

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA DUREZA SOBRE LA TENSIÓN
INTERFACIAL DE SISTEMAS CRUDO-AGUA PARA MEZCLAS BINARIAS DE
SURFACTANTES EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**

**ANDRÉS FELIPE ANCHICOQUE NIÑO
VANESSA TORRES RAMOS**

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

2018

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA DUREZA SOBRE LA TENSIÓN
INTERFACIAL DE SISTEMAS CRUDO-AGUA PARA MEZCLAS BINARIAS DE
SURFACTANTES EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**

ANDRÉS FELIPE ANCHICOQUE NIÑO

VANESSA TORRES RAMOS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director:

Samuel Fernando Muñoz Navarro

M.Sc. Producción de Hidrocarburos

Co-directores:

Miguel José Rondón Antón

Ph. D. Ingeniería Química

Jesús Alberto Botett Cervantes

M.Sc. Producción de Hidrocarburos

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

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Le dedico este logro inicialmente a esta fuerza sobrenatural hermosa que yo conozco como: Dios, por estar siempre conmigo, por enseñarme que no existe problema grande que no se pueda superar. Por permitirme entender que sus planes son perfectos.

A mi familia, especialmente a mis padres Ana Luci Ramos y Carlos Torres por permitirme volar y nunca limitarme. Son mis más grandes ejemplos de vida, estoy orgullosa y feliz de saber que no existen en el mundo mejores padres que los que recibí. Me inspiran cada día a ser mejor.

A mi persona favorita en el mundo, la persona que más amo con todo mi corazón, mi hermana Diana Lizeth por su incondicional apoyo y confianza.

A mi grupo de Riquis: Tania, Fabio y Laura, por brindarme su amistad. Gracias por los inigualables momentos compartidos.

Especialmente quiero dedicarle este logro a mi pequeña gata Andrés, porque no pude encontrar un mejor compañero para desarrollar este trabajo. No me alcanzarían las hojas para hablar del importante papel que has desempeñado en mi vida en estos años. Te adoro.

A Chucho Botett quien más que mi codirector fue, es y seguirá siendo por mucho tiempo más mi amigo, mi confidente y compañero de calentaditos.

Al profe Samuel por darme la oportunidad de entrar a su bella familia GRM en la cual conocí personas maravillosas.

Finalmente, al ingeniero Wilson Carreño quien sin saberlo ha sido por mucho uno de los mejores profesores que he tenido en mi vida. Le agradezco por trascender de una manera tan positiva en mí, enseñándome que la integridad y la decencia no se compran, ni están ligadas al precio de un barril.

Vanessa Torres Ramos

DEDICATORIA

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander por permitirme formar parte de esta gran familia y crecer dentro de ella.

Al grupo de investigación de recobro mejorado por esta oportunidad única de brillar, por todo el conocimiento y soporte durante la realización de este trabajo, gracias por formar investigadores y generar espacios extracurriculares para discutir del conocimiento.

Gracias también a Ecopetrol, este proyecto no habría podido desarrollarse sin su colaboración tecnológica, a Jesús Botett y Miguel Rondón quienes fueron una pieza fundamental para comenzar y terminar la investigación de manera satisfactoria, muchas gracias por compartir su experiencia, su conocimiento y su tiempo.

Desde comienzo a fin fueron fundamentales todas las personas con las que compartí en la universidad para conseguir este logro, siempre existió una razón que me permitió rodearme de tanta diversidad, lo más interesante con lo que cuenta nuestra universidad. Dentro de todas estas personas quiero destacar a mis Riquis, ellos sin duda alguna me acompañaron y fueron cómplices de todo este proceso tan lindo, gracias a ellos hoy acaba una nueva etapa que deja recuerdos y amigos para toda la vida, y esto más que cualquier cosa es para mí lo más valioso, lo que me ha dejado el camino.

A mi segunda Familia Moreno Pinilla, por permitirme forjar mi carácter, apoyarme y brindarme espacios para crecer multidisciplinariamente.

A mis padres y hermanos, gracias por la oportunidad de crecer, de conocer el mundo, sin su apoyo hoy no podría estar donde estoy, por eso este triunfo es para todos como familia, porque juntos lo luchamos hasta el final. Madre, no existen palabras de agradecimiento por todo el sacrificio que has hecho, solo espero que en algo este logro recompense un poco todo tu esfuerzo.

Vamos por una vida llena de muchos más retos...

Gracias.

Andrés Felipe Anchicoque Niño

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero Jesús Alberto Botett Cervantes, por su apoyo incondicional durante la realización de este proyecto. Con su conocimiento y agradable compañía construimos un camino de aprendizaje investigativo y de crecimiento personal.

Al Doctor Miguel José Rondón Antón, por su orientación y compañía en la realización del este proyecto.

Al ingeniero Samuel Fernando Muñoz Navarro, por su confianza y soporte. Por las enseñanzas aprendidas durante nuestra permanencia en el grupo de investigación. Gracias por enseñarnos la importancia de la integridad profesional.

Al Instituto Colombiano del Petróleo, por permitirnos desarrollar las pruebas de laboratorio en sus instalaciones.

A Juliana Carolina Vidal y Carlos Torres, por el respaldo brindado durante el desarrollo de las pruebas.

Agradecemos especialmente al Grupo de Investigación Recobro Mejorado, por permitirnos hacer parte de esa gran familia llena de personas únicas, responsables y comprometidas con ser excelentes profesionales. A todos los integrantes mil gracias por los innumerables recuerdos durante nuestra permanencia.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos, y a todo el personal docente que hizo parte de nuestro proceso.

A nuestra Alma Mater la Universidad Industrial de Santander, por estos años de inigualable aprendizaje.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1 MARCO TEÓRICO	19
1.1 GENERALIDADES.....	19
1.1.1 Recuperación Mejorada de Hidrocarburos.....	19
1.1.2 Recobro químico.....	19
1.2 INYECCIÓN DE SURFACTANTES	20
1.2.1 Surfactantes o Tensioactivos	20
1.2.2 Materia Prima de los Surfactantes	21
1.2.3 Clasificación Convencional de los surfactantes	21
1.2.3.1 Surfactantes Aniónicos	22
1.2.3.2 Surfactantes No Iónicos.....	23
1.2.3.3 Surfactantes Catiónicos	24
1.2.3.4 Surfactantes Anfóteros.....	25
1.2.4 Fundamento Teórico del Proceso	25
1.2.5 Descripción del Proceso de Inyección	27
1.2.6 Screening de la Técnica.....	29
1.2.7 Caracterización del Surfactante	31
1.2.7.1 Concentración Micelar Crítica (CMC).....	31
1.2.7.2 Diferencia Hidrofílica Lipofílica (HLD)	32
1.3 TENSIÓN INTERFACIAL	34
1.3.1 Tensión Superficial	34
1.3.2 Definición Termodinámica de la Tensión Interfacial.....	35
1.3.3 Factores que Afectan la Tensión Interfacial	36
1.3.4 Métodos para Medir Tensión Interfacial	39
1.4 COMPORTAMIENTO DE SURFACTANTES A CONDICIONES DE SALINIDAD Y DUREZA.....	44
1.4.1 Dureza del Agua	46
1.4.2 Tipos de dureza	47
1.4.3 Efectos de la Dureza del Agua en Surfactantes.....	48
1.4.4 Salinidad del Agua	49
1.4.5 Efectos de la Salinidad sobre las Soluciones Acuosas con Surfactantes	50
1.5 MEZCLAS DE SURFACTANTES.....	50

1.5.1 Mezclas de Surfactantes Aniónicos	51
1.5.1 Mezclas de Surfactantes No Iónicos.....	52
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	53
2.1 MATERIALES	53
2.1.1 Selección de Químicos	53
2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	56
2.2.1 Formulaciones	56
2.2.2 Equipo.....	61
2.2.3 Montaje experimental.....	62
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1 ESTABILIDAD ACUOSA.....	65
3.1.1 Descripción de la Estabilidad Acuosa	65
3.1.2 Análisis de Estabilidad Acuosa	68
3.1.2.1 Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅	68
3.1.2.2 Mezcla AAS ₁₃ – AE	71
3.1.2.3 Mezcla AAS ₁₁ – IOS ₂₀	73
3.2 TENSIÓN INTERFACIAL	76
3.2.1 Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅	76
3.2.2 Mezcla AAS ₁₃ – AE	78
3.2.3 Mezcla AAS ₁₁ – IOS ₂₀	80
3.3 ZONAS ÓPTIMAS.....	82
3.3.1 Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅	82
3.3.2 Mezcla AAS ₁₃ – AE	84
3.3.3 Mezcla AAS ₁₁ – IOS ₂₀	85
4. CONCLUSIONES	87
5. RECOMENDACIONES.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Surfactante en la Interfase.....	21
Figura 2. Número Capilar VS Petróleo Residual.....	26
Figura 3. Proceso de inyección de Surfactantes.....	27
Figura 4. Tensión Superficial VS Concentración de Surfactante	29
Figura 5. Concentración del Monómero vs Concentración Total	32
Figura 6. Fuerzas de Atracción	34
Figura 7. Intefase entre dos Líquidos.....	35
Figura 8. Variación de la Tensión Interfacial en Función de la Salinidad	38
Figura 9. Plato de Wilhelmy	40
Figura 10. Método del anillo (Nouy)	41
Figura 11. Gota pendiente	43
Figura 12. Gota colocada.....	43
Figura 13. Viales con las Formulaciones Enumeradas Para Análisis de Estabilidad Acuosa.....	59
Figura 14. Tensiómetro de la gota giratoria	61
Figura 15. Tubo Capilar de Diámetro Interno de 2mm.....	62
Figura 16. Gota de Crudo en el Capilar	63
Figura 17. Captura de Imagen del Software en Proceso de Medición del Diámetro de Gota de Crudo en la Formulación.....	63
Figura 18. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅ / Agua Blanda	69
Figura 19. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅ / Agua Dura.....	70
Figura 20. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₃ – AE / Agua Blanda	72
Figura 21. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₃ – AE / Agua Dura	73
Figura 22. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₁ – IOS ₂₀ / Agua Blanda	74
Figura 23. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS ₁₁ - IOS ₂₀ / Agua Dura.....	75

Figura 24. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₃ para Agua Blanda.....	76
Figura 25. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₃ para Agua Dura	77
Figura 26. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₃ para Agua Blanda.....	78
Figura 27. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₃ para Agua Dura	79
Figura 28. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₁ para Agua Blanda.....	80
Figura 29. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS ₁₁ para Agua Dura	81
Figura 30. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅ en Agua Blanda.	83
Figura 31. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS ₁₃ - IOS ₁₅ en Agua Dura ...	83
Figura 32. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS ₁₃ – AE en Agua Blanda (Izquierda) y Agua Dura (Derecha)	84
Figura 33. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS ₁₃ – AE en Agua Blanda (Izquierda) y Agua Dura (Derecha)	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Screening de Aplicación de la Inyección de Surfactantes.....	31
Tabla 2. Clasificación del Agua Según la Dureza	47
Tabla 3. Rango de grados de los tensoactivos para adaptarse al yacimiento	55
Tabla 4. Matriz Experimental	58

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Resultados generales de los experimentos de tensiometría.	96
Anexo B. Screening Técnico para la Aplicación de la Inyección de Surfactantes..	98

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

IFT	:	Tensión interfacial
CMC	:	Concentración micelar crítica
IOS	:	Sulfonato de oleofina interna
AAS	:	Alcohol alcoxi sulfato
AE	:	Alcohol Etoxilado
Ca²⁺	:	Ion calcio
Mg²⁺	:	Ion Magnesio
°C	:	Grados Centígrados
°F	:	Grados Fahrenheit
PO	:	Óxido de propileno
EO	:	Óxido de etileno
SHF	:	Proceso de hidroformilación
HLD	:	Diferencia Hidrofílica lipofílica
STD	:	Sólidos totales disueltos
CaCl₂	:	Cloruro de Calcio
NaCl	:	Cloruro de Sodio
Cp	:	Centipoise (unidad de viscosidad)
ASP	:	Álcali Surfactante Polímero

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA DUREZA SOBRE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE SISTEMAS CRUDO-AGUA PARA MEZCLAS BINARIAS DE SURFACTANTES EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS*.

AUTORES: ANDRÉS FELIPE ANCHICOQUE NIÑO

VANESSA TORRES RAMOS**

PALABRAS CLAVE: TENSIÓN INTERFACIAL, INYECCIÓN DE SURFACTANTES, RECOBRO MEJORADO, MEZCLAS BINARIAS, DUREZA.

DESCRIPCIÓN:

Durante el proceso de producción de un pozo existe una etapa en la cual la energía del yacimiento es incapaz de llevar los fluidos a superficie, por ende, se hace necesaria la aplicación de métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos que permitan generar un mayor factor de recobro y, por consiguiente, una optimización en los resultados económicos. Dentro de los métodos químicos empleados se incluye la inyección de surfactantes, siendo una de las técnicas más convenientes con relación a la recuperación final. El objetivo principal del método consiste en lograr reducir la tensión interfacial, y de esta manera alcanzar una mayor recuperación del petróleo residual.

La eficiencia de los surfactantes para disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite es fuertemente influenciada por la salinidad del agua; sin embargo, existen factores que pueden afectar el desempeño del químico como la dureza del agua o que se utilice una mezcla de surfactantes en lugar de un tensioactivo puro. A continuación, se presentarán los resultados de un estudio sistemático basado en una matriz experimental que cubre un espectro de salinidad, dureza y mezclas binarias de surfactante. Se realizaron análisis de estabilidad acuosa, y experimentos de tensiometría para poder determinar la mejor relación en volúmenes de un sistema crudo-agua-surfactante, conocido como Winsor III. Esto se comprobó con ayuda de un tensiómetro de gota giratoria para evaluar la tensión interfacial entre las fases inmiscibles; los resultados demuestran que es posible obtener valores bajos en ordenes de 10^{-3} y 10^{-2} dina/cm de IFT aún en condiciones adversas.

* Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF HARDNESS ON THE INTERFACIAL TENSION OF OIL-WATER SYSTEMS FOR BINARY MIXTURES OF SURFACTANTS IN THE ENHANCED OIL RECOVERY*.

AUTORES: ANDRÉS FELIPE ANCHICOQUE NIÑO
VANESSA TORRES RAMOS**

KEYWORDS: INTERFACIAL TENSION, SURFACTANT FLOODING, ENHANCED OIL RECOVERY, BINARY MIXTURES, HARDNESS.

DESCRIPTION:

During the production process of a well there is a stage in which the energy of the reservoir is unable to carry the fluids to the surface, therefore, it's necessary to apply enhanced oil recovery methods that allow generating a higher recovery factor and, consequently, an optimization in the economic results. Among the chemical methods used, the injection of surfactants is included, being one of the most convenient techniques in relation to the final recovery. The main objective of the method is to reduce the interfacial tension and in this way, achieve a greater recovery of residual oil.

The efficiency of the surfactants to reduce the interfacial tension between the water and the oil is strongly influenced by the salinity of the water; however, there are factors that can affect the performance of the chemical such as the hardness of the water or that a mixture of surfactants is used instead of a pure surfactant. Next, the results of a systematic study based on an experimental matrix that covers a spectrum of salinity, hardness and binary mixtures of surfactant will be presented. Aqueous stability analyzes and tensiometry experiments were carried out to determine the best volume ratio of a crude-water-surfactant system, known as Winsor III. This was checked with the aid of a rotating drop tensiometer to evaluate the interfacial tension between the immiscible phases. The results show that it is possible to obtain low IFT values even in adverse conditions.

* Bachelor Thesis

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

INTRODUCCIÓN

Los objetivos principales de la inyección de químicos son mejorar la eficiencia de barrido y aumentar el número capilar mediante la reducción de la tensión interfacial. Estos métodos fueron desarrollados para dar solución a los problemas presentados en la inyección de agua, se han probado en campo y han sido difundidos desde 1927¹.

El desempeño de un surfactante aplicado en la recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR) se ve afectado principalmente por el tipo de crudo, la temperatura y el contenido de iones divalentes del agua de formación (dureza). El objetivo principal de la inyección de estos químicos consiste en lograr reducir la tensión interfacial (IFT) para alcanzar una mayor recuperación de petróleo residual; sin embargo, existen diferentes factores por los cuales puede verse afectada dicha tensión. Estudios recientes han demostrado la influencia de algunos factores como la salinidad², el número total de hidratación³, la adsorción⁴, entre otros; no obstante, se hace necesario el desarrollo de un estudio detallado en el que se establezca el efecto de la dureza sobre la rentabilidad de un proyecto de inyección de surfactantes, para determinar su influencia en la obtención de valores de IFT ultrabajos, puesto que es importante tener una buena compatibilidad del surfactante a inyectar tanto con el agua de inyección como con el agua de formación, principalmente cuando se tiene una alta concentración de iones divalentes, debido a que pueden generar pérdidas por alta precipitación.

¹ UNITED STATES PATENT OFFICE. Recovery of Petroleum from Oil-Bearing Sands. ATKINSON, H. Fecha de solicitud: 14, abril, 1926. US1651311. 29, noviembre, 1927.

² BABUB, K. PAL, N. BERAC, A. SAXENA, V. MANDAL, A. Studies on Interfacial Tension and Contact Angle of Synthesized Surfactant and Polymeric From Castor Oil for Enhanced Oil Recovery. Elsevier: India, 2015.

³ XU, J., et al. Effect of Surfactant Headgroups on the Oil/Water Interface: An Interfacial Tension Measurement and Simulation Study. Elsevier: China, 2013.

⁴ PARKA, S. SOO, E. ROSLIE, W. Adsorption Behaviors of Surfactants for Chemical Flooding in Enhanced Oil Recovery. Elsevier: Malasia, 2015.

El primer capítulo del presente trabajo contempla un enfoque cualitativo, en el cual se presentarán las generalidades sobre la inyección de surfactantes, la descripción del proceso y definiciones de conceptos fundamentales como: tensión interfacial, dureza, salinidad y mezclas de tensioactivos. Posteriormente, en el segundo capítulo se explicará el desarrollo experimental, el cual incluye los materiales empleados y el procedimiento de las pruebas realizadas. Finalmente, el tercer capítulo expone el análisis y discusión de resultados, con los cuales se pueden sustentar las pertinentes conclusiones del proyecto.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Recuperación Mejorada de Hidrocarburos: con relación a la tecnología existente y a las condiciones económicas actuales, un yacimiento petrolero es abandonado después de haber producido aproximadamente una cantidad inferior al crudo original *in situ*. Es decir, queda un gran porcentaje de crudo original en el yacimiento. El petróleo queda atrapado debido a fuerzas capilares, se encuentra en forma de partículas separadas, por lo cual se impide su movimiento por procesos convencionales de drenaje acuoso.

