente y concentración electrolítica, que a su vez influyen la disolución de minerales, lo cual resulta en cambios significativos en la precipitación de tensoactivos³⁰.

1.3. MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

La adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido es esencialmente una repartición selectiva del adsorbato en la región interfacial³¹, lo cual es energéticamente favorable en comparación con su posicionamiento en la interface agua-aceite. Existen varios mecanismos que causan la adhesión del surfactante a la roca del yacimiento entre los cuales se pueden mencionar el intercambio iónico, el emparejamiento iónico, las interacciones ácido-base, la adsorción por polarización de electrones π , la adsorción por fuerzas de dispersión y las interacciones hidrofóbicas que se explican a continuación y que involucran iones simples en vez de micelas, como se puede observar en la Figura 9.³²

1.3.1. Intercambio iónico

Las partículas normalmente se cargan en solución debido a la disolución de especies, el hidrólisis de especies de la superficie o incluso a la adsorción de iones o compuestos cargados. Ante la presencia de cargas en las superficies de las rocas, debido a la diversa mineralogía y grupos funcionales en la estructura química de los

³⁰ BERA, A., KUMAR, T., OJHA, K., MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, Elsevier, India. 2013.

³¹ SOMASUNDARAN, P., HUANG, L., Adsorption/Aggregation of Surfactants and Their Mixtures at Solid-Liquid Interfaces. Advances in Colloid and Interface Science. Columbia University. Elsevier. New York, 2000.

³² ROSEN, M.J., Surfactant and Interfacial Phenomena. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York, 2004.

sustratos, se ve favorecido el proceso de intercambio iónico, a partir de la sustitución de iones en la doble capa eléctrica por otros iones con carga similar, de este modo, los tensoactivos pueden reemplazar moléculas orgánicas e inorgánicas adheridas en la interface sólido-líquido.

1.3.2. Emparejamiento iónico

Consiste en la interacción entre sustrato mineral y tensoactivos con cargas contrarias, en busca de una neutralización iónica. Los sitios cargados no ocupados son llenados con contra iones.

1.3.3. Interacción ácido-base

En el caso de los surfactantes no iónicos, el mecanismo por el cual los tensoactivos son adsorbidos en el medio poroso, es la formación de un enlace de hidrogeno entre los grupos funcionales de la estructura del surfactante y el adsorbente. Aunque es posible, que ocurra también una reacción entre una base y un ácido de Lewis.

1.3.4. Adsorción por polarización de electrones π

Este mecanismo de adsorción se da cuando los tensoactivos contienen en su estructura molecular núcleos aromáticos ricos en electrones y la superficie sólida, por otra parte, tiene sitios cargados positivamente que atraen los monómeros de surfactantes cargados negativamente.

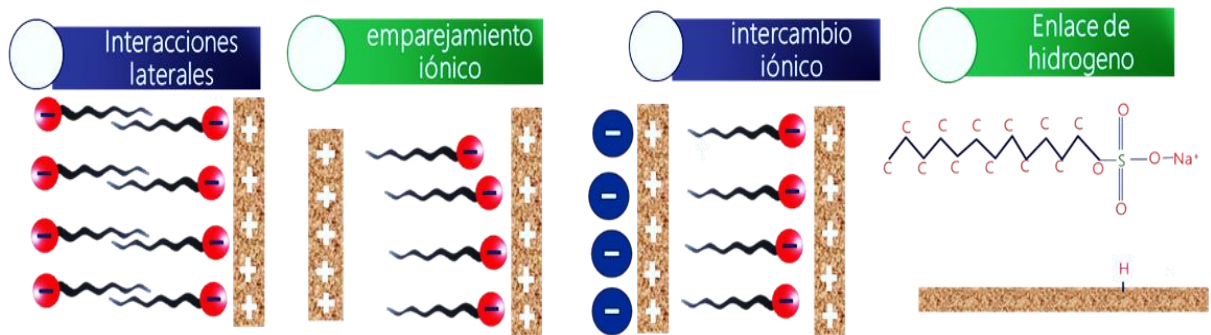
1.3.5. Adsorción por fuerzas de dispersión

Consiste en las interacciones a través de fuerzas de Van de Waals o de London entre el surfactante y el adsorbente.

1.3.6. Interacciones hidrofóbicas

Ante la formación de una monocapa de surfactantes adsorbidos a la roca, se pueden dar una serie de interacciones entre la cadena hidrocarbonada de los tensoactivos adheridos al sólido y los que aun yacen en solución acuosa, formando estructuras agregadas más complejas llamadas hemimicelas, admicelas y micelas superficiales.

Figura 9. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos.



Fuente: Modificado de ROSEN, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition, USA, 2004.

1.4. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO

1.4.1. Efecto de la concentración de surfactante

A medida que se incrementa la concentración de surfactante en solución aumenta la adsorción del tensoactivo en la roca³³.

³³ DANG, C., CHEN, Z., NGOC, T., BAE, W., PHUNG, T. development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding. SPE. Indonesia, 2012.

1.4.2. Efecto del tipo de surfactante

Al aumentar la hidrofobicidad del tensoactivo se genera un incremento en la adsorción, para rangos de concentraciones menores a la CMC, ya que, la falta de afinidad por la fase acuosa promueve que las moléculas de surfactantes viajen desde la solución hasta la interface sólido-líquido.

1.4.3. Efecto de la temperatura

Se ha demostrado que a las altas temperaturas hay una leve disminución en la adsorción de surfactantes, lo que se explica en un aumento en la energía cinética de translación y en la entropía, resultando en fuerzas de interacción más débiles entre el surfactante y el medio poroso. Dificultando la formación de una capa organizada de moléculas sobre la interfase³⁴.

1.4.4. Efecto del pH

Las superficies solidas pueden ser positivas o negativas según el grado de ionización/ disociación de grupos funcionales en la superficie o por la adsorción de iones de la solución acuosa en una superficie sin carga,³⁵ por ende, la carga superficial de los minerales depende del pH³⁶, se ha encontrado también que la cantidad adsorbida de surfactante aniónico decrece a altos valores de pH ya que las rocas se cargan negativamente y se genera una fuerza de repulsión entre cargas

³⁴ MUHAMMAD, R. A. et al., Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. Springer. Malaysia. 2013.

³⁵ WEIFENG, L., et al. , Static And Dynamic Adsorption Of Anionic And Amphoteric Surfactants With And Without The Presence Of Alkali. Elsevier, China, 2011.

³⁶DANG, C. T.Q. et a l., Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. En SPE 147872. Indonesia, 2012.

iguales.³⁷ Sin embargo, a bajo pH y altas concentraciones de sales, la adsorción del surfactante llega a niveles críticos³⁸. La explicación de este fenómeno radica básicamente en el concepto del Point of Zero Charge o PZC (PH en el cual la carga neta en la superficie del mineral es cero)³⁹.

Una limitación importante a la hora de estudiar la adsorción del tensioactivo, es que la carga de la superficie de sílice varía no sólo con el pH, sino también con la adsorción de surfactante, ya que la ionización de los grupos superficiales alterará el pH de la solución.

Esto significa que, sin el control cuidadoso del pH, los cambios de pH pueden ocurrir no sólo de isoterma a isoterma, sino también a lo largo de una misma isoterma. Sin embargo, la mayoría de los estudios sólo informan del pH inicial⁴⁰ (Atkin et al, 2003) y se asume un pH constante, sin tener en cuenta, que el cambio en el pH modifica el comportamiento de la isoterma misma, como se observa en la Figura 10, donde se puede observar el comportamiento de una isoterma con pH variable (línea azul) a medida que aumenta el pH (puntos verdes) comparándolo con una isoterma a pH constante (línea roja).

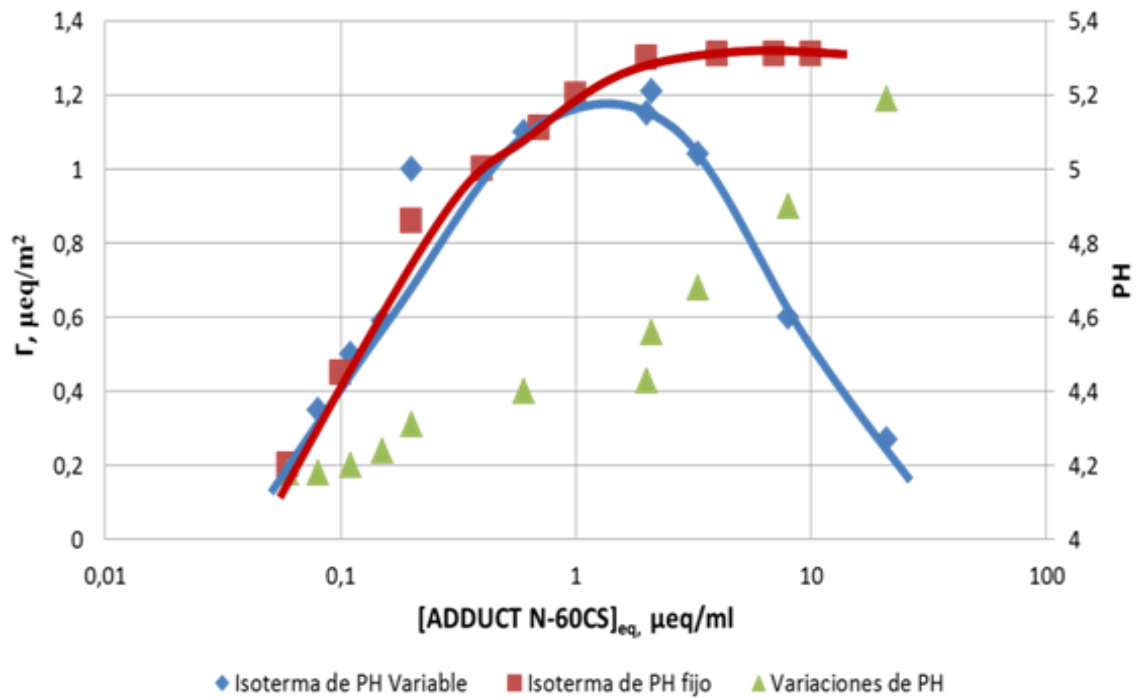
³⁷ SOLAIRAJ, S., et al. , Measurement and Analysis of Surfactant Retention. En SPE 154247. Oklahoma, 2012.

³⁸ FIGDORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

³⁹ SALAGER, J. Fenómenos Electrocinéticos. Universidad De Los Andes, Mérida, 1998.

▪ ⁴⁰ ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. Elsevier. En: Advances in Colloid and Interface Science. UK. 2003.

Figura 10. Isothermas en función del pH.



Fuente: FIDGORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

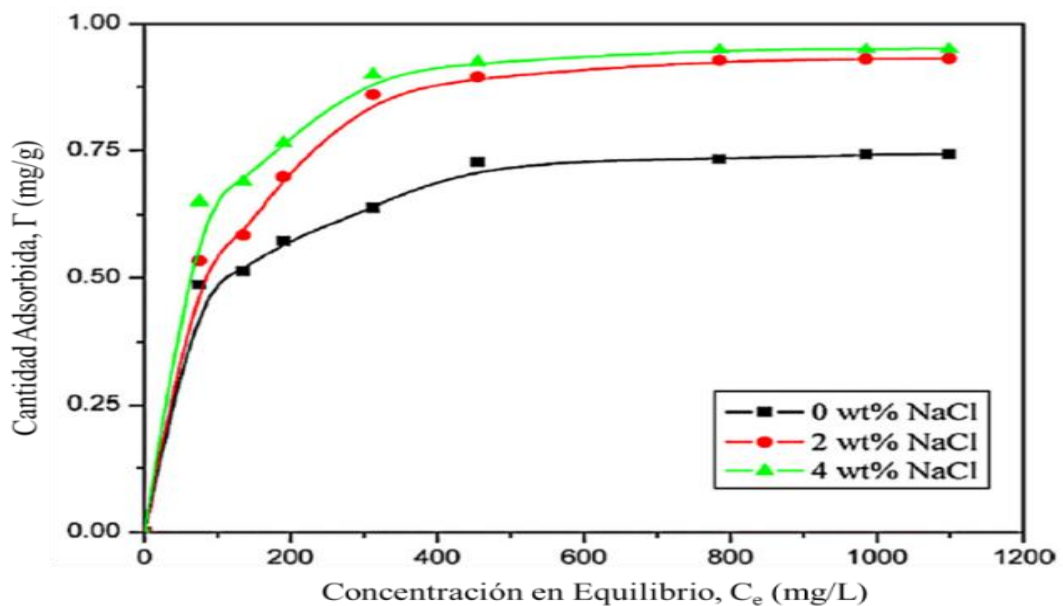
1.4.5. Efecto de la salinidad

La adsorción de surfactantes normalmente se incrementa con un aumento en la salinidad y con el incremento del contenido de iones divalentes, esto gracias a que la sal disminuye la repulsión electrostática entre los grupos funcionales en la capa

adsorbida, altera la fuerza iónica⁴¹ y comprime la doble capa eléctrica, causando un aumento abrupto en la adsorción, como se observa en la Figura 11^{42 43}.

En los estudios realizados por Figdore en 1982, se corroboró que a altas concentraciones de CaCl_2 , la adsorción aumenta significativamente, ya que el área ocupada por cada molécula de surfactante se reduce significativamente, debido a un incremento significativo de la fuerza iónica. No obstante, al seguir adicionando dureza al sistema, se alcanza un punto donde la adsorción de surfactante no se altera para un pH fijo.

Figura 11. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl.



Fuente: BERA et al. Adsorption of Surfactants on Sand Surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies. En Elsevier. 2013.

⁴¹ DANG, C., CHEN, Z., NGOC, T., BAE, W., PHUNG, T., Op cit.

⁴² MUHAMMAD, R. A. et al., Op cit.

⁴³ TAY, L; et al. Op cit.

Posteriormente, Nevskaja en 1998, observó que la adición de CaCl_2 en un sistema con surfactante no iónico sobre dolomita, condujo a una reducción en los niveles de adsorción. No obstante, para los surfactantes aniónicos, se demostró que la dureza normalmente es cómplice de la adsorción sobre distintas superficies minerales⁴⁴.

1.4.6. Efecto de la mineralogía

Hay una gran variedad de sólidos usados en las pruebas de adsorción de surfactantes, entre los cuales se pueden nombrar la alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), areniscas, rocas carbonatadas y arcillas como caolinita, montmorillonita, etc.

Es importante tener en cuenta, que los surfactantes iónicos que poseen en su grupo hidrofílico una carga de signo contrario al sustrato sólido, se adsorberán con mayor rapidez a la interface sólido-líquido y alcanzarán el equilibrio en un menor tiempo⁴⁵.

De este modo, las superficies cargadas positivamente atraerán preferencialmente surfactantes aniónicos, mientras que los surfactantes catiónicos serán más adsorbidos por rocas cargadas negativamente, esto se debe a la acción de las fuerzas electrostáticas, las cuales rigen el comportamiento de los surfactantes iónicos sobre superficies polares a bajas concentraciones de tensoactivos en el sistema.⁴⁶

Entre las superficies minerales más comunes, se pueden distinguir:

1. Caolín: es una arcilla con gran porcentaje de caolinita, un mineral arcilloso con fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ o $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$. La unidad básica de la

■ ⁴⁴ NEVSKAIA et al. Adsorption of polyoxyethylene nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: effects induced by the addition of NaCl and CaCl_2 . En *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998.

⁴⁵ AHMED, M., JUNIN, Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. *Modern Applied Science*. Vol.3. No 2. Malaysia. 2009.

⁴⁶ LIU, Q., DONG, M., AYUB, M., ZHANG, Y., HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding, Elsevier, Canadá, 2003.

caolinita consiste en una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de alúmina, de forma que los átomos de oxígeno en los bordes de la estructura tetraédrica forman una capa común con los oxígenos de la lámina octaédrica de Alúmina⁴⁷. A pH neutro, las arcillas se cargan negativamente en las caras y con cargas positivas en la superficie de los bordes de los minerales, atrayendo preferencialmente surfactantes catiónicos, no iónicos y en menor medida tensoactivos aniónicos. El punto isoeléctrico de la caolinita ocurre a pH bajo, así que, su densidad de cargas negativas se mantiene baja hasta un pH de 4.6, para luego aumentar a medida que aumenta el pH⁴⁸.

Adicionalmente, Amirianshoja en el 2012, observo que el nivel de adsorción de surfactantes sobre las arcillas es mayor en comparación con otros sólidos porosos, debida a su gran área superficial específica y demostró que la adsorción de un tensoactivo no iónico es mayor en la montmorillonita que en la illita y a su vez que en la caolinita⁴⁹. Por otro lado, Sánchez et al. en el 2007, identifico que el mecanismo de adsorción de las arcillas con un surfactante no iónico, consiste primordialmente en una interacción de tipo dipolo-ión o en un enlace de hidrógeno, entre la parte hidrófila del surfactante y las moléculas de agua existentes alrededor de los cationes intercambiables de los minerales arcillosos.

2. Arenisca: es un tipo de litología, en la cual prima el contenido de sílice, el cual consiste en unidades de siloxano unidas entre sí en una red tetraédrica. De forma similar a otros minerales, el sílice adquiere una carga superficial dependiendo de la concentración relativa de H^+ y OH^- en solución, como se observa en las Ecuación 3 y 4. Por otra parte, el punto isoeléctrico del sílice

⁴⁷ SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. First published, Cambridge University Press, USA, 2000.

⁴⁸ SCHROTH, B., SPOSITO, G., Surface charge properties of kaolinite, Clays and Clay Minerals, Vol 45 N°1, California, 1997.

⁴⁹ AMIRIANSHOJA, T., JUNIN, R., IDRIS, K., RAHMANI, O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. Elsevier. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Malasia, 2012.

se da aproximadamente a un pH de 2, por tanto, la densidad de cargas negativas permanece baja hasta que el pH de la solución alcance un valor de 6 y aumenta bruscamente entre pH 6 y 11⁵⁰.



3. Caliza: es una roca sedimentaria, cuyo componente principal es la calcita y presenta una carga superficial opuesta a la de la mayoría de minerales arcillosos y al sílice, puesto que presenta un punto isoeléctrico de pH 10, por lo cual, a bajos valores de pH exhibirá una alta densidad de carga, la cual irá disminuyendo a medida que aumente el pH.

1.5. IMPORTANCIA DE LA CARGA ELÉCTRICA DE LA SUPERFICIE

La explicación de la carga eléctrica en el medio rocoso se puede explicar mediante diferentes teorías como lo son: la doble capa eléctrica y el potencial Z. En donde se da una explicación de cómo interactúan los iones cargados en el sistema sustrato-líquido y cuáles son las fuerzas que rigen estos fenómenos, entre los cuales podemos resaltar las fuerzas de repulsión electrostáticas y las de Van Der Waals⁵¹

La medida del potencial Z en algunos estudios resulta vital para la obtención de una comprensión más acertada de los fenómenos que se experimentan. En la práctica un uso que se le puede conceder al potencial Z, es la determinación del PZC (Point of Zero Charge). Como se mencionó con anterioridad, el PZC es el pH específico

⁵⁰ ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. Elsevier. En: Advances in Colloid and Interface Science. UK. 2003.

⁵¹ SCHRAMM, Op Cit.

para un determinado sistema, en donde la superficie del sustrato cambia de carga o polaridad, para fines de adsorción de químicos esto es vital porque un cambio de esta magnitud puede conllevar a niveles de adsorción exponenciales.

La medición del potencial Z es posible mediante diferentes instrumentos uno de ellos puede ser una *Zetameter*⁵². Es de ahí, que la medición del potencial Z brinda un valor aproximado de la magnitud y polaridad de la superficie del sustrato, porque la medición directa de esta es imposible con los métodos actuales⁵³

1.5.1. Doble capa eléctrica

Para la comprensión de la doble capa eléctrica se hace necesario partir del principio de que las superficies sólidas tienen una carga, la razón de esto se debe a que estas rompen algunos enlaces como por ejemplo el sílice, que al romper sus enlaces produce sitios con cargas negativas y positivas. La cantidad de cargas negativas o positivas que posea un estrato está determinada por el pH que este posee⁵⁴.

Existen diferentes teorías sobre la aparición de cargas en el medio y cada una de ellas sirve para explicar cómo pueden aparecer, los diferentes iones y compuestos, que nos permitirán comprender como interactúan las cargas en la superficie.

Han aparecido diferentes modelos que buscan dar una explicación a la complicada relación que existe entre los iones y el sustrato a nivel microscópico, a continuación, mencionaremos algunos y su importancia en el estudio de la misma.

⁵² NEVSKAIA et al. Adsorption of polyoxyethylenic nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: effects induced by the addition of NaCl and CaCl₂. En Journal of Colloid and Interface Science, 1998.

⁵³ SALAGER, J. Fenómenos Electrocinéticos. Universidad De Los Andes, Mérida, 1998.

⁵⁴ SCHRAMM, Op Cit.

- **Modelo de Gouy-Chapman:** Este es la primera aproximación entendible del concepto de doble capa eléctrica en la cual existe la interacción entre la carga del sustrato con los iones que interactúan a los alrededores de la superficie. A este conjunto o exceso de iones se les llama la capa difusa.

Los iones en exceso de la capa difusa están de una parte atraídos por la capa interfacial y por otra parte tienden a dispersarse bajo el efecto de la difusión y de la presión osmótica que tiende a igualar las concentraciones. El resultado de estos efectos es una distribución de Boltzman semejante a la distribución másica en el campo gravitacional⁵⁵

- **Modelo de Debye-Huckel:** Más que un modelo en si solo, es una teoría que busca determinar la longitud de la capa difusa (λ). Para ello recalca que λ , es la longitud característica en las exponenciales que representan el cambio en el potencial eléctrico y la concentración de carga en función de la distancia con la superficie. Relacionando dicha distancia con un potencial igual al potencial de la superficie dividido en la carga del mismo⁵⁶.

Si bien λ , es una medida fundamental de la distancia de la capa difusa algunos autores consideran que la capa puede seguir existiendo a distancia superior a la misma pero su influencia será reducida exponencialmente.

- **Modelo de Stern:** Es el modelo más utilizado hoy en día y se basa en el modelo de Gouy-Chapman, sin embargo, posee la modificación de la existencia de una capa fina de iones adsorbidos con un espesor x_1 a la que se le denominó capa de Stern. Si bien, en la mayoría de los casos el interés en la capa de Stern puede ser menor que en la difusa, alteraciones en el

⁵⁵ SALAGER, Jean Louis. Doble Capa Eléctrica Interfacial. Universidad de los Andes. 1998

⁵⁶ Ibíd.

potencial de esta pueden llevar a modificaciones en el potencial que son de un gran interés⁵⁷.

1.5.2. Distribución De Iones Y Densidad De Carga

La distribución de iones en el sistema acuoso es de interés de los investigadores porque de acuerdo a ellos se entenderán los fenómenos de distribución de los compuestos en el mismo, y se podrá acertar en la tendencia que estos tendrán una vez se encuentren distribuidos.

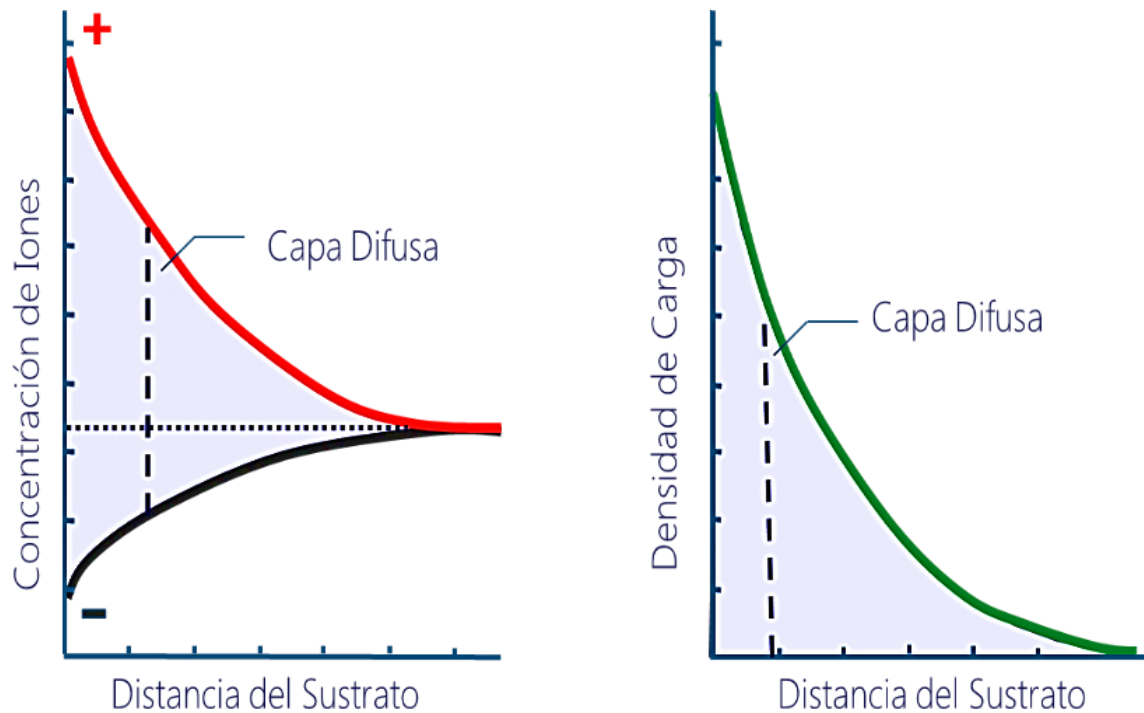
Se ha observado que primariamente se encuentra un sustrato cargado con una carga inicial, la cual atrae contra-iones para que se adsorban a su superficie para que después estos contra-iones atraigan otros elementos de signo contrario a los que llamaremos co-iones (del sustrato).

Por lo que, si consideramos que tenemos un sustrato cargado negativamente, la mayoría de iones que interactúan con él son de carácter positivo, mientras a medida que se aleje del mismo aparecerán iones negativos por los alrededores. De igual manera a lo concerniente a la densidad de carga, habrá un pico máximo en la superficie e ira disminuyendo a medida que se aleje del sustrato, puesto que la densidad de carga se entiende como la diferencia entre cargas positivas y negativas, por lo que a medida que se aparte de la superficie, la distribución de las mismas será más equitativa como se puede observar en la Figura 12.⁵⁸

⁵⁷ SALAGER, Jean Louis. Doble Capa Eléctrica Interfacial. Universidad de los Andes. 1998

⁵⁸ ZETA-METER. Everithing You Want to Know About Coagulation & Flocculation. USA:Zeta-Meter Inc. 1993

Figura 12. Concentración de iones y densidad de carga.



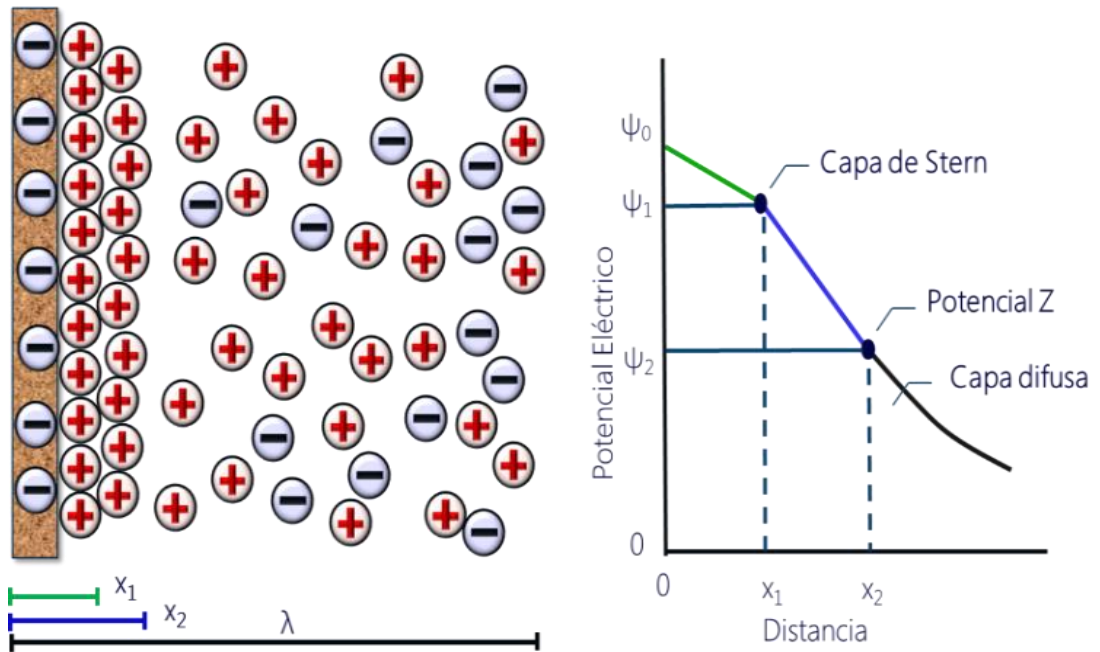
Fuente: Modificado de ZETA-METER. Everithing You Want to Know About Coagulation & Flocculation. USA:Zeta-Meter Inc. 1993

1.5.3. Potencial z

Como se ha mencionado con anterioridad el potencial Z es importante para la realización de una gran cantidad de consideraciones que se pueden llegar a fijar y la razón de esto se debe a que el potencial Z, es un potencial medible. Es decir, el potencial superficial o el de Stern que se generan en la estructura de la doble capa eléctrica son de mayor interés para la el estudio y comprensión de los fenómenos interfaciales; no obstante, resulta imposible medir estos potenciales, pero el potencial de la superficie de cizallamiento incipiente, en donde las velocidades de

las partículas son cero es posible medirlo; a ese potencial se le denomina potencial Z, como se puede ver en la Figura 13⁵⁹

Figura 13. Esquema del Potencial Z.



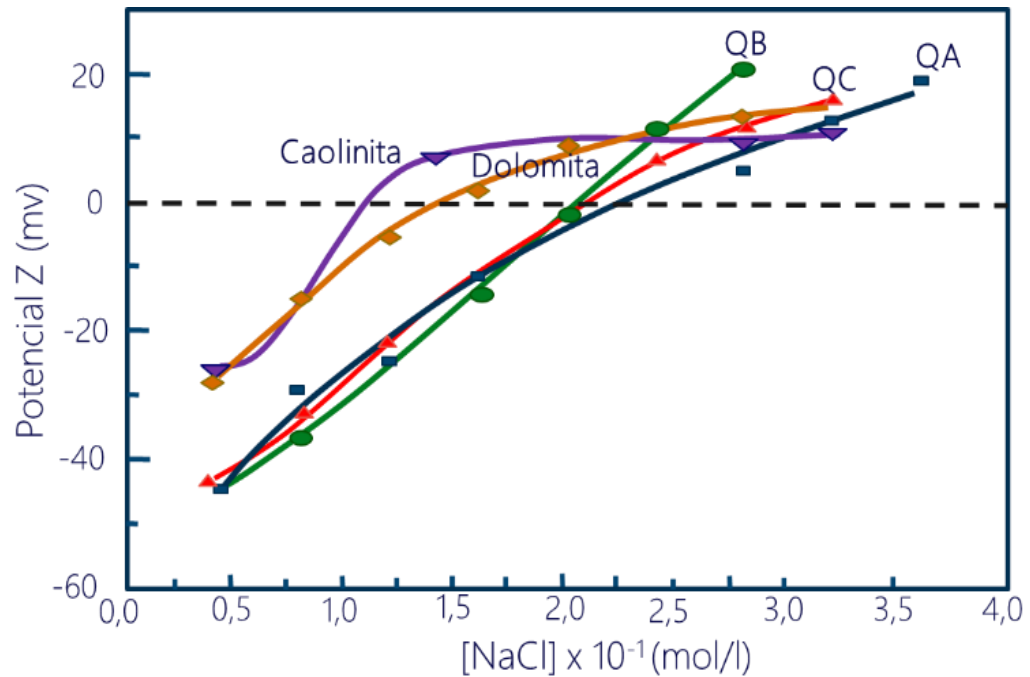
Fuente: Modificado de SALAGER, J. Fenómenos Electrocinéticos. Universidad De Los Andes, Mérida, 1998.

Igualmente, el potencial Z está relacionado con el pH y el cambio de polaridad de un sustrato determinado, el cual posee un potencial fijo que variará de acuerdo a los cambios en el pH de todo el sistema, provocando a su vez la modificación de polaridad del sustrato que puede llevar niveles de altísima adsorción que convertirían un proyecto de inyección de surfactantes que inicialmente es viable, en

⁵⁹ SALAGER, Jean Louis. Doble Capa Eléctrica Interfacial. Universidad de los Andes. 1998

imposible de desarrollar. En la Figura 14, se muestra el cambio del potencial Z de acuerdo al pH.

Figura 14. Variación del Potencial Z en función de la salinidad en distintas litologías.



Fuente: Modificado de NEVSKAIA et al. Adsorption of Polyoxyethylenic Noionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl₂. En Journal of Colloid and Interface Science, 1998.

1.6. TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTE

La energía libre de adsorción ΔG_{ads}° , es la fuerza conductora de la adsorción y facilita la transferencia de las moléculas de surfactantes desde la solución acuosa hasta la interfase sólido-líquido, mediante la contribución de diferentes mecanismos, como

los son, las interacciones electrostáticas, las reacciones químicas debido al enlace covalente, las interacciones laterales entre las cadenas hidrocarbonadas, la afinidad entre la cadena hidrófoba y los sitios hidrófobos de la superficie sólida; el puente de hidrógeno y la solvatación/desolvatación. Y puede ser expresada mediante la Ecuación 5, en la cual se puede observar que ΔG_{ads}° , es la energía libre correspondiente a la transferencia de los surfactantes desde la solución acuosa hasta la región interfacial, de esta forma habrá una concentración o un exceso superficial C_i ,⁶⁰ todo como resultado de las interacciones favorables energéticamente entre el adsorbato y el adsorbente, las cuales se pueden visualizar en la Ecuación 6.

$$C_i = C_b \frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde

C_i es la concentración en la región interfacial mol/dm³

C_b es la concentración en solución acuosa mol/dm³

R es la constante de los gases

T es la temperatura absoluta k

En la ecuación, ΔG_{elec}° está relacionada con las interacciones electrostáticas entre surfactantes iónicos y la superficie cargada de la roca debido a la hidrólisis de especies de la superficie en el caso de los óxidos o por disolución preferencial de iones en las unidades estructurales básicas de ciertos minerales y la subsecuente adsorción de los complejos resultantes. Estas atracciones electrostáticas son descritas mejor por la teoría de la doble capa eléctrica.

⁶⁰ SOMASUNDARAN, P., HUANG, L., Adsorption/ aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces. Elsevier. USA. 2000. Pág. 20.

ΔG_{quim}° , hace referencia a la contribución energética por enlaces covalentes, como por ejemplo la unión química entre los ácidos grasos y la superficie mineral de la fluorita y la hematita.

ΔG_{C-C}° describe las interacciones entre colas hidrocarbonadas de los surfactantes adsorbidos y los que aún están en solución. Para una concentración límite, de forma análoga a la formación de micelas, las moléculas de surfactantes tienden a formar agregados bidimensionales, generando un incremento abrupto en la densidad de adsorción. Estos agregados son llamadas "hemimicelas".

El término ΔG_{C-S}° , tiene en cuenta las atracciones entre los sitios hidrofóbicas del sólido y la parte apolar del surfactante, del tal forma que los monómeros se adhieren a las superficies parciales o totalmente hidrofóbicas de forma que las cadenas hidrocarbonadas se alineen paralelamente a la superficie a bajas concentraciones y perpendiculares a la roca a concentraciones mayores.

ΔG_H° define los enlaces por puente de hidrogeno y finalmente el término $\Delta G_{H_2O}^{\circ}$ describe los procesos de solvatación y desolvatación propio de las especies hidratadas desplazadas a la interface debido a la adsorción.⁶¹

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta G_{elec}^{\circ} + \Delta G_{quim}^{\circ} + \Delta G_{C-C}^{\circ} + \Delta G_{C-S}^{\circ} + \Delta G_H^{\circ} + \Delta G_{H_2O}^{\circ} \quad \text{Ecuación 6}$$

⁶¹ SOMASUNDARAN, P., HUANG, L Thermodynamics of adsorption of surfactants at solid-liquid interface. Elsevier. USA, 1988.

1.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isothermas de adsorción son modelos analíticos gráficos que relacionan la cantidad de químico adsorbido por gramo de sólido o por área superficial contra la concentración de equilibrio a temperatura constante⁶², los cuales se pueden representar por medio de una expresión matemática en función de la concentración de adsorbato en la interfase y la concentración de equilibrio de la fase acuosa, que permiten analizar la cantidad de surfactante adherido en la interface sólido-líquido a una temperatura dada, la eficiencia con la cual el tensioactivo es adsorbido a una concentración dada en la fase líquida y la eficacia con la cual la superficie sólida se satura completamente, la orientación de las moléculas del surfactante y las propiedades del sólido adsorbente.⁶³

Teniendo en cuenta que en un sistema sólido-líquido existen diferentes adsorbatos como sustancias polares y no polares que compiten entre sí por ocupar los sitios de adsorción, caracterizados por una mínima energía de adsorción en las diferentes superficies sólidas heterogéneas; pudiéndose dar una adsorción selectiva de ciertas moléculas, como por ejemplo de los tensioactivos y una adsorción insignificante de otros compuestos que se encuentran en el solvente.

La ecuación general para calcular los niveles de adsorción de surfactantes en el sólido, cuando la solución acuosa es diluida está dada por la Ecuación 7, la cual se muestra a continuación.⁶⁴

$$n_1^s = \frac{\Delta n_1}{m} = \frac{\Delta C_1 V}{m}$$

Ecuación 7

⁶² ALI, M., MAHMUD, B., The effects of Concentration and Salinity on Polymer Adsorption Isotherm at Sandstone Rock Surface. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. Malasia. 2015. Pág. 1.

⁶³ ROSEN, M.J., Surfactant and Interfacial Phenomena. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York, 2004.

⁶⁴ GUN'KO, V.M., Competitive Adsorption. Theoretical and Experimental Chemistry. Volume 43. Issue 3, Springer, 2007. Pág. 139-183

Donde

n_1^s = el número de moles de surfactante

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

m = masa del adsorbente en gramos

ΔC_1 = es la diferencia entre la concentración de surfactante en (moles/litro) antes de la adsorción y la concentración después del proceso de adsorción.

V = el volumen en la fase líquida en litros

La concentración superficial en mol/cm² puede ser calculada si se conoce el área superficial por unidad de masa del sólido adsorbente en cm²/g, como se muestra en la Ecuación 8.

$$\tau_1 = \frac{\Delta n_1}{m} = \frac{\Delta C_1 V}{m}$$

Ecuación 8

De esta forma, las isothermas de adsorción se representan al graficar τ_1 contra C_1 . En la mayoría de los casos, se puede observar un aumento gradual de la adsorción al incrementar la C_1 y una zona de estabilización cuando la máxima adsorción es alcanzada.

Bera et al. en el 2013, demostró que la naturaleza de la isoterma de adsorción depende en gran medida del tipo de surfactante usado, las características morfológicas y mineralógicas de la roca y del tipo de electrolitos presentes en solución. De igual forma Rosen en el 2004, menciona algunos factores que pueden alterar la pendiente de las isothermas, entre los cuales se destacan:

- La micelización del surfactante: provoca una estabilización en la isoterma, posiblemente debido a que el surfactante tiene una actividad Interfacial insignificante a medida que aumenta su concentración en el sistema, más allá de la CMC.
- Potencial superficial: si el surfactante tiene igual signo que la superficie, la pendiente es baja y por el contrario, si son de signo opuesto, la pendiente en la isoterma de adsorción aumenta con respecto al caso anterior.
- Heterogeneidad del adsorbente: cuando la adsorción de monómeros ocurre sobre sitios altamente energéticos en el sustrato, las pendientes son más inclinadas que para el caso de sitios de baja energía.
- Interacciones laterales: las interacciones atractivas que se dan entre las cadenas hidrocarbonadas de los tensoactivos, que se maximizan con la longitud de la parte hidrofóbica, generan una pendiente más pronunciada, con forma de "s" o de escaleras.

1.7.1. Modelos De Adsorción De Surfactantes

La mayoría de la literatura concerniente a los modelos propuestos para representar el fenómeno de adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido es anterior a los métodos in situ para investigar la morfología de los agregados formados sobre la superficie sólida, como consecuencia de lo anterior, los modelos de cuatro y dos pasos, suponen simplemente la formación de una monocapa o una bicapa.

Por otra parte, es importante mencionar que la diferencia primaria entre los dos modelos radica en la predicción de la región en la cual se da la formación de hemimicelas sobre el sustrato.

a) Modelo de cuatro pasos

En diferentes trabajos e investigaciones de adsorción de surfactantes en el medio poroso, como los realizados por Somasundaran y Fuerstenau en 1966, se puede observar que en la mayoría de los casos donde interactúan surfactantes iónicos con superficies de carga contraria, la isoterma de adsorción se rige bajo el esquema de un modelo de cuatro etapas, en donde se identifican cuatro regiones específicas, las cuales son limitadas por un cambio en el comportamiento de la adsorción de forma ascendente a medida que aumenta la concentración de surfactantes como se observa en la Figura 15.⁶⁵

De este modo, en la región I, unos pocos monómeros se adhieren a la superficie sólida y son rodeados por una capa difusa de contra iones, siguiendo lo planteada por Stern en 1924, sobre la teoría de la doble capa eléctrica, generando que los niveles de adsorción aumenten linealmente con la concentración, de forma casi lineal según la ley de Henry.

En la región II, hay un aumento sustancial de la adsorción, llegándose a alcanzar la concentración admicelar crítica, donde se forman agregados superficiales de las moléculas de surfactantes sobre el sólido, aumentándose así, la cantidad de surfactante adsorbido y posteriormente en la región III, la superficie sólida es neutralizada eléctricamente por la adsorción de monómeros cargados, por lo cual,

⁶⁵ ZHANG, R., SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv Colloid Interface Sci* 123–1260:213–229, 2006.

las interacciones hidrófobas priman sobre las electrostáticas, generando una disminución en los niveles de adsorción.

Finalmente, en la región IV, cuando la concentración de surfactantes alcanza la CMC, los niveles de adsorción no incrementan o lo hacen muy levemente al adicionar más tensoactivo.^{66 67}

b) Modelo de dos pasos

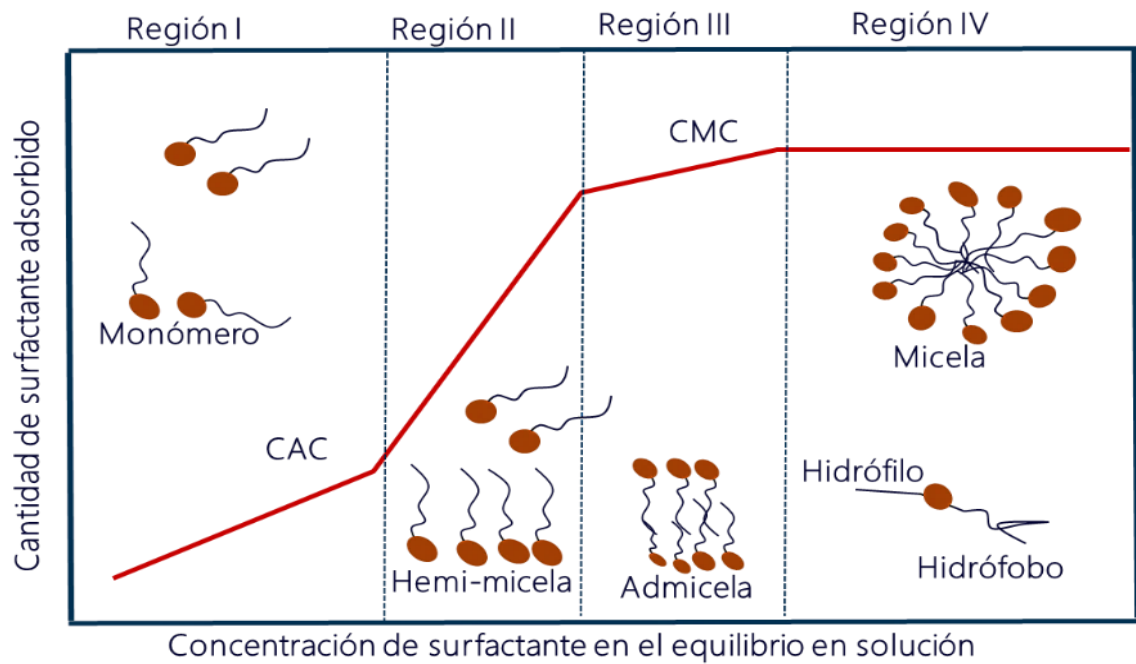
Gao et al. en 1987, propuso un modelo de dos pasos para describir la adsorción de un surfactante catiónico sobre sílice, también descrita por otros autores para diferentes combinaciones de surfactantes y sustratos Rupprecht en 1971, Rupprech y Pharm en 1972, Rupprech y Gu en 1991, Thibaut et al. en 2002 y Gu y Huang en 1989.

En escala lineal, la isoterma tiene 4 regiones con dos etapas de estabilización, como se observa en la Figura 16. De esta forma, en la región I, la adsorción es lenta y ocurre gracias a fuerzas electrostáticas; en la región II, se forma la primera estabilización debido a la neutralización del sustrato; en la región III, se dan interacciones hidrofóbicas y Finalmente, en la región IV, se da la segunda estabilización por encima de la CMC, donde se forman agregados al máximo nivel de cobertura superficial.

⁶⁶ GONZÁLEZ, H. R., et al. Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Real sociedad Española de Química, Departamento de Recursos Naturales Instituto Tecnológico de Sonora, México. 2011.

⁶⁷ AHMED, M.M., JUNIN, R., Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone. Modern Applied Science. Vol.3. No 2. Malasya. 2009. Pág. 159.

Figura 15. Modelo de adsorción de cuatro pasos.



Fuente: Modificado de GONZALES.H.R., et al. Sinergia En Surfactantes Para La Remediación Suelos Contaminados Con Hidrocarburos Instituto tecnológico de Sonora, México, 2011.

1.7.2. Modelos analíticos de Adsorción de Surfactantes

a) Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir fue propuesta por Irving Langmuir en 1916 y fue expresada en su forma no lineal como se observa en la Ecuación 9:

$$\tau = \frac{\tau_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ecuación 9

Donde, τ es la cantidad de surfactante adsorbido (mg/g); τ_{max} es la máxima cantidad adsorbida en (mg/g); K_L es la constante de equilibrio del modelo de Langmuir y C_e es la concentración en equilibrio de la solución acuosa.

Este modelo, supone que la adsorción tiene lugar en sitios específicos de una superficie homogénea del adsorbente, sin embargo, cuando un lugar sobre el sólido es ocupado por un soluto no se forman más capas sobre la anterior; además propone que la tasa de adsorción debe ser proporcional a la fuerza impulsadora (concentración de soluto en la solución) y al área (superficie).

Este modelo de adsorción es válido solo bajo las siguientes condiciones (Betts, 1960):

1. El adsorbente es homogéneo con un número finito de sitios idénticos.
2. Tanto el soluto como el solvente tienen superficies molares iguales.
3. La superficie y la fase acuosa exhiben un comportamiento ideal (interacciones no soluto-soluto o soluto-solvente en cualquiera de las fases).
4. La película adsorbida es mono molecular.

b) Freundlich

La isoterma de Freundlich fue desarrollada en 1906 y es una ecuación empírica del proceso de adsorción, que supone que la superficie del adsorbente es heterogénea con distintos sitios de adsorción y la formación de varias capas de moléculas alrededor de la interfase solido-liquido.

Es un hecho que las superficies naturales son heterogéneas y energéticamente diferentes, esto se debe a la variabilidad en la composición química en los bordes y

caras de las arcillas, las rugosidades superficiales y a las distintas mineralogías presentes en una misma roca⁶⁸.

La ecuación de Freundlich permite describir la adsorción en superficies heterogéneas y relaciona la cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente a una concentración de soluto en solución, que varía para distintas concentraciones dadas.

Se basa en que si la concentración de equilibrio de la solución C_e es elevada a la potencia $(1/n)$, entonces la cantidad de sustancia adsorbida τ , es constante para una temperatura dada como se muestra en la Ecuación 10.

$$\tau = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

τ = cantidad adsorbida (g/Kg)

K_F = constante de equilibrio de Freundlich (L/g)

C_e = concentración de equilibrio de la solución acuosa (g/L)

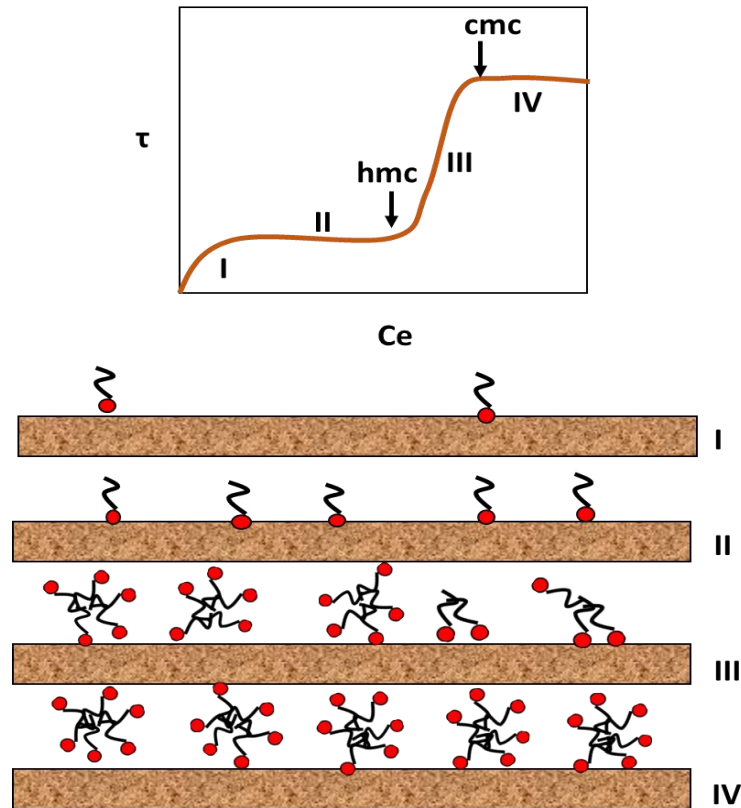
n = constante de Freundlich

1.8. MORFOLOGÍA DE LOS AGREGADOS FORMADOS

Los surfactantes tienen la necesidad de minimizar las interacciones energéticamente desfavorables o maximizar la interacción favorable con el sistema, esto se logra mediante su posicionamiento en las interfaces o formando asociaciones con otros tensoactivos del mismo tipo, creando agregados y micelas.

⁶⁸ Cases, J., Villieras, F., Michot, L.J., Berillon, J. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms. Elsevier. En: Coloids and Surfaces, Francia, 2001.

Figura 16. Modelo de adsorción de dos pasos.



Fuente: ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. Elsevier. En: Advances in Colloid and Interface Science. UK, 2003.

La adsorción de tensoactivos en la interface sólido-líquido implica un incremento en la concentración local, ocasionando un exceso superficial en comparación con la concentración en la solución acuosa.⁶⁹

Normalmente, las isothermas de adsorción permiten analizar la naturaleza de las interacciones entre el tensoactivo y la superficie sólida, sin embargo, difícilmente

⁶⁹ ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. Elsevier, UK, 2003.

permiten deducir la morfología de los agregados formados. Desde hace años ha sido válida la suposición de que se forman simples mono capas o bicapas. No obstante, hay evidencia indirecta de que se forman agregados superficiales discretos, debido a las diferencias encontradas al comparar distintas isothermas con diferentes tensoactivos, contra iones y superficies; donde se, puede constatar que los agregados formados no se pueden entender como simples monocapas y bicapas, ya que los niveles de adsorción son mayores que los esperados con estas simplificaciones, además se ha visto irregularidades en la cobertura de la superficie mediante distintas técnicas como la microscopia de fuerza atómica, extinción de fluorescencia, la reflectividad de neutrones, elipsometría y reflectometría óptica.

En 1955, Gaudin y Fuerstenau introdujeron el termino hemimicela para describir el comportamiento de la adsorción, debido a las interacciones asociativas entre cola-cola de los tensoactivos. Posteriormente, en 1985 se habló de las admicelas, para referirse a una bicapa, que se asume se formará completamente al alcanzar la máxima concentración de tensoactivos sobre una superficie de carga opuesta⁷⁰.

Gao et al. en 1987 y Manne et al. en 1995, proponen las micelas superficiales (cilíndricas), hemecilindros y cilindros como estructuras similares a las micelas formadas espontáneamente por debajo de la CMC, basados en imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica.

Por otro lado, Somasundaran et al. en 1989, incluye el término solloide para describir cualquier aglomeración de surfactantes en la interface sólido-líquido sin importar su morfología, lo cual simplifica el debate sobre la estructura exacta de los agregados de surfactantes adsorbidos, que varía dependiendo del sistema estudiado (surfactante-sustrato-condiciones fisicoquímicas de la solución).

⁷⁰ SCHRAMM, Op cit.

1.9. EFECTO DE LA SALINIDAD SOBRE LA CMC

La presencia de electrolitos a una temperatura fija reduce la CMC e incrementa la intensidad del número de agregación micelar o número de moléculas por micela.

Esto puede ser explicado, porque al adicionar electrolitos se reduce la solubilidad de muchas sustancias en agua, es decir, la solvatación de la cabeza del surfactante en la fase acuosa. Además, las sales adicionadas al sistema pueden concentrarse en la vecindad de la superficie de las micelas, resultando en un efecto de apantallamiento, reduciendo las fuerzas de repulsión electrostáticas entre la parte hidrófila cargada de los surfactantes aniónicos, generando una compresión de la doble capa eléctrica que rodea a las micelas favoreciendo la agregación a menor concentración de surfactante.

La CMC disminuye en el siguiente orden $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, por ende, los iones divalentes tienen un efecto más notorio en la reducción de la CMC que en el caso de las sales monovalentes y su efecto sobre la CMC se ve puede representar mediante la Ecuación 11:

$$(1) \text{Log (CMC)} = A - B * \text{Log (Sal)} \quad \text{Ecuación 11}$$

Sal = salinidad (monovalente)

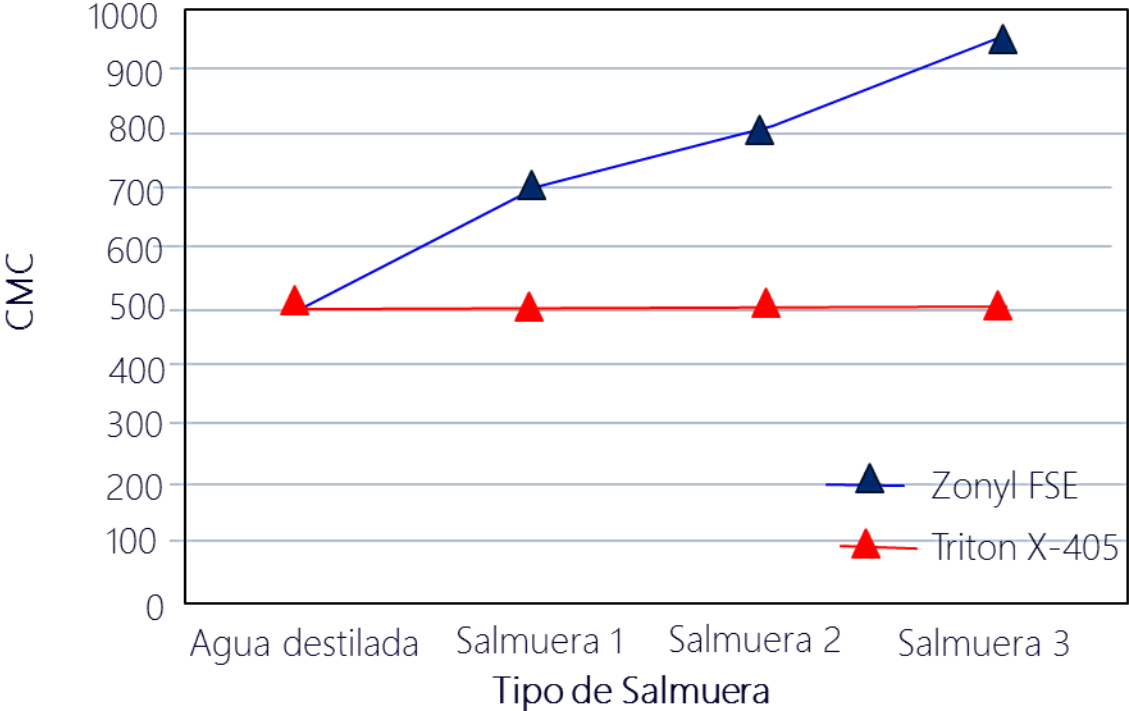
A y *B* = son parámetros que dependen del tipo de surfactante aniónico y del tipo de electrolitos.