A lo largo del tiempo se han realizado numerosos esfuerzos de investigación financiados por la industria petrolera, en los cuales se han estudiado procedimientos para recuperar el crudo en yacimiento. Dichos métodos denominados como recuperación asistida o mejorada del petróleo comprenden la inyección de fluidos que permiten desplazar el hidrocarburo. Dentro de los métodos químicos más convenientes desde el punto de vista de recuperación final, se encuentra la inyección de surfactantes, empleado para generar bajas tensiones interfaciales o microemulsiones.

1.1.2 Recobro químico: los métodos químicos aplicados en la recuperación mejorada de hidrocarburos incluyen: inyección de polímeros y soluciones micelares poliméricas, procesos de inyección de surfactante, inyección de soluciones alcalinas o aditivos alcalinos combinados con mezclas de álcali-surfactante o álcali-surfactante-polímero (ASP)⁵.

⁵ SHENG, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and practice. Elsevier. 2011.

Debido a que cada yacimiento es único en lo que se refiere a las propiedades de los crudos y del medio poroso, se deben diseñar sistemas químicos característicos para cada aplicación.

Los reactivos químicos empleados, sus concentraciones en los procesos de inyección y el tamaño de los mismos, dependerán de las propiedades de los fluidos y del medio poroso de la formación, así como, de las consideraciones económicas correspondientes⁶.

1.2 INYECCIÓN DE SURFACTANTES

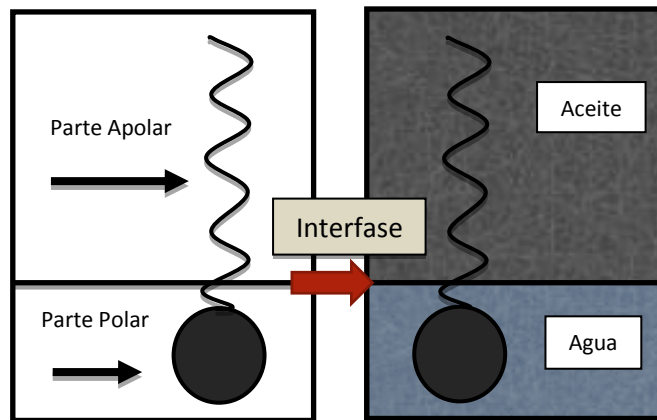
1.2.1 Surfactantes o Tensioactivos: los surfactantes son conocidos como agentes tensioactivos de humectación, poseen una doble afinidad, formados por compuestos orgánicos del petróleo y otros aditivos, que se caracterizan por poseer un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua). Por lo anterior, químicamente un surfactante tiene la afinidad tanto al agua (hidrofílica) como al aceite (lipofílica), situándose en la interfase entre dos líquidos inmiscibles y reduciendo la tensión interfacial⁷.

Las moléculas de surfactante al ser agregadas a un fluido acuoso se combinan para formar micelas. La forma de las micelas es esférica ya que las colas hidrofóbicas se asocian para formar un núcleo rodeado de cabezas hidrofílicas que mantienen aisladas las colas y son solubles en solventes orgánicos y en agua.

⁶ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Detailed Evaluation of the West Kiehl Alkaline – Surfactant – Polymer Field Project and its Application to Mature Minnelusa Water Flooding. 1994

⁷ KEFI, S; LEE, J; NELSON, E; NUÑEZ, A; OLSEN, T; PARLAR, M; POWERS, B; ROY, A; TWYNAM, A. Nuevas aplicaciones para los surfactantes viscoelásticos. Oilfield Review 2005.

Figura 1. Surfactante en la Interfase



Fuente: RIOJAS, H. et al. Efectos de los Surfactantes en la Biorremediación de Suelos Contaminados de Hidrocarburos. QuímicaViva. 2010

1.2.2 Materia Prima de los Surfactantes: los surfactantes se fabricaban a partir de una materia prima natural, de origen vegetal o animal. El desarrollo de nuevos tipos de surfactantes y el aumento de la producción ha obligado a utilizar procesos de síntesis a partir de una materia prima de origen petrolera (olefinas cortas, benceno). Con excepción de la producción de óxido de etileno, la materia prima concierne esencialmente al grupo lipofílico del surfactante el cual puede ser de origen natural biológico o petrolero, o de origen sintético⁸.

1.2.3 Clasificación Convencional de los surfactantes: la clasificación convencional de los surfactantes se fundamenta en la naturaleza iónica del grupo soluble en agua, pueden ser: catiónicos, aniónicos, no iónicos o anfóteros. Los tensioactivos mayormente empleados para la recuperación mejorada del petróleo

⁸ CASTAÑEDA, D. PACHÓN, Z. Factibilidad del Uso de Mezclas de Surfactantes que Incluyen un APG Etoxilado Como Rompedores de Emulsión y/o Reductores de Viscosidad Mediante la Modificación del HLB en Sistemas Ternarios Crudo/Agua/Surfactante (Tesis maestría). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2013

son los aniónicos dentro de los cuales se distinguen los sulfonatos, cuya fórmula de agente tensioactivo optimiza el proceso de recobro.⁹

1.2.3.1 Surfactantes Aniónicos: este tipo de surfactante se caracteriza por que las moléculas que lo conforman están cargadas negativamente. Son los de mayor aplicación en procesos de inyección debido a que son relativamente resistentes a la retención, ya sea por adsorción, precipitación o filtración, y además pueden resultar bastante económicos¹⁰.

Los sulfonatos del petróleo se encuentran categorizados en este grupo; éstos son los de mayor utilización y son derivados del petróleo crudo obtenidos como productos de refinería; son fáciles de obtener en grandes cantidades, y además se caracterizan por poseer una alta actividad interfacial. Los sulfonatos sintéticos también hacen parte de este grupo, ellos se obtienen de la sulfonatación de un compuesto orgánico puro, son más costosos que los anteriores, pero tienden a ser más efectivos en el desplazamiento de aceite. Además, poseen mayor resistencia a iones metálicos tales como calcio y magnesio, por ello están menos propensos a la adsorción que los anteriores. Algunos surfactantes aniónicos comúnmente encontrados son: dodecil sulfato de sodio (SDS), lauril sulfato de amonio y otras sales de alquilsulfato, lauril éter sulfato de sodio (SLES), alquil benceno sulfonato, jabones y sales de ácidos grasos, y aquellos basados en aniones sulfato, sulfonato o carboxilato.

Los tensioactivos estables por encima de 200° C son, casi exclusivamente, grupos sulfonatos, mientras que el resto de sulfatos se descomponen rápidamente a

⁹ MORALES, C. GARIBELLO, O. Caracterización de Surfactantes Como Aditivos en la Inyección de Vapor (Tesis pregrado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 1990

¹⁰ Green D, Willhite P. Enhanced oil recovery. Estados Unidos: Society of Petroleum Engineers; 1998

temperaturas superiores a 100°C. La estabilidad térmica del sulfonato aumenta en el siguiente orden:

Sulfonatos de petróleo < Sulfonatos de olefina alfa < Sulfonatos de alquilaril

En general, los tensioactivos de sulfato poseen una mayor disponibilidad y tolerancia a los iones divalentes, pero tienen un enlace éster y están sujetos a la hidrólisis a altas temperaturas y bajo pH. Por encima de un pH de 8, pequeñas cantidades de calcio pueden causar una grave degradación. Los sulfonatos son estables a altas temperaturas, pero sensible a los iones divalentes. Los sulfonatos de olefina interna (IOS) tienen una estructura de doble enlace y, después de la sulfonación se convierten en ramificados, lo cual los hace menos viscosos que los que tienen una estructura lineal. Los sulfonatos de olefina alfa (AAO) que tienen una estructura lineal, son especialmente sensibles al oxígeno, que afecta a las especies insaturadas¹¹.

1.2.3.2 Surfactantes No iónicos: este tipo de surfactantes se caracterizan por no formar enlaces iónicos. Son utilizados principalmente como co-surfactantes, debido a que sus propiedades tensioactivas en reducción de la tensión interfacial generalmente no son tan buenas como las aniónicas; sin embargo, dada su tolerancia a las altas salinidades, se usan junto con otros surfactantes para fortalecerlos y brindarles resistencia a los diferentes esfuerzos a los que son sometidos en el medio poroso. Los poli-alcoholes y el poli-glicol se encuentran en esta categoría, se caracterizan porque controlan la viscosidad de la solución, así como también el comportamiento de la fase. Otros surfactantes iónicos empleados son: alquil polióxido de etileno, copolímeros de polióxido de etileno y óxido de propileno llamados comercialmente polióxaminas, alquil poliglucósidos, incluyendo: octil glucósido, decil maltosido, alcoholes grasos, alcohol cetilto,

¹¹ SHENG, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and practice. Elsevier. 2011.

alcohol oleico, cocoamida metil éter, cocoamida dietil éter, y cocoamida trietil éter.¹².

1.2.3.3 Surfactantes Catiónicos: este tipo de surfactantes se caracterizan por no formar enlaces iónicos. Son utilizados principalmente como co-surfactantes, debido a que sus propiedades tensioactivas en reducción de la tensión interfacial generalmente no son tan buenas como las aniónicas; sin embargo, dada su tolerancia a las altas salinidades, se usan junto con otros surfactantes para fortalecerlos y brindarles resistencia a los diferentes esfuerzos a los que son sometidos en el medio poroso. Los poli-alcoholes y el poli-glicol se encuentran en esta categoría, se caracterizan porque controlan la viscosidad de la solución, así como también el comportamiento de la fase. Otros surfactantes iónicos empleados son: alquil polióxido de etileno, copolímeros de polióxido de etileno y óxido de propileno llamados comercialmente polióxaminas, alquil poliglucósidos, incluyendo: octil glucósido, decil maltosido, alcoholes grasos, alcohol cetilito, alcohol oleico, cocoamida metil éter, cocoamida dietil éter, y cocoamida trietil éter.¹³.

Su grupo soluble en agua está cargado positivamente. La mayoría de los surfactantes catiónicos son compuestos de aminas. Según Sheng, J., (2015, pp 239-240), este tipo de surfactante es fuertemente adsorbido en areniscas; no obstante, puede emplearse en yacimientos carbonatados para cambiar la mojabilidad.

¹² JIMÉNEZ, A. Análisis e Interpretación de Yacimientos Sometidos a Inyección de Químicos (Surfactantes, Polímeros y Miscelares) Mediante Analogías (Tesis maestría). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2009.

¹³ JIMÉNEZ, A. Análisis e Interpretación de Yacimientos Sometidos a Inyección de Químicos (Surfactantes, Polímeros y Miscelares) Mediante Analogías (Tesis maestría). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2009.

1.2.3.4 Surfactantes Anfóteros: su grupo soluble en agua puede estar cargado positiva o negativamente, son tolerantes a la temperatura y la salinidad; sin embargo, resultan ser costosos. Su comportamiento catiónico o aniónico está en función del pH del medio en que se encuentren¹⁴.

1.2.4 Fundamento Teórico del Proceso: la proporción de crudo que se obtiene por energía natural del yacimiento o por la implementación de técnicas como la inyección de gas o agua, generalmente no es superior al 40% del hidrocarburo original en sitio. Esto se atribuye al efecto de las fuerzas capilares que inmovilizan el crudo en el medio poroso y se oponen al flujo.

En consecuencia, la movilidad del hidrocarburo residual se ve afectada por una competencia entre fuerzas capilares y viscosas, que se expresa mediante el número capilar, dado por la siguiente expresión¹⁵

$$N_c = \frac{\mu\gamma}{\sigma \cos\theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

En donde:

μ : viscosidad del fluido desplazante.

γ : velocidad del fluido desplazante.

θ : ángulo de contacto.

σ : tensión interfacial.

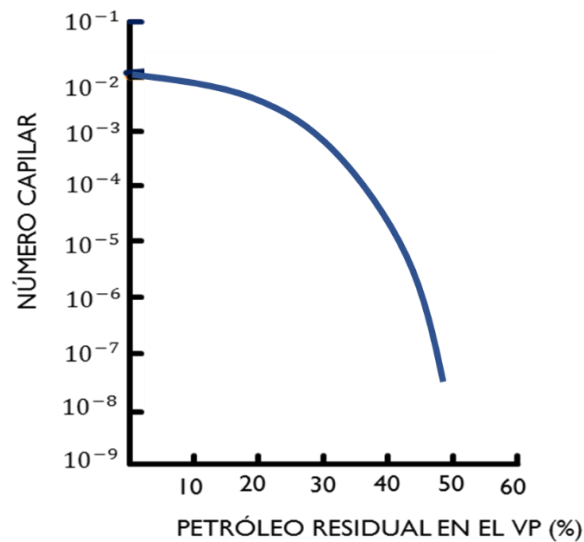
En la figura 2, se percibe la tendencia del número capilar con relación a la saturación residual de hidrocarburo en la cual, se observa un decremento en la

¹⁴ Sheng J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Gulf Professional Publishing; 2010

¹⁵ Sheng J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Gulf Professional Publishing; 2010

saturación cuando se da un incremento en el número capilar. Esto debido a la disminución en la tensión interfacial o aumento de la viscosidad de la fase desplazante. Se debe tener en consideración que el número capilar debe aumentar en un orden de tres a cuatro veces su magnitud para yacimientos mojados por crudo y en un orden aún mayor para sistemas mojados por agua.

Figura 2. Número Capilar VS Petróleo Residual



Fuente: DONALDSON, E. CHILINGARIAN, G. YEN, T. Enhanced Oil Recovery, II Processes and Operations. 1989

Con el incremento del número capilar se pueden generar tensiones interfaciales ultrabajas en rangos de 10^{-2} a 10^{-4} dinas/cm. De igual manera, al idealizar la ecuación 1 presentada anteriormente se estimaría una tensión interfacial igual a cero y por ello el número capilar tendería al infinito, lo que representa la desaparición de la interfase entre el fluido desplazado y el fluido desplazante; esto quiere decir que el hidrocarburo exhibe un desplazamiento miscible y una eficiencia de barrido en el medio poroso igual al 100%. No obstante, este comportamiento no se puede establecer como un modelo idealizado, debido a que el medio poroso es heterogéneo y presenta gran variedad de fuerzas que

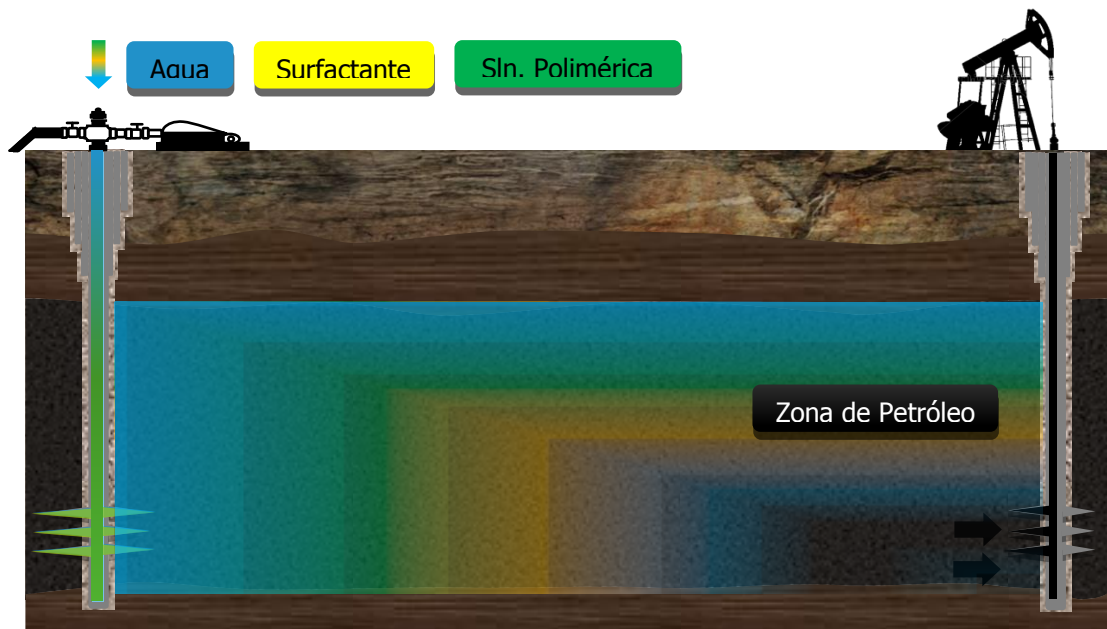
interactúan entre sí. Gracias a esto, se emplean diferentes técnicas de recobro mejorado para recuperar la mayor cantidad de crudo original en sitio.

Considerando los diferentes escenarios, la aplicación de tensoactivos bajo condiciones fisicoquímicas óptimas permite la obtención de bajas tensiones interfaciales, gracias al principio de adsorción, el cual debe ser mínimo en la superficie de la roca, favoreciendo económicamente el proceso.

1.2.5 Descripción del Proceso de Inyección: por motivos económicos, en este tipo de procesos se considera inyectar un tapón relativamente pequeño (5-40% del volumen poroso) de solución de surfactante a una concentración (2 al 15% p/p). Después del bache de surfactante se inyecta un bache de empuje, conformado por agua y polímero para el control de movilidad, en algunos casos se adiciona polímero para mejorar el desplazamiento y obtener un mejor barrido volumétrico¹⁶.