Karnanda, et al⁷¹., analizó el efecto que tiene el tipo de sal sobre la CMC y demostró que, a igual concentración de sal en el sistema, al aumentar la relación entre iones

▪ ⁷¹ KARNANDA, W., ALQURAIHI, A., Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization, Springer, Arabia Saudita, 2012.

divalentes/iones totales se generaba un aumento en el valor de la CMC. En la siguiente grafica se puede observar el comportamiento de un surfactante aniónico (Zonyl FSE) y no iónico (Triton X-405) sobre la CMC para 10% de salinidad con tres salmueras distintas; la salmuera 1 tiene 100% NaCl, la numero 2 tiene 95% de NaCl y 5% CaCl₂ y la salmuera 3 posee 83% de NaCl y 17% CaCl₂, otra conclusión importante de esta investigación, es que en el caso del surfactante no iónico (Triton X-405) la composición de la salmuera no tiene efecto sobre la CMC, como se puede observar en la Figura 17.

Figura 17. Efecto de la salinidad sobre la CMC.



Fuente: Modificado de KARNANDA, W., ALQURAISHI, A., Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization, Springer, Arabia Saudita, 2012.

2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con base en la revisión bibliográfica, se planteó una metodología experimental que permitiera evaluar el efecto de la salinidad y dureza del agua, sobre la adsorción estática de un surfactante aniónico extendido sobre un sustrato, con una litología representativa de un yacimiento de hidrocarburos, candidato a la inyección de surfactantes aniónicos como método de recobro mejorado de petróleo. Se pretende, abarcar un amplio rango de salinidades totales y de durezas, con el fin de identificar las condiciones óptimas para disminuir los niveles de adsorción. A continuación, se presentan los materiales, equipos y procedimientos seguidos para el desarrollo de las pruebas de adsorción estática.

2.1. MATERIALES

2.1.1. Surfactante

El surfactante utilizado es de las empresas Stepan/TIORCO y su nombre comercial es Petrostep® S-13D⁷², es un propoxi sulfato de alcohol (APS) con alta capacidad de solubilización, usado como surfactante primario gracias a su efectividad en la reducción de la IFT⁷³, con formula química $(C_{16-17}-(PO)_{13}-SO_4^-)^{74}$, tiene un peso molecular de aproximadamente 975 g/gmol. La solución madre fue preparada en agua destilada desionizada a una concentración de 5% en peso de materia activa de tensioactivo, preparada en agua destilada desionizada.

⁷² Liu, Z. Experimental Evaluation of Surfactant Application to Improve Oil Recovery. Tesis de Maestría. e University of Kansas, USA, 2012.

⁷³ Rondon, M et al., Bridging the Gap between Chemical Flooding and Independent Oil Producers, Oil & Natural Gas Technology, University of Kansas, USA, 2012.

⁷⁴ Pachon. C.Z., Rojas, A., Rondon, M., Vidal, J., Pulido, A. Petroleum sulfonate preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in colombian oil fields, ECOPEtrol-ICP, Colombia, 2014.

2.1.2. Sales

Las sales de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), provistas por la empresa Merck representaban la salinidad y dureza respectivamente.

2.1.3. Sustrato

El sustrato consiste en una mezcla de arena Ottawa (SiO_2) de malla 120-140 y caolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en una proporción 90/10, en estado no consolidado.

2.2. EQUIPOS

2.2.1. Micropipetas

Se utilizaron micropipetas de 10 ml, 5ml, 1 ml y 100 μl para absorber y transferir pequeños volúmenes de líquidos y permitir su manejo.

2.2.2. Agitador mecánico

Se dispusieron la mezcla de adsorbente y solución de surfactante a distintas salinidades con un control constante de la velocidad y temperatura de agitación, en una plataforma de material antideslizante.

2.2.3. Centrifuga

Mediante fuerza centrífuga se facilitó el proceso de separación del sustrato sólido de la solución sobrenadante del Petrostep S13D.

2.2.4. Turbidímetro

Se utilizó un Turbidímetro portátil Hach 2100q, para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de las distintas soluciones con diferente contenido electrolítico.

2.2.5. Titrino plus

Con el fin de determinar las concentraciones iniciales y finales de surfactante aniónico, se hizo uso de un titulador potenciométrico 848 Titrino plus de Metrohm, el cual consta de dos electrodos, uno de referencia y otro sensible a la presencia de tensioactivos aniónicos. Este equipo, requiere un volumen de muestra suficiente para que los electrodos puedan permanecer sumergidos en la solución.

2.2.6. Espectrofotómetro de rayos UV

Se realizó una curva de calibración para el surfactante utilizado, mediante la lectura de la absorbancia (longitud de onda máxima) de las soluciones a distintas concentraciones estándares conocidas en un espectrofotómetro DR 6000 UV-VIS a 652 nm.

2.3. MATRIZ EXPERIMENTAL

Parámetros constantes



- Surfactante:** Petrostep S-13D (C₁₂₋₁₃-PO₁₃-SO₄)
- Sustrato:** mezcla arena Ottawa (malla 120-140) + caolín en proporción 90/10
- Relación sustrato/solución de surfactante:** 1/10
- Temperatura:** 25 °C

Parámetros variables



- Concentraciones iniciales de surfactante:** 200, 500, 1000, 2000, 5000 ppm
- Salinidad total:** 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0% w/w.
(Rango de 2000 a 50.000 ppm)
- Dureza:** 0%, 2%, 5% y 10% de cationes Ca⁺² en vez de Na⁺.
(% de la salinidad total)

2.4. METODOLOGÍA

La medición estática de la adsorción de surfactantes se realiza poniendo en contacto una masa conocida de partículas sólidas con una solución de tensoactivos, la cual se encuentra a una concentración inicial conocida. La suspensión se agita durante suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio a una temperatura constante de 25 °C.

Posteriormente, la solución sobrenadante se separa de la mezcla mediante centrifugación y se determina a partir de un método analítico la concentración final de tensoactivo; para finalmente calcular la cantidad de surfactante adsorbido en el sustrato, mediante la Ecuación 12.⁷⁵

⁷⁵ Tadros, Tharwat F.. (2014). Introduction to Surfactants. De Gruyter. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kplS000035/introduction-surfactants/introduction-surfactants>

$$\tau = \frac{(C_i - C_f)}{m} * V$$

Ecuación 12

En el presente trabajo de investigación, los experimentos de adsorción estática de surfactantes fueron realizados con el fin de determinar la densidad de adsorción de una mezcla de arena Ottawa y Caolín disgregada con proporción 90:10 al ponerse en contacto con una solución de surfactantes a determinada salinidad y con una relación de iones monovalentes y divalentes fija para cada set de prueba, con el objetivo de definir zonas de mínima adsorción para una salinidad fija (0.2, 0.5, 1, 2 y 5% w/w) a distintas concentraciones de CaCl_2 y de la misma forma para una dureza fija (0, 2, 5 y 10 % de Ca^{2+}), variando la salinidad para distintas isothermas de adsorción, lo cual se puede visualizar mejor como regiones o sectores en un mapa bidimensional, con el fin de analizar las mejores condiciones para la aplicación de la técnica de inyección de surfactantes a escala de campo.

Las concentraciones iniciales de surfactantes fueron de 200, 500, 1000, 2000 y 5000 ppm y la relación sustrato/ solución de surfactante fue de 1:10, un gramo de surfactante por cada diez mililitros de solución con tensoactivo.

La concentración de surfactante fue medida por medio de titulación potenciométrica y de dos fases (azul de metileno). Una cantidad específica de muestra de surfactante fue titulada con 0.0017 M de TEGO ® trant A100 en un Titulador potenciométrico automatizado (titrino plus) el cual posee un electrodo que detecta los surfactantes aniónicos. La titulación de dos fases por el método de azul de metileno se usó para determinar la concentración de surfactantes con mayor exactitud, mediante espectrofotometría de rayos UV a 652 nm para aquellos datos que mediante el método de medición anterior tenían un error asociado que impedía visualizar concentraciones muy bajas de tensoactivos aniónicos o para verificar

resultados inesperados. Sin embargo, era necesario diluir las soluciones de surfactantes por un factor de dilución, con el fin de que se encontraran dentro de la curva de calibración del espectrofotómetro de rayos UV.

En las pruebas realizadas se incluye también la determinación de parámetros claves para el análisis de los resultados de adsorción, como lo son la medición de la CMC y del pH inicial y final de las soluciones de surfactantes. La CMC se obtuvo mediante turbidez usando un Turbidímetro portátil Hach modelo 2100Q y la medición de los valores de pH se determinan utilizando un pH-metro portátil.

Las distintas soluciones o formulaciones se basaron en todas las combinaciones posibles de concentración de tensioactivo, salinidad total y porcentaje de dureza. Por ejemplo, para la concentración de 2000 ppm de tensoactivo, se prepararon las siguientes formulaciones, observadas en la Tabla 1.

De esta forma, se obtuvieron más de 100 formulaciones diferentes. De las cuales, se prepararon 25 ml en frascos de vidrio con tapa; posteriormente se tomaron 10 ml de cada solución y se puso en contacto con 1 gramo de adsorbente en tubos zanahorias.

Tabla 1. Formulaciones a distintas salinidades y durezas para 2000 ppm.

Concentración de surfactante [ppm]	Salinidad total [%w/w]	% Dureza de la salinidad total	Concentración de Ca²⁺ [ppm]
2000	0,2	0	0
2000	0,2	2	40
2000	0,2	5	100
2000	0,2	10	200
2000	0,5	0	0

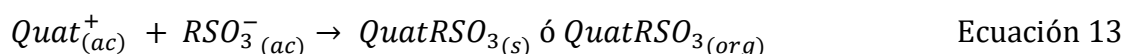
Tabla 2. Formulaciones a distintas salinidades y durezas para 2000 ppm.

Concentración de surfactante [ppm]	Salinidad total [%w/w]	% Dureza de la salinidad total	Concentración de Ca²⁺ [ppm]
2000	0,5	2	100
2000	0,5	5	250
2000	0,5	10	500
2000	1	0	0
2000	1	2	200
2000	1	5	500
2000	1	10	1000
2000	2	0	0
2000	2	2	400
2000	2	5	1000
2000	2	10	2000
2000	5	0	0
2000	5	2	1000
2000	5	5	2500
2000	5	10	5000

Los cuales, se llevaron al shaker para agitarlos por 24 horas, a 15 rpm y temperatura ambiente, con el fin de que se alcanzara el equilibrio entre el tensioactivo y la interface sólido-líquido. Seguidamente, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm por media hora, para luego extraer el sobrenadante en viales de 10 ml.

2.4.1. Métodos De Medición De Concentración De Surfactante

En todos los tipos de titulación, se busca analizar una reacción estequiométrica con un reactivo que posee propiedades antagónicas, como en el caso de la determinación de una base por medio de titulación con un ácido. En el caso de los surfactantes aniónicos sus antagonistas clásicos son los surfactantes catiónicos cuaternarios, que son iones poli atómicos con una molécula central caracterizada por una carga positiva de nitrógeno (N^+) unida a otros átomos como carbonos, también llamados sales de amonio cuaternario o quats. Los surfactantes iónicos con cargas opuestas, reaccionan como se observa en la Ecuación 13, para producir una sal hidrofóbica que es insoluble en agua, pero soluble en solventes orgánicos de polaridad moderada como el cloroformo⁷⁶:



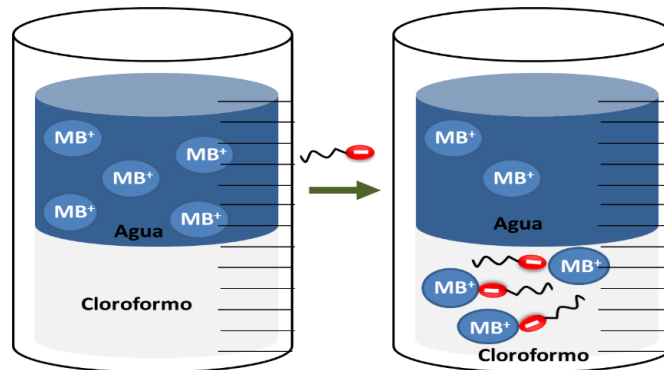
a) Método de azul de metileno o titulación de dos fases

Los surfactantes aniónicos transfieren el azul de metileno desde la solución acuosa hasta el cloroformo, gracias a la formación de un par iónico entre el tensoactivo (sustancia activa al azul de metileno) y el catión azul de metileno, como se observa en la Figura 18. La intensidad del color resultante es una medida de la concentración de surfactantes en solución mediante espectrofotometría a 652nm⁷⁷.

⁷⁶ CROSS, J., Anionic Surfactants- Analytical Chemistry, Second Edition, Volume 73, University of Southern Queensland, Australia, 1998.

⁷⁷ RODRIGUEZ, C., BOJACA, R., DUQUE, M., Tensoactivos aniónicos en agua-método SAAM, IDEAM, Colombia, 2017.

Figura 18. Titulación de azul de metileno.



Fuente: Modificado de LEYU, C., et al. Improved Methylene Blue Two-Phase Titration Method for Determining Cationic Surfactant Concentration in High-Salinity Brine, ACS Publications, Texas, 2010.

b) Método titulación potenciométrica

La titulación potenciométrica es otro de los métodos ampliamente usados para medir la concentración de surfactantes, que supera los problemas implícitos a la medición de concentración por azul de metileno, que son principalmente, el peligro para la salud que conlleva el uso de solventes orgánicos como el cloroformo y los largos periodos de tiempo que toma la separación de las fases⁷⁸.

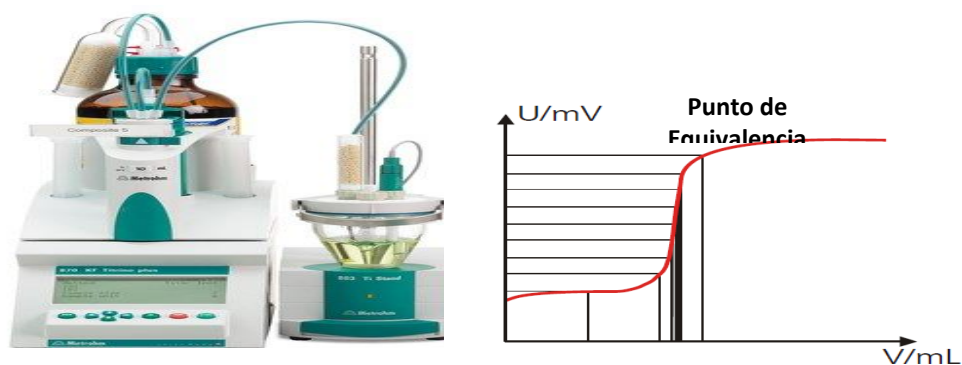
El potencial de la solución que contiene surfactantes se mide en función del volumen de titulante adicionado, el cual normalmente es TEGO ® trant A100, que es un tensoactivo catiónico (Cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolinio). Las valoraciones potenciométricas utilizan un electrodo sensible para la detección de tensoactivos iónicos y otro electrodo de referencia. Cerca al punto de equivalencia, se forma un

⁷⁸ YU, B., Manual for Surfactant Titration, Manual 2, Rice University, 2010.

precipitado que genera turbidez y un cambio de potencial, debido a una reacción química basada en la formación de un complejo de pares de iones entre los surfactantes de cargas opuestas y de este modo, es que al precipitarse el complejo se puede determinar cuantitativamente la concentración de tensoactivas presentes en la muestra⁷⁹.

Las curvas de potencial contra volumen presentan forma de S y permiten evaluar el punto de inflexión o de equivalencia, donde la cantidad de titulante neutraliza el volumen de surfactante en solución, como se observa en la Figura 19.

Figura 19. Titulación potenciométrica.



⁷⁹ JOACHIN,H,M., ROHNER, R., Good Tritation Practice in Surfactant Titration, Mettler Toledo, Suiza,2010.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es importante mencionar que durante el desarrollo del análisis experimental los puntos con concentración inicial de 200 ppm de surfactante, fueron eliminados del tratamiento de los datos, debido a que mostraban un comportamiento discordante, en la adsorción, con respecto al resto del barrido experimental para todos los casos; por lo que se consideró que su interpretación sería contraproducente. Las razones de este comportamiento anómalo fueron atribuidos al error experimental que se apreció en aquellos puntos con baja concentración en equilibrio (Figdore,1981) y a la inexactitud del método de medición de concentración empleado, el cual no posee la sensibilidad necesaria para cuantificar correctamente las cantidades del tensoactivo que se encontraban luego del proceso de adsorción. Otro factor puede ser asociado al fenómeno de precipitación que de igual manera afectaría la cantidad de surfactante en equilibrio (Somasundaran,1984), puesto que, a bajas cantidades de tensoactivo, la cantidad de surfactante precipitado sería proporcionalmente más significativo.

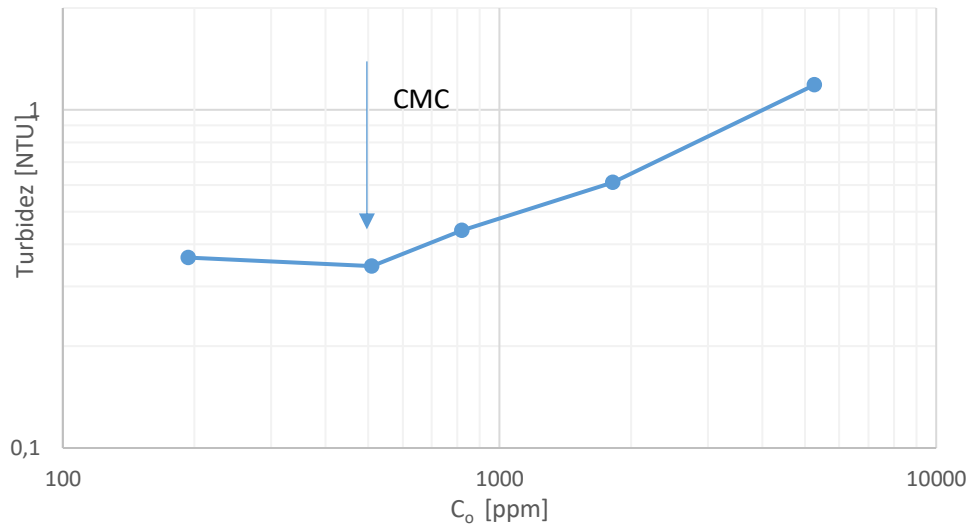
3.1. DETERMINACIÓN DE LA CMC.

Para el cálculo de la concentración micelar crítica (CMC), el método implementado fue turbidimetría, en donde se hizo uso del nefelómetro para monitorear la turbidez a cada formulación elaborada a una concentración de surfactante fija y diferentes concentraciones de sales. De esta manera se dispuso a medir y registrar para cada uno de los puntos experimentales su respectivo grado de turbidez en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

Posteriormente se graficó la turbidez en función de la concentración de tensoactivo dejando fija la misma cantidad de salinidad total y dureza, pero diferentes concentraciones de surfactante, con el objeto de determinar la CMC de cada sistema. El punto de inflexión en las gráficas de cada isoterma se identifica como la CMC, puesto que este aumento en la tendencia de turbidez se explica con la aparición y presencia cada vez mayor de las micelas en la solución, que ocasionan que la luz emanada en las fotoceldas del nefelómetro sea reflejada en mayor proporción ocasionando una tasa más pronunciada de aumento de turbidez.

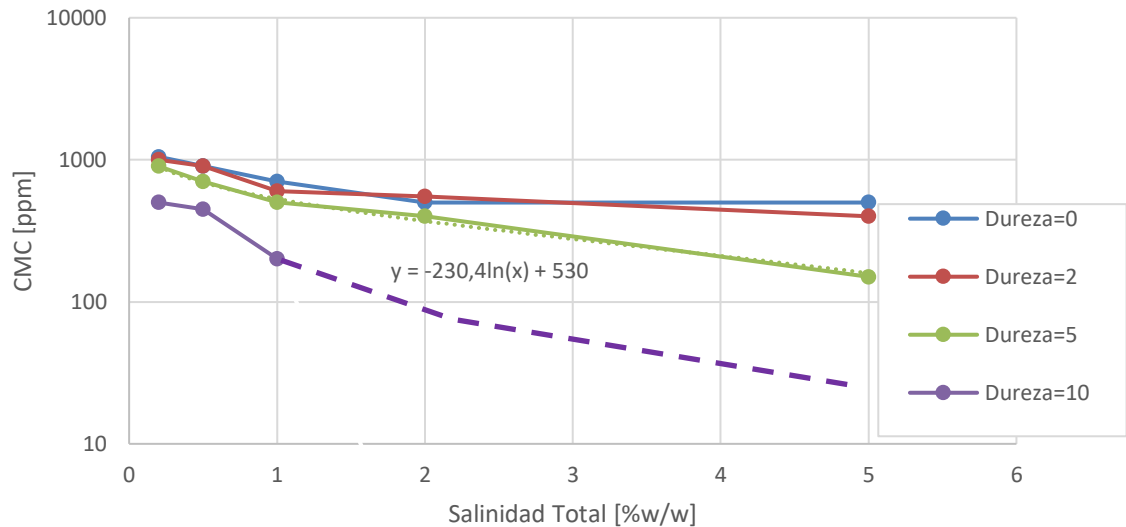
En la Figura 20, se puede observar la gráfica de turbidez contra concentración de surfactante a un ambiente de salinidad definido, en donde es posible observar que el cambio de pendiente de la gráfica ocurre a concentraciones cercanas a 500 ppm. Por lo tanto, la CMC para esta serie de datos se encuentra a dicha concentración, de igual forma este procedimiento se aplicó para el resto del barrido o set de datos experimentales, a salinidad y dureza fijas.

Figura 20. Diagrama de turbidez contra concentración inicial de surfactante a de salinidad total de 0.2 %w/w y dureza 10%.



En la Figura 21, se puede observar como varía el valor de la CMC cuando se cambia la salinidad total a dureza constante para varios niveles de la misma. Como se puede observar, a diferentes grados de dureza, la CMC sufrió un descenso al haber mayor la proporción de iones divalentes en la solución acuosa, igualmente al aumentar la salinidad total, la CMC experimento un descenso significativo. La tendencia cuando la salinidad tiende a cero de todas las curvas, correspondería la CMC del surfactante en agua destilada y según se ve en la Figura sería un valor de aproximadamente 1500 ppm de surfactante extendido.

Figura 21. Comportamiento de la CMC ante las variaciones de Salinidad de total del sistema a concentración de dureza fija.



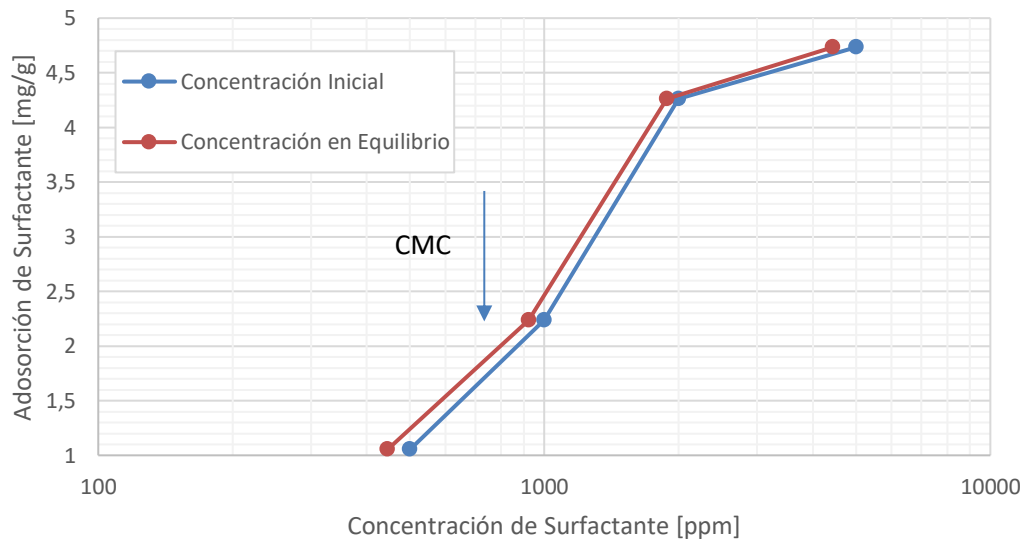
Esta reducción en la CMC se explica a que a medida que aumenta la concentración de electrolito se lleva un proceso de *salting out* en donde se ve afectada significativamente la solubilidad del surfactante en el sistema acuoso, puesto se reduce el grado de hidratación del químico⁸⁰. Esto sumado a que las sales en el sistema pueden concentrarse en las vecindades de las micelas, generando un efecto de apantallamiento que reduce las fuerzas de repulsión de las cabezas hidrofílicas, favorece que la CMC ocurra a menor concentración.

⁸⁰ MIYAGISHI, S; OKADA, K; ASAKAWA, T. alt Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, J COLLOID INTERF SCI, Japon, 2001.

3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA SALINIDAD SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DEL SURFACTANTE.

La Figura 22, muestra la variación de la adsorción estática, para el caso de 1%w/w de salinidad con solo NaCl en solución. En la figura se puede observar la concentración inicial de surfactante y en equilibrio.

Figura 22. Adsorción estática de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la concentración inicial y de la concentración al equilibrio de surfactante en solución acuosa.



En las isotermas se evidencia un aumento progresivo de la cantidad adsorbida a medida que se incrementa la concentración de surfactante, esto gracias a que hay una mayor cantidad de moléculas de tensoactivos disponibles para migrar a la interface. La distribución de la ubicación al equilibrio de las moléculas de surfactantes, ya sea en solución, adsorbidas, formando micelas o precipitado, está

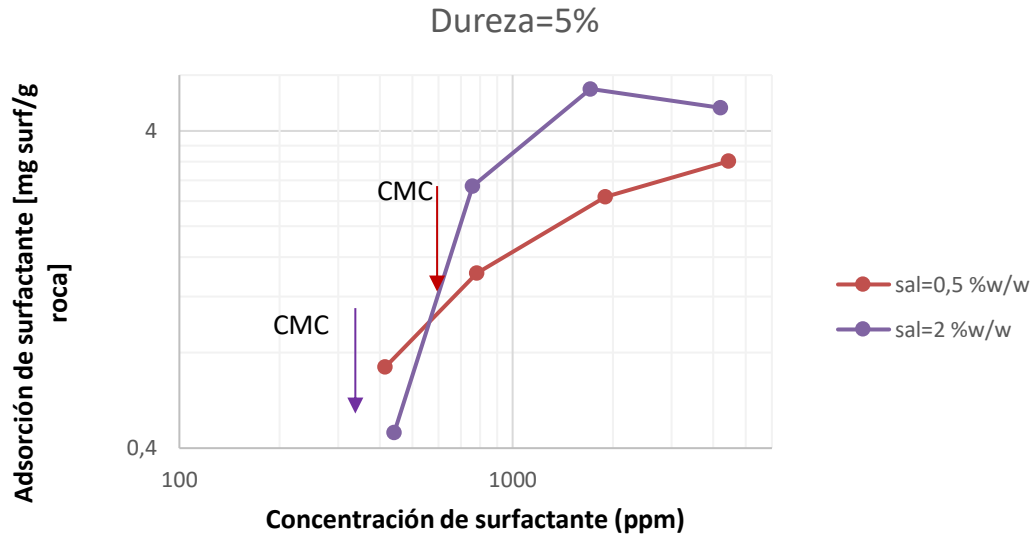
influenciado por una gran variedad de fuerzas, electrostáticas, lipofílicas, interacciones de hidrógeno, enlaces químicos, etc., que buscan minimizar la energía libre maximizando las interacciones favorables.

De igual manera, como se observa en la Figura 22, la CMC se encuentra aproximadamente a los 700 ppm por lo que, según la teoría, se esperara que alrededor de este valor, la tendencia de la gráfica tiende a reducir la pendiente. Sin embargo, la aparición del *plateau* de la isoterma se visualiza posterior a la CMC, Esto puede deberse al hecho, de que los surfactantes extendidos comerciales, como el usado en el estudio, poseen una gran heterogeneidad en la longitud de sus cadenas de óxido de propileno, por lo que aquellos con mayor longitud se adsorberán y formarán micelas más rápidamente que los de menor longitud, los cuales se adsorberán posteriormente⁸¹.

En la Figura 23, se observan dos isotermas evaluadas a diferentes salinidades a una dureza fija, con el objetivo de analizar el efecto que la salinidad tiene en el proceso de adsorción. Como se puede observar el comportamiento de la adsorción ajusta con lo registrado en la literatura por (Bera, 2013), (Atkin, 2003), (Lv,2010), (Tay, 2015), (Gurkov, 2005), (Figdore, 1981), en donde se puede notar claramente que a medida que se incrementa la concentración de sal, la adsorción de surfactantes se ve incrementada y la isoterma de adsorción se desplaza verticalmente hacia arriba, dependiendo de la cantidad de sal presente. Este aumento se explica precisamente por el aumento de la fuerza iónica y la compresión de la doble capa eléctrica que fomentan ambientes propicios para que las moléculas de tensioactivo se ligen al sustrato del estudio.

⁸¹ PARIAS. MAOHAR, C., KHILAR, K. Experimental studies on adsorption of surfactants onto cellulosic surface and its relevance to detergency. Journal of the Institution of Engineers. Singapor.2003.

Figura 23. Adsorción calculada vs concentración en equilibrio de surfactante.



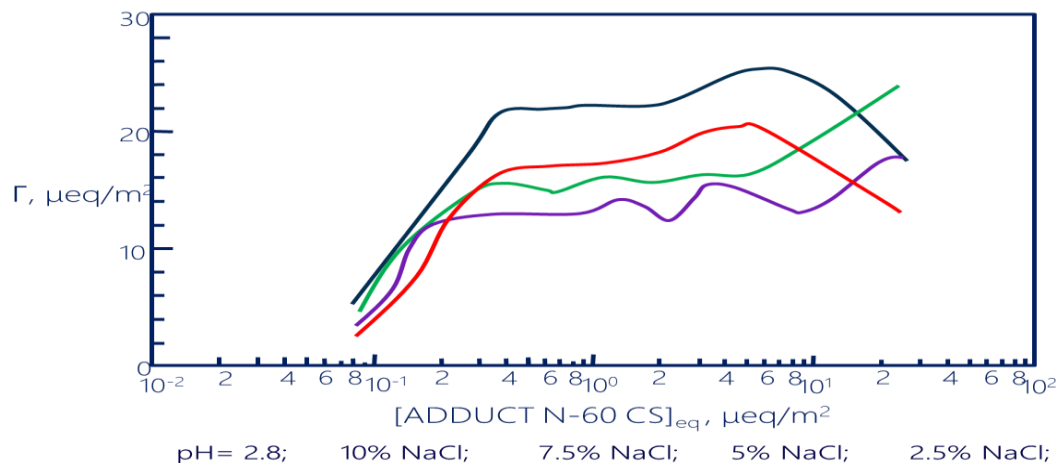
En el anexo D, se pueden observar el resto de isothermas evaluadas a diferentes concentraciones de dureza (0%, 2%, 5%, 10% de CaCl_2 de la salinidad total), en donde se hace evidente la tendencia de la isoterma a desplazarse hacia arriba a medida que aumenta la concentración de salinidad total en el medio. No obstante, en algunas líneas se observa un comportamiento discordante con esta tendencia, ubicándose a niveles superiores de otras isothermas que poseen una mayor concentración electrolítica en el sistema. Esto se puede explicar por el hecho de que, por la gran longitud de la cola del surfactante y la alta concentración electrolítica del medio, el equilibrio de entre formación de micelas, adsorción, precipitación y formación de agregados, es altamente complejo llevando que, bajo cierto intervalo de salinidad total y dureza, la adsorción sea desfavorecida.

Otro comportamiento que vale la pena resaltar es el mostrado en las isoterma de salinidad total 2 %w/w y 5 %w/w a una dureza constante de 10% de CaCl_2 de la proporción total de iones, en donde se observa un aumento repentino de la

adsorción a las más altas concentraciones de surfactante evaluadas, aunque su CMC se encuentra a valores inferiores a las 200 ppm, y se supone que, en esta condición, la adsorción se debería mantener casi invariable según los modelos más aceptados. Esto se atribuye a la eventual formación de precipitado (límite de solubilidad, o punto de Kraft) que se estaría contabilizando como adsorción ya que en este estudio es definida por la diferencia de concentración final e inicial de surfactante en solución.

Este comportamiento no es tratado en la literatura precisamente por la lejanía de dicha concentración a la CMC. En la Figura 24, extraída de la literatura, se puede observar que las isothermas experimentan máximos o mínimos a concentraciones superiores a la CMC. Este comportamiento, se debería a una reducción de la solubilidad del tensoactivo (causada por la salinidad total), lo que fomentaría la formación de agregados micelares o superficiales, que además serían emparejados por los electrolitos en el sistema.

Figura 24. Efecto de la concentración de CaCl₂ sobre las isothermas de adsorción de Adduct N-60 CS



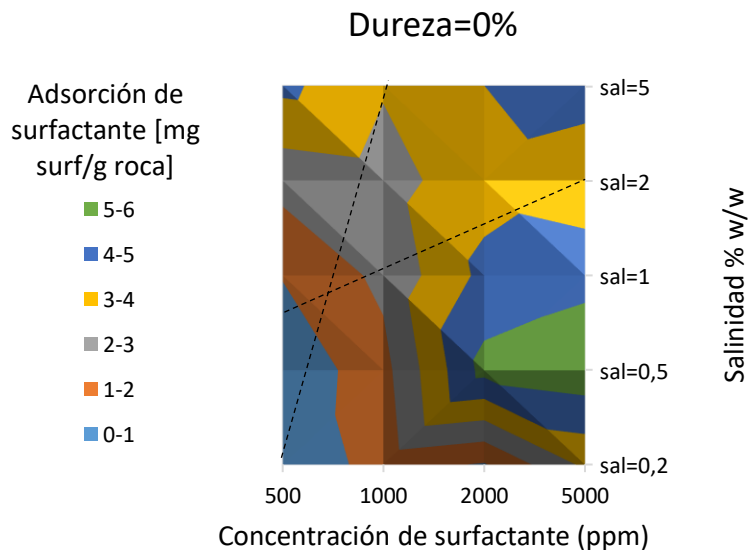
Fuente: FIDGORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

3.2.1. Mapa Concentración-salinidad a dureza constante.

Si el experimento de la Figura 22, se repite para diferentes valores de salinidad total a una dureza constante, se genera un mapa bidimensional, cuya ordenada indica la variación de salinidad y la abscisa la concentración inicial de surfactante en fase acuosa, como se observa en la Figura 25.

En el mapa se presentan curvas de iso-adsorción o regiones con niveles de adsorción constantes, representados en rangos por las diferentes gamas de color.

Figura 25. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.

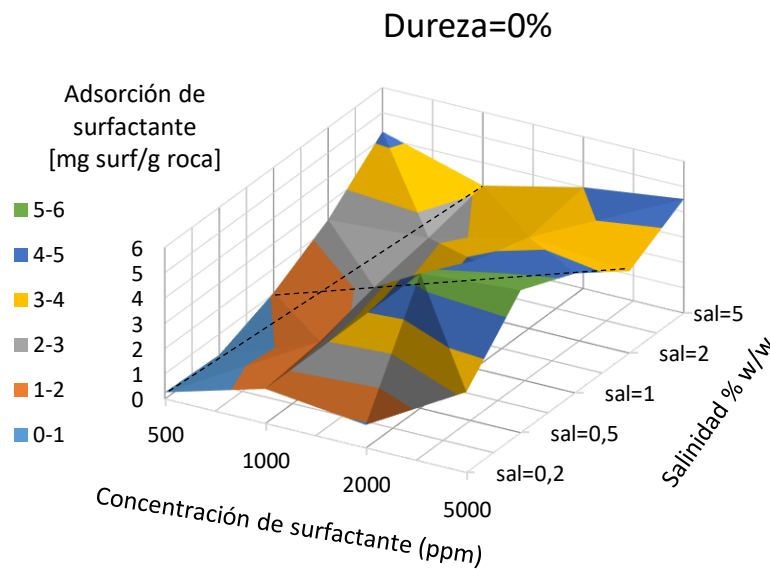


Sobre el mapa de la Figura 25 se pueden dibujar dos líneas punteadas representando mínimos de adsorción, que se pueden presentar, ya sea variando la salinidad a concentración constante de surfactante inicialmente en el sistema, o como resultado de la variación de la concentración inicial de surfactante a salinidad

constante. Estas líneas punteadas son ligeramente inclinadas con respecto a la vertical y horizontal, y separan el mapa bidimensional en cuatro regiones diferentes, en las cuales se presentan máximos en la densidad de adsorción. Este complejo comportamiento es el resultado del balance de fuerzas motrices del surfactante para estar ya sea en solución, formando micelas, adsorbido sobre una superficie sólida o hasta eventualmente precipitado.

En la Figura 26, se puede observar el mapa de iso-adsorción en su forma tridimensional, en donde se hace más fácil poder detallar los máximos y mínimos que se mencionan en el comportamiento de la adsorción.

Figura 26. Mapa 3D salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.



La adsorción de surfactantes aumenta levemente hasta alcanzar un nivel de concentración crítico, a partir del cual, se da un incremento marcado en el exceso superficial de tensoactivos en la interface sólido-líquido, lo cual indica un proceso de adsorción cooperativo. Tal aumento, se debe a la formación de agregados denominados hemimicelas formadas a la concentración hemicelar crítica⁸². No obstante, es importante destacar que los agregados formados pueden ser más complejos que una monocapa o una bicapa, siendo morfológicamente variables y discretos.

Los valores más bajos de adsorción a la izquierda de la línea inclinada verticalmente en comparación con los que existen a la derecha de la misma, pueden ser explicados debido a que, al aumentar la concentración de surfactantes presentes en la solución acuosa, se incrementan normalmente los niveles de adsorción en el medio poroso.⁸³

Por otro lado, Ahmed y Junin en el 2009, proponen que al aumentar la concentración de las moléculas anfifílicas en el sistema, se acelera la acción de los mecanismos que llevan al surfactante a posicionarse sobre la superficie sólida, como lo son las interacciones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrogeno, interacciones hidrofóbicas, solvatación y desolvatación.⁸⁴

Las diferencias en la densidad de adsorción por encima y por debajo de la línea más horizontal, puede explicarse debido a que la adición de sales modifica la solubilidad, el equilibrio de disociación, el número de agregación, grado de hidratación dependientes de los parámetros de interacción soluto-solvente, soluto-soluto y solvente-solvente.⁸⁵

⁸² ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. Elsevier. En: Advances in Colloid and Interface Science. UK. 2003.

⁸³ SCHRAMM, Op Cit.

⁸⁴ AHMED, M.M., JUNIN,R. Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone, Modern Applied Science, Malasya, 2009.

⁸⁵ Miyagishi S, Okada K, Asakawa T. Salt Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, J COLLOID INTERF SCI , japon, 2001.

De acuerdo con los estudios realizados por Weifeng⁸⁶, al aumentar la salinidad, se incrementa la fuerza iónica del sistema, lo cual comprime la doble capa eléctrica formada por los iones alrededor de la superficie sólida, disminuyendo el espesor y por ende las fuerzas de repulsión, generando de esta forma, una mayor cantidad de espacios disponibles para la adsorción de moléculas adicionales, generando un aumento de la adsorción⁸⁷.

Sin embargo, según los resultados de este estudio, como se observa, en la Figura 26 no necesariamente al aumentar la salinidad se genera un incremento en la adsorción, sino que, existen altibajos al variar el contenido de electrolitos en solución, esto puede deberse a una constante competencia entre los iones inorgánicos y las moléculas de surfactante individuales o asociadas por adherirse a la roca.

Aunque no se observa correlación directa entre la CMC y los valores notables (máximo o mínimo) de adsorción dentro del mapa, se piensa que la asociación de surfactante ya sea causada por el incremento de su concentración o de la salinidad de la solución, estaría ligada a los puntos bajos de adsorción determinados dentro del mapa, ya que en las cercanías de las condiciones adecuadas para la micelización, las moléculas satisfacen de manera favorables sus interacciones entre ellas quedándose en solución en forma de micelas en lugar de ir a adsorberse sobre las superficies sólidas.

En el Anexo E, se presentan los mapas de iso-adsorción para durezas fijas de 2%, 5%, 10% de la salinidad total. Se puede observar que a altas concentraciones de surfactantes, se sigue manteniendo un máximo de adsorción a niveles intermedios, y otro a niveles más altos de salinidad total.

⁸⁶ WEIFENG, L., et al. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. Elsevier, China, 2011.

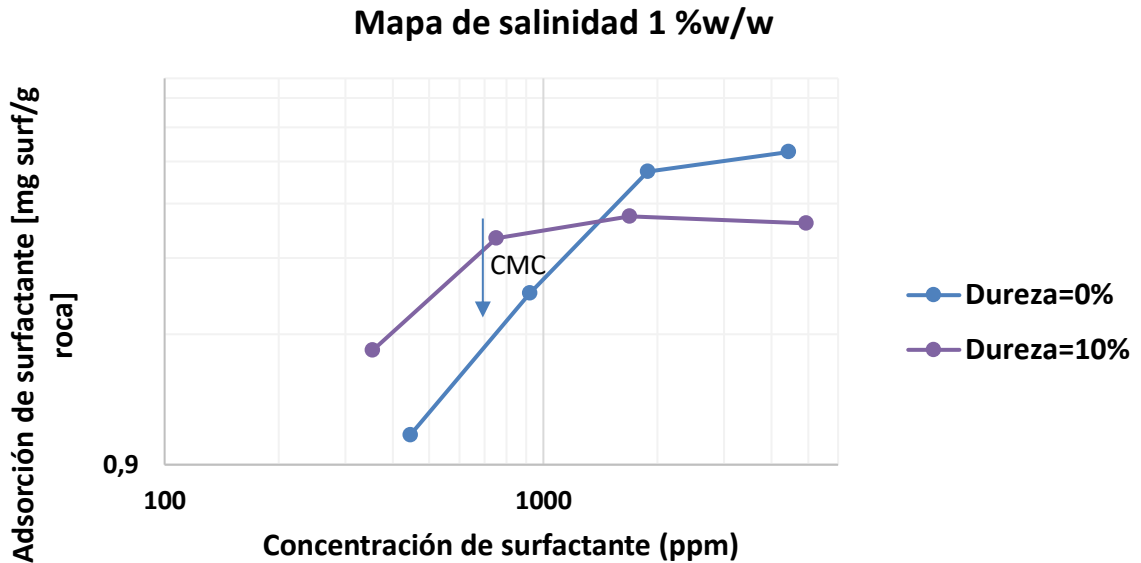
⁸⁷ Weifeng,L., Brigitte, B., Desheng,M., Qingjie,L., Dong,H., Kangyun,W. Static and Dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. Journal of Petroleum Science and Enginneering, China, 2011.

Los máximos se puede explicar precisamente porque a mayor concentración de electrolíticos la doble capa, experimenta una compresión significativa que conlleva a la disminución de las fuerzas electroestáticas entre las cabezas del surfactante llevando a un aumento en la formación de agregados en el sustrato. Todavía cabe señalar, que en el mapa de 0% de CaCl_2 el tope de adsorción es de aproximadamente 6 mg/g roca; para el de 2% de CaCl_2 es de 10 mg/g, el de 5% de CaCl_2 , tiene un máximo valor de adsorción de 13 mg/g y finalmente, para el mapa a dureza constante de 10%, la cúspide de adsorción es de 19 mg/g; lo cual, demuestra que al aumentar la relación entre iones divalentes y iones totales, se alcanzará un valor más alto de adsorción.

3.3. INFLUENCIA DE LA DUREZA SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA.

En la Figura 27, se observan dos isotermas evaluadas a diferentes concentraciones de dureza y a la misma salinidad total, donde inicialmente la isoterma con mayor contenido de iones divalentes, alcanza niveles de adsorción más altos que la isoterma con solo 1% w/w de NaCl. No obstante, a medida que se incrementa la concentración de tensoactivo, se observa que el comportamiento es contrario y que la línea que representa el menor contenido de CaCl_2 , tiene una adsorción mayor en comparación con la línea con alta dureza en el sistema.

Figura 27. Adsorción en función de la concentración de surfactante extendido al equilibrio, para una salinidad constante de 1% en peso, con solo NaCl y con una proporción 95/5 de iones Na⁺/Ca²⁺ de sales tipo cloruro.



Debido a lo anterior, este comportamiento no es coherente con lo especulado, ya que, al aumentar la dureza en el sistema, se esperaría que la compresión sobre la doble capa eléctrica fuera más significativa, ocasionando un aumento en la adsorción de surfactantes. Sin embargo, en el caso de solo NaCl, la adsorción finalmente remonta a la que contiene algo de dureza (con mayor fuerza iónica), debido a que el efecto predominante al aumentar el contenido de iones divalentes es la formación de micelas. Como se observa en la Figura 27, donde la CMC de la isoterma con dureza es mucho menor en comparación con la otra, generando una estabilización a menor concentración de tensioactivo.

En anexo F, se pueden analizar las diferentes isotermas evaluadas a salinidades totales constantes (0.2, 0.5, 1, 2, 5 %w/w), en donde se puede observar el efecto de aumentar la cantidad de iones divalentes en proporción a los iones totales en el

sistema. Conviene subrayar, que las isothermas con valores de CMC similares, siguen una tendencia semejante, como es el caso del mapa de salinidad de 0.2% w/w con durezas de 0, 2 y 5 % de CaCl_2 de la salinidad total, y el mapa de 0.5% w/w de salinidad total con 0 y 2 % de contenido de iones divalentes del total de salinidad.

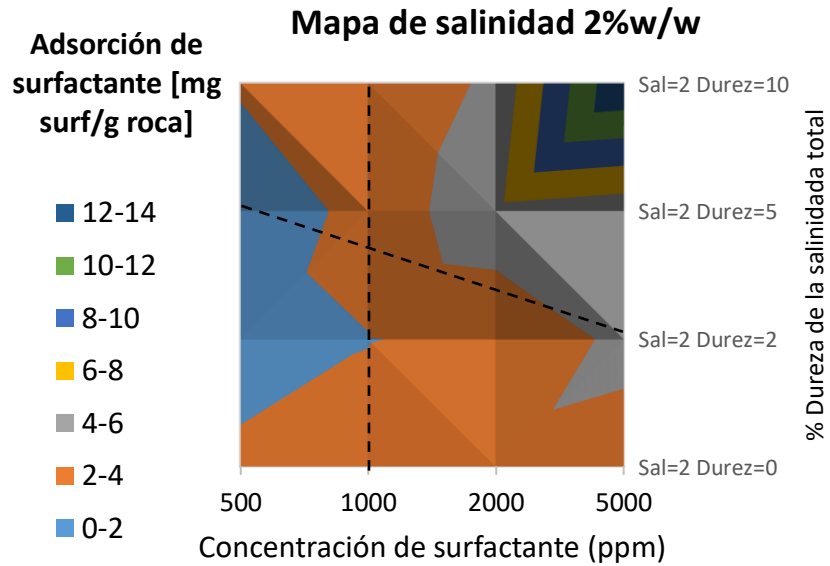
3.3.1. Mapa Concentración-dureza a salinidad constante

Si el experimento de la Figura 27, se repite para diferentes valores de concentración de surfactante a salinidad constante de 2% w/w, se genera un mapa bidimensional, cuya ordenada indica la variación en la cantidad de iones divalentes en la salinidad total y la abscisa la concentración inicial de surfactante en fase acuosa, como se observa en la Figura 28.

Como ya se había mencionado, las líneas punteadas sobre el mapa de salinidad representan los mínimos valores de adsorción. La línea vertical separa dos regiones a baja y a alta concentración de tensioactivos; en donde, se puede observar que a medida que existen más moléculas de surfactantes disponibles, aumenta el exceso de saturación sobre el sustrato.

Figura 28. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.

Figura 29. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.

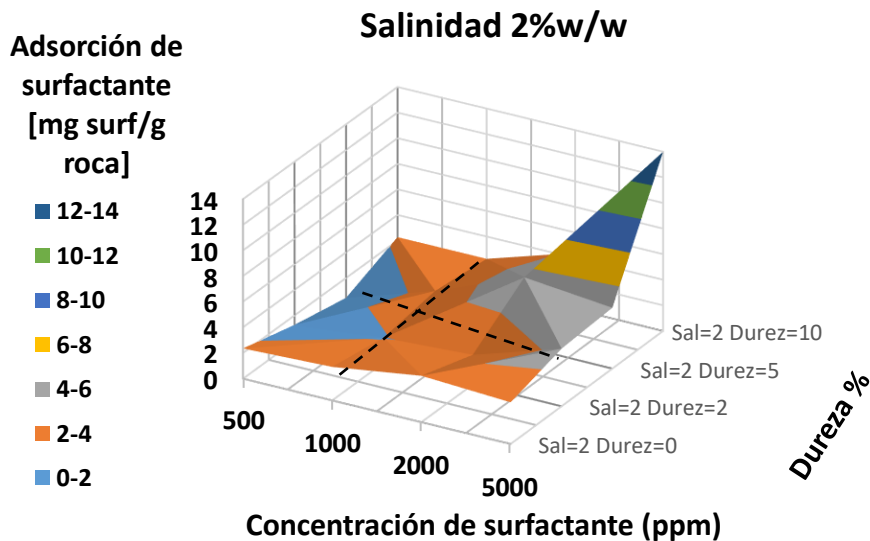


En el caso de la línea inclinada horizontalmente, es visible que por encima de la misma se alcancen niveles de adsorción mayores que por debajo de la misma y es importante resaltar, que el pico de máxima adsorción corresponde a un sistema con más proporción de iones divalentes del total de iones en solución y al valor de más alta concentración de surfactantes.

Dado que, la presencia de una mayor cantidad de iones divalentes intensifica la compresión de la doble capa eléctrica, así como la formación de agregados en el sustrato, lo que explica el fuerte aumento en la adsorción. Para una mejor comprensión de los máximos y mínimos que se presentan en el mapa

bidimensional, se puede observar la gráfica en su forma tridimensional, en la Figura 29.

Figura 30. Mapa salinidad vs concentración inicial de surfactante en el cual se parametriza los valores de adsorción estática estimados para obtener curvas iso-adsorción.



En el Anexo G, se resumen los mapas de iso-adsorción para salinidades fijas de 0.2, 0.5, 1, 2 y 5% w/w. En el primer mapa, correspondiente a una salinidad total de 0.2 % w/w, tiene un comportamiento bastante similar al anteriormente mostrado, donde se visualiza un máximo a las condiciones de mayor dureza y concentración de tensoactivo, esto es a 5000 ppm y 10% de CaCl_2 . No obstante, se presenta otro máximo de menor magnitud a durezas y concentraciones de surfactante intermedias, de 1000 ppm y 5% de iones divalentes del total de salinidad; lo cual, puede deberse al fenómeno de precipitación. Al seguir adicionando surfactante y

mantener fija la dureza, se sobrepasa la CMC y ocurre la redisolución de cierta cantidad de tensioactivo, reduciendo nuevamente la adsorción.

Para el caso del mapa a salinidad total de 0.5 %w/w, el comportamiento resulta bastante inusual, puesto que se presentan tres máximos diferentes en donde los dos de mayor densidad de adsorción, se ubican a 5000 ppm de concentración inicial de surfactante. Sin embargo, el que posee valores de adsorción más altos, es aquel ubicado a las menores proporciones de iones divalentes. Esta conducta se debe a la compleja interacción de los surfactantes, el sólido adsorbente y el ambiente iónico circundante, creando un balance entre la formación de micelas, agregados superficiales y precipitación.

A 1% w/w de salinidad total se muestra un comportamiento semejante que para el caso de 2 %w/w, con la diferencia que el máximo de adsorción se ubica a proporciones de durezas de 5% de la salinidad total. En el último caso de 5 %w/w de salinidad total se muestra un cambio abrupto en la adsorción a 5000 ppm con un aumento progresivo al incrementar la fuerza iónica (mayor cantidad de Ca^{2+}).

3.4. MAPA CONCENTRACIÓN FIJA

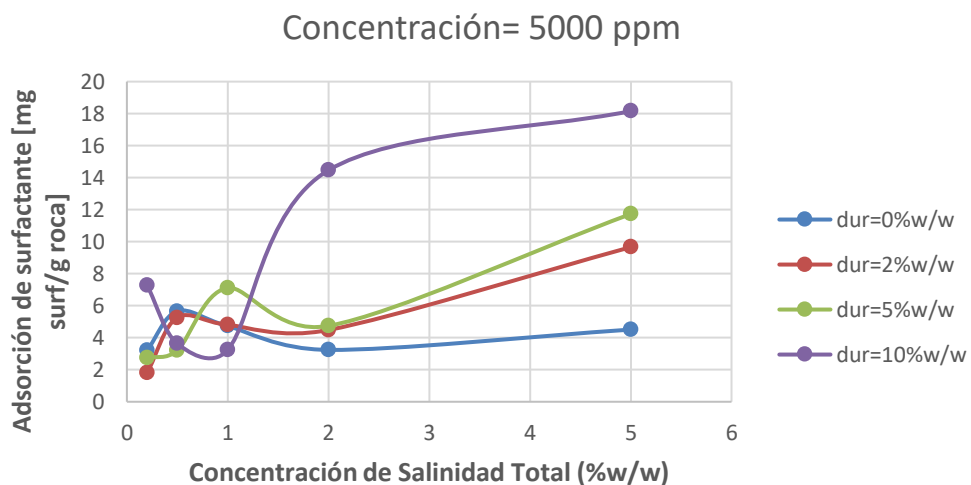
La Figura 30, esquematiza la influencia de la salinidad total y la dureza del medio, para la adsorción estática a una concentración inicial fija de 5000 ppm, en donde se muestra que a medida que se aumente la proporción de iones divalentes, los niveles de adsorción aumentarán notoriamente, de igual forma el incremento en la salinidad total también conlleva a un alza en la adsorción. Por otro lado, la forma de todas las líneas excepto la de dureza de 10 % CaCl_2 de la salinidad total, evidencian una

tendencia exponencial, mientras esta última posee una forma cóncava con propensión al equilibrio.

Estos resultados confirman el gran impacto que provoca la proporción de dureza en la salinidad total, sobre la adsorción final de un surfactante en un sustrato, evidenciando que la presencia de iones divalentes promueve la pérdida del tensioactivo en solución.

Por otro lado, es interesante observar que estos resultados se asemejan a los obtenidos, por Tay en 2015, en donde analizó el efecto de la salinidad a diferentes factores de R^+ (iones divalentes/iones totales) para un surfactante. Llegando a la conclusión que, a mayor proporción de dureza, la adsorción sería más elevada y rápida lo que explicaría la forma de la gráfica.

Figura 31. Adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.



Ahora, si bien en su trabajo Tay no especifica a que concentración de surfactante evaluó el efecto combinado de la salinidad y dureza, se puede suponer que fue a

una concentración relativamente lejana a la CMC (para todas las condiciones), por dos razones; siendo la primera, que esta condición garantizaría que se estudiará el máximo de adsorción para cada condición establecida. Mientras la segunda razón resulta en la similitud de los resultados de Tay con los mostrados en este documento.