Figura 3. Proceso de inyección de Surfactantes

¹⁶ GUERRERO, C. Manual para Modelar Procesos de Recobro Químico con el Software CMG. Curso de Inyección de Químicos. Bucaramanga. 2016

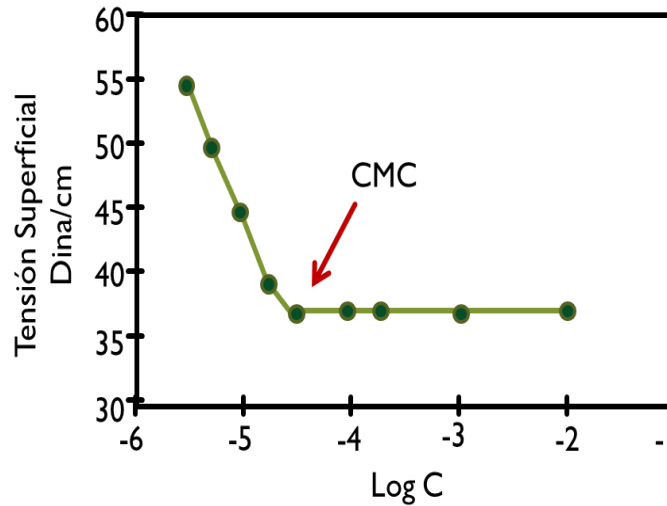


Fuente: GREEN, D. WILLHITE, P. Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. SPE Textbook Series Vol 6, pg 6. TX USA. 1998

Como se mencionó anteriormente, los surfactantes son compuestos en cuya estructura molecular se encuentran presentes grupos hidrofílicos como grupos lipofílicos, por ello cuando son adicionados en un medio acuoso, las partículas del surfactante generan estructuras catalogadas como micelas¹⁷. Dichas estructuras aprueban la interacción en la interfase de los fluidos concediéndole sus funciones generales como la disminución de la tensión interfacial a causa de la absorción en la interfaz líquido-líquido y el incremento de la solubilidad gracias a la concentración micelar crítica (CMC) (Ver figura 2), la cual le concede al petróleo ingresar al interior de las micelas creando así un sistema de microemulsión.

¹⁷ Lake L. Enhanced Oil Recovery. Estados Unidos: Society of Petroleum Engineers SPE; 1989

Figura 4. Tensión Superficial VS Concentración de Surfactante



Fuente: RIVAS, H. GUTIERREZ, X. Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas Aplicaciones en la Industria Petrolera. 1999

En la inyección de surfactante, el comportamiento de la tensión interfacial (IFT) se rige por factores, tales como¹⁸:

- ❖ Condiciones del yacimiento
- ❖ Comportamiento de fase del surfactante entre el aceite residual y el agua
- ❖ Grado de dilución del surfactante
- ❖ Adsorción del surfactante a la superficie rocosa

1.2.6 Screening de la Técnica: desde el punto de vista técnico, sobre todo en laboratorio, la inyección de químicos es uno de los métodos de recobro de aceite más exitosos en yacimientos depletados con baja presión¹⁹. Con el fin de aumentar la recuperación de crudo, en comparación con un proceso de inyección

¹⁸ WASSMUTH, F, *et al.* (2007). Polymer flood technology for heavy oil recovery. Presentado en Petroleum Society's 8th Canadian International Petroleum Conference (58th Annual Technical Meeting), Calgary. 2016

¹⁹ SCHRAMM, L. Structure/Performance Relationships for Surfactant Stabilized Foams in Porous Media. Canadian International Petroleum Conference, 4-8 June, Calgary, Alberta. 2000

de agua convencional, se debe incrementar el número capilar, esto implica la modificación de las fuerzas capilares y así mismo, de la tensión interfacial entre el agua y el aceite a valores ultra bajos cercanos a 0,001 mN/m; sin embargo, este proceso es complejo debido a que se debe encontrar la formulación óptima para la cual se formen tres fases, en donde la microemulsión que es igualmente soluble en la fase acuosa como en la oleica se establezca en medio de las fases inmiscibles. Para ello se requiere adecuar la formulación química para cada crudo, observando el comportamiento de fase (Winsor tipo I, tipo II o III) en pipetas o tubos de ensayo. Es importante mencionar que, para obtener la mayor cantidad de aceite recuperado, se deben realizar una serie de pasos como lo son la adecuada selección de los químicos, la optimización de la formulación, la validación de la eficiencia de recobro mediante de pruebas de laboratorio y el mejor escenario para la implementación de la técnica.

En cuanto a la factibilidad económica de un proyecto de inyección de químicos, generalmente depende del costo del surfactante y del precio del crudo²⁰. El surfactante es uno de los químicos más costosos usados en los procesos de recobro mejorado, por ende, es importante tener en cuenta que los problemas como la precipitación, el particionamiento a la fase oleica y la adsorción del mismo en el medio poroso afectan la viabilidad económica del proyecto; sin embargo, la adsorción de tensoactivos en la interfase roca/fluido representa el mayor problema del proceso, por los elevados niveles de retención del tensoactivo al sustrato²¹. Existen diferentes autores que a través del tiempo han establecido algunos parámetros que pueden influir en la técnica (Anexo B). A continuación, en la tabla 1 se presentan algunas propiedades del yacimiento que deben ser consideradas para la aplicación de esta técnica según Sheng en año 2015.

²⁰ RAI, K. JOHNS, R. DELSHAD, M. Oil-recovery predictions for surfactant polymer flooding. Elsevier. 2013

²¹ BEHRENS, E. Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery applications - adsorption of surfactants onto clay materials. Norwegian University of Science and Technology. 2013

Tabla 1. Screening de Aplicación de la Inyección de Surfactantes

Parámetro	Valor
Permeabilidad [mD]	>10
Temperatura [°C]	< 93,3
Salinidad [TDS, ppm]	< 50,000
Iones divalentes [ppm]	< 100
Litología	Arenisca
Viscosidad del aceite [cp]	< 35
Saturación de Aceite [Fracción]	> 0,3
Gravedad API	NC
Profundidad	NC

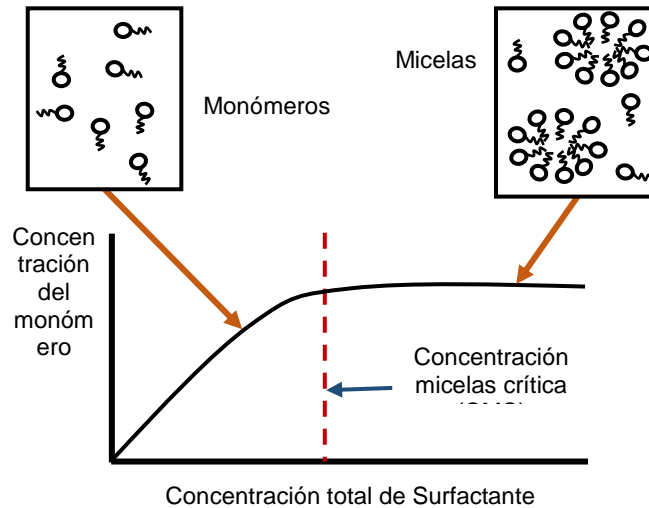
Fuente: SHENG, J. Status of Surfactant EOR Technology. Petroleum. Volume 1, Issue 2, June 2015, Pages 97-105.

1.2.7 Caracterización del Surfactante: para entender el comportamiento del surfactante es importante entender conceptos que permiten caracterizar estos tensioactivos, entre los conceptos más importantes se tienen: La concentración Micelar Crítica (CMC) y la Diferencia Hidrofílica Lipofílica (HLD).

1.2.7.1 Concentración Micelar Crítica (CMC): la CMC hace referencia a una concentración de transición entre la disminución de la tensión interfacial de una solución acuosa de surfactante y el momento en que una mayor adición del químico no produce cambio en el valor de dicha tensión, debido que se encuentra por encima de su límite de saturación, por ende, cualquier molécula adicional del

tensioactivo no afecta el equilibrio en la superficie de contacto de las dos fases inmiscibles²².

Figura 5. Concentración del Monómero vs Concentración Total



Fuente: LAKE, Recovery. Society of Petroleum Engineers SPE, pg 6. 1989

L. Enhanced Oil

En la figura 5 se puede observar que la adición de surfactante incrementa la concentración de los monómeros; ese periodo de tiempo corresponde a una disminución en la tensión interfacial, hasta que se alcanza el valor de CMC después del cual la concentración del monómero en la interfase y la tensión interfacial permanecen constantes, entonces se generan agregados micelares. Este valor de concentración puede ser determinado mediante diversos métodos, siendo la conductividad y turbidimetría los más utilizados.

1.2.7.2 Diferencia Hidrofílica Lipofílica (HLD): es una correlación adimensional que se deriva termodinámicamente de la ecuación de la diferencia de afinidad del surfactante, en donde se evalúa numéricamente la tendencia del surfactante por

²² SALAGER JL. Surfactantes en Solución Acuosa. Venezuela: Universidad de los Andes; 1993

alguna de las fases, sea agua o aceite. Algunos de los parámetros que pueden afectar el estado de referencia del sistema son: la temperatura, masa molecular del surfactante, tipo, salinidad, concentración y cantidad de cosurfactante²³. Para surfactantes aniónicos el valor HLD se define como:

$$HLD = \frac{\Delta SAD}{RT} = \ln(S) - k(NECO) - f(A) - a_T(\Delta T) + \sigma \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, S = concentración del electrolito (%m/v); k = parámetro característico dependiente del tipo del grupo polar del surfactante; NECO = número equivalente de carbonos de la fase oleica; f = parámetro característico dependiente del tipo de cosurfactante (usualmente un alcohol); A = concentración del cosurfactante (%m/v); aT = coeficiente de temperatura; $\Delta T = T - T_{ref}$ donde T es la temperatura del sistema y Tref es la temperatura de referencia (25 °C) en la que inicialmente es obtenida la inversión de fase; σ = parámetro característico que refleja la naturaleza hidrofílica-lipofílica del surfactante o mezcla de surfactantes²⁴.

El mejor desempeño del tensioactivo se logra cuando el valor de HLD es igual a 0, es cuando se obtiene la formulación óptima, puesto que se logran obtener valores de IFT ultrabajos (<0,001 dinas/cm), un comportamiento trifásico y un mínimo de viscosidad, condición que produce un sistema adecuado para la recuperación de hidrocarburos²⁵.

²³ SALAGER, J. ANTON, L. ANDÉREZ, R. AUBRY, J.M. In Techniques de l'Ingénieur; WEKA, eds.; France, 2001, chap. 157.

²⁴ CHAVEZ, G. PARRA, I. LUZARDO, M. BRAVO, V. DELGADO, N. MARQUEZ, N. Influencia de variables de formulación en la viscosidad de emulsiones de surfactante aniónico-aceite-agua. Química Nova: Sao Paulo, 2014.

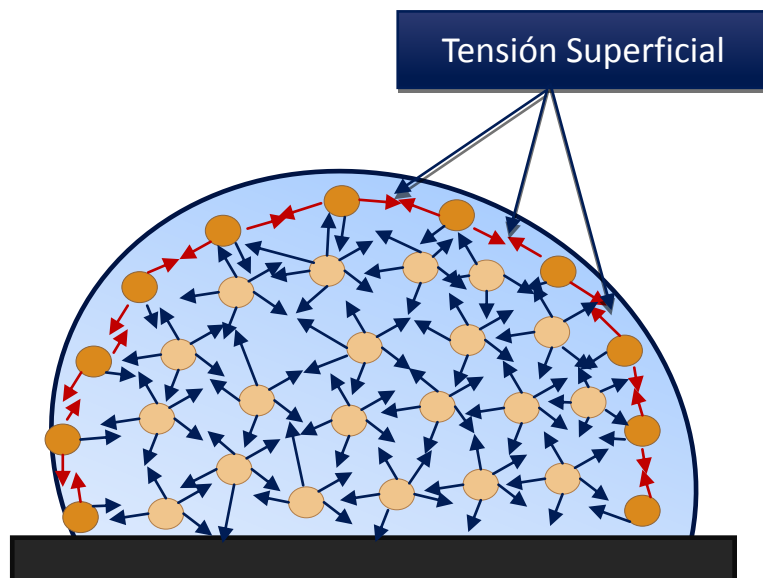
²⁵ SHAH, D. O., SCHECHTER, R. S., Eds. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding; Academic Press: New York, 1977.

1.3 TENSIÓN INTERFACIAL

Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en su seno del líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse.

1.3.1 Tensión Superficial: por el contrario, las moléculas de la zona superficial (Figura 6) no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto podemos decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable.

Figura 6. Fuerzas de Atracción



Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

1.3.2 Definición Termodinámica de la Tensión Interfacial

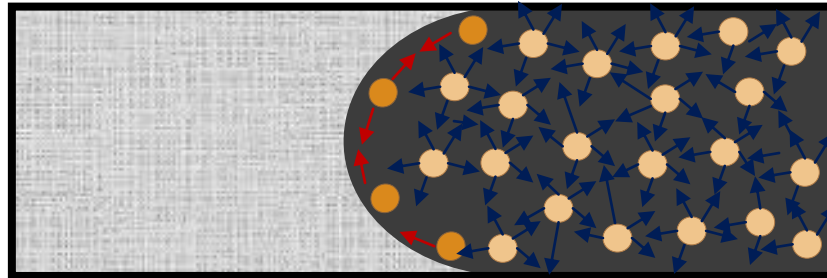
✓ Superficie e Interfase

Se define una superficie como la superficie de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido). Se define una interfase como la superficie de contacto entre dos fases condensadas (dos líquidos o un líquido y un sólido)²⁶. Se definió la tensión superficial como la fuerza de atracción hacia dentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido. Esta tensión tiene como consecuencia la contracción de la superficie.

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos (Figura 7). Además, se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión en la interfase (IFT) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados.

Figura 7. Intefase entre dos Líquidos

²⁶ ADAMSON A. W. Physical Chemistry of Surfaces, Interscience, 2a Ed. 1967



Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

La tensión interfacial (usualmente referido con el símbolo griego sigma, σ), es la tensión que existe en una región con solubilidad limitada asociada a la superficie de contacto de dos fluidos inmiscibles. Es una medida indirecta de la solubilidad. Cuando la tensión interfacial disminuye, las dos fases se aproximan a la miscibilidad. El valor de tensión interfacial entre el crudo y el agua oscila entre 10 y 30 dinas/cm (10 a 30 mN/m)²⁷.

Según Paris de Ferrer, M., (2001, pp 35), cuando dos fases inmiscibles coexisten en un medio poroso, la energía de superficie relacionada con las interfaces de los fluidos influye en su saturación, distribución y desplazamiento²⁸.

1.3.3 Factores que Afectan la Tensión Interfacial: el comportamiento de la tensión interfacial se rige por factores como: condiciones del yacimiento, comportamiento de fase del surfactante entre el petróleo atrapado y la salmuera,

²⁷ ESCOBAR, F. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Colombia: Editorial Universidad Surcolombiana; 2005

²⁸ PARIS DE FERRER, M. Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos. Venezuela: Astro Data S.A; 2001

grado de dilución del surfactante y adsorción del surfactante a la superficie rocosa²⁹.

A continuación, se describen los parámetros más representativos que pueden afectar directamente la reducción de la tensión interfacial:

➤ *Salinidad Óptima*

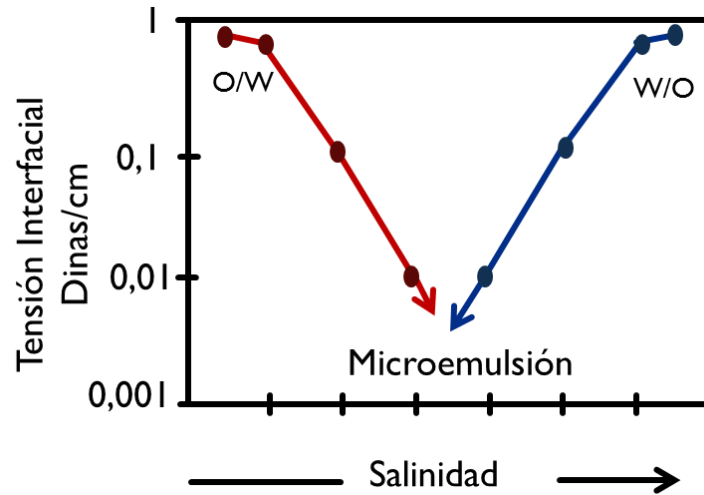
Se ha demostrado que la tensión interfacial depende considerablemente de la salinidad de la fase acuosa. Como se puede apreciar en la figura 8, cuando se alcanza un rango crítico de salinidad, la tensión interfacial se aproxima a su valor mínimo.

Se ha demostrado que la tensión interfacial depende considerablemente de la salinidad de la fase acuosa. Existe un rango de salinidad óptimo para el cual se obtiene el mínimo valor de tensión interfacial, esto puede ser demostrable con estudios como el realizado por Babub, K., en el año 2015, acerca de la tensión interfacial y el ángulo de contacto con un surfactante sintetizado³⁰.

²⁹ BIKERMAN J. J. *Physical Surfaces*, Academic Press, 2a Ed. 1970

³⁰ BABUB K, PAL N, BERAC A, SAXENA V, MANDAL A. *Studies on Interfacial Tension and Contact Angle of Synthesized Surfactant and Polymeric From Castor Oil for Enhanced Oil Recovery*. India: Elsevier; 2015

Figura 8. Variación de la Tensión Interfacial en Función de la Salinidad



Fuente: RIVAS, H. GUTIERREZ, X. “Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas Aplicaciones en la Industria Petrolera”. 1999

➤ Cadenas de Hidrocarburos

Los hidrocarburos que contienen largas cadenas de aromáticos, generan una menor tensión interfacial.

➤ *Número Total de Hidratación*

Xu, J., et al., (2013) realizaron un estudio en el cual se evaluó la tensión interfacial para cuatro surfactantes cuya estructura presentaba la misma cola de alquilo y una variación en sus grupos polares. Demostraron que a mayor número total de hidratación del surfactante se obtiene una menor tensión interfacial³¹.

➤ *Carga Interfacial*

Cuando se presenta una baja densidad de carga superficial, aumentan la tensión interfacial y la viscosidad, esto ocasiona una reducción en la repulsión entre el crudo y los poros en los cuales se encuentra atrapado.

³¹ XU, J, et al. Effect of Surfactant Headgroups on the Oil/Water Interface: An Interfacial Tension Measurement and Simulation Study. China: Elsevier; 2013

➤ *Adsorción del Surfactante*

Un estudio realizado por Parka, S., et al., (2015) sobre la adsorción del surfactante y su efecto en el recobro mejorado, demostró, al finalizar un análisis del comportamiento de cuatro surfactantes, que el surfactante que presentaba mayor grado de adsorción obtuvo la menor tensión interfacial; se puede concluir que no existe una fuerte relación de la tensión interfacial con la adsorción contrario a lo que comúnmente se creería, esto puede estar determinado dependiendo de efectos electrostáticos que para el caso particular del estudio incluían el potencial Z de la Caolinita (medio adsorbente)³².