A pesar de esto, resulta también interesante prestar atención al efecto de los electrolitos a otras concentraciones de surfactante menores (500 ppm, 1000 ppm y 2000 ppm), como se puede observar en el Anexo H a grandes rasgos, se percibe que el comportamiento de las gráficas está regido por una gran cantidad de fluctuaciones y solapamientos para las diferentes condiciones electrolíticas trabajadas. Esto se debe a que dependiendo de la concentración que se analice y el ambiente iónico definido, el surfactante puede experimentar diferentes preferencias al equilibrio (formar micelas, precipitarse, forma agregados, adsorberse). Explicar a detalle las diferentes tendencias en las gráficas es muy complicado y está fuera del alcance de este trabajo, por lo que solo se puede mencionar que esto se debe a las interacciones de los diferentes mecanismos motrices del medio.

De igual forma, como se ha venido desarrollando, se planteó la elaboración de mapas bidimensionales y tridimensionales que permiten una mejor comprensión del efecto de los electrolitos sobre la adsorción, delimitados por dos líneas que representan los mínimos de adsorción regidos por la influencia de salinidad total y la proporción de dureza.

En la Figura 31 y 32, se observan los mapas anteriormente mencionados para una concentración de 5000 ppm, mientras en el Anexo I se encuentran para el resto de

concentraciones trabajadas, para que puedan ser detalladas a mayor profundidad por el lector.

Figura 32. Mapa bidimensional adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.

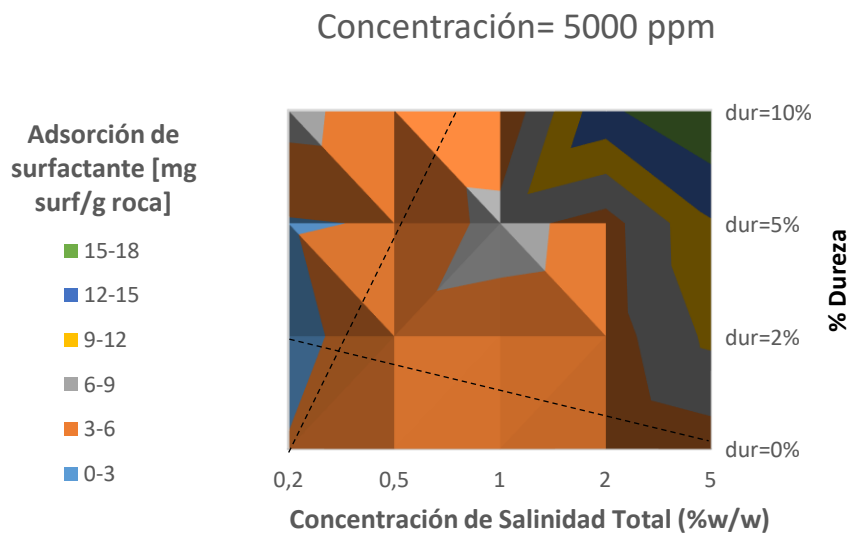
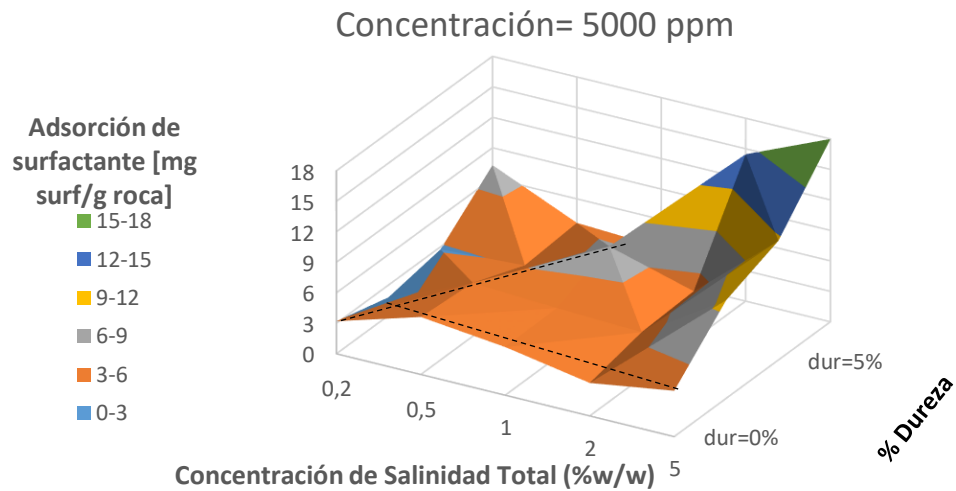


Figura 33. Mapa tridimensional de adsorción de surfactante extendido sobre arena modelo en función de la dureza, para una salinidad total constante de 1% en peso y concentración inicial de surfactante = 5000ppm.



Habría que decir también, que estos mapas brindan una ayuda al momento de tomar decisiones de cuanta concentración de surfactante es conveniente inyectar, en un proceso de recobro mejorado, dependiendo de las condiciones de salinidad y dureza que ofrezca el medio, para garantizar la aplicación del proceso más eficiente y con menor cantidad de pérdidas.

3.5. AJUSTE MATEMÁTICO DE LOS DATOS

3.5.1. Langmuir

Las isothermas de adsorción son modelos matemáticos que se encargan de correlacionar la cantidad de surfactante adsorbido en función de la concentración

en equilibrio, que se halla luego del proceso de adsorción a las condiciones establecidas. Es así, que a continuación se muestra el modelo de Langmuir, representado en la Ecuación 14:

$$\tau = \frac{\tau_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 14}$$

En 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). De esta ecuación se deben determinar las constantes K_L y τ_{max} para generar el modelo que ajuste con los datos obtenidos en este trabajo. Para ello es necesario linealizar la anterior ecuación como se muestra en la Ecuación 15.

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{K_L \tau_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{\tau_{max}} \quad \text{Ecuación 15}$$

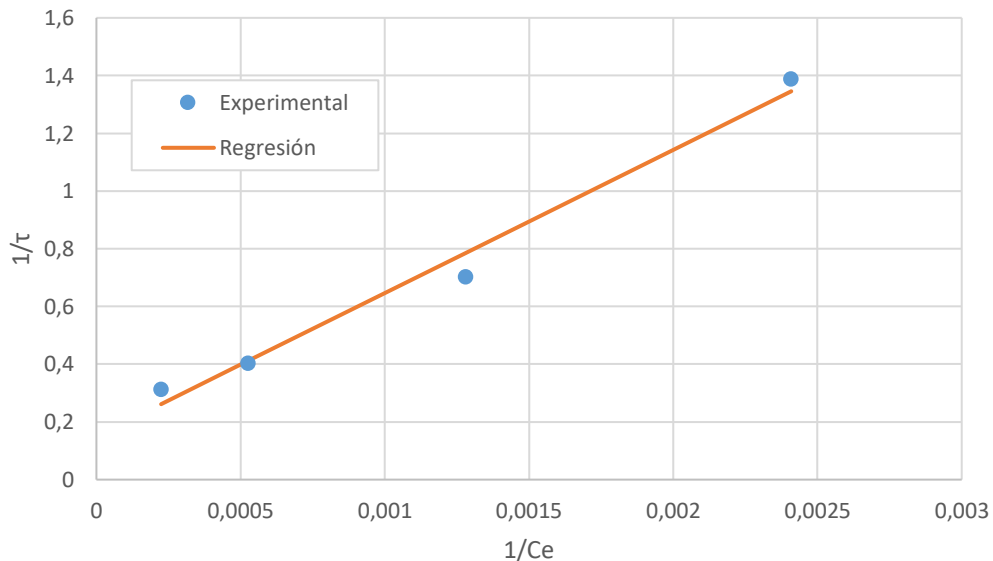
De esta nueva ecuación se puede observar que las constantes del modelo de Langmuir están directamente relacionadas tanto con la pendiente de la línea recta como con el intercepto de la gráfica, por lo tanto, se hace fácil su deducción siempre que se cuente con la línea recta que representa el modelo.

Por consiguiente, se calcularon los inversos de τ y C_e , siendo estas las variables de la forma linealizada de Langmuir y se dispuso a realizar una regresión lineal para obtener la línea recta que mejor ajustará a los datos anteriormente mencionados.

En la Figura 30, se puede observar los inversos de τ y C_e junto con la línea recta obtenida de la correspondiente regresión a los datos de la isoterma de adsorción a la concentración total de sales de 0.5%w/w y 5% de dureza.

Con la recta obtenida se calcula tanto su intercepto como su pendiente para poder hallar las constantes usadas en el modelo de Langmuir, tanto para los datos mostrados en la Figura 33, como con los del resto del barrido experimental. Finalmente, con las constantes se utiliza la ecuación de Langmuir para poder generar la isoterma del modelo matemático, como se puede observar en la Figura 34.

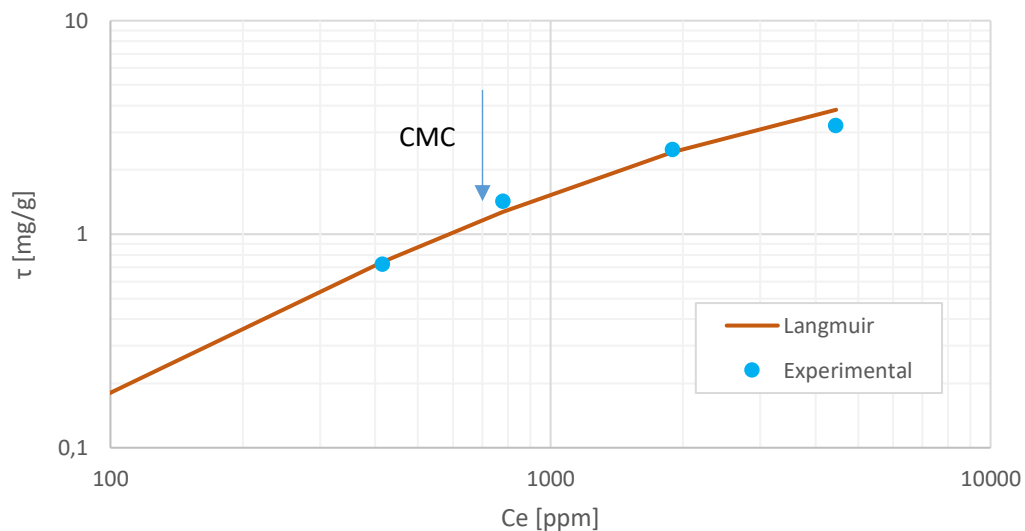
Figura 34. Regresión lineal a datos de la isoterma a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza para el modelo de Langmuir.



Para el caso de los datos utilizados en las Figura 33 y 34, se pudo observar un ajuste bastante preciso, alcanzando un 0.984 del coeficiente de determinación R_L^2 . Se puede observar también la CMC calculada por medio del método de turbidimetría, en donde el modelo posteriormente empieza a reducir su pendiente coincidiendo precisamente con la formación de micelas al llegar a la concentración crítica.

De igual forma, se prosiguió a ajustar al modelo de Langmuir el barrido experimental correspondiente al resto de isothermas, para determinar el potencial de ajuste de la data real con el modelo matemático. En la tabla 2, se muestra un resumen de los parámetros más relevantes de cada isoterma.

Figura 35. Ajuste al modelo de Langmuir (log-log) a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza.



Superiores a 0.8, por lo que se podría concluir que Langmuir obtuvo una buena representación del comportamiento de adsorción para los diferentes ambientes electrolíticos propuestos. Sin embargo, en algunas isothermas se puede evidenciar que la constante T_{max} presenta valores negativos lo cual carece de sentido lógico, además que dichas isothermas se mostró un descenso o caída abrupta en donde

debía aparecer el *plateau*. Por lo que, aunque el coeficiente R_L^2 fue alto, el comportamiento de dichas isothermas no es acorde a la realidad.

Tabla 3. Parámetros para el modelo de Langmuir ajustados en un sustrato de 90% arena Ottawa y 10 % Caolín para un surfactante aniónico extendido.

Salinidad total (%w/w)	Dureza (%w/w)	R_L^2	T_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.2	0	0.864	-12.171	-0.000059
0.2	2	0.531	3.957	0.000358
0.2	5	0.418	3.538	0.000984
0.2	10	0.045	1.471	0.005678
0.5	0	0.817	-0.670	-0.000464
0.5	2	0.820	-4.811	-0.000235
0.5	5	0.984	6.664	0.000302
0.5	10	0.001	1.516	-0.056915
1.0	0	0.982	14.105	0.000186
1.0	2	0.891	3.231	0.354555
1.0	5	0.988	16.772	0.000138
1.0	10	0.888	4.202	0.001986
2.0	0	0.765	3.441	0.006796
2.0	2	0.945	4.343	0.001065
2.0	5	0.811	-2.901	-0.000347
2.0	10	0.603	6.240	0.001916
5.0	0	0.098	3.773	-0.459259
5.0	2	0.240	4.020	0.004272
5.0	5	0.808	26.840	0.000152
5.0	10	0.060	2.577	-0.084922

3.5.2. Freundlich

Para el caso del modelo de Freundlich se siguió con el mismo procedimiento realizado con Langmuir. Para ello primero se debía identificar las constantes del modelo de Freundlich que se muestra en la Ecuación 15.

$$\tau = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 15}$$

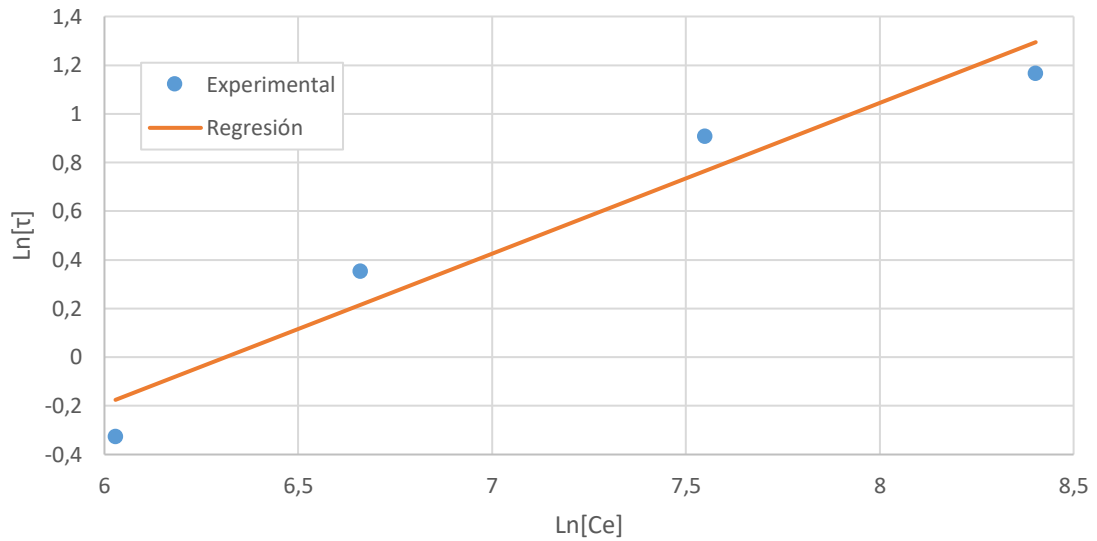
En donde, τ es la cantidad de surfactante adsorbido (mg/g); C_e es la concentración en equilibrio (ppm); $1/n$ es una constante de Freundlich que está relacionada con la intensidad de la adsorción y K_F es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción (mg/g).

Posteriormente se linealiza el modelo anterior con el objetivo de relacionar las constantes con el intercepto y la pendiente de una ecuación de línea recta como aparece en la Ecuación 16.

$$\ln \tau = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F) \quad \text{Ecuación 16}$$

Ya 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 prosiguió con el método de regresión lineal para ajustar los datos, como se puede observar en la Figura 35, Con la forma linealizada del modelo matemático se obtienen las constantes $1/n$ y K_F para reemplazar en la forma no lineal del modelo para obtener las diferentes isothermas que ajustan con los datos experimentales.

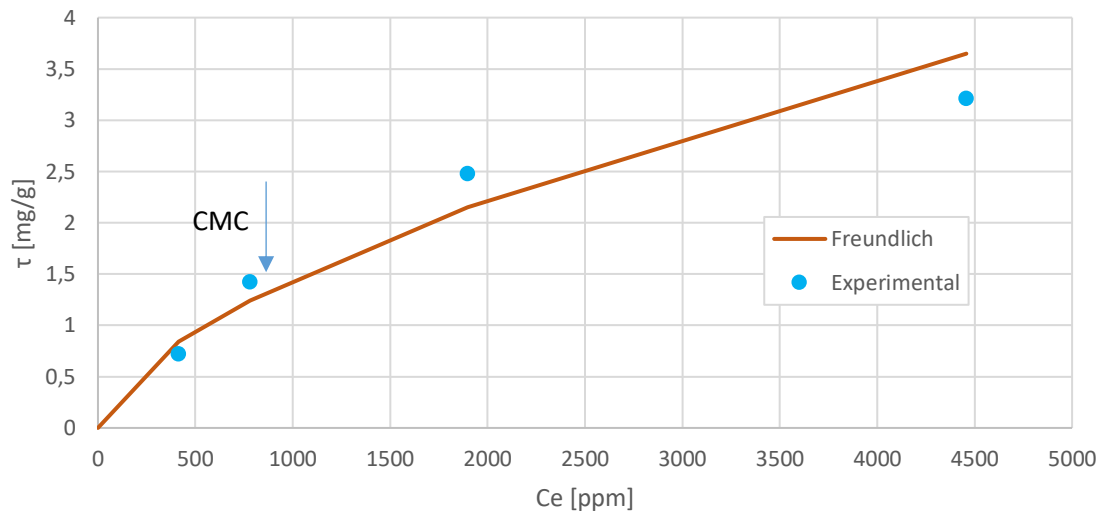
Figura 36. Regresión lineal a datos de la isoterma a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza para el modelo de Freundlich.



En la Figura 36, se muestra los datos experimentales junto con la isoterma de Freundlich a una salinidad total de 0.5 %w/w y 5% de dureza, de la cual se obtuvo un coeficiente de determinación R_F^2 de 0.940, lo cual al igual que con Langmuir evidencian un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo. De igual forma, el modelo muestra una reducción de la pendiente luego de pasar la CMC, característica que nos permite ratificar que el modelo matemático es concomitante al comportamiento real de adsorción.

En la Tabla 3, se puede observar un resumen de los parámetros utilizados para las diferentes isotermas generadas por el modelo de Freundlich con la data del laboratorio.

Figura 37. Ajuste al modelo de Freundlich (lineal) a 0.5%w/w de salinidad total y 5%w/w de dureza



A manera global, el ajuste con Freundlich obtuvo muy buenos resultados, en donde la mayoría de las isothermas generadas poseían un valor de R^2 superior a 0.7, mostrando que como con Langmuir el modelo matemático se adecua bastante bien. No obstante, si comparamos el ajuste de ambos modelos podemos observar que en términos globales la mayoría de las isothermas generadas por Langmuir mostraron un coeficiente R^2 más cercano a 1 que las de Freundlich, lo que podría llevar a pensar que, si bien ambos modelos obtuvieron resultados satisfactorios, el comportamiento de Langmuir es más veraz que el de Freundlich, sin embargo, esto no es del todo cierto.

La razón es que, si bien Langmuir obtuvo coeficientes de determinación más elevados, Freundlich ajustó correctamente más isothermas. En otras palabras, como se explicó anteriormente en las isotherma de Langmuir existían algunas que su comportamiento no correspondía o aproximaba a la realidad, debido a un máximo de adsorción negativo. De dichas correlaciones matemáticas 5 de las 20 poseían este problema, mientras que en Freundlich solo un experimento mostró un comportamiento anormal, la cual fue la isotherma evaluada a salinidad total de 0.5

%w7W y 0% dureza, en donde se aprecia una disminución de la adsorción y posterior estabilización.

Tabla 4. Parámetros para el modelo de Freundlich ajustados en un sustrato de 90% arena Ottawa y 10 % Caolín para un surfactante aniónico extendido.

Salinidad total (%w/w)	Dureza (%w/w)	R_F²	1/n	K_F(mg/g)
0.2	0	0.772	0.839	0.002453
0.2	2	0.153	0.298	0.151894
0.2	5	0.119	0.222	0.407704
0.2	10	0.480	0.672	0.014281
0.5	0	0.735	1.486	0.000038
0.5	2	0.753	0.879	0.004002
0.5	5	0.940	0.619	0.020087
0.5	10	0.135	0.235	0.391161
1.0	0	0.896	0.667	0.021286
1.0	2	0.848	0.206	0.790452
1.0	5	0.991	0.804	0.007526
1.0	10	0.610	0.231	0.525058
2.0	0	0.689	0.146	1.045144
2.0	2	0.959	0.506	0.062890
2.0	5	0.671	0.956	0.002586
2.0	10	0.809	0.681	0.038862
5.0	0	0.001	-0.003	3.988325
5.0	2	0.708	0.509	0.101757
5.0	5	0.788	0.774	0.016590
5.0	10	0.023	0.079	2.511477

Basándonos en este punto para las condiciones trabajadas, se puede afirmar que, si bien en la mayoría de los casos Langmuir obtendrá un mejor ajuste matemático, tiende a diferir más con el comportamiento real, mientras que Freundlich tiende a acertar más al comportamiento experimental. Además, es importante resaltar, que el modelo de Freundlich toma en consideración la heterogeneidad del sustrato sólido y las interacciones entre las moléculas de surfactante adsorbidas en el sustrato, lo cual no es tomado en cuenta en el modelo de Langmuir.

4. CONCLUSIONES

- En presencia de altas cantidades de electrolitos en el medio, el fenómeno de precipitación de surfactantes altera los resultados obtenidos en la prueba de adsorción estática, debido a que, al realizar una diferencia entre concentración final e inicial, se tiene en cuenta todo el surfactante perdido tanto por adsorción como por precipitación, por lo que estaría sobreestimando la cantidad adsorbida.
- Los datos obtenidos con el aumento de la salinidad total en los diferentes sistemas trabajados, permitieron corroborar los resultados obtenidos por diferentes autores en la literatura como Figdore, donde demostraban que el aumento de concentración en la salinidad total aumentaba los niveles de adsorción. Esto explicado esencialmente por el efecto de la compresión de la doble capa eléctrica y el apantallamiento de los iones con las cabezas polares de los surfactantes.
- Para las pruebas realizadas se evidencio que al incrementar la relación entre iones divalentes y los iones totales, no siempre se aumenta la adsorción de surfactantes, sino que se puede presentar el comportamiento contrario. Lo cual, se puede explicar en el hecho de que, al incrementar la fuerza iónica, se reduce la CMC, lo cual favorece la micelización y reduce la cantidad de tensioactivo adsorbido o precipitado.
- El comportamiento de la adsorción de surfactantes al aumentar la salinidad total, presenta la misma tendencia a la reportada en la literatura, en donde a medida que se incrementa el contenido electrolítico en solución, se generan mayores niveles de adsorción. Sin embargo, se evidencia una tendencia más

compleja, con picos y valles, como se comprueba en los mapas bi y tridimensionales de iso-adsorción.

- Se evidenció que el modelo analítico de Langmuir, obtuvo un valor de R^2 más cercano a uno para la mayoría de los datos. No obstante, en algunas isotermas se presentaron comportamientos incoherentes con la literatura. Por el contrario, Freundlich representa mejor el comportamiento real de la adsorción de surfactante en el medio poroso, a pesar de tener un coeficiente R^2 más lejano a uno.

5. RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta que en la presente investigación se utilizó un amplio rango de salinidades totales (2,000 a 50,000 ppm) y durezas (0 a 5,000 ppm), es posible que se presente surfactante precipitado, el cual se interpreta como adsorción; por tanto, es recomendable determinar los límites de fase de precipitación del tensioactivo para cada electrolito.
- Realizar la medición de la concentración de surfactante en solución acuosa utilizando el mismo método analítico, ya sea titulación potenciométrica, de dos fases, etc., con el objetivo de aumentar la certidumbre en los resultados obtenidos.
- Teniendo en cuenta, que en el presente estudio se utilizó un surfactante extendido, de tipo alcohol propoxy sulfato (APS), se propone seguir la metodología propuesta en esta investigación con tensioactivos ampliamente utilizados en aplicaciones de recobro químico, como es el caso del SDS (Dodecilsulfato sódico), Triton X-100, Alquil aril sulfonato, Alquilbenceno Sulfonato, Alquil etoxi sulfato (AES), Alfa-Olefina Sulfonato (AOS), Alcoxi Sulfato de Guerbet o surfactantes aniónicos Gemini.
- Dado que la adición de sales, afecta la carga eléctrica del sustrato y esto a su vez al proceso de adsorción; se recomienda determinar el potencial z, debido a que, la carga de la superficie del sustrato sólido, cualquier capa adsorbida en la interface y la composición del medio, pueden interpretarse mediante esta medición.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, Mazen; JUNIN, Radzuan. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. Malaysia, En: Modern Applied Science, 2009, Vol.3. No 2.

ALI, M.; MAHMUD, H. Ben. The effects of concentration and salinity on polymer adsorption isotherm at sandstone rock surface. Malaysia, En: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2015.

AL-KHAFAJI, Ali A. Effect of temperature on degradation, adsorption and phase partitioning of surfactants used in steam injection for oil recovery. California: Stanford University Petroleum Research Institute, 1992.

AMIRIANSHOJA, Tahmineh, *et al.* comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. Elsevier. Malaysia, En: Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012.

ATKIN, R.; CRAIG, V.S.J.; WANLESS E.J.; BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. En: Advances in Colloid and Interface Science, 2003.

AVENDAÑO, Jorge. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Mérida: Universidad de los Andes, 2008.

AVENDAÑO, Jorge, *et al.* Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante. Venezuela, En: Revista Ciencia e Ingeniería, 2007, vol. 30.

BERA, Achinta; KUMAR, T.; OJHA, Keka; MANDAL, A Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. En: Elsevier, India: 2013.

CANSELIER J.P., MANS, Claudi; LLORENS, Joan. Surfactantes en las operaciones unitarias de separación. Mérida: FIRP. 2008.

CASES, J.M.; VILLIERAS, F.; MICHOT, L.J., BERILLON, J. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms. Francia, En: Coloids and Surfaces, 2001.

CROSS, John. Anionic Surfactants- Analytical Chemistry. Australia: University of Southern Queensland, 1998, Volume 73

DANG, Cuong, *et al.* Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding. En: Society of Petroleum Engineers. Indonesia, 2012.

EASTOE, Julian; TABOR, Rrico. Surfactants and nanoscience. En: Colloidal Foundation Nanoscience, First Edition. University of Bristol, 2014.

FIGDORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. En: Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

GONZÁLEZ. Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. México: Real sociedad Española de Química, Departamento de Recursos Naturales Instituto Tecnológico de Sonora, 2011.

GRIGG R.B.; BAI B. Sorption of surfactant used in CO₂ flooding onto five minerals and three porous media. United States of America, En: Society of Petroleum Engineers International, 2005.

GUN'KO, V.M. Competitive adsorption. theoretical and experimental Chemistry. En: Springer, 2007, Volume 43, Issue 3.

HAIT, S.K., MOULIK, S.P. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. India, En: Current Science, 2002, Vol.82, N° 9.

HOLMBERG, Krister; JONSSON, Bo y KRONBERG, Bengt. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons. Inglaterra, En: Elsevier, 2003.

JOACHIN, H, M., ROHNER, R., Good titration practice in surfactant titration, Mettler Toledo, Suiza, 2010.

KARNANDA, Wimpy, ALQURAIISHI, Abdulrahman. Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization. Arabia Saudita, En: Springer, 2012.

KATIME, I., QUINTANA, J.R., VILLACAMPA, M. Comportamiento Hidrodinámico de las Micelas Formadas por Copolímeros de Bloques en Diferentes n-alcanos. Colombia: Universidad Industrial de Santander. 1998

STELLNER, Kevin L; SCAMEHORN, John F. Surfactant precipitation in aqueous solutions containing mixtures of anionic and nonionic surfactants. En: Journal of the American Oil Chemists Society, 1986, Volume 63.