➤ *Estructura del Surfactante*

Diferentes estudios han demostrado la existencia de una correlación entre la eficiencia de desplazamiento y su peso equivalente. Los sulfonatos con alto peso equivalente causan una gran reducción en la tensión interfacial; sin embargo, son insolubles en el agua, por ende, se opta por mezclarlos con otros químicos para lograr el equilibrio entre la solubilidad y la reducción de tensión interfacial.

1.3.4 Métodos para Medir Tensión Interfacial

1. Métodos Basados en la Medición de una Fuerza

Entre estos métodos se pueden citar:

a. Método del plato (Wilhelmy)

En este método se mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la superficie o interfase a la cual se desea determinar la tensión cuando esta placa toca exactamente esa superficie o interfase.

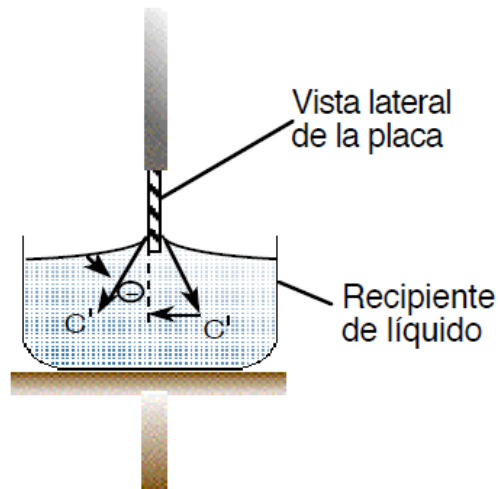
³² PARKA, S. SOO, E. ROSLI, W. Adsorption Behaviors of Surfactants for Chemical Flooding in Enhanced Oil Recovery. Malasia: Elsevier; 2015

La fuerza ejercida es:

$$P = mg = 2(l + d)\gamma \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde l es la longitud de la placa y d su espesor.

Figura 9. Plato de Wilhelmy



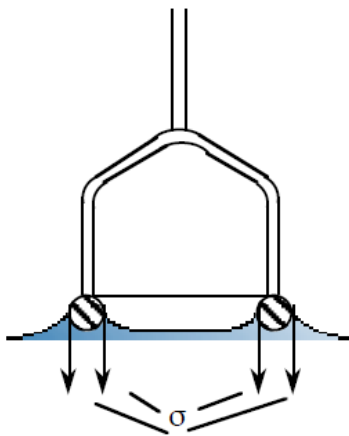
Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

La placa, en general, muy fina se construye de platino y su geometría se conoce exactamente. La medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión, con alguna clase de dispositivo de elevación bien para bajar la placa hacia la superficie del líquido o elevar la superficie del líquido hacia la placa. Este método no requiere correcciones por hidrostática como el método del anillo. No se puede emplear para medidas de tensión interfacial para sistemas donde la fase aceite es la más densa y es muy difícil de emplear cuando la fase aceite tiene carácter polar, por ejemplo, con alcoholes grasos. Es un método sencillo y de precisión moderada (0.1 dina/cm).

b. Método del Anillo

Un anillo se coloca sobre la superficie del líquido y se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie. En este método debe asegurarse el mojado completo del anillo para obtener resultados reproducibles y de significado. Es un método sencillo, rápido, de alta precisión, no muy dependiente del ángulo de contacto. Es una variante del método de la placa que tiene ciertas ventajas en cuanto a precisión.

Figura 10. Método del anillo (Nouy)



Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

Si se quieren medir tensiones interfaciales debajo de 0,01 dina/cm se deben usar los métodos más precisos: bien sea el de la gota colocada, el de la gota pendiente, o el de la gota giratoria.

2. Métodos Basados en la Medición de la Presión

Entre estos se tienen:

a. Método de la elevación capilar

El líquido asciende dentro de un tubo de pequeño diámetro (capilar) hasta que la presión hidrostática debido a la columna de líquido se iguala a la tensión

superficial relacionada al ángulo de contacto. Se puede deducir la tensión del valor de la altura alcanzada por el líquido en el capilar.

b. Método de presión de burbuja.

Una pequeña burbuja de gas se insufla por el extremo de un capilar sumergido en un líquido. Mientras la burbuja crece, la presión dentro de ella crece, pero el radio de curvatura disminuye. El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera siendo el radio de curvatura mínimo. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.

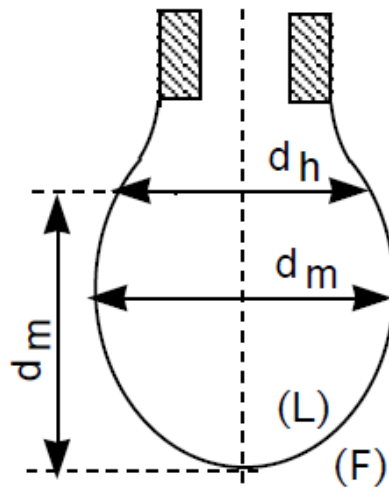
3. Métodos basados en las Medidas Geométricas o de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional

Se pueden citar:

a. Método de la gota pendiente

Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad (Figura 11).

Figura 11. Gota pendiente



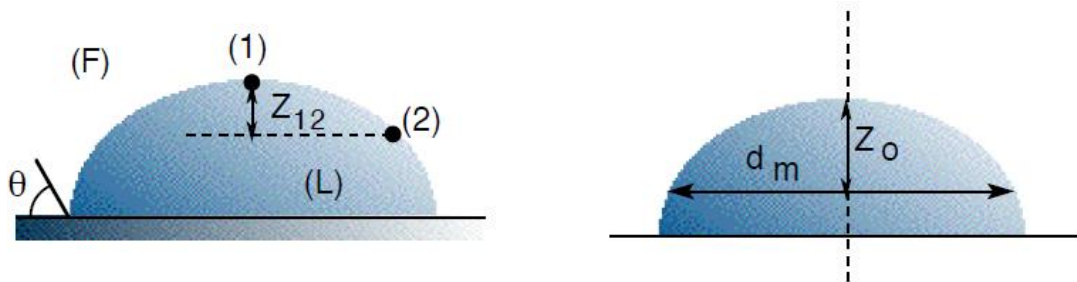
Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar.

b. Método de la gota colocada

Consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota de fluido L colocada sobre una superficie plana de un sólido (s), estando todo el sistema sumergido en un fluido de menor densidad F.

Figura 12. Gota colocada



Fuente: ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. Cuaderno FIRP S203-A. 2005

c. Método de la gota giratoria.

El método de la gota giratoria consiste en agregar una gota del fluido menos denso (aceite) dentro de un capilar, el cual se encuentra lleno de la fase más densa (Salmuera + Surfactante). El capilar se ubica dentro del equipo y se hace girar alrededor de su eje a una velocidad angular determinada. El equipo cuenta con un ordenador en el cual se puede observar en tiempo real la deformación de la gota, después de cierto tiempo cuando la gota se estabiliza y no sigue deformándose, se registra la longitud y el radio de la gota, y finalmente mediante la aplicación de una ecuación se puede determinar el valor de la tensión interfacial.

En el siguiente capítulo se explicará con mayor detalle este método, puesto que fue el proceso seleccionado para determinar experimentalmente la IFT de las muestras en el laboratorio por ser un método preciso y de gran uso en la industria.

1.4 COMPORTAMIENTO DE SURFACTANTES A CONDICIONES DE SALINIDAD Y DUREZA

Propiedades inherentes al yacimiento tales como la salinidad, determinada por los iones divalentes y monovalentes en solución dentro del agua de formación, modifican el comportamiento y características de los surfactantes inyectados durante un proceso EOR, producto de la interacción entre dichos iones en solución y los agentes químicos. Por ello, con el objetivo de caracterizar la dureza (contenido de iones divalentes) del medio se hace uso de la escala R, radio entre

los iones divalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2}) y la sumatoria de los iones totales disueltos, donde valores de $R > 1$ corresponden a salmueras con alta dureza y salinidad.

En consecuencia, el comportamiento de fases de un sistema agua-surfactante-aceite varía entre Winsor tipo I, Winsor tipo II y Winsor tipo III dependiendo de la salinidad de la salmuera, es decir, a bajas concentraciones de sal, el surfactante posee alta afinidad a la fase acuosa y se encuentra soluble en la misma, formando emulsiones aceite en agua O/W o sistema Winsor tipo I; a alta salinidad, concentración de sales mayor a la concentración de las mismas en salinidad óptima, la solubilidad del surfactante en la fase oleica es mayor debido a que las interacciones lipofílicas son más predominantes y se generan emulsiones agua en aceite W/O o sistema Winsor tipo II; sin embargo, para sistemas en salinidad óptima, el agente tensoactivo se sitúa dentro de una microemulsión con estructura bicontinua entre el agua y el aceite, conllevando a reducir la tensión interfacial a su máximo y obtener alta eficiencia en el proceso, sistema Winsor tipo III³³.

Si las emulsiones O/W o W/O formadas en el sistema alcanzan alta estabilidad pueden ser atrapadas en los poros de la roca, producto de las fuerzas capilares o el tamaño de las mismas respecto al diámetro polar.

Dicha transición del surfactante desde la fase acuosa a la fase oleica al aumentar la salinidad de la salmuera genera la disminución de la tensión interfacial, puesto que la introducción de sales tales como cloruro de sodio (NaCl) en el sistema ocasiona una mayor interacción entre las moléculas surfactante-aceite y con ello el aumento de la cantidad de monómeros de agente tensoactivo situados en la interfase del sistema agua-aceite; no obstante, después de alcanzar la salinidad óptima, el aumento en la concentración de sales origina un comportamiento opuesto sobre la tensión interfacial.

³³ ALAGIC, E. SPILDO, K. SKAUGE, A., SOLBAKKEN, J. "Effect of crude oil ageing on low salinity and low salinity surfactant flooding". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011

En términos de dureza, la presencia de iones divalentes en solución afecta en mayor medida la integridad química del surfactante, puesto que la asociación entre los iones divalentes y los monómeros de surfactantes reducen: la actividad interfacial, la salinidad óptima del sistema, aumentan la concentración micelar crítica y los fenómenos de abstracción del agente tensoactivo, lo cual se traduce en el decremento de la eficiencia del recobro de aceite residual en yacimiento mediante esta técnica.

1.4.1 Dureza del Agua: la dureza total generalmente es causada por la presencia de iones calcio y magnesio presentes en el agua. Los iones polivalentes de metales como: hierro, estroncio, aluminio, zinc y manganeso también contribuyen en la dureza del agua; sin embargo, su concentración es muy baja en aguas naturales, por lo tanto, se asume como la medida de la concentración de iones calcio y magnesio, expresado de varias formas como se muestra a continuación³⁴.

- Miligramos de carbonato cálcico por litro de agua (CaCO_3 mg/L)
- Partes por millón, 1ppm = 1 parte de CaCO_3 en 10^6 partes de agua.
- Grados Clark ($^\circ\text{Cl}$), granos de CaCO_3 por galón de agua.
- Grado Francés ($^\circ\text{Fr}$), 1 $^\circ\text{Fr}$ = 1 parte de CaCO_3 equivalente por 10^5 partes de agua.

Para expresar la dureza como cantidad equivalente de CaCO_3 (aunque propiamente esta sal no se encuentra en el agua) se debe hacer un cálculo de la suma de las concentraciones calcio y magnesio existentes en miligramos por cada litro de agua:

$$\text{Dureza (mg/L CaCO}_3) = 2,50 [\text{Ca}^{+2}] + 4,116 [\text{Mg}^{+2}]$$

- $[\text{Ca}^{++}]$: Concentración de ion Ca^{+2} expresado en mg/L.

³⁴ SNOEYINK, V.L. and D. Jenkins. Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1980

- [Mg⁺⁺]: Concentración de ion Mg²⁺ expresado en mg/L.

Los coeficientes 2,50 y 4,116 se obtienen de las proporciones entre la masa molecular del CaCO₃ y las masas atómicas del calcio y magnesio respectivamente.

Masa Molecular CaCO₃ ± 100 g/mol

Masa atómica Ca ± 40 g/mol

Masa atómica Mg ± 24,3 g/mol

Proporción CaCO₃ / Ca = 100/40 = 2,50

Proporción CaCO₃ / Mg = 100/24,3 = 4,116

Tabla 2. Clasificación del Agua Según la Dureza

Concentración (CaCO ₃ mg/L)	Clasificación
0-60	Suave
61-120	Moderadamente dura
121- 180	Dura
>180	Muy Dura

Fuente: SELINUS, O. Essentials of Medical Geology impacts of the Natural Environment On Public Health, ELSEVIER Academic Press, Geological Survey of Sweden, Chapter 13, Water Hardness and Health Effects, Pag 334.

1.4.2 Tipos de dureza

- **Dureza temporal**

Es aquella que puede ser removida al hervir el agua. Esta es causada por la presencia de bicarbonatos de calcio y magnesio que con las altas temperaturas se descomponen en carbonatos insolubles fácilmente removibles por filtración. Con esto se puede hacer una reducción del contenido total iónico del agua³⁵.

- **Dureza permanente**

Esta se debe a la presencia de sulfatos, cloruros y nitratos de calcio, magnesio y otros metales que no pueden ser removidos por ebullición.

La fuente del agua usualmente determina su dureza, aguas superficiales generalmente contienen menor dureza que las subterráneas. La dureza del agua es reflejada por las formaciones geológicas de donde se deriva, así los carbonatos naturales presentes en los suelos y sedimentos incrementarán la dureza de las aguas superficiales, y las formaciones de calizas incrementarán la dureza de las aguas subterráneas³⁶.

Generalmente la dureza es determinada por el método de titulación complejométrico EDTA (ácido etilendiaminotetraacético). Este reactivo tiene aplicación en la determinación de un gran número de cationes metálicos a excepción de los metales alcalinos. Dependiendo el titulador usado se puede determinar la dureza general, dureza por calcio y dureza por magnesio, usando eriochrome black T, murexide y la diferencia entre los dos anteriores respectivamente.

1.4.3 Efectos de la Dureza del Agua en Surfactantes: la presencia de iones divalentes de Calcio y Magnesio en el agua de formación afecta negativamente la solubilidad del surfactante en agua, debido a que los iones metálicos reaccionan

³⁵ PAHARI, D. CHAUHAN, D. Engineering Chemistry, Chapter 10, Water and Water Treatment, Hardness of Water, Pag 278.

³⁶ CHAPMAN, D. Water Quality Assessment, Second Edition, London and New York, 1996, Chapter 3, Hardness. Pag 75.

con el tensioactivo, evitando que este cumpla su función de actuar en la interfase agua-petróleo al provocar su rápida precipitación, lo cual puede obstaculizar el desempeño del proceso, cambiando drásticamente el flujo del surfactante a través del yacimiento, siendo necesario la utilización de concentraciones más altas de surfactante para lograr resultados aceptables³⁷.

Con el fin de reducir este problema, se hace necesaria la inyección de un preflujo de agua que reduzca la cantidad de sales de la formación y se evite el contacto con la solución surfactante. Además, se utilizan varios aditivos con el surfactante para protegerlo contra las sales minerales. Los aditivos más populares son amonio, carbonato de sodio y trifosfato de sodio.

En el transcurso de los años se han logrado avances en el uso de sulfonatos de petróleo como surfactantes, debido a que son más efectivos que los surfactantes convencionales, menos susceptibles a la adsorción a la superficie de la roca y a las interacciones con los minerales, principal limitación en procesos de inyección de químicos.

1.4.4 Salinidad del Agua: la salinidad hace referencia al contenido de sales minerales disueltas en el agua. El sabor salado es debido al contenido de cloruro de sodio (NaCl). La salinidad varía según la intensidad de la evaporación o el aumento del aporte de agua dulce de los ríos con relación a la cantidad de agua. La acción y efecto de disminuir o aumentar la salinidad se le denomina desalinización y salinización respectivamente. Se ha comprobado que la mayor parte del agua presente en la tierra es salada.

³⁷ VALENCIA, A. "Los Surfactantes y su Desempeño Como Agentes de Estimulación de un Medio Poroso". Universidad Nacional de Colombia (tesis de regrado). 2010

1.4.5 Efectos de la Salinidad sobre las Soluciones Acuosas con Surfactantes: los electrolitos tienen una influencia muy grande sobre la CMC debido a que pueden alterar el poder solubilizante de una solución acuosa. Por otro lado, la presencia de solutos en la fase acuosa puede modificar tanto las interacciones favorables como desfavorables a la micelización.

La adición de grandes concentraciones de iones tiende a disminuir la solubilidad, en efecto disminuye la solvatación de la fase hidrofílica del surfactante. Por otra parte, producen una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas que resulta en un efecto de apantallamiento que reduce las fuerzas repulsivas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos efectos favorecen la formación de micelas y en general se puede decir que el aumento de electrolitos tiende a disminuir la CMC.

1.5 MEZCLAS DE SURFACTANTES

Los sistemas que se utilizan en proyectos de inyección de surfactantes contienen casi siempre mezclas de surfactantes, al igual que mezclas de aceites y de electrolitos, y esto por dos tipos de razones: es obligatorio utilizar mezclas, o se escogen mezclas con un cierto propósito³⁸.

La utilización de mezclas puede obedecer a una escogencia deliberada, como en los casos siguientes:

1. Cuando se quiere obtener dos propiedades a la vez, se pueden combinar dos sustancias, cada una de ellas teniendo una de las propiedades necesarias. Se tendrá entonces una mezcla con efectos independientes y acumulativos. Se puede así formular un polvo que contiene un detergente, un agente espumante

³⁸ ANTON, R. Mezclas de Surfactantes. Cuaderno FIRP S716-A. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 1993

y un secuestrante. El secuestrante sustrae los iones divalentes, y permite por tanto a los surfactantes desempeñar mejor su papel. En tal caso los efectos son aditivos e independientes los unos de los otros.

2. Con el fin de obtener una propiedad intermedia entre la de los dos componentes. En general se trata de la misma propiedad con diferentes grados de intensidad. El caso de las mezclas de surfactantes donde se calcula la hidrofobicidad por la regla HLD es uno de los ejemplos más simples. También se aplica a las mezclas de aceites y de electrólitos. De todas maneras, todo depende de la forma en la cual se combinen las propiedades para obtener un valor promedio.
3. Cuando se quiere obtener una propiedad nueva, distinta a la de las sustancias originales. Se puede estar en presencia de una nueva sustancia, en el sentido químico o físico del término. Es el caso de los sistemas donde los componentes presentan una fuerte interacción entre ellos. En todo sentido la mezcla no obedece a la noción de promedio dada por el párrafo anterior; al contrario, ella presenta muy fuertes desviaciones y se habla a menudo de sinergismo. Se puede a menudo considerar este caso como una situación extrema del caso anterior.