LEYU, Cui, *et al.* Improved methylene blue two-phase titration method for determining cationic surfactant concentration in high-salinity brine. Texas, En: ACS Publications, 2010.

LIU, Q., DONG, M., AYUB, M., ZHANG, Y., HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption–desorption in chemical flooding. Canada, En: Elsevier, 2003.

Liu, Zhijun. Experimental Evaluation of Surfactant Application to Improve Oil Recovery. Tesis de Maestría, United States of America, University of Kansas, 2012.

MAZEN, Ahmed; RAZUAN, Junin. Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone. Malasy, En: Modern Applied Science, 2009.

MIYAGISHI, S; OKADA, K; ASAKAWA, T. Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants. Japón, En: J COLLOID INTERF SCI , 2001.

MYERS, D. Surfactant Science and Technology. Third Edition. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2006.

MUSHTAQ, Muhammad, *et al.* Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. Malaysia, En: Springer, 2013.

NEVSKAIA DM; GUERRERO, A.; LÓPEZ, J. Adsorption of Polyoxyethylenic Nonionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl₂. En: Journal of Colloid and Interface Science, 1998.

NOÏK. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. Institute Francais du Pétrole, Francia, 1986.

PACHON, Zarith del Pilar, *et al.* A. Petroleum Sulfonate Preparation and Evaluation for Chemical Enhanced Oil Recovery in Colombian Oil Fields. ECOPETROL-ICP, Colombia, 2014.

PAPIRER, Eugene. Adsorption on Silica Surfaces. Nueva York, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces Mulhouse, Marcel Dekker, Inc. 2000, Vol 90.

PARIA.S. MAOHAR, C., KHILAR, K. Experimental studies on adsorption of surfactants onto cellulosic surface and its relevance to detergency. Singapor, En: Journal of the Institution of Engineers, 2003.

PARK, Sangkwon; LEE, Euy Soo; SULAIMAN, Wan. Adsorption behaviours of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. En: Elsevier, 2015.

PRATAP, D.Chauhan. Data analysis and summary for surfactant-polymer flooding based on oil field projects and laboratory data. Tesis de Maestría, EE.UU: Missouri University of Science and Technology, 2014.

RASHIDI, Masoud, Physico-chemistry characterization of sulfonated polyacrylamide polymers for use in polymer flooding. Noruega: University of Bergen, 2010.

RODRIGUEZ, Carlos., BOJACA, Rocia, DUQUE, Marta. Tensioactivo aniónicos en agua-método SAAM. Colombia, IDEAM, 2017.

RODRIGUEZ, Johana; MEZA, Edgardo; AZEVEDO, María. Propiedades interfaciales del surfactante pdms-peganhídrido maléico-ácido fumárico (pdms-peg-am-af) en solución acuosa. Colombia, En: Revista Colombiana De Química, 2012, Volumen 41.

RONDON, Miguel; *et al.* Bridging the gap between chemical flooding and independent oil producers, Oil & Natural Gas Technology. USA: University of Kansas, 2012.

ROSEN J. Milton. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: Surfactant Research Institute: A John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SALAGER, Jean Louis. Fenómenos Electrocinéticos. Mérida: Universidad De Los Andes, 1998.

SALAGER, Jean Louis. Surfactantes-Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A. Venezuela: Universidad de los Andes, 2002.

SALARI, Zalari; AHMADI, Mohammad; KHARRAT, Riaz; ABBASZADEH, Shari. Experimental studies of cationic surfactant adsorption onto carbonate rocks. En: Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2011, Vol 5, (12).

SAMYA, D. Elias, ADEMOLA, M. Rabiou, OYEKOLA, Oluwaseun, BEVERLY, Seima. Adsorption characteristics of surfactants on different petroleum reservoir materials. South Africa, En: Journal of Science and Technology, 2016, Vol.6. 4.

SANCHEZ, M.J., DORADO, M., HOYO, C., RODRIGUEZ, M. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. España, En: Journal of Hazardous Materials, 2007.

PARIA, Santanu; KHILAR, Kartic. A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface. Indian Institute of Technology Bombay, 2004.

SCHRAMM, Laurier L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. First published. USA: Cambridge University Press, 2000.

SCHROTH, Brian; SPOSITO, Garrison. Surface charge properties of kaolinite. Berkeley: University of California, 1997, Vol 45 N°1.

SHAH, D., SCHECHTER, R S. Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding. USA: Academic Press, 1977.

SHAMSIJAZEYI, Hadi; VERDUZCO, Rafael; HIRASAKI, George. Rafael Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: part I competitive adsorption mechanism. USA: Rice University, 2013.

SHENG, James. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. UK, En: Elsevier, 2011.

SOLAIRAJ, Solairaj, *et al.* Measurement and analysis of surfactant retention. Oklahoma, En: Society of Petroleum Engineers, 2012.

SOMASUNDARAN, P.; HUANG, L.; SHROTRI, S. Thermodynamics of adsorption of surfactants at solid-liquid interface. USA, En: Elsevier, 1988.

SOMASUNDARAN, P., HUANG, L., Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces. New York, En: Advances in Colloid and Interface Science. Columbia University, 2000.

SOMASUNDARAN, P; ZHANG, L. Adsorption of Surfactants on Minerals for Wettability Control in Improved Oil Recovery Processes. En: Columbia University, 2006.

SPIILDO, Kristine; SUN; Limei; DJURHUUS, Ketil; SKAUGE, Arne. A Strategy for low cost, effective surfactant injection. Noruega, En: Elsevier. 2014.

STAGGS, H., HERBECK, E.F. Reservoir simulation models- an engineering overview. En: Society of Petroleum Engineers, 2016.

STELLNER, Kevin; SCAMEHORN, John. Surfactant precipitation in aqueous solutions containing mixtures of anionic and nonionic surfactants. Oklahoma: University of Oklahoma, 1986, Vol. 63, no. 4.

TAY, A.; OUKHEMANOU, F.; WARTENBERG, N. A New Inhibitors: A New Route to Mitigate Adsorption In Chemical Enhanced Oil Recovery. En Society of Petroleum Engineers, 2015.

WEIFENG, Lv; BAZIN, Brigitte; MA, Desheng. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. China, En: Elsevier, 2011.

WITHAYAPANYANON, Anuradee. Extended surfactants: characterization and micro emulsion properties. Tesis de Doctorado, USA: Universidad de Oklahoma, 2008.

ZÉRON, Laura. Advances in enhanced oil recovery processes. Intech Canada: University of New Brunswick, 2012.

ZETA-METER. Everything you want to know about coagulation & flocculation. USA: Zeta-Meter Inc., 1993.

ZHANG, Juntao; MANGLIK, Raj. Additive adsorption and interfacial characteristics of nucleate pool boiling in aqueous surfactant solutions. The American Society of Mechanical Engineers, 2005.

ZHANG, R, SOMASUNDARAN, P, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. Columbia University, 2006.

ANEXOS

Anexo A. Estudios de adsorción estática de surfactantes reportados en literatura.

Referencia	Tipo de surfactante	Concentración	Adsorbentes	Parámetros en estudio	Relación sustrato/ solución de surfactante	Método para determinar la concentración
Bitting, 1987	LDS y KDS	10-10 ⁵ μmol/l	Alúmina	Salinidad, pH y agregados	0.5g/15 ml	HPLC
Tay, 2015	OS, AGES y AES	N/A	Carbonato	Salinidad y dureza	NLA	N/A
Mushtaq,2013	Surfactante aniónico	0-2 % w/w	Arena Berea	PZC, álcali, salinidad y temperatura	2g/20 ml	Titulación potenciométrica
LV, 2010	Alquilbenceno Sulfonato y Alquil betaína (TEY)	1000- 1000000 ppm	Caolinita	Efecto del álcali	1g/20 ml	Espectrofotómetro UV
Atkin, 2003	CTAB, CTAC y Surfactante Gemini	10 ⁻⁷ - 1 mol /dm ³	Sílice	Forma de agregados, salinidad, pH, potencial eléctrico y estructura	N/A	N/A
Gurkov, 2004	SDS	0-0.02 M	Bentonita y silicatos	Salinidad, efecto de la fase aceite e IFT	N/A	Medición de tensión interfacial y ecuación de Gibbs
Nadeem,2014	Surfactante aniónico	0-2000 ppm	Arenisca de Malasia	PZC y álcali	2g/30 ml	Titulación potenciométrica
Ahmadi, 2014	ZCS	1000-80000 ppm	Cuarzo	Estudio de la cinética de adsorción	8g/40 ml	Conductividad
Figdore, 1981	Adduct N-60 CS y Alfonic 1412-A	10 ⁻² -10 ² μeq/ml	Caolinita	Influencia de NaCl y CaCl ₂	5g/50 ml	Densímetro

Anexo B. Equipos y materiales.



Titulador 848 tritino



Medidor pH



Centrifuga



Shaker (agitador)



Viales de 20 ml



Tubos de centrifuga



Frascos de 40 ml



Espectrofotómetro



Turbidimetro - Hach



Micropipetas

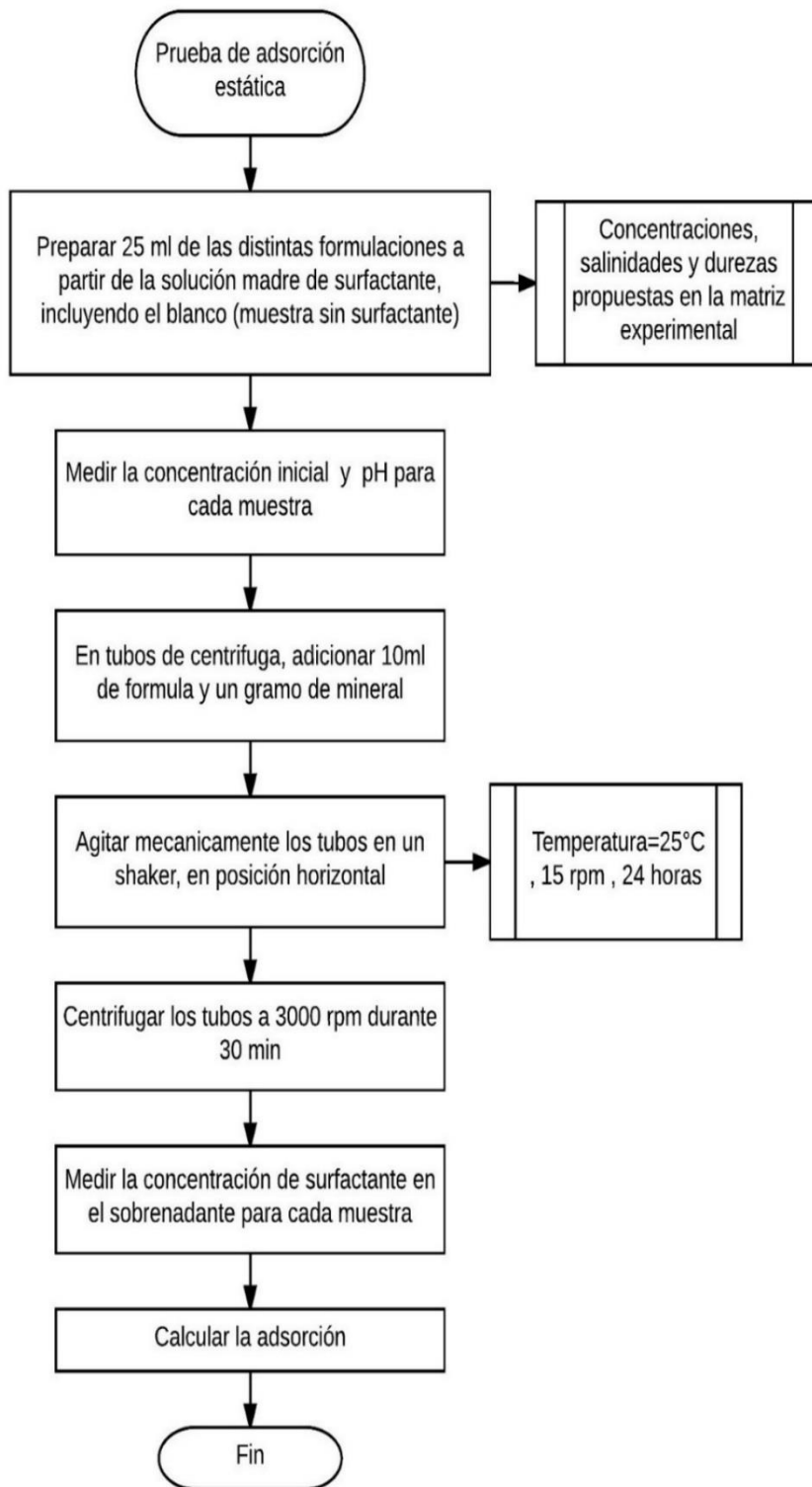


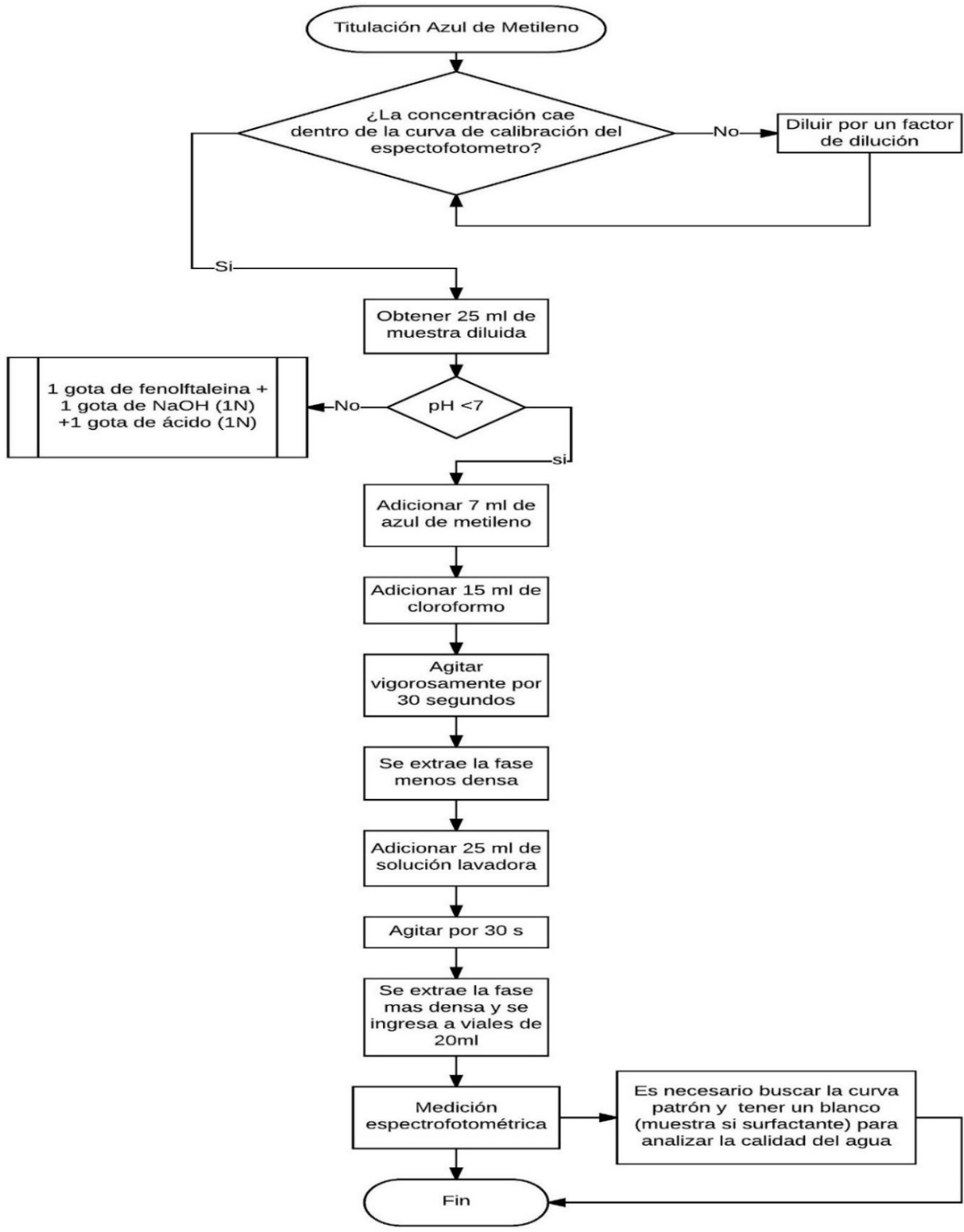
Horno



Pesa digital

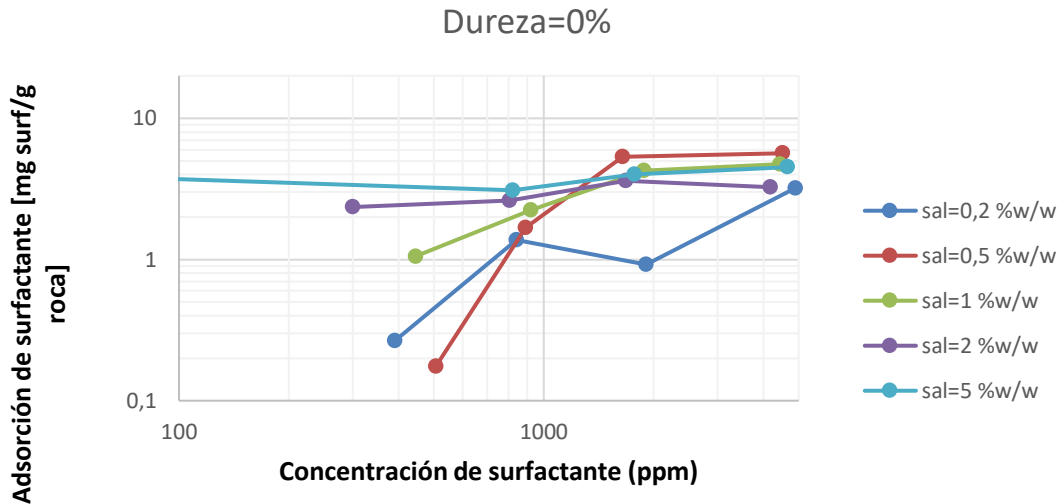
Anexo C. Procedimientos de laboratorio



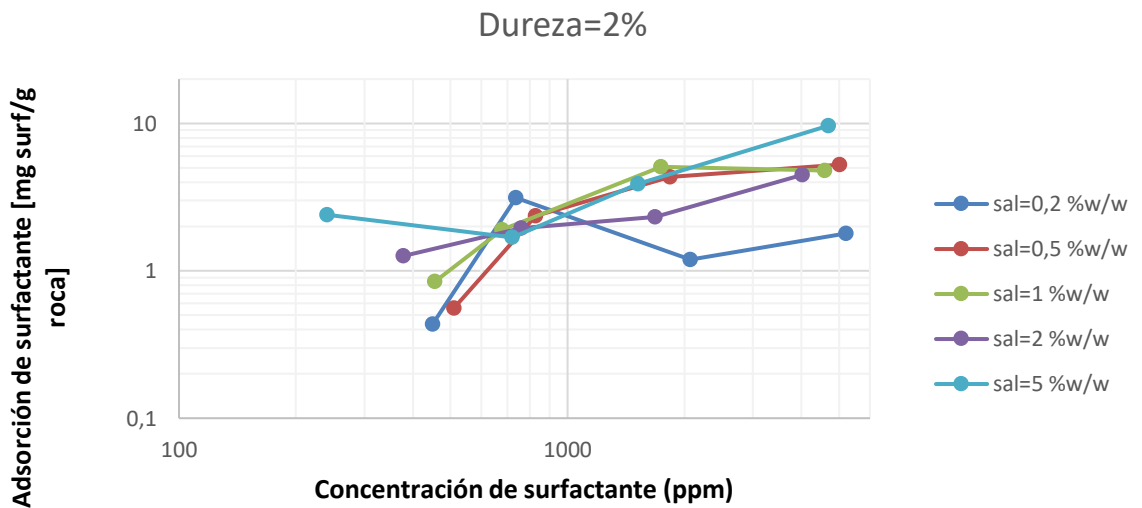


Anexo D. Comportamiento de la salinidad a dureza constante – isotermas.

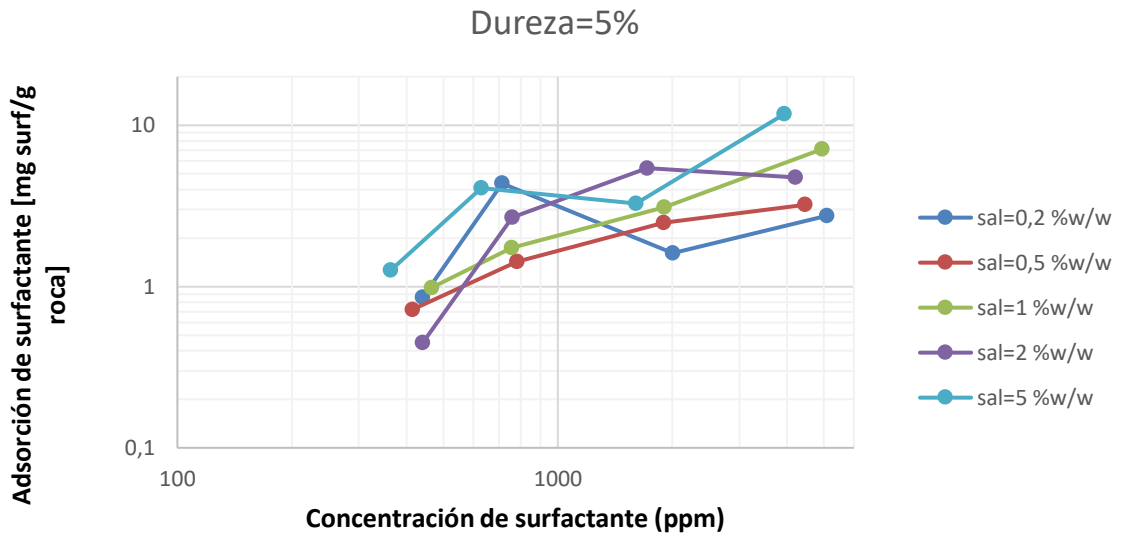
- Isotermas con salinidad total de 0.2, 0.5, 1, 2 y 5 %w/w con una proporción de dureza del 0%



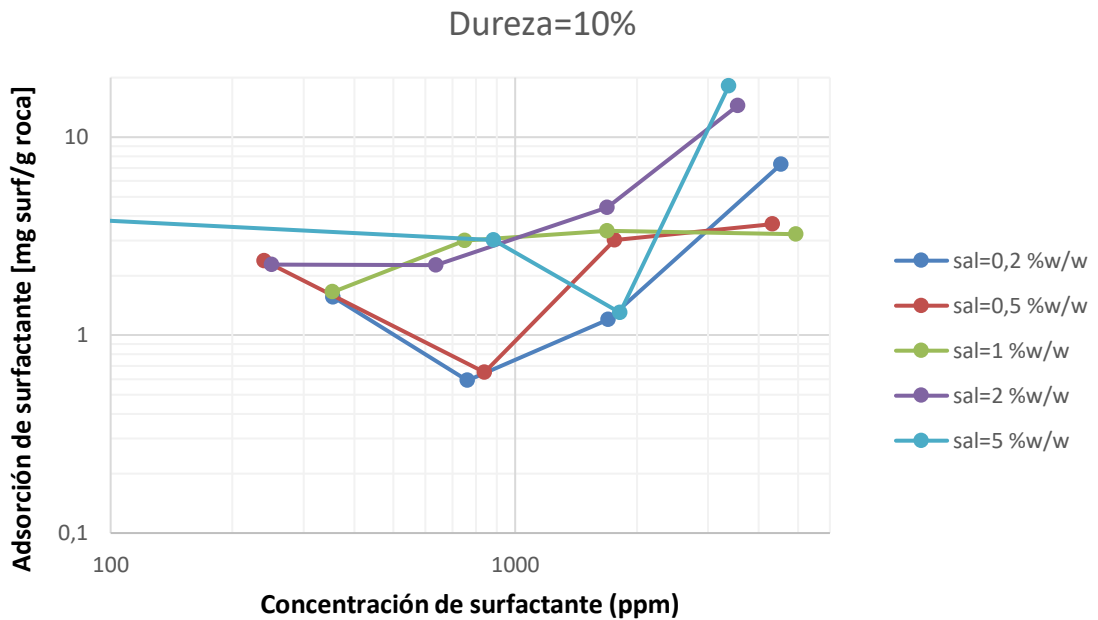
- Isotermas con salinidad total de 0.2, 0.5, 1, 2 y 5 %w/w con una proporción de dureza del 2%



- Isotermas con salinidad total de 0.2, 0.5, 1, 2 y 5 %w/w con una proporción de dureza del 5%

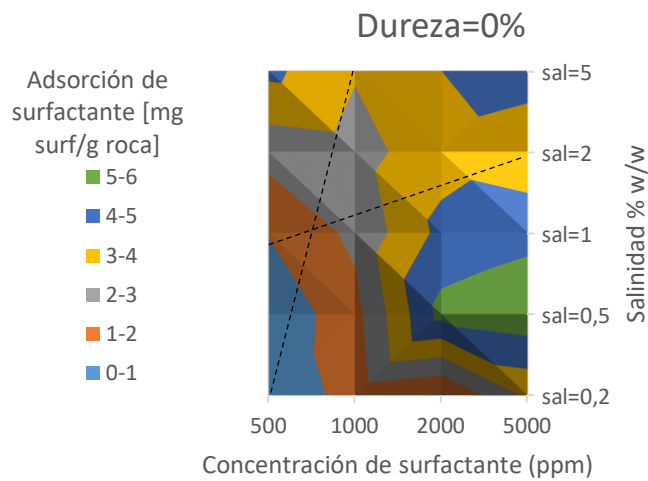


- Isotermas con salinidad total de 0.2, 0.5, 1, 2 y 5 %w/w con una proporción de dureza del 10%

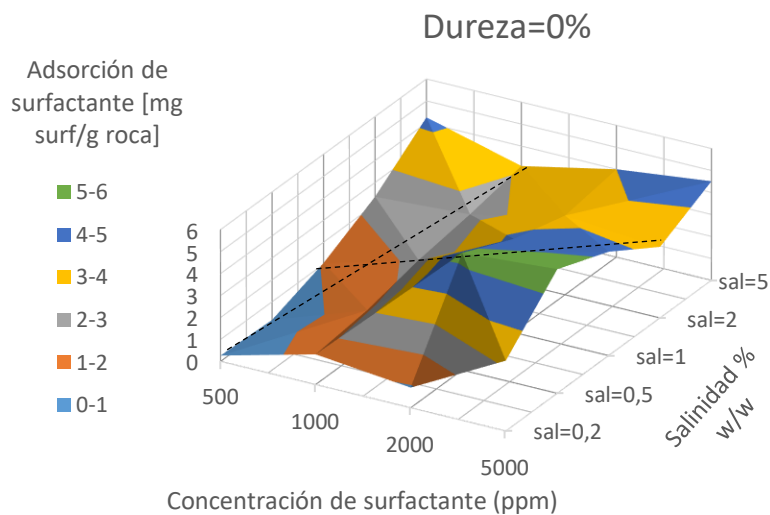


Anexo E. Mapas de salinidad a dureza constante.