1.5.1 Mezclas de Surfactantes Aniónicos: a baja concentración y en condiciones de equilibrio que corresponden a la medida de tensión en un tensiómetro de gota giratoria, se define el surfactante por su n_{\min} . El parámetro n_{\min} es el número de átomos de carbonos del alcano que presenta el mínimo de tensión en condiciones estándares (1% NaCl, no alcohol).

Desde los primeros trabajos se ha constatado que en la gran mayoría de los casos (principalmente para los alquil aril sulfonatos) es posible aplicar una regla de mezcla lineal sobre el n_{min} :

$$(n_{min})M = \sum X_i(n_{min})_i \quad \text{Ecuación 4}$$

Se puede también correlacionar el n_{min} de un surfactante o de una mezcla con el peso molecular equivalente de la mezcla, lo que es particularmente práctico con productos comerciales como los sulfonatos de petróleo. Los estudios sistemáticos a alta concentración, relacionando la formulación óptima con el comportamiento trifásico, indican que la variable de barrido varía linealmente en función de la composición, e influye la pureza de los surfactantes involucrados.

1.5.1 Mezclas de Surfactantes No Iónicos: la formulación óptima para sistemas no iónicos se ha estudiado tanto a baja concentración, donde se busca el mínimo de tensión, como a alta concentración donde el comportamiento de fase indica la transición. Para los surfactantes no iónicos el número promedio de grupos óxido de etileno (EON) se calcula como el promedio aritmético para un producto comercial (distribución Poisson) como para las mezclas. En este caso se encuentra que la regla de mezcla sobre el EON es lineal.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1 Selección de Químicos: a continuación, se presentarán los surfactantes empleados para la generación de las mezclas binarias. La selección se basó en las propiedades que presentan en su estructura y las aplicaciones favorables obtenidas por los expertos del laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

ENORDET: Estos productos son usados en pilotos alrededor del mundo para demostrar el potencial de las tecnologías basadas en surfactantes para recuperar hidrocarburos de los yacimientos. Dentro de esta clasificación se encuentran el IOS y el AAS.

✓ *Sulfonato de oleofina interna (IOS)*

Pueden utilizarse en yacimientos de hasta 200°C. Los IOS tienen una solubilidad acuosa limitada, particularmente en salmueras que contienen niveles más altos de iones Ca^{2+} Y Mg^{2+} (salmueras duras); sin embargo, en mezclas con tensioactivos más solubles en agua tales como el alcohol alcoxi sulfato (AAS), y también en combinación con tensioactivos no iónicos como la serie del NEODOL, esta solubilidad acuosa puede mejorarse significativamente³⁹.

³⁹ SHELL GLOBAL. Enordet surfactants: Product range and Applications. EOR surfactants Type Benefits [online][citado 22 de marzo de 2018]. Disponible en: <http://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/higher-olefins-and-derivatives/enordet-surfactants.html>

La familia de estos surfactantes puede ser ampliamente usada en yacimientos de moderadas a altas temperaturas y de condiciones de salinidades bajas a altas. Estos químicos particularmente son apropiados para yacimientos de altas temperaturas debido a la estabilidad térmica del grupo sulfonato. Ha sido reportado también que las presencias de cadenas de PO unidas a las ramificaciones de los alcoholes adicionan una tolerancia a iones calcio y magnesio lo que hace particularmente este tipo de surfactantes interesantes para ser usados en yacimientos altamente salinos y con salmueras duras. Además, un grupo de conexión (PO Y EO) enlaza un grupo de alcohol hidrófobo con sulfonato aniónico, usado para cambiar el HLD de la molécula⁴⁰.

✓ *Alcohol alcoxi sulfato (AAS)*

Excelente tolerancia a la dureza del agua. Puede utilizarse hasta 60°C para formulaciones surfactante-polímero, ligeramente superior para formulaciones ASP (Álcali Surfactante Polímero).

Componentes como el óxido de propileno(PO) u óxido de etileno(EO) pueden ser incorporados en surfactantes de sulfato entre los grupos hidrofóbico e hidrofílico, y permitir al surfactante extenderse mucho más a lo largo de la fase acuosa y oleica para mejorar su rendimiento. La presencia de grupos EO y PO aumenta el comportamiento hidrofílico de los surfactantes mejorando la solubilidad acuosa y la tolerancia al calcio. Además, surfactantes con estos grupos han sido probados en laboratorio y han demostrado baja adsorción en núcleos de areniscas y carbonatos⁴¹.

NEODOL: Es un alcohol primario C₁₁ de alta pureza fabricado mediante el proceso de hidroformilación (SHF). Se puede usar en una variedad de aplicaciones. Es

⁴⁰ RANEY, K., et al. Development of Surfactants for Chemical Flooding at Difficult Reservoir Conditions. Rice University, Houston, Texas, USA. 2008.

⁴¹ TIPLEY, A. Development of ASP Formulations for Reactive Crude Oil in High Clay, High Temperature Reservoirs (Master of Science Thesis). The University of Texas at Austin. 2012.

principalmente utilizado para la fabricación de aceites lubricantes, etoxilatos de alcohol y etoxisulfatos de alcohol. Son solubilizadores superiores para la solubilidad acuosa de los surfactantes; la principal ventaja que ofrecen con respecto a los alcoholes de bajo peso molecular es su efectividad a concentraciones mucho más bajas, reduciendo así los costos de logística. También son menos volátiles, lo que minimiza los riesgos para la salud, la seguridad y el medio ambiente⁴².

En la tabla 3 se presentan las características de los químicos empleados para realizar las mezclas.

Tabla 3. Rango de grados de los tensoactivos para adaptarse al yacimiento

Químico	Tipo	Longitud de la cadena (No. De carbonos hidrofóbicos)	PO/EO promedio por unidad de alcohol (mol/mol)
Enordet J13131	AAS	C ₁₂₋₁₃	13 PO
Enordet J11111	AAS	C ₁₂₋₁₃	11 PO
Enordet O332	IOS	C ₁₅₋₁₈	—
Enordet O242	IOS	C ₂₀₋₂₄	—
Neodol 45-7	AE	C ₁₄₋₁₅	7 EO

Fuente: SHELL CHEMICALS. Enordet: Detergentes Para Recuperación Mejorada de Petróleo. 2015

Para una mayor comprensión y distinción de los surfactantes empleados se manejará la siguiente nomenclatura

Enordet J13131: AAS₁₃

⁴² SHELL CHEMICALS. Enordet: Detergentes Para Recuperación Mejorada de Petróleo. 2015

Enordet J11111: AAS₁₁

Enordet O332: IOS₁₅

Enordet O242: IOS₂₀

Neodol: AE

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema de estudio fue constituido por una fase orgánica compuesta por petróleo y una fase acuosa con diferentes proporciones de mezclas binarias de surfactantes a diferentes concentraciones de salinidad y dureza (NaCl y Ca⁺²). Se utilizó aceite negro de un campo ubicado al suroccidente de Colombia, con una gravedad de 27°API y una viscosidad de 10 cp @ 131°F. Todas las pruebas se realizaron a presión atmosférica y temperatura de 126 °F. El valor de temperatura tomado fue el mismo reportado para el campo del cual se produce el hidrocarburo.

2.2.1 Formulaciones: para el desarrollo del experimento se prepararon las siguientes soluciones

- ✓ Solución madre NaCl al 20%w/v

Para la preparación de la solución se agregaron 20g de NaCl y 80ml de agua tipo I (agua destilada).

- ✓ Solución madre CaCl₂ al 10% w/v

En el caso de la solución madre de CaCl₂ por ser di-hidratada presenta dos moléculas de H₂O por cada molécula de CaCl₂, teniéndose que corregir el cálculo de la siguiente manera:

50ml al 10%w/v equivale a 5g de CaCl₂ y 45ml H₂O (caso no hidratada).

$$0.1 * 50ml = 5g CaCl_2$$

$$\text{Por lo tanto: } 5g * \frac{111+(18*2)}{111} = 6.622g [CaCl_2 + 2H_2O]$$

- Peso molecular $CaCl_2$ – 111g/mol
- Peso molecular H_2O – 18 g/mol

Finalmente:

$$50ml \text{ sln total} - 6.622g CaCl_2 \text{ dihidratado} \\ = 43.38ml H_2O \text{ Tipo I}$$

- ✓ Surfactante AAS₁₃ al 5% w/v

Se agregaron 5g de AAS₁₃ y 95ml de agua tipo I (agua destilada).

- ✓ Surfactante AAS₁₁ al 5% w/v

Se agregaron 5g de AAS₁₁ y 95ml de agua tipo I (agua destilada).

- ✓ Surfactante IOS₁₅ al 5% w/v

Se agregaron 5g de IOS₁₅ y 95ml de agua tipo I (agua destilada).

- ✓ Surfactante IOS₂₀ al 5% w/v

Se agregaron 5g de IOS₂₀ y 95ml de agua tipo I (agua destilada).

- ✓ AE al 5% w/v

Se agregaron 5g de AE y 95ml de agua tipo I (agua destilada).

Después de obtener las soluciones principales, se procedió a establecer la matriz experimental, en la cual se plantearon mantener condiciones fijas de temperatura a 127°F y concentración de las mezclas a 0.2% w/v. Las variaciones en la matriz fueron las siguientes:

- Tres mezclas binarias: AAS₁₃ – IOS₁₅ / AAS₁₁ – IOS₂₀ / AAS₁₃ – AE
- Tres escenarios de salinidad: 2% / 5% / 10% STD
- Dos niveles de dureza del agua: Agua blanda (Solo NaCl) / Agua dura (10% STD son iones Ca^{+2})

- Cuatro proporciones de mezclas: 20:80 / 40:60 / 60:40 / 80:20

En la tabla 4 se presenta el esquema del arreglo experimental.

Tabla 4. Arreglo Experimental

Condiciones Fijas:		Temperatura = 126°F Concentración total de las mezclas = 0.2 %w/v			
3X	Mezclas Binarias de Surfactantes	AAS ₁₃ / IOS ₁₅	AAS ₁₁ / IOS ₂₀	AAS ₁₃ / AE	
3X	Salinidad Total % STD	2	5	10	
2X	Niveles de Dureza del Agua	Agua Blanda Solo NaCl		Agua Dura (10% STD son iones Ca ⁺²)	
4X	Proporción de Mezclas	20:80	40:60	60:40	80:20

Para las soluciones de surfactantes concentrados al 0.2%w/v se realizó la siguiente proporción:

$$\frac{0.2\%}{5\%} = [0.04] * 5ml \text{ Sln total} = 0.2 ml \text{ Surfactante}$$

Es importante entender que cada formulación está constituida por 5 ml de solución y que, de este total, 0.2 ml corresponden a la mezcla de surfactantes, en donde las mezclas binarias se realizaron en diferentes proporciones.

Para tener en cuenta el contenido de iones calcio (Ca⁺²) se realizó la siguiente proporción:

$$\frac{111 \frac{g}{mol} CaCl_2}{40 \frac{g}{mol} Ca} = 2.775$$

Para el estudio de la influencia de la dureza se crearon diferentes escenarios diluyendo cloruro de sodio (NaCl) al 2%, 5% y 10 % en peso equivalente a 20,000ppm; 50,000ppm y 100,000 ppm, y calcio (Ca) al 0.2%, 0.5% y 1% en peso

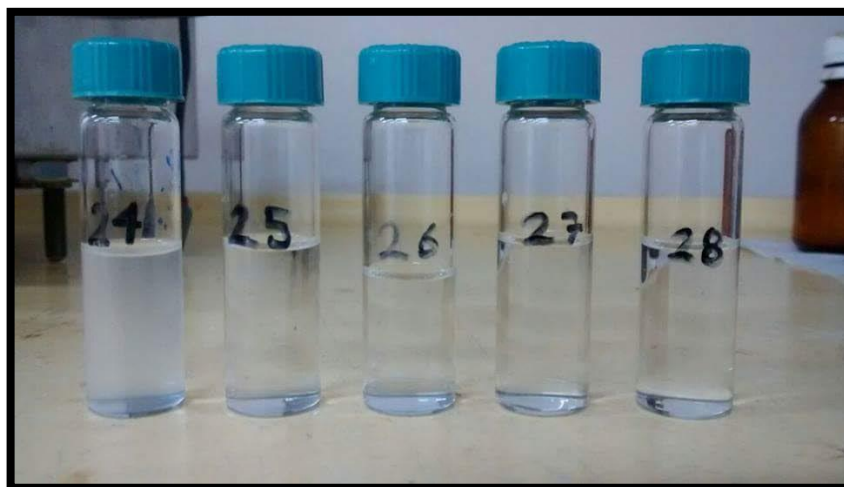
correspondiente a 2,000ppm; 5,000 ppm y 10,000ppm. Se evaluaron sistemas con dureza y sin dureza. Para el primer caso se utilizó la mezcla AAS₁₃ / IOS₁₅ al 2%, 5% y 10% de NaCl con 0% Ca⁺², y se varió la proporción de surfactantes a 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20 en cada variación de salinidad, para un total de 12 pruebas. Para el sistema de agua dura se reprodujeron nuevamente las pruebas variando al 2%NaCl-0.2%Ca⁺², 5%NaCl-0.5%Ca⁺² y 10%NaCl-1%Ca⁺².

La segunda mezcla empleada fue AAS₁₃ / AE al 2%, 5% y 10% NaCl con 0% Ca⁺²; se reprodujeron nuevamente las pruebas variando al 2%NaCl-0.2% Ca⁺², 5%NaCl-0.5% Ca⁺² y 10%NaCl-1% Ca⁺².

Finalmente, la última mezcla que se utilizó fue AAS₁₁ / IOS₂₀ al 2%, 5% y 10% NaCl con 0% Ca⁺², y se reprodujo nuevamente variando al 2%NaCl-0,2% Ca⁺², 5%NaCl-0,5% Ca⁺² y 10%NaCl-1% Ca⁺². En todos los casos se evaluó la proporción de surfactante en cada variación de salinidad-dureza para un total de 72 experimentos.

Cada formulación fue almacenada en viales con un tiempo de reposo mínimo de 10 horas, y posteriormente se analizó la estabilidad acuosa.

Figura 13. Viales con las Formulaciones Enumeradas Para Análisis de Estabilidad Acuosa



A continuación, el cálculo matemático con el que se realizaron las 72 formulaciones tomando como ejemplo base la mezcla AAS₁₃ / IOS₁₅ para agua blanda y para agua dura:

1. Agua Blanda

2% NaCl, 0%CaCl₂, Mezcla 20% AAS₁₃ - 80% IOS₁₅

- $\frac{2\%}{20\%} * 5ml = 0.5 ml Sln NaCl$
- $\frac{0.2\%}{5\%} = [0.04] * 5 * \frac{20}{100} = 0.04 ml AAS_{13}$
- $\frac{0.2\%}{5\%} = [0.04] * 5 * \frac{80}{100} = 0.16 ml IOS_{15}$
- $5ml Total - 0.5 NaCl - 0.2 surf = 4.3 ml H_2O$

2. Agua Dura

2%NaCl, 0.2%CaCl₂, Mezcla 20% AAS₁₃ - 80% IOS₁₅

- $\frac{0.2\%}{10\%} * 5ml * \frac{111}{40} = 0.2775 ml Sln CaCl_2$
- $\frac{2\%}{20\%} * 5ml - 0.2775ml = 0.2225 ml Sln NaCl$
- $\frac{0.2\%}{5\%} = [0.04] * 5 * \frac{20}{100} = 0.04 ml AAS_{13}$
- $\frac{0.2\%}{5\%} = [0.04] * 5 * \frac{80}{100} = 0.16 ml IOS_{15}$
- $5ml Total - 0.2225 NaCl - 0.2775CaCl_2 - 0.2 surf = 4.3 ml H_2O$

2.2.2 Equipo

- *Tensiómetro de la Gota Giratoria*

Instrumento estándar de laboratorio utilizado para medir la tensión interfacial. Este método es aplicable particularmente a tensiones bajas menores a 1mN/m y especialmente por debajo de 10^{-2} mN/m, como puede ocurrir cuando se emplean tensioactivos en la recuperación mejorada de hidrocarburos. Utiliza un tubo capilar que contiene una gota de la fase menos densa (crudo) dentro de la más densa (solución acuosa). Cuando se hace girar el tubo a lo largo de su eje a alta velocidad, las fuerzas resultantes centran la gota en el eje del tubo y la deforman. La tensión interfacial es una función de la deformación que sufre la gota, las densidades de los líquidos y la velocidad de rotación⁴³. La ecuación que modela este sistema es llamada fórmula de Vonnegut⁴⁴:

$$TIF = 0.000000144 \Delta\rho \omega^2 Dg^3 = \frac{mN}{m} \text{ o } \frac{Dina}{cm} \text{ Ecuación 5}$$

Donde:

$$\Delta\rho = \text{Densidad solución} - \text{Densidad aceite} = \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

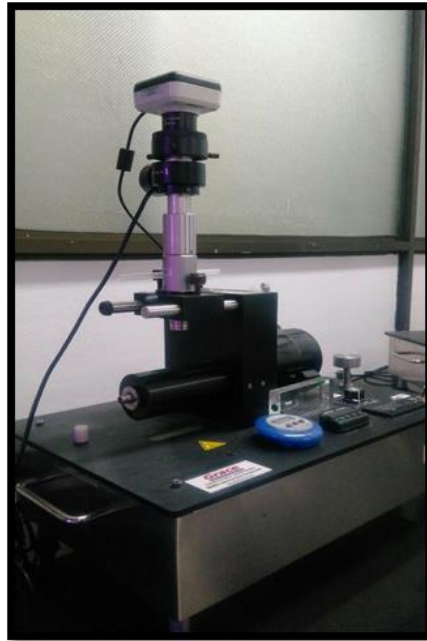
$$\omega = \text{velocidad de rotación} = [rpm]$$

$$Dg = \text{Diámetro de la gota} = [mm]$$

Figura 14. Tensiómetro de la gota giratoria

⁴³ SCHLUMBERGER. Tensiómetro de Gota Giratoria. Recuperación Mejorada de Petróleo. Recuperado de <https://goo.gl/Nu8zKt>

⁴⁴ SALAGER, J. Principio del Tensiómetro de la Gota Giratoria. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 2005

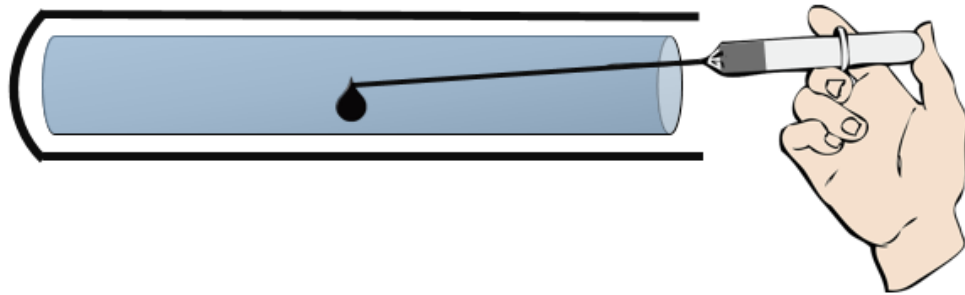


2.2.3 Montaje experimental: el procedimiento para el montaje de la formulación en el tensiómetro consistió en llenar el capilar con la formulación de cada surfactante con ayuda de una jeringa, cerciorándose que no quedaran burbujas de aire dentro del capilar (Figura 15). Después de saturar el capilar, con otra jeringa se inyectó cuidadosamente la gota de crudo hasta 2 cm antes de la punta cerrada del capilar (Figura 16).

Figura 15. Tubo Capilar de Diámetro Interno de 2mm



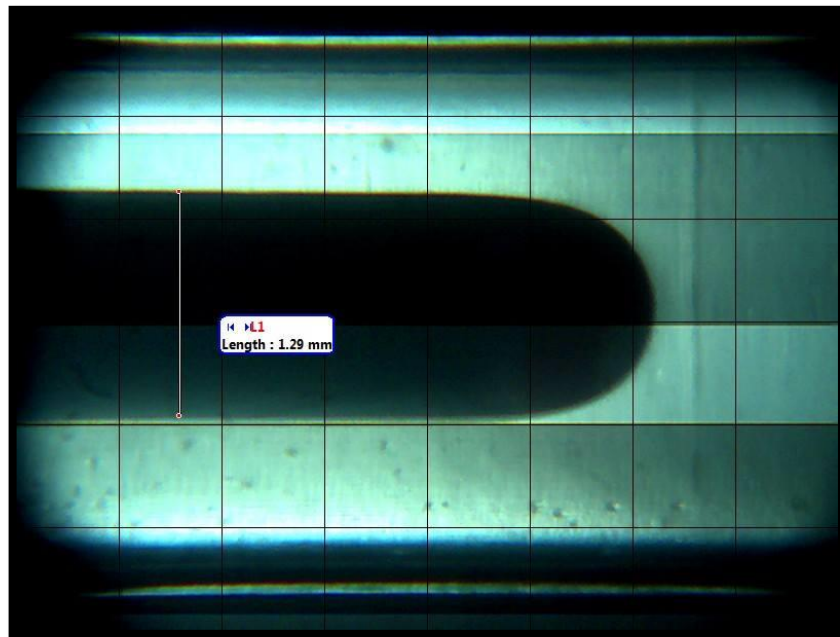
Figura 16. Gota de Crudo en el Capilar



Una vez la gota se estabilizó, se introdujo cuidadosamente en el equipo (figura 14), se selló correctamente y se hizo rotar a una velocidad ascendente, controlada de manera que la gota de crudo esférica alcance una longitud 4 veces mayor a su diámetro, haciendo válida la medición. Durante 1 hora se mantuvo cada muestra rotando a temperatura de 126 °F y posteriormente se hizo la medición del diámetro de la gota de crudo a través del software especial Motic que trae consigo una cámara incorporada, calibrada para la observación a escala. El tipo de imagen obtenida se presenta en la figura 17.

Una vez tomado el dato del diámetro y antes de apagar el equipo, se tomó la velocidad de rotación en revoluciones por minuto. Posteriormente, se realizó una tabla con todos los datos para cada formulación, y con la ecuación de Vonnegut se calcularon las tensiones interfaciales (Ver Anexo A).

Figura 17. Captura de Imagen del Software en Proceso de Medición del Diámetro de Gota de Crudo en la Formulación.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentarán los resultados y el análisis de las pruebas obtenidas para las tres mezclas binarias de surfactantes: análisis de estabilidad acuosa, zonas óptimas y análisis de tensión interfacial con respecto a salinidad y dureza.

3.1 ESTABILIDAD ACUOSA

A continuación, se explican con detalle los resultados de la observación de estabilidad acuosa de las 72 formulaciones de mezclas binarias de surfactantes.

3.1.1 Descripción de la Estabilidad Acuosa

- *Muestras 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 8*

La mezcla presenta un poco de turbidez. En el fondo se evidencia la formación de esferas de surfactante depositadas y acopladas de manera ordenada.

- *Muestra 9*

Se forma una fase de cremado (blanca) en la interfase aire-solución. Muestra con cremado.

- *Muestra 10, 11 y 12*

La mezcla presenta un poco de turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la mezcla completamente. Solución turbia.

- *Muestra 13*

Esta muestra evidencia precipitación de una fase en el fondo, en forma de pequeños granos de sal. Solución precipitada.

- *Muestra 14, 15 y 16*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 17*

La mezcla presenta un poco de turbidez. En el fondo se evidencia la formación de esferas de surfactante acopladas de manera ordenada junto con granos precipitados. Solución precipitada.

- *Muestra 18*

Esta muestra evidencia precipitación de una fase en el fondo, en forma de pequeños granos de sal. Solución precipitada.

- *Muestra 19*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 20*

La mezcla presenta un poco de turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 21 y 22*

Esta muestra evidencia precipitación de una fase en el fondo, en forma de pequeños granos de sal. Solución precipitada.

- *Muestra 23 y 24*

La mezcla presenta turbidez en un menor grado, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 25, 26, 27, 28, 29 y 30*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 31*

La mezcla presenta turbidez en un menor grado, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 32, 33, 34, 35 y 36*

La mezcla presenta un poco de turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 37, 38, 39, 40 y 41*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea. *Muestra 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 y 49*

La mezcla presenta un poco de turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 50, 51 y 52*

Se observa una mínima turbidez. Se presenta buena solubilización del surfactante en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 53 y 54*

La mezcla presenta turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 55 y 56*

La mezcla presenta turbidez con un mínimo de precipitados, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 57, 58, 59 y 60*

Mezcla turbia en la cual también se forma una fase de cremado (blanca) en la interfase aire-solución. Mezcla con cremado.

- *Muestra 61, 62 y 63*

La mezcla presenta alta turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 64*

Se observa homogeneidad en toda la solución, debido a que el surfactante se solubilizó completamente en la mezcla. Solución homogénea.

- *Muestra 65, 66, 67 y 68*

La mezcla presenta alta turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

- *Muestra 69*

Mezcla turbia en la cual se forma una fase de cremado (blanca) en la interfase aire-solución. Mezcla con cremado.

- *Muestra 70, 71 y 72*

La mezcla presenta alta turbidez, se infiere que el surfactante no fue solubilizado en la solución completamente. Solución turbia.

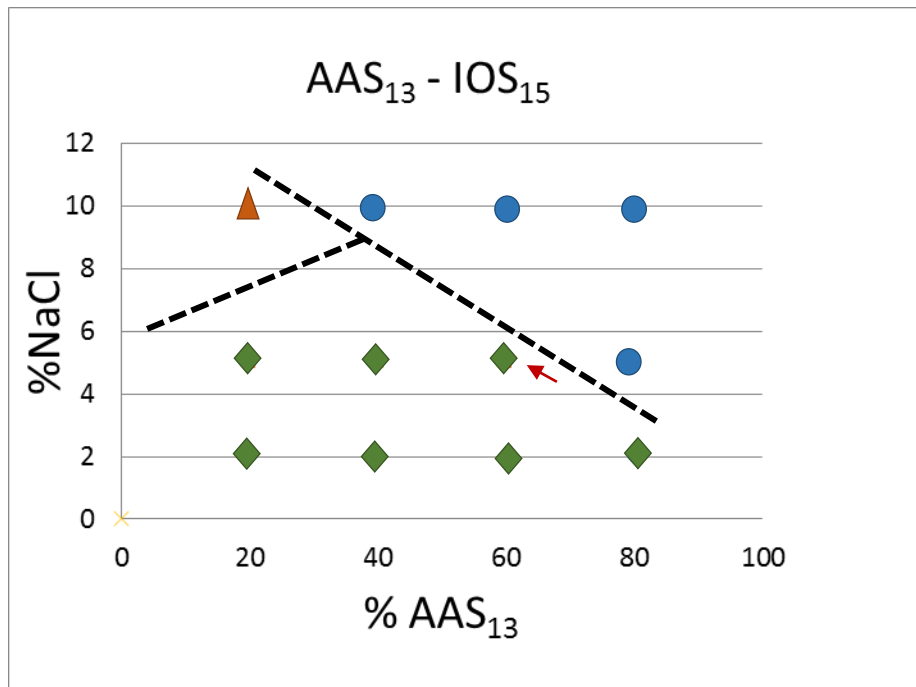
3.1.2 Análisis de Estabilidad Acuosa

3.1.2.1 Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅: a continuación, se presentará el análisis de las 24 formulaciones correspondientes a la mezcla entre el Alcohol Alcoxi Sulfato (13 PO) y el Sulfonato de Oleofina Interna (con 15 carbonos en su cadena lipofílica). Doce de las formulaciones se evaluaron en un sistema de agua blanda y los doce restantes en un sistema de agua dura.

✓ Sistema en Agua Blanda

La mezcla presenta buena solubilización para concentraciones iguales a 2% de NaCl, por encima de este valor a concentraciones de 5% de NaCl se mantiene una buena solubilización; sin embargo, cuando la proporción de IOS₁₅ disminuye, la solubilización se reduce. Para la concentración de 10% de NaCl se evidencia turbidez en las muestras y cremado particularmente para la mezcla cuya proporción es 20:80. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de $7,2 \times 10^{-3}$ dina/cm (Anexo A).

Figura 18. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅ / Agua Blanda

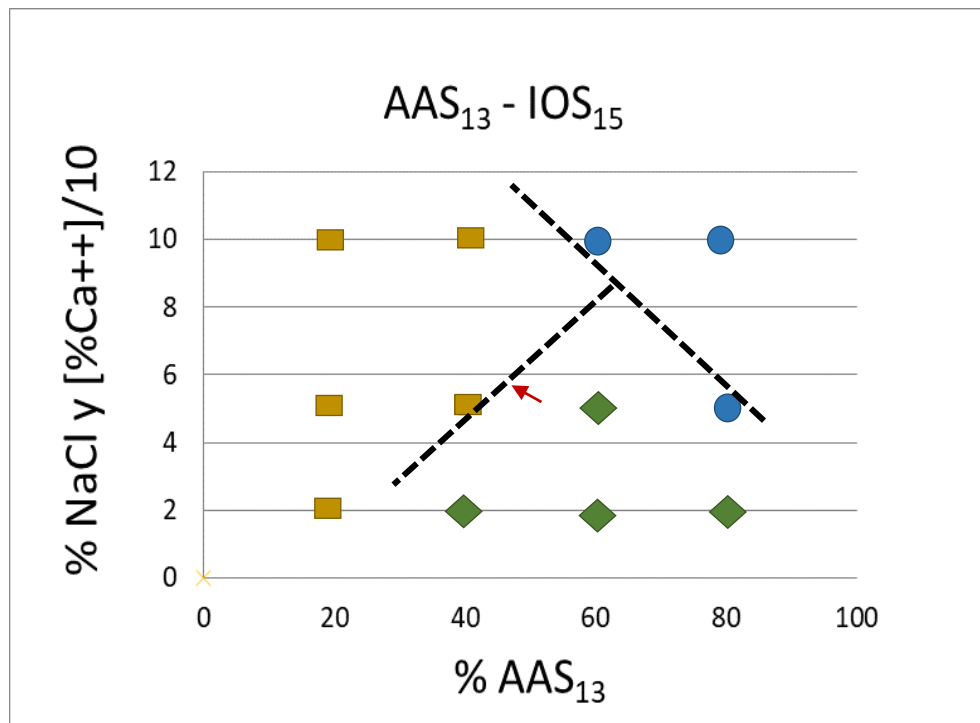


● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

✓ Sistema en Agua Dura

La mezcla presenta una buena solubilización para concentraciones de 2% de NaCl; se evidencia precipitación cuando se tiene una menor concentración de AAS₁₃. Para concentraciones de 5 y 10 % se evidencia una mayor precipitación de tensioactivo cuando la concentración de AAS₁₃ disminuye. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de $8,6 \times 10^{-3}$ dina/cm (Anexo A).

Figura 19. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅ / Agua Dura



● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

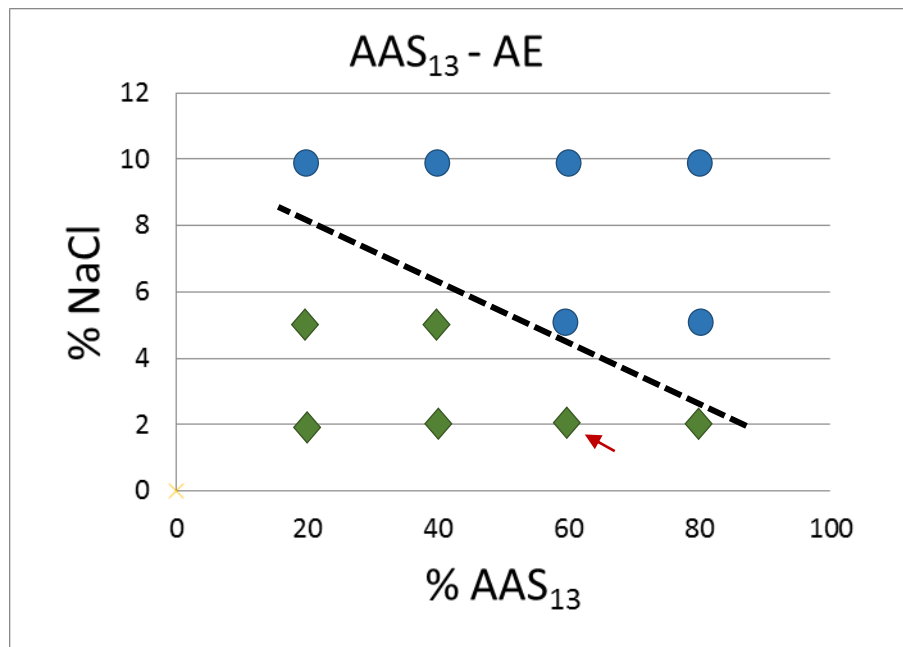
Para ambos sistemas se demuestra que un medio altamente salino afecta la solubilización del surfactante de manera negativa. La presencia de PO en el surfactante AAS₁₃ aumenta el comportamiento hidrófilo de la mezcla mejorando la solubilidad acuosa y en un sistema con agua dura aporta una mayor tolerancia al ion calcio.

3.1.2.2 Mezcla AAS₁₃ – AE: al igual que en la anterior mezcla, se presentará el análisis de las 24 formulaciones correspondientes a la mezcla entre el Alcohol Alcoxi Sulfato (13 PO) y el Alcohol Etoxilado. Doce de las formulaciones se evaluaron en un sistema de agua blanda y los doce restantes en un sistema de agua dura.

✓ *Sistema en Agua Blanda*

Cuando se tienen concentraciones de 2% de NaCl la solubilización del surfactante es excelente. Para concentraciones de 5% de NaCl la mezcla presenta turbidez cuando la concentración de AE disminuye, por otro lado, para concentraciones de 10% de NaCl la mezcla no consigue estabilizarse y presenta turbidez. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de 2.74×10^{-2} dina/cm (Anexo A).

Figura 20. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₃ – AE / Agua Blanda

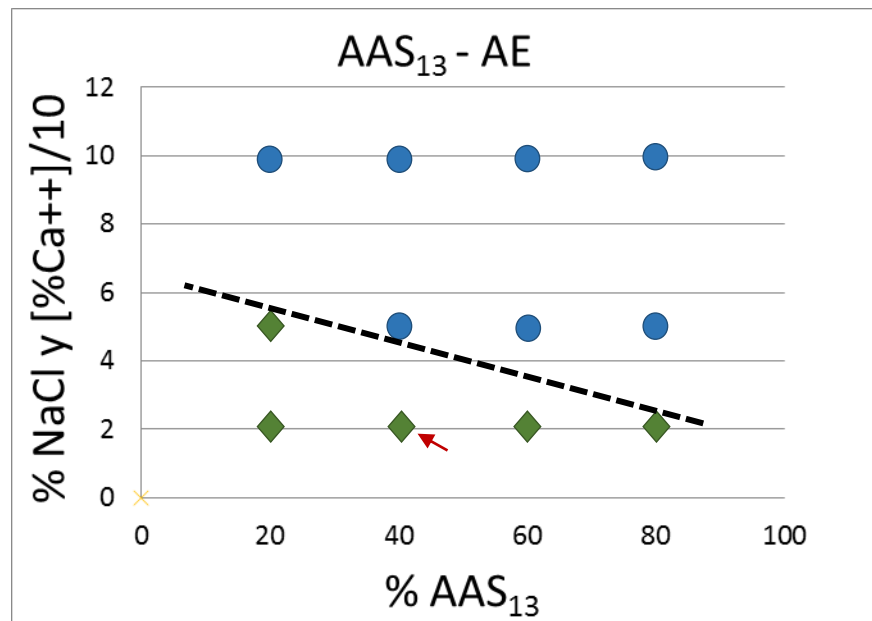


● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

✓ Sistema en Agua Dura

El comportamiento de las mezclas en cuanto a su estabilidad acuosa es análogo al sistema de agua blanda. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de 1.13×10^{-2} dina/cm (Anexo A).

Figura 21. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₃ – AE / Agua Dura



● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

Esta mezcla en particular presenta una buena tolerancia al calcio, debido a la presencia de grupos EO y PO contenidos en el AE y AAS₁₃ respectivamente, componentes que además mejoran la estabilidad acuosa.