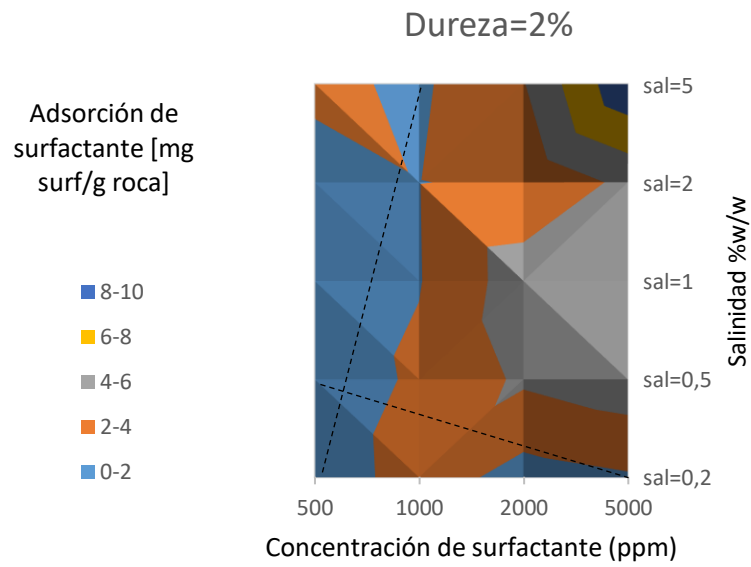
- **Mapa bidimensional de adsorción a dureza constante de 0%**



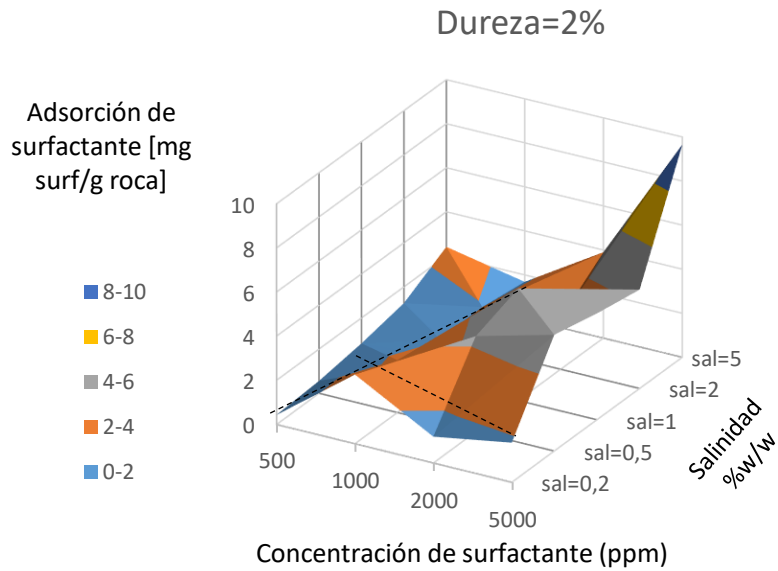
- **Mapa Tridimensional de adsorción a dureza constante de 0%.**



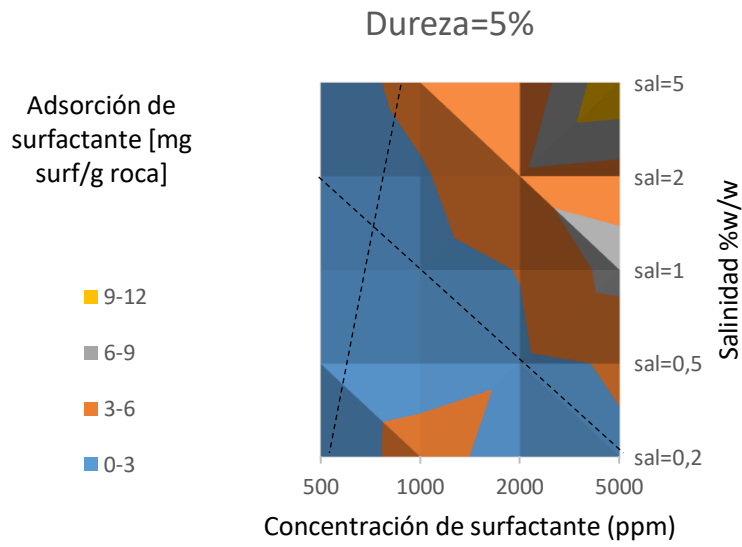
- **Mapa bidimensional de adsorción a dureza constante de 2%.**



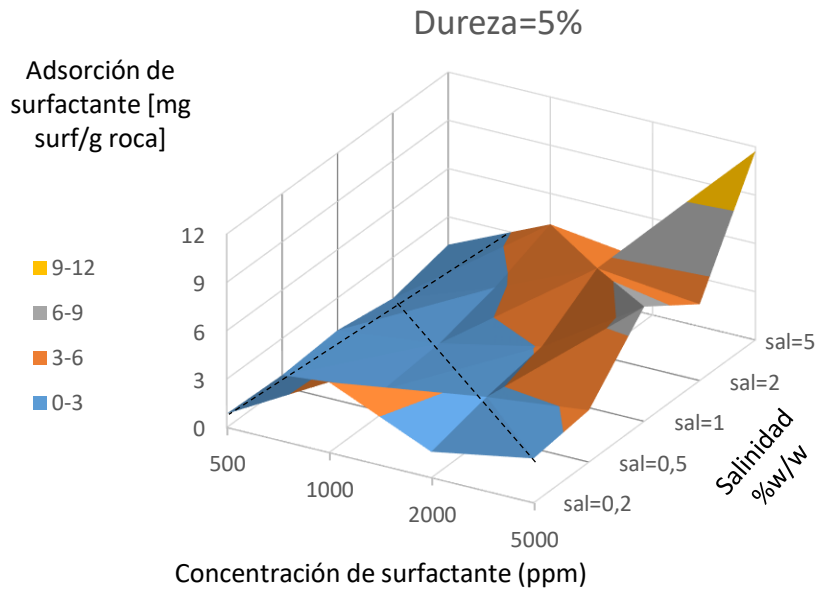
- **Mapa Tridimensional de adsorción a dureza constante de 2%**



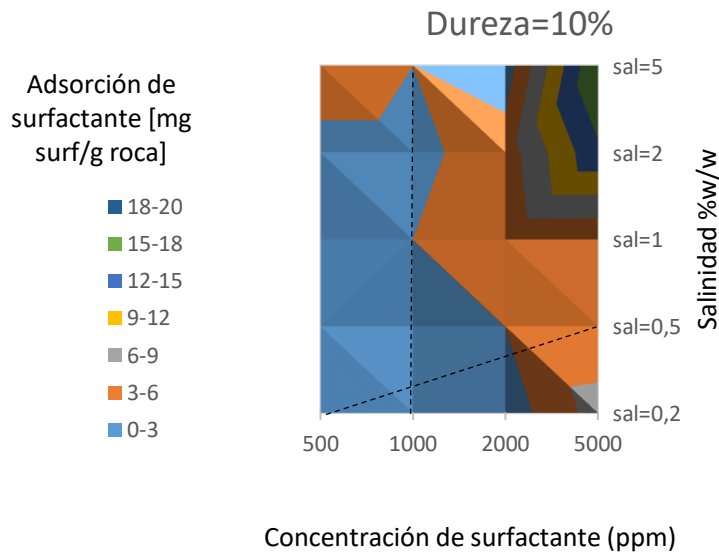
- **Mapa bidimensional de adsorción a dureza constante de 5%**



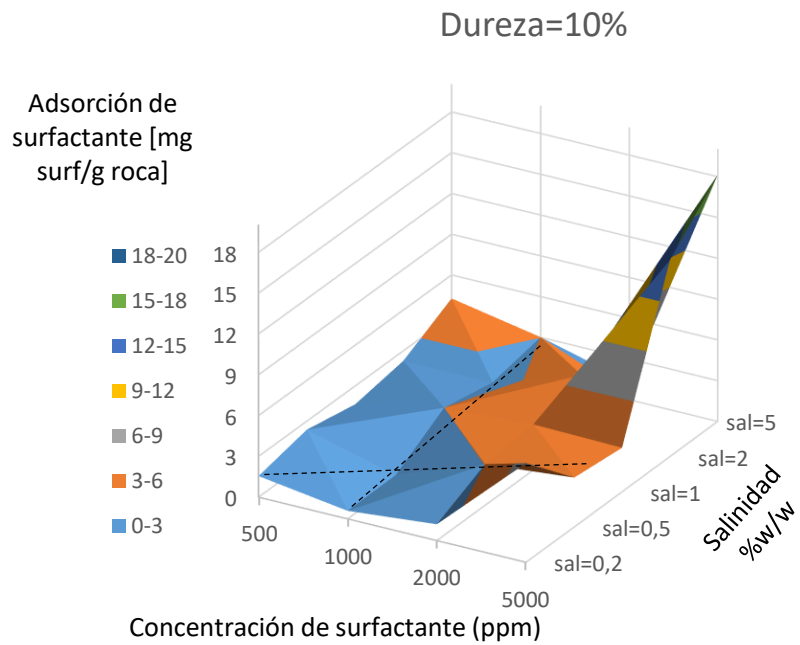
-
- **Mapa Tridimensional de adsorción a dureza constante de 5%**



- Mapa bidimensional de adsorción a dureza constante de 10%

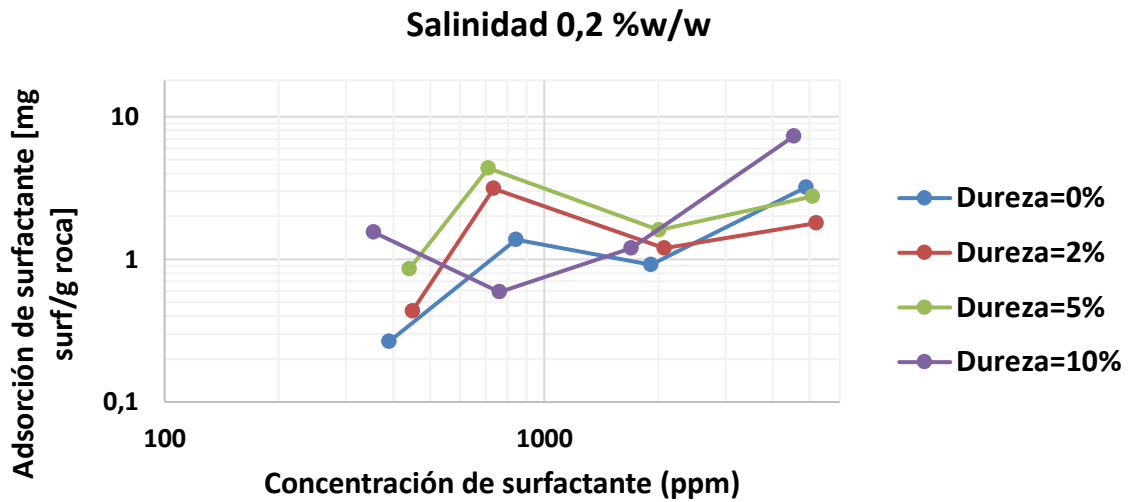


- Mapa tridimensional de adsorción a dureza constante de 10%

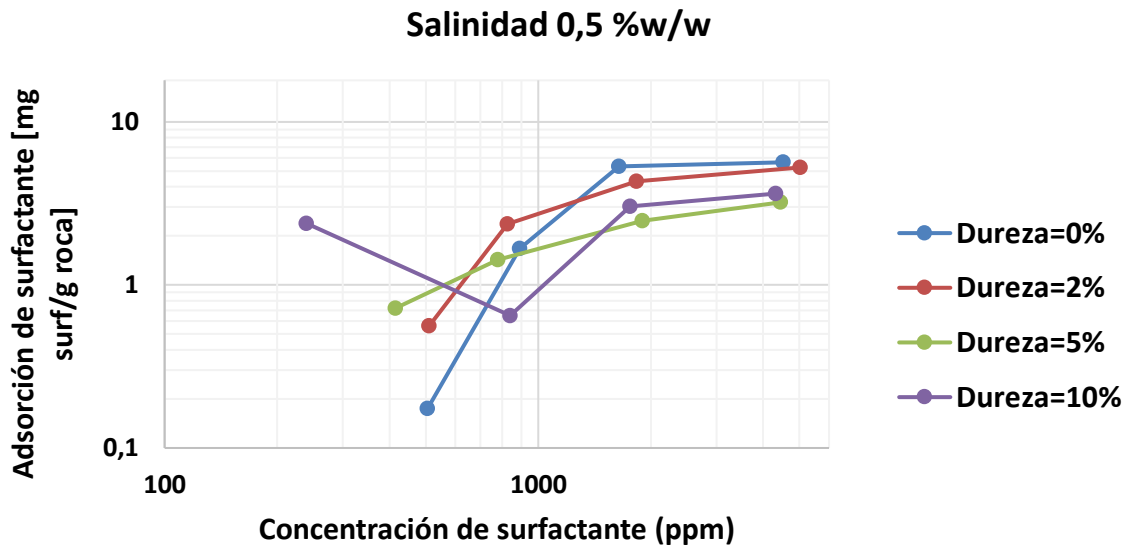


Anexo F. Comportamiento de la proporción de dureza a salinidad total constante – isotermas.

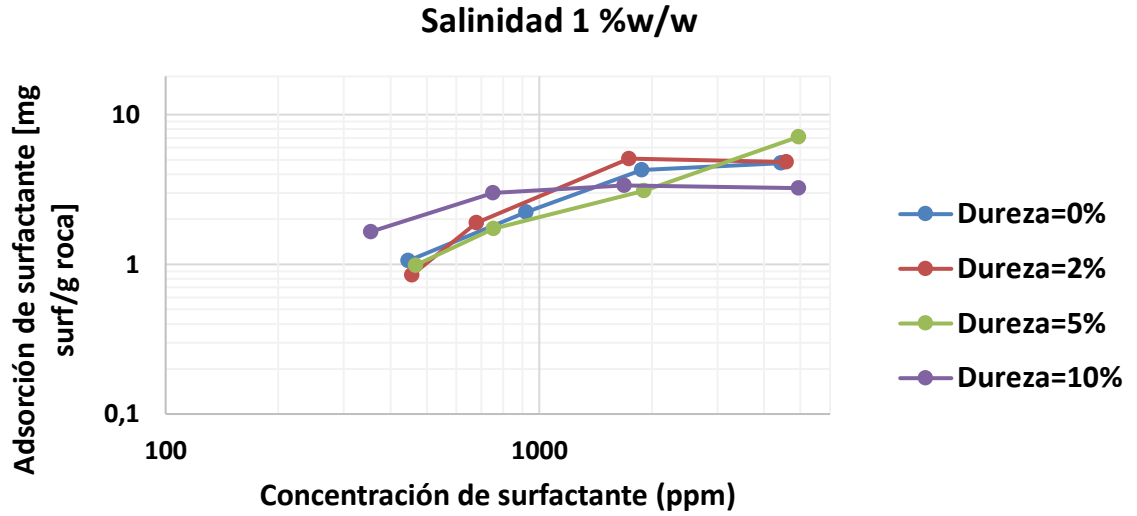
- Isoterma a proporciones de dureza de 0, 2, 5 y 10 % a una salinidad total de 0.2 %w/w



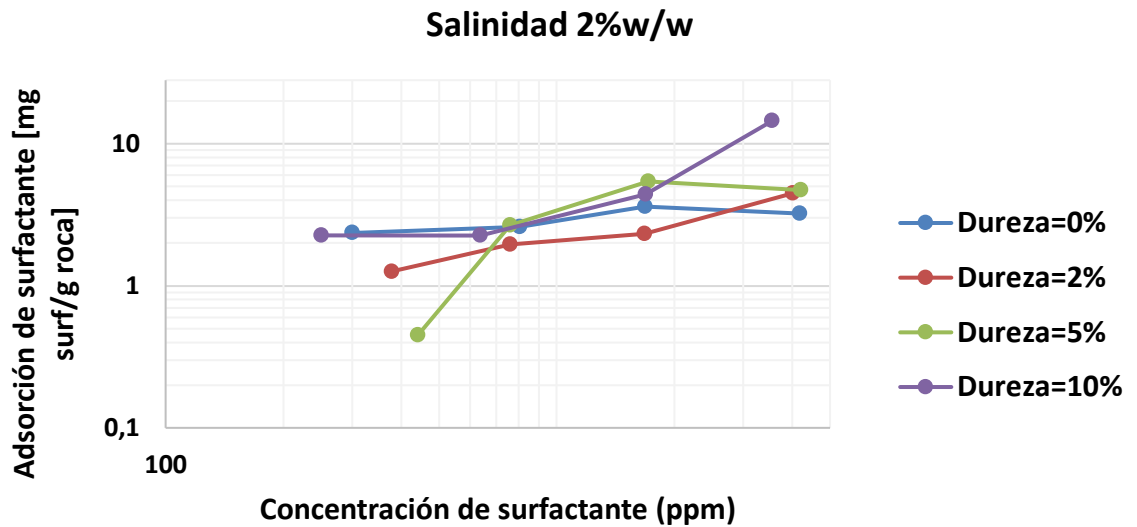
- Isoterma a proporciones de dureza de 0, 2, 5 y 10 % a una salinidad total de 0.5 %w/w



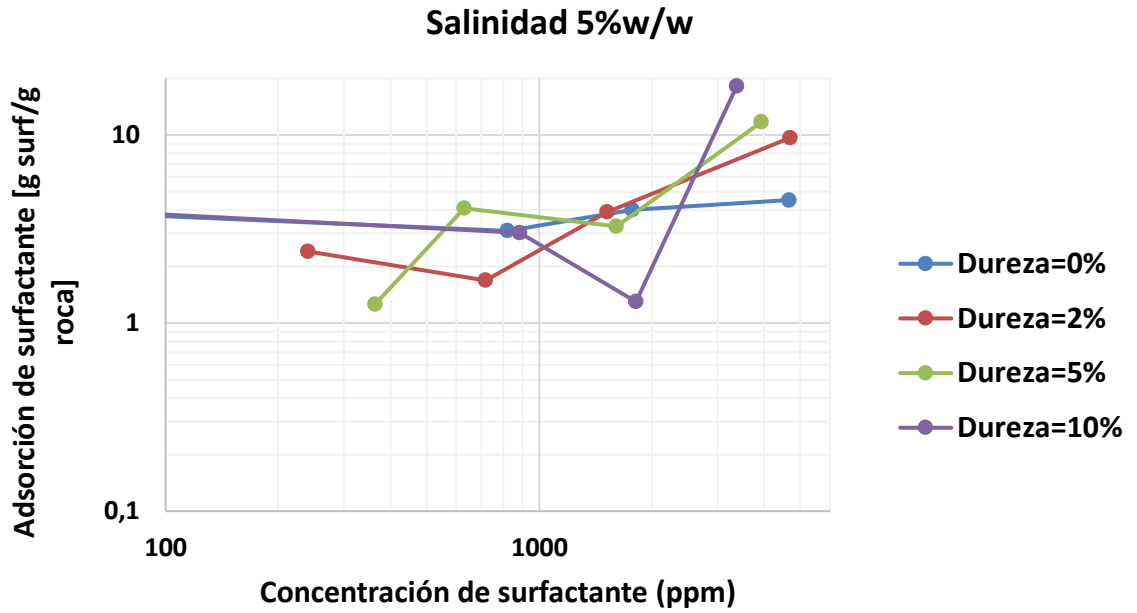
- Isoterma a proporciones de dureza de 0, 2, 5 y 10 % a una salinidad total de 1 %w/w



- Isoterma a proporciones de dureza de 0, 2, 5 y 10 % a una salinidad total de 2 %w/w

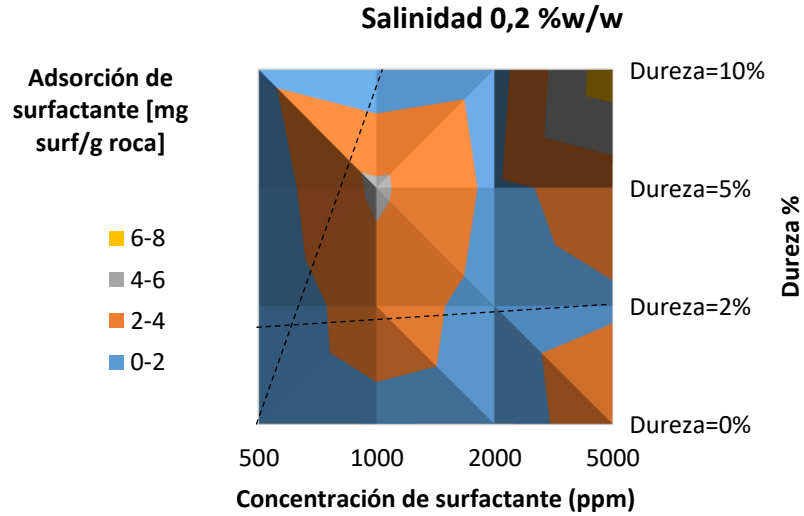


- Isotherma a proporciones de dureza de 0, 2, 5 y 10 % a una salinidad total de 5 %w/w

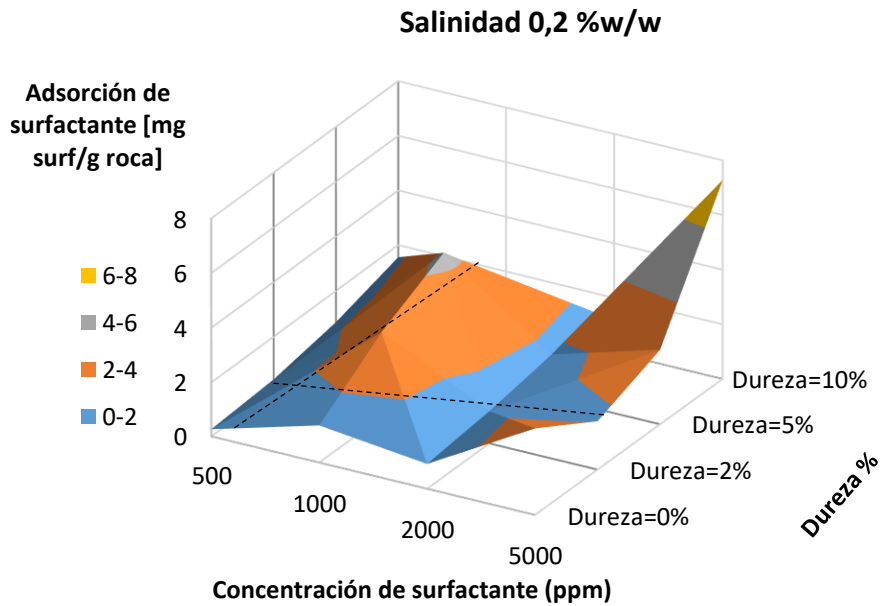


Anexo G. Mapas de dureza a salinidad constante.

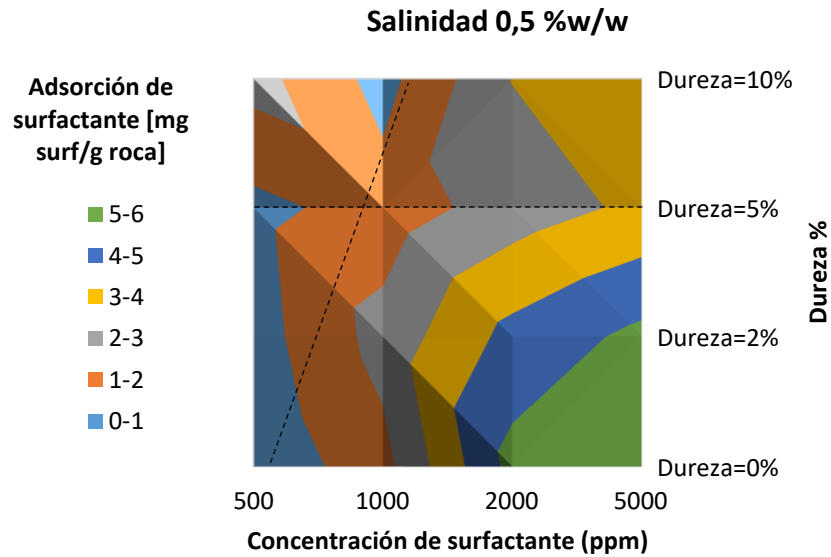
- Mapa bidimensional de adsorción a salinidad total constante de 0.2 %w/w



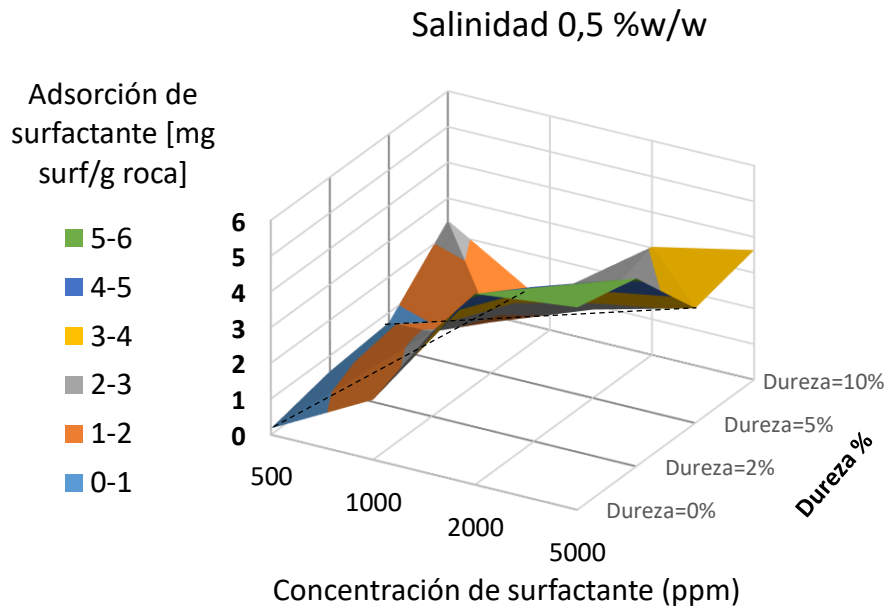
- Mapa tridimensional de adsorción a salinidad total constante de 0.2 %w/w



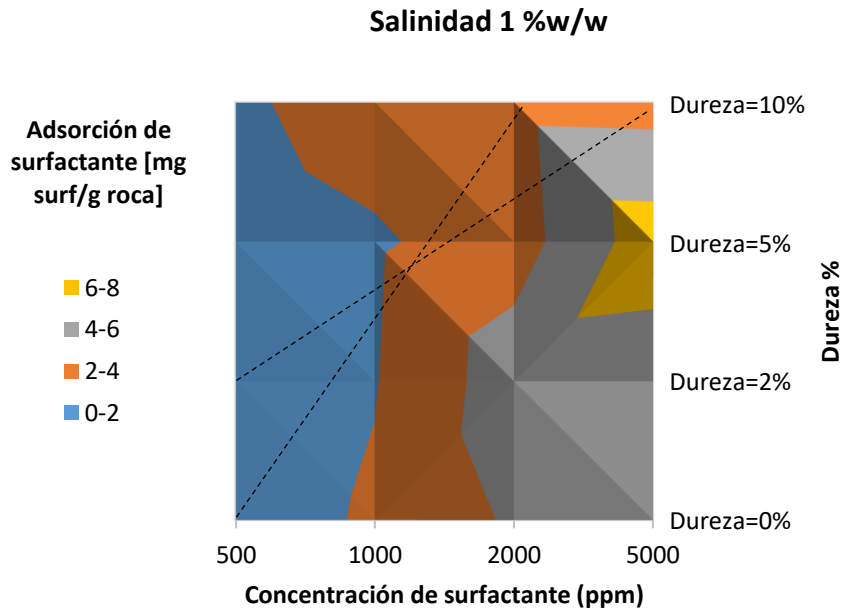
- Mapa bidimensional de adsorción a salinidad total constante de 0.5 %w/w