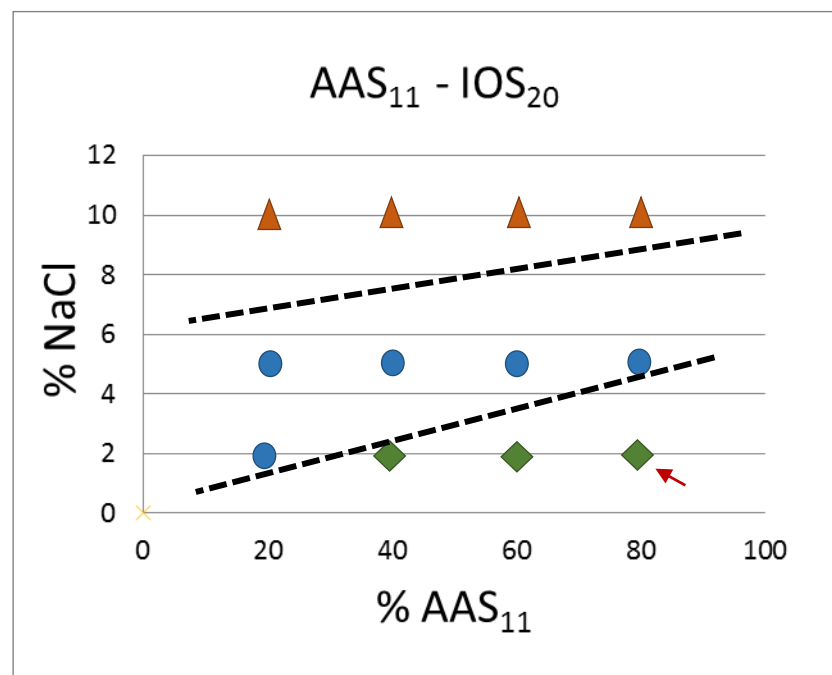
3.1.2.3 Mezcla AAS₁₁ – IOS₂₀: finalmente, se presenta el análisis de las 24 formulaciones correspondientes a la mezcla entre el Alcohol Alcoxi Sulfato (11 PO) y el Sulfonato de Oleofina Interna (con 20 carbonos en su cadena lipofílica). Doce de las formulaciones se evaluaron en un sistema de agua blanda y los doce restantes en un sistema de agua dura.

✓ *Sistema en Agua Blanda*

En concentraciones de 2% de NaCl se tienen mezclas homogéneas; sin embargo, cuando aumenta la concentración de IOS₂₀ la mezcla presenta turbidez. El

comportamiento de la mezcla se ve afectado por valores altos y medios de concentración salina, esto genera que se presente turbidez para un 5% de NaCl y cremado para un 10% de NaCl. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de 7×10^{-3} dina/cm (Anexo A).

Figura 22. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₁ – IOS₂₀ / Agua Blanda



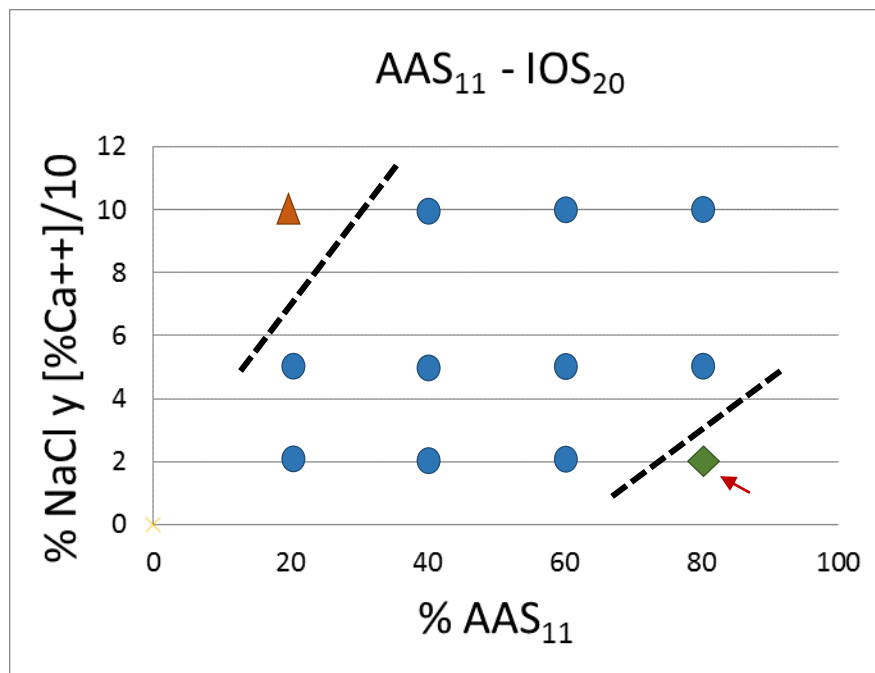
● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

✓ *Sistema en Agua Dura*

Para una concentración de 2% de NaCl y 0,2% de Ca²⁺ hay una buena solubilización del surfactante cuando se tiene una concentración alta de AAS₁₁; para bajas concentraciones de este tensioactivo bajo las mismas condiciones de

dureza y salinidad al aumentar estos parámetros (5% NaCl/0,5% Ca²⁺ y 10%NaCl/1%Ca²⁺) se evidencia una turbidez en las mezclas. La flecha roja indica la muestra en la cual se obtuvo el mínimo valor de tensión interfacial con un valor de $1,457 \times 10^{-1}$ dina/cm (Anexo A).

Figura 23. Estabilidad Acuosa / Mezcla AAS₁₁ - IOS₂₀ / Agua Dura



● Turbia ■ Precipitado ▲ Cremado ◆ Homogénea

La mezcla demuestra inestabilidad acuosa para sistemas blandos y duros. Se evidencia que a mayor concentración de IOS₂₀ la estabilidad acuosa disminuye, puesto que este químico tiene propiedades hidrófobas; por su parte, el surfactante AAS₁₁ presenta menos grupos PO, por lo cual se genera una menor solubilización acuosa y tolerancia a iones Ca²⁺.

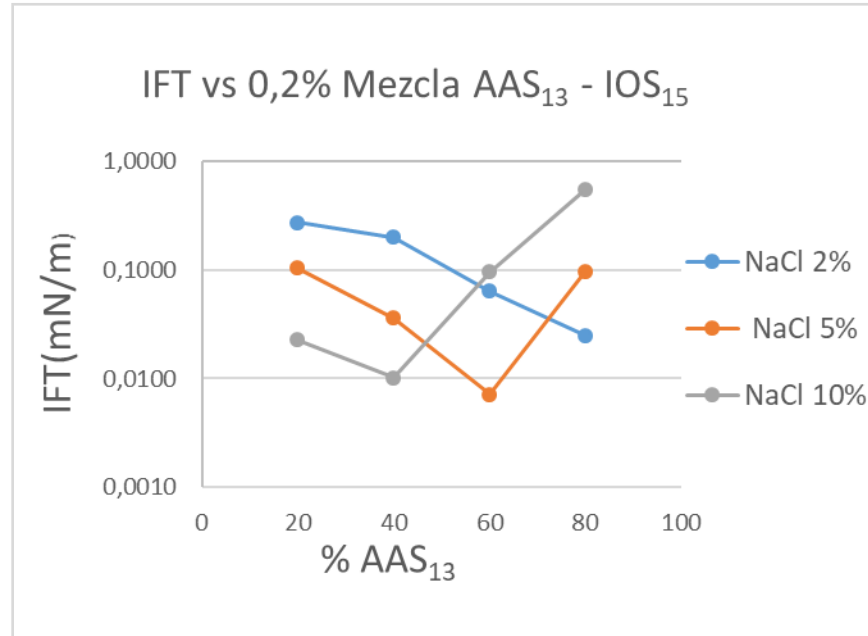
3.2 TENSIÓN INTERFACIAL

3.2.1 Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅

✓ *Sistema en Agua Blanda*

El análisis sobre la eficiencia en la reducción de la IFT, para este sistema, demostró que el menor valor de tensión obtenido con esta mezcla para agua blanda fue de 0,0072 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 60:40 y una salinidad óptima de 5% de NaCl.

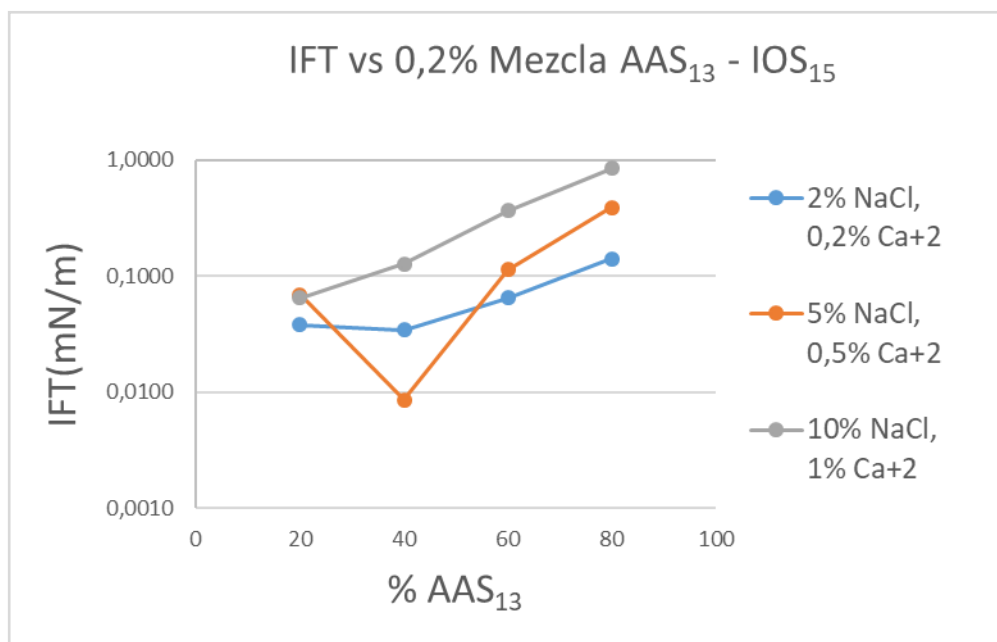
Figura 24. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₃ para Agua Blanda



✓ Sistema en Agua Dura

Para el sistema en agua dura con un 0,5% de Ca^{+2} el menor valor de IFT fue de 0,0086 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 40:60 y una salinidad óptima de 5% de NaCl. Los valores obtenidos en esta prueba sostienen la teoría planteada en la literatura a cerca de la existencia de un valor óptimo de salinidad, puesto que siendo un valor intermedio entre los tres valores de salinidad planteados se logró obtener la mayor reducción en la tensión.

Figura 25. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₃ para Agua Dura



Generalmente, al introducir iones divalentes a un sistema se genera una pérdida de la eficiencia; sin embargo, en este caso, se presume una compensación debido a la generación de una nueva especie en sitio (jabón de calcio) que consiste en la unión de dos moléculas de surfactante con un ion divalente de calcio, esta especie

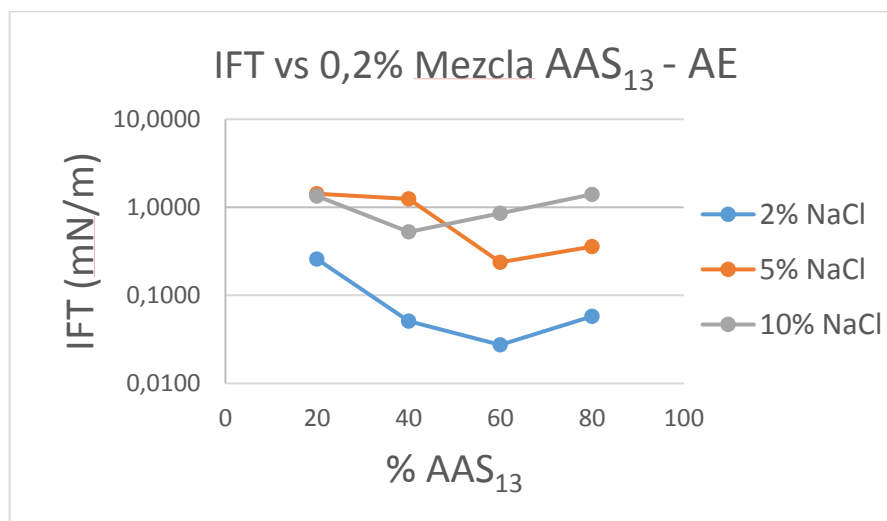
logra actuar sinérgicamente con las dos familias de surfactante obteniendo de esta manera un valor bajo de IFT. Es decir, la variación de parámetros puede favorecer o no el sistema. Remitiendo el análisis a los resultados con respecto a la estabilidad acuosa, cabe resaltar la gran actividad interfacial de un surfactante cuando este se encuentra precipitado, se puede entender su buen desempeño dado que el surfactante no tiene una tendencia específica al agua o al aceite, por el contrario, se encuentra en la interfase disminuyendo la diferencia de tensión entre las fases.

3.2.2 Mezcla AAS₁₃ – AE

✓ Sistema en Agua Blanda

Sobre la eficiencia en la reducción de la IFT, para este sistema, se evidenció que el menor valor de tensión obtenido con esta mezcla para agua blanda fue de 0,0274 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 60:40 y una salinidad óptima de 2% de NaCl.

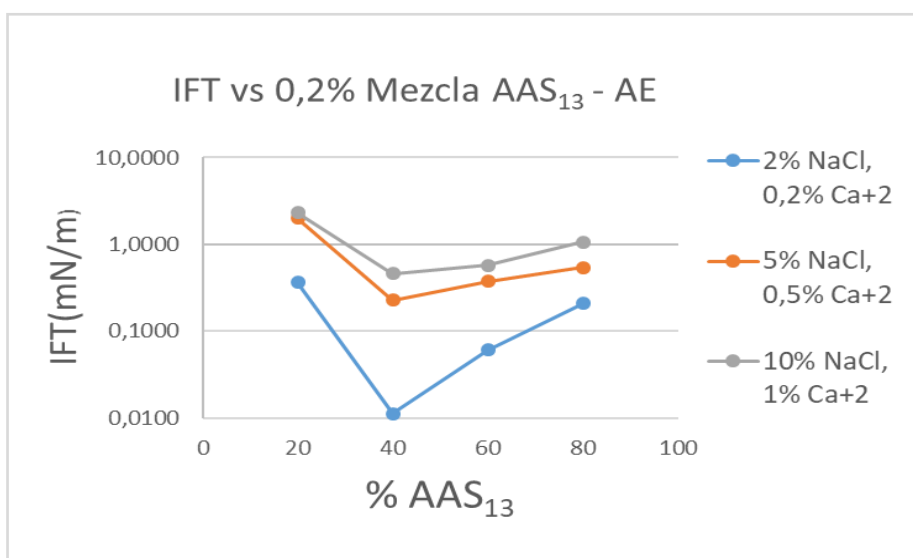
Figura 26. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₃ para Agua Blanda



✓ Sistema en Agua Dura

La máxima reducción de IFT obtenida para este sistema fue de 0,0113 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 40:60, una salinidad óptima de 2% y una dureza 0,2% Ca^{+2} .

Figura 27. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₃ para Agua Dura



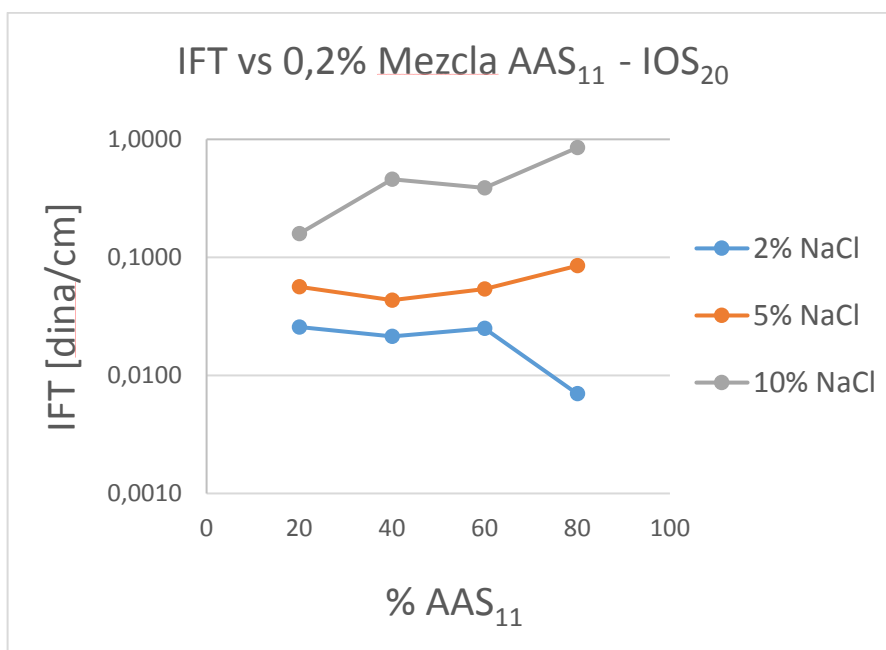
El presente estudio soporta las teorías planteadas sobre el sinergismo que se genera al mezclar un surfactante aniónico con uno no iónico, debido a que los resultados no presentan un cambio significativo en condiciones de alta dureza respecto al escenario sin dureza. Esto permite entender que el tensioactivo no iónico pudo contrarrestar los efectos negativos causados por la presencia de cationes divalentes, y aunque no presenta una mayor actividad interfacial, permite demostrar la importancia de este tipo de surfactantes en escenarios de alta dureza.

3.2.3 Mezcla AAS₁₁ – IOS₂₀

✓ *Sistema en Agua Blanda*

El menor valor de IFT registrado para el sistema de agua blanda fue de 0,0070 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 80:20 y una salinidad óptima de 2% de NaCl.