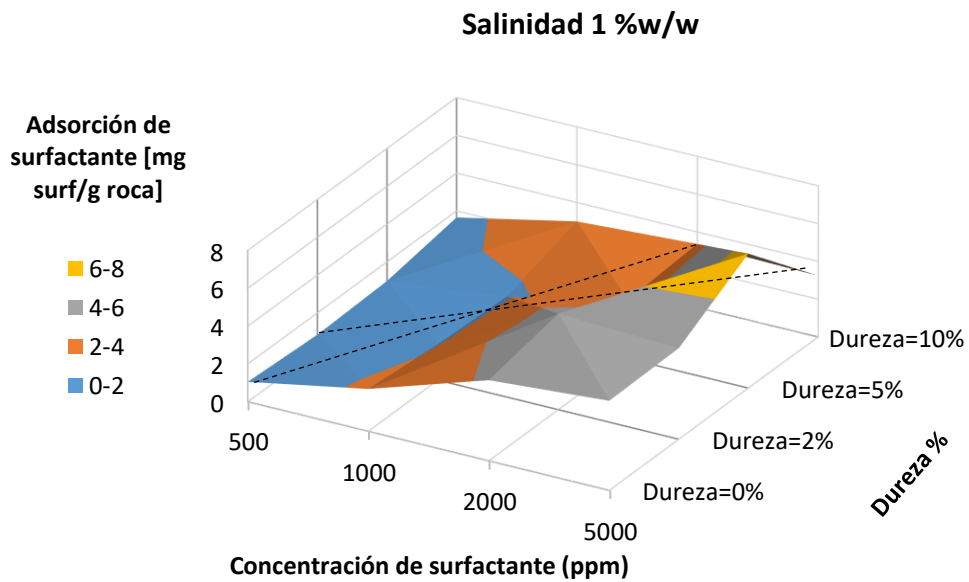
- Mapa tridimensional de adsorción a salinidad total constante de 0.5 %w/w



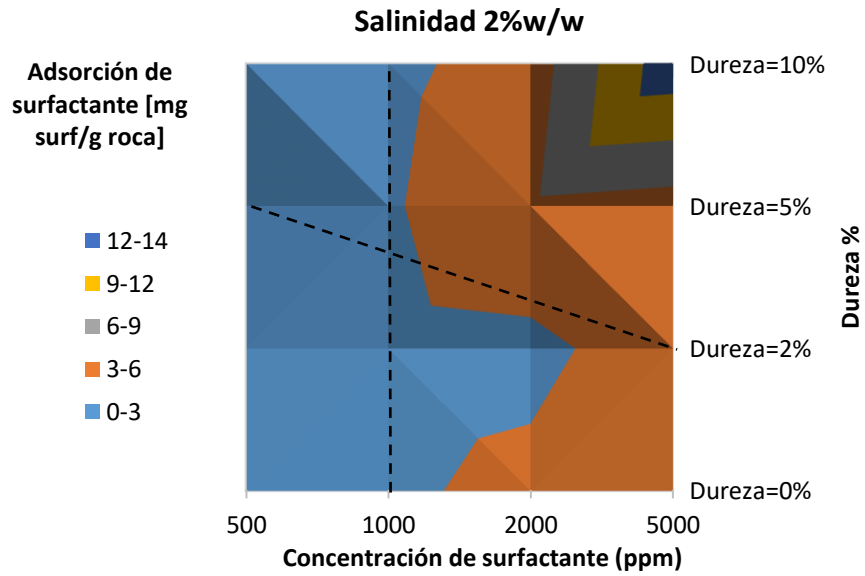
- Mapa bidimensional de adsorción a salinidad total constante de 1 %w/w



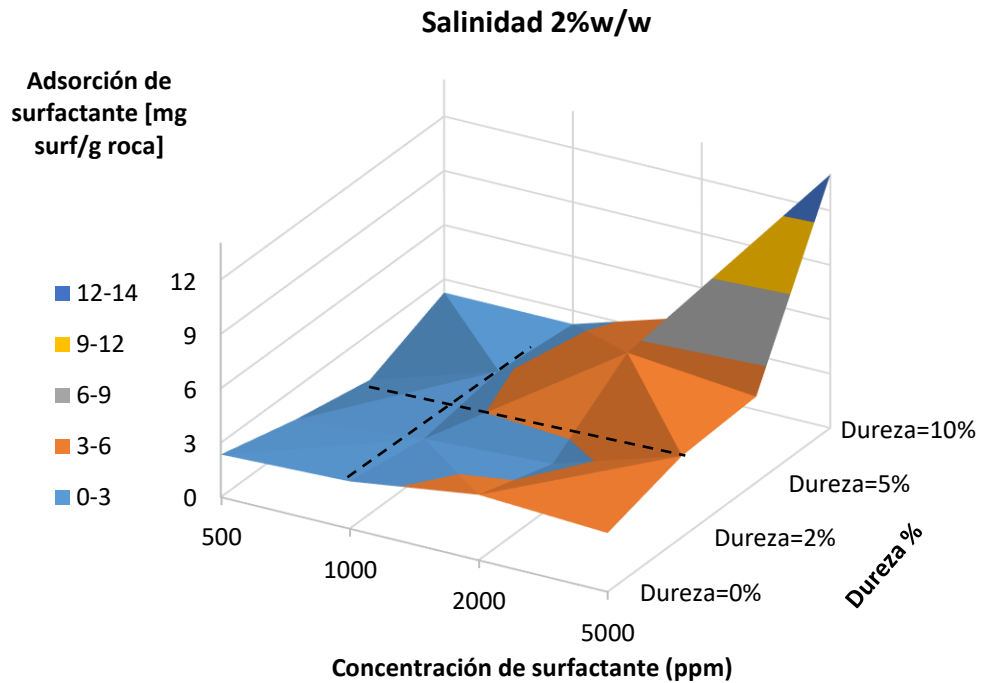
- Mapa tridimensional de adsorción a salinidad total constante de 1 %w/w



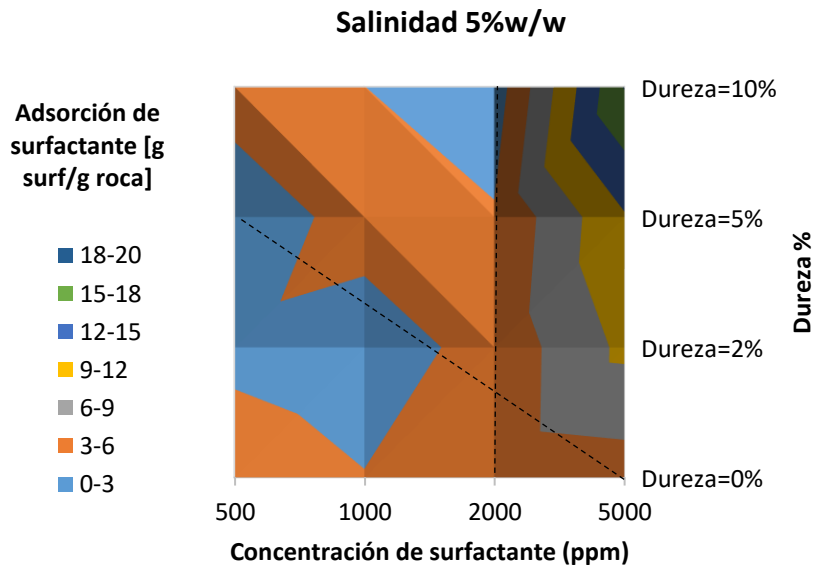
- Mapa bidimensional de adsorción a salinidad total constante de 2 %w/w



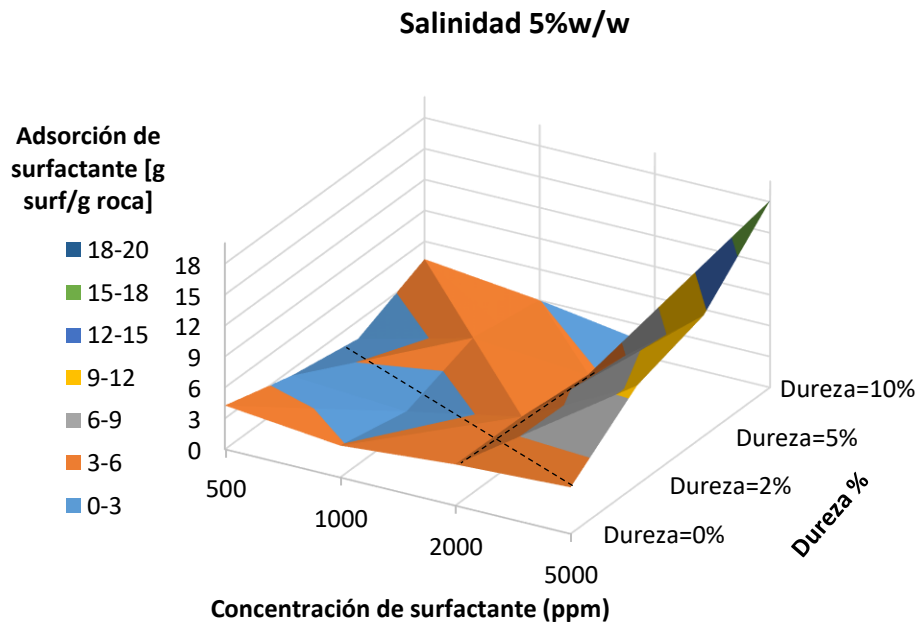
- Mapa tridimensional de adsorción a salinidad total constante de 2 %w/w



- Mapa bidimensional de adsorción a salinidad total constante de 5 %w/w

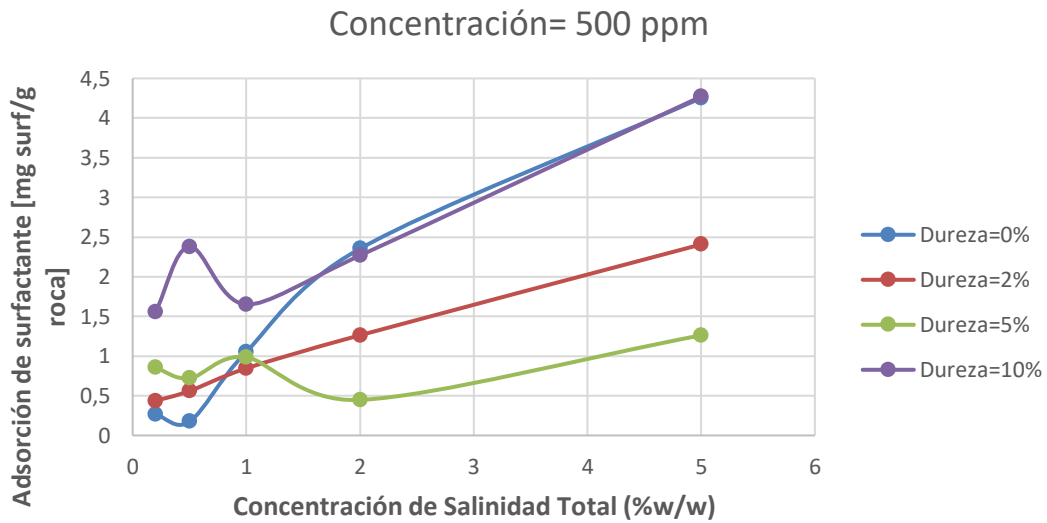


- Mapa tridimensional de adsorción a salinidad total constante de 5 %w/w

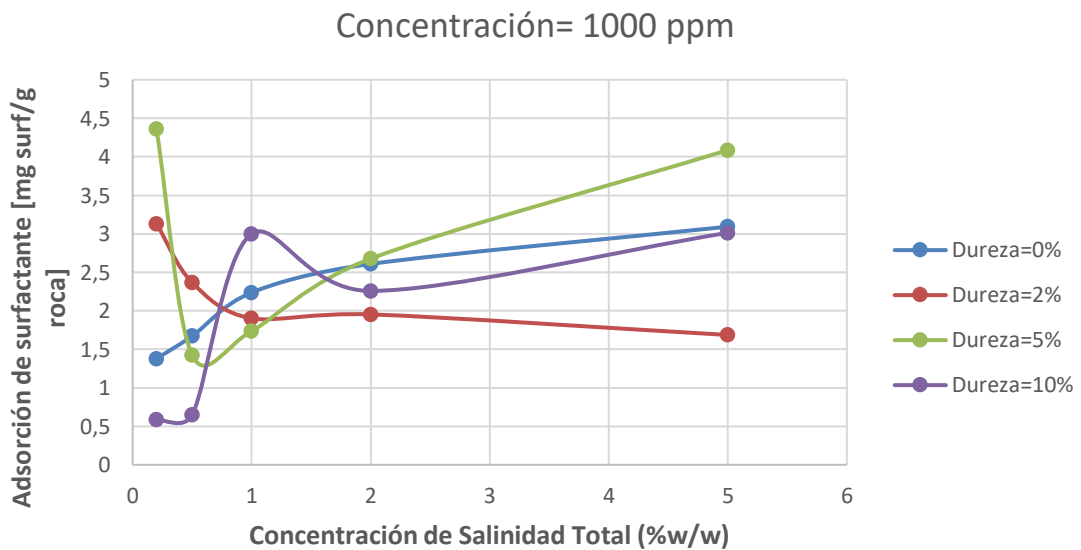


Anexo H. Influencia de la salinidad total y dureza en la adsorción a concentración inicial fija de surfactante.

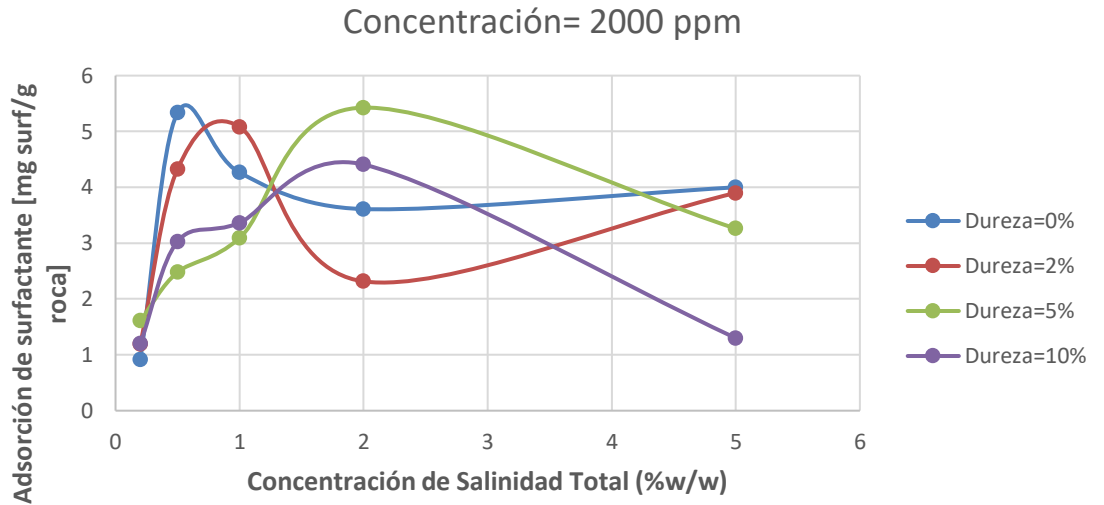
- **Comportamiento de la adsorción a 500 ppm de concentración inicial de surfactante a diferentes condiciones de salinidad y dureza.**



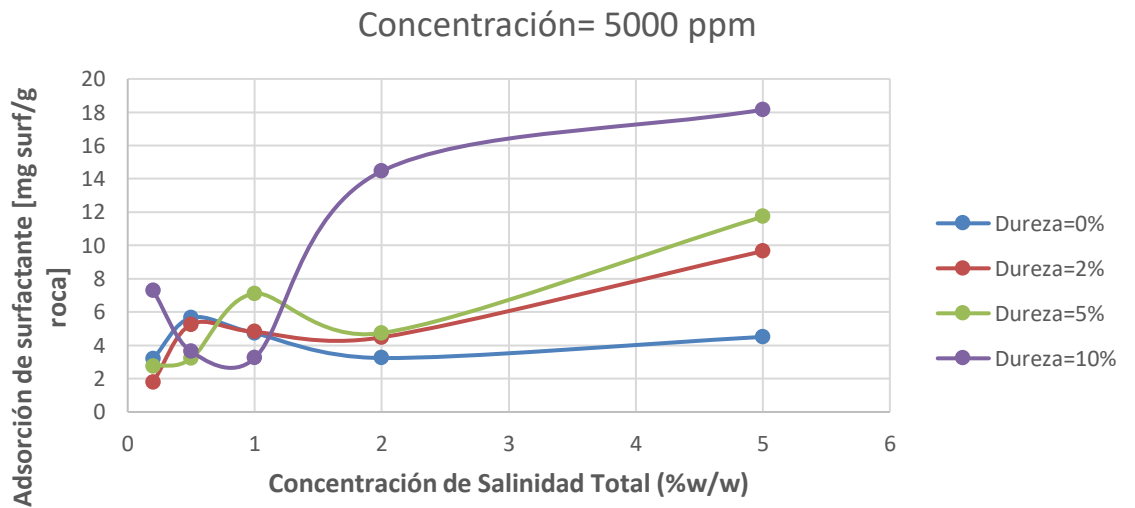
- **Comportamiento de la adsorción a 1000 ppm de concentración inicial de surfactante a diferentes condiciones de salinidad y dureza.**



- Comportamiento de la adsorción a 2000 ppm de concentración inicial de surfactante a diferentes condiciones de salinidad y dureza.

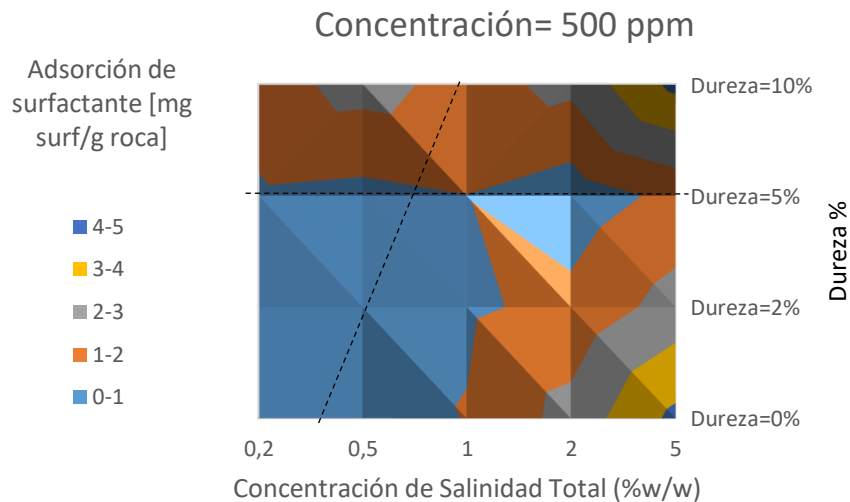


- Comportamiento de la adsorción a 5000 ppm de concentración inicial de surfactante a diferentes condiciones de salinidad y dureza.

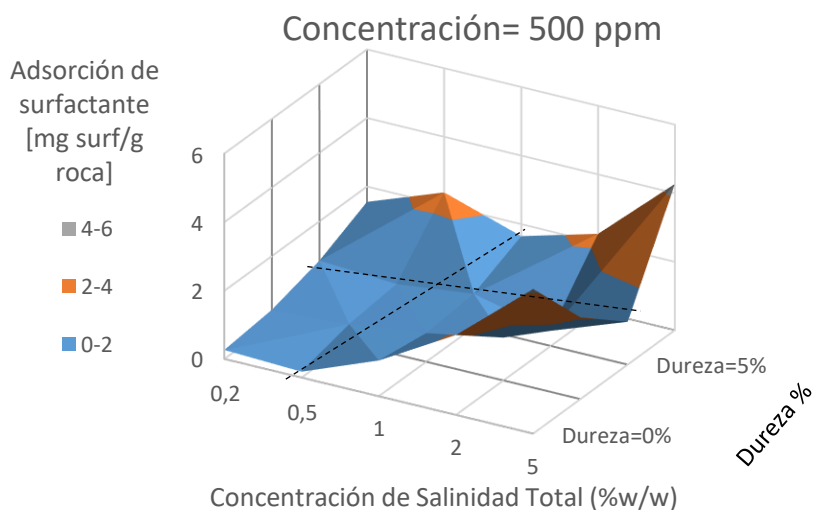


Anexo I. Influencia de la salinidad total y dureza en la adsorción a concentración inicial fija de surfactante- mapas.

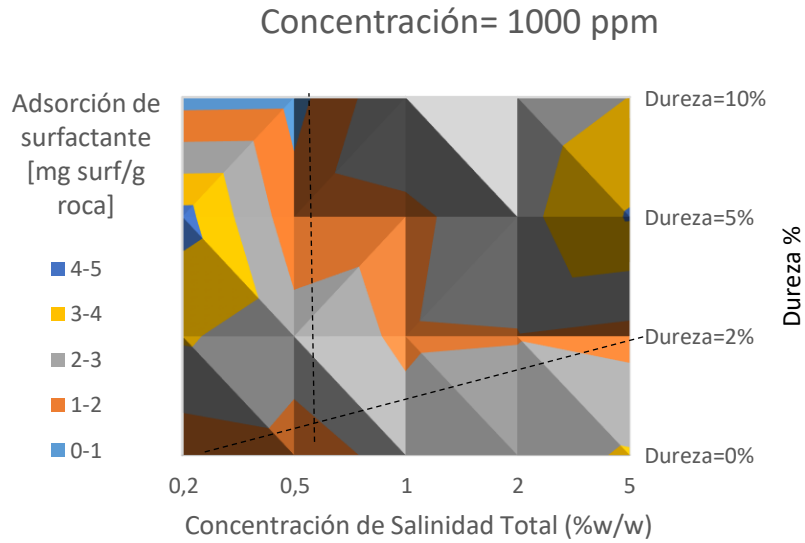
- **Mapa bidimensional de adsorción a concentración fija de 500 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



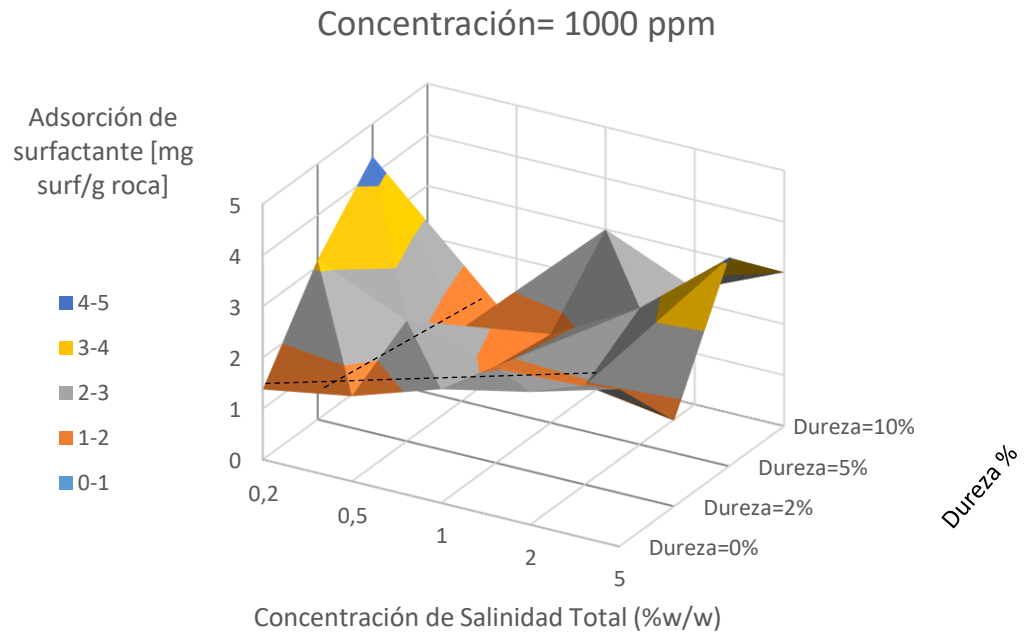
- **Mapa tridimensional de adsorción a concentración fija de 500 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



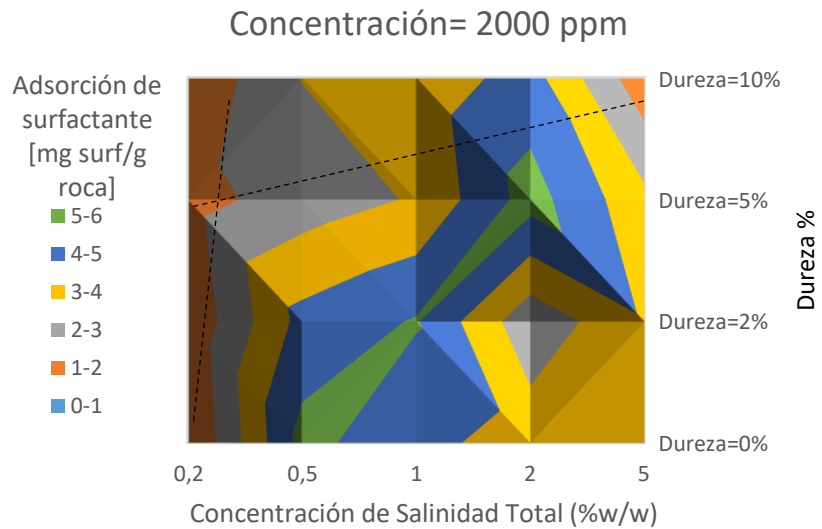
- **Mapa bidimensional de adsorción a concentración fija de 1000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



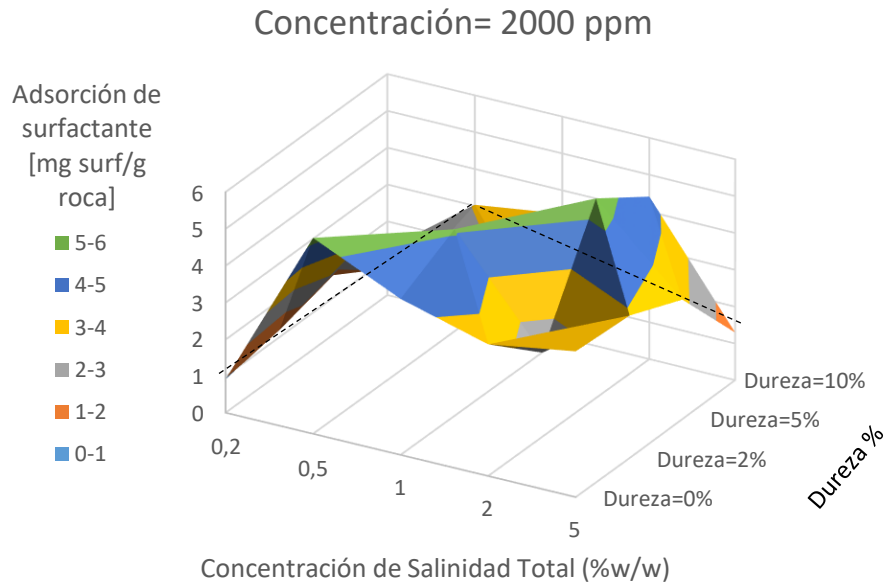
- **Mapa tridimensional de adsorción a concentración fija de 1000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



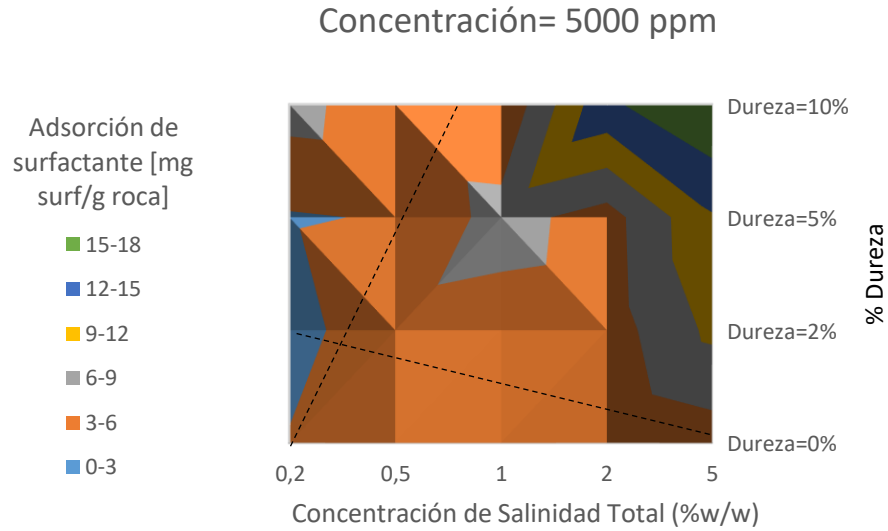
- **Mapa bidimensional de adsorción a concentración fija de 2000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



- **Mapa tridimensional de adsorción a concentración fija de 2000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



- **Mapa bidimensional de adsorción a concentración fija de 5000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**



- **Mapa tridimensional de adsorción a concentración fija de 5000 ppm a diferentes condiciones de salinidad total y dureza.**