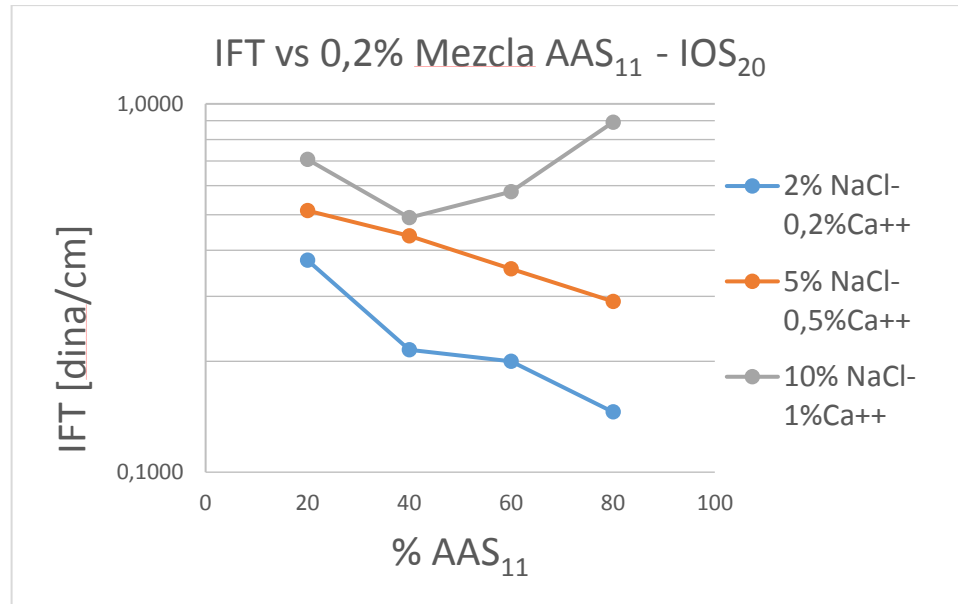
Figura 28. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₁ para Agua Blanda



✓ *Sistema en Agua Dura*

Para el sistema en agua dura con un 0,2% de Ca^{2+} , el menor valor de IFT fue de 0,1457 [dina/cm], se obtuvo con una proporción 80:20 y una salinidad óptima de 2% de NaCl.

Figura 29. Tensión Interfacial vs Concentración del Surfactante AAS₁₁ para Agua Dura



Se evidenció que incluso cuando se utilizan familias iguales de surfactantes los resultados no son semejantes. Comparada con la primera mezcla, ésta presentó un menor desempeño y en condiciones de alta dureza la tolerancia al ion calcio se redujo significativamente. La variación que se hizo con respecto a la primera mezcla (AAS₁₃ - IOS₁₅) fue disminuir el HLD de un tensioactivo haciendo que presentara menor solubilidad al agua. Por esto el tensioactivo se ubicó más favorablemente en la zona de petróleo y no hubo un efecto sinérgico que permitiera obtener buenos resultados de tensión en ambientes más agresivos. Es posible deducir que la semejanza entre familias para mezclas de surfactantes no garantiza semejanza en resultados de tensiometría, debido a las variaciones en estructura.

3.3 ZONAS ÓPTIMAS

Los mapas que se presentarán a continuación representan las zonas óptimas en las cuales se obtienen los mejores valores de IFT para una posible inyección de surfactantes, teniendo en cuenta los escenarios y las condiciones empleadas durante el desarrollo del trabajo.

Para la lectura de los mapas, en el eje de las abscisas se encuentra el porcentaje del surfactante descrito y el porcentaje restante corresponde al tensioactivo mezclado; en el eje de las ordenadas se encuentra la concentración de sal y dureza de la solución. Las zonas en tonos grises representan los valores de IFT, el blanco hace referencia a la zona en la cual la tensión interfacial es más baja (zona óptima).

3.3.1 Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅

✓ *Sistema en Agua Blanda*

La zona en la cual se obtiene una óptima reducción de la tensión interfacial presenta un comportamiento lineal en donde se observa que a medida que aumenta la salinidad se debe reducir la concentración de AAS₁₃ (Figura 30).

✓ *Sistema en Agua Dura*

El rango óptimo de dureza en el cual se obtienen los menores valores de IFT está entre el 0,2 y 0,5% de Ca^{+2} , para concentraciones del 20 al 60% de AAS₁₃ (Figura 31).

Figura 30. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅ en Agua Blanda

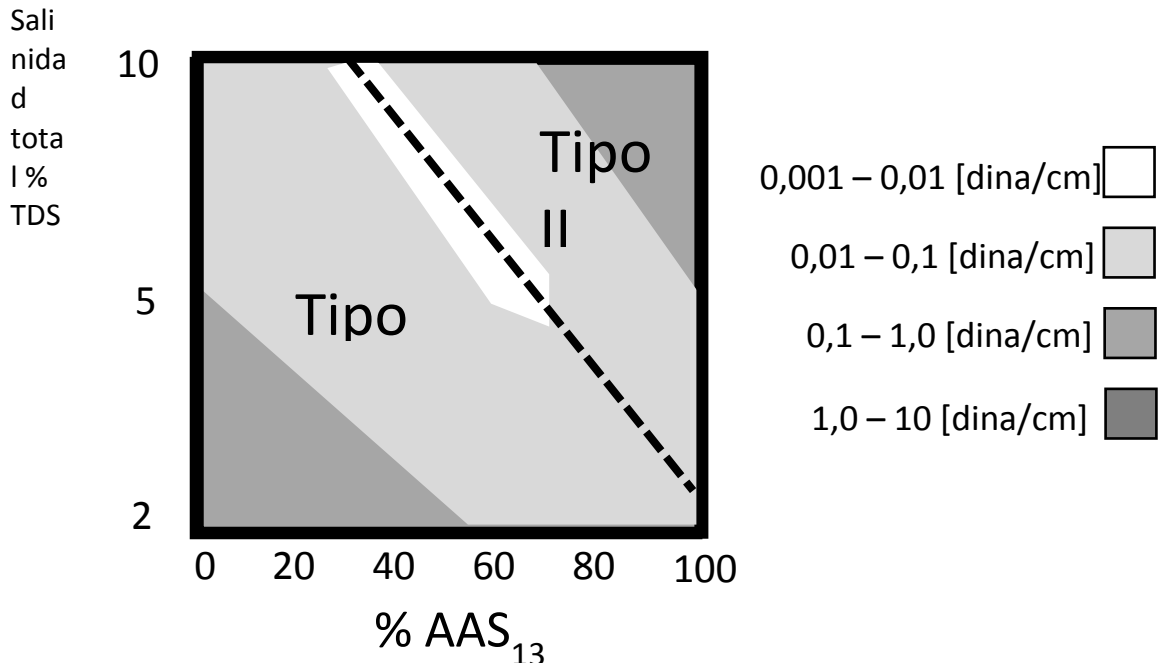
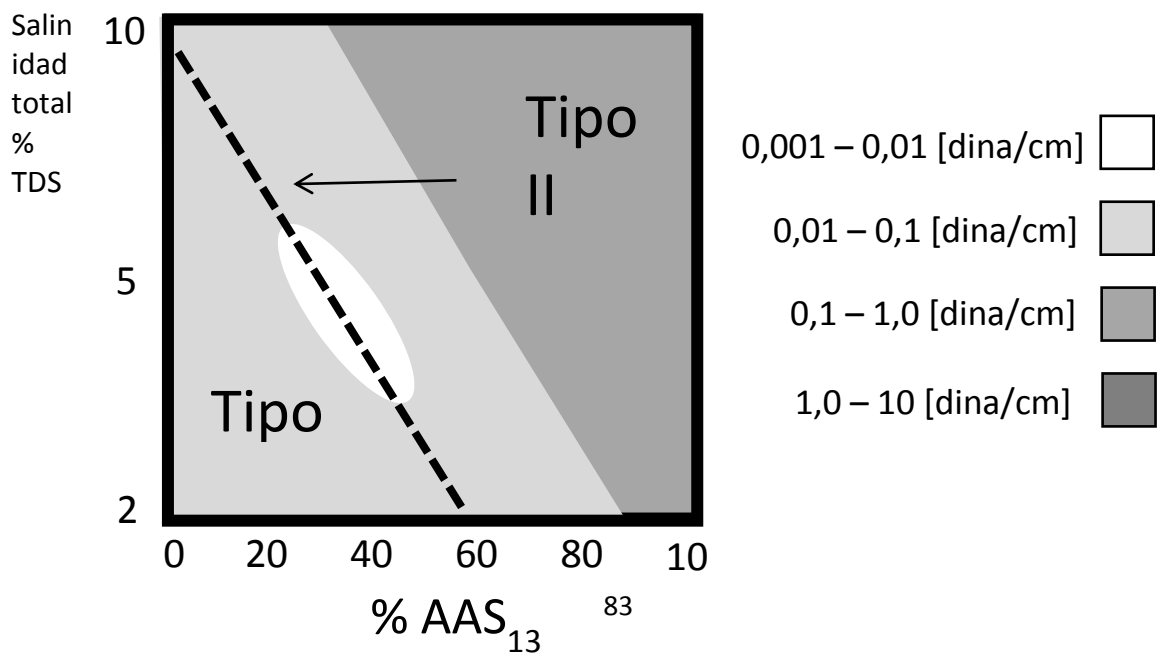


Figura 31. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS₁₃ - IOS₁₅ en Agua Dura



3.3.2 Mezcla AAS₁₃ – AE

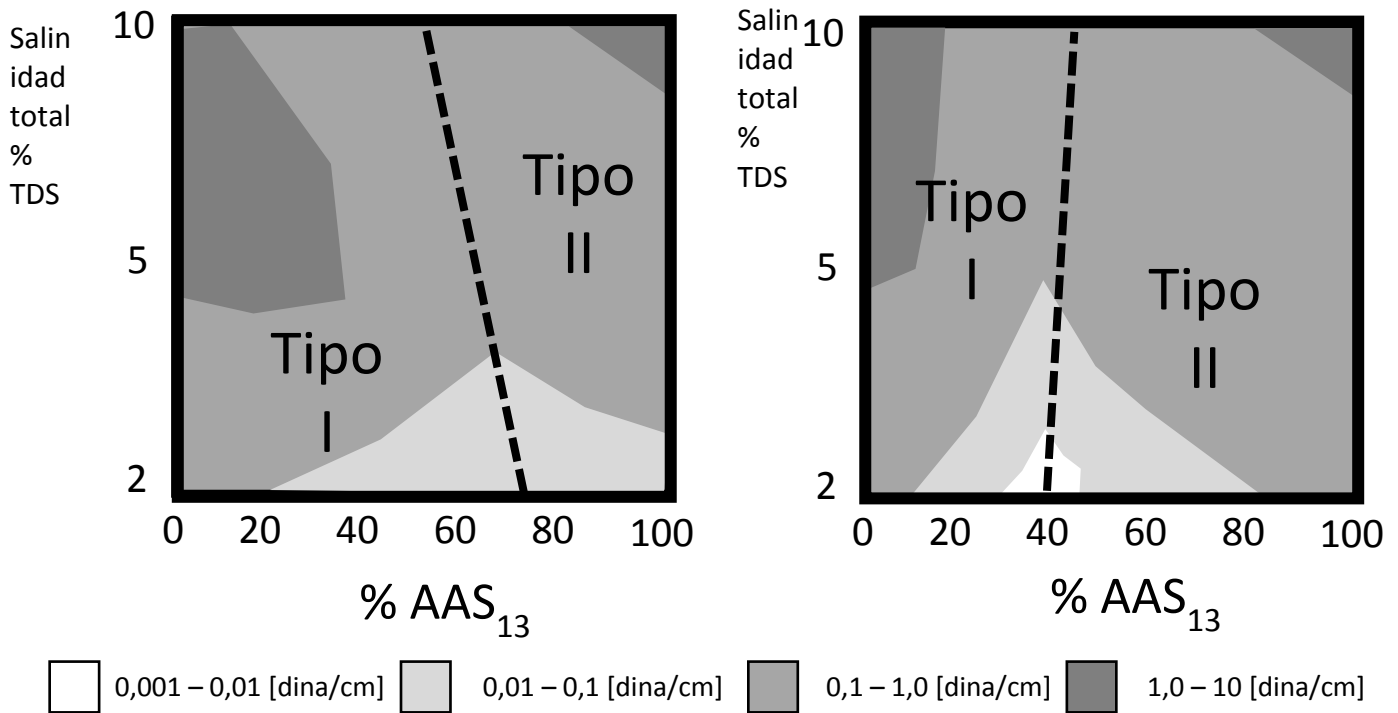
✓ *Sistema en Agua Blanda*

Como se puede observar en la figura 32 (gráfica izquierda), la zona de salinidad óptima se encuentra para valores bajos del 2% de NaCl con concentraciones del 50 al 70% de AAS₁₃.

✓ *Sistema en Agua Dura*

El rango óptimo de dureza es cercano al 0,2% de ca⁺², para concentraciones entre 40 y 50% de AAS₁₃ (gráfica derecha).

Figura 32. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS₁₃ – AE en Agua Blanda (Izquierda) y Agua Dura (Derecha)



3.3.3 Mezcla AAS₁₁ – IOS₂₀

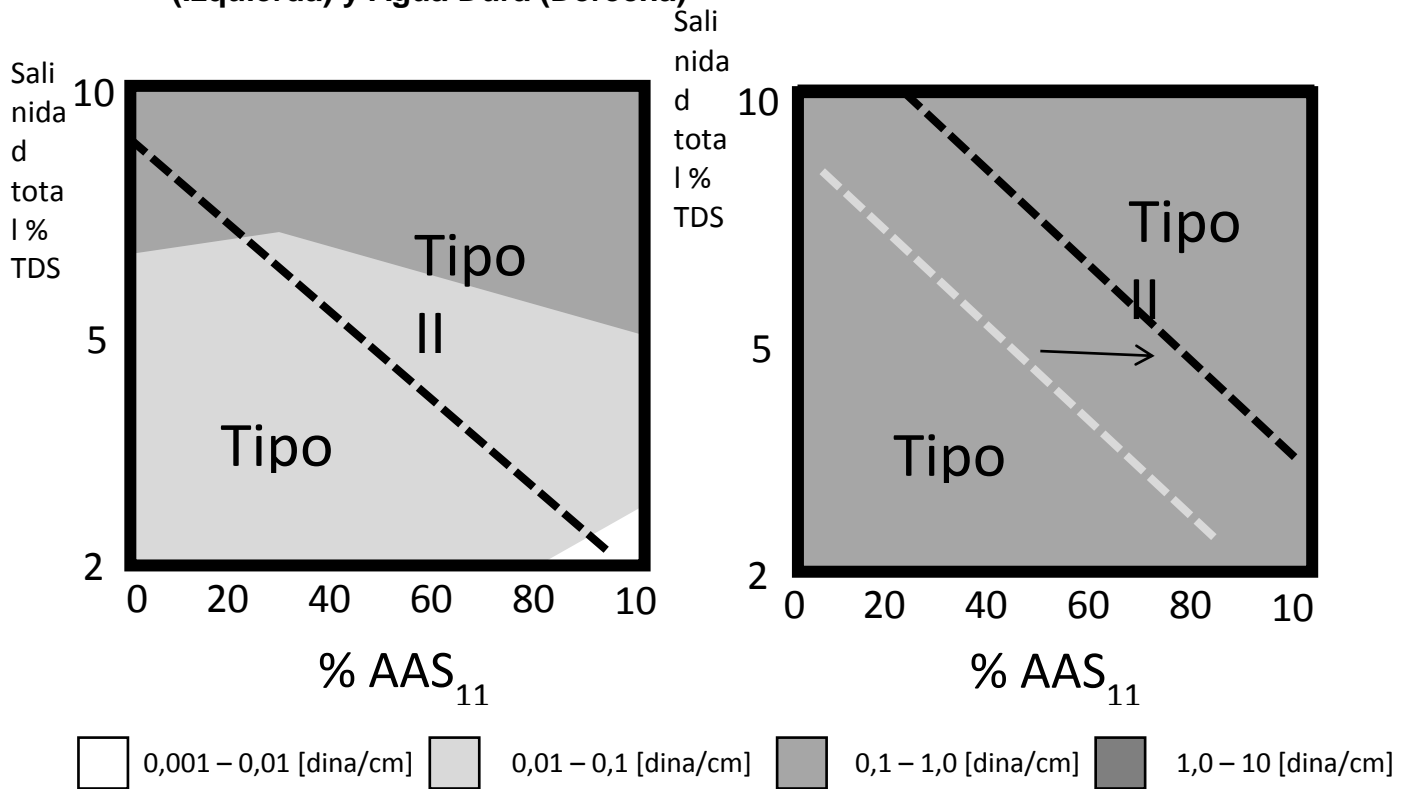
✓ Sistema en Agua Blanda

La zona de IFT óptima se encuentra en un rango estrecho de 2 al 3% de NaCl para proporciones de mezcla del 80 al 100% AAS₁₁.

✓ Sistema en Agua Dura

Dentro de los parámetros analizados en el estudio no se encuentra una zona óptima en la cual se puedan obtener valores bajos de IFT, en este caso la mínima tensión que puede obtenerse varía entre 0,1 y 0,15 [dina/cm], para una dureza de 0,2% ca²⁺ con concentraciones mayores al 80% de AAS₁₁.

Figura 33. Zonas Óptimas de IFT para la Mezcla AAS₁₃ – AE en Agua Blanda (Izquierda) y Agua Dura (Derecha)



Para las mezclas AAS₁₃ - IOS₁₅ y AAS₁₁ – IOS₂₀ que corresponden a las mismas familias, se observa que el comportamiento fue significativamente diferente. Se demostró que haber utilizado un surfactante menos hidrófilo disminuyó la eficiencia drásticamente en el rendimiento de la mezcla en presencia de un medio acuoso de alta dureza. De igual manera, haber reducido 2 grupos PO al hacer el cambio de surfactante AAS₁₃ por AAS₁₁, evidencia que un pequeño cambio en estos componentes afecta la eficiencia del proceso de reducción de tensión interfacial, y por tal razón los tensioactivos se encuentran disponibles en cantidades comerciales con diferencias en su estructura que parecen ser mínimas, pero con respuestas en ambientes iguales muy diferentes.

Los resultados obtenidos con la mezcla AAS₁₁ – AE permitieron dar soporte a la teoría constatada en la literatura sobre el aporte sinérgico que brinda un surfactante no iónico en cuanto a la resistencia al contenido de cationes divalentes. En los dos sistemas de dureza planteados (agua blanda y agua dura) se presentaron respuestas similares en cuanto a estabilidad acuosa y tensión interfacial.

4. CONCLUSIONES

- La dureza del agua sobre la tensión interfacial para una mezcla de surfactantes tiene un efecto positivo cuando se encuentra un valor determinado (óptimo) que permite obtener los mínimos valores de tensión interfacial, es decir, no mantiene una relación directa o inversa con la disminución de la IFT.
- Para las diferentes mezclas, cuanto más alta era la dureza, su estabilidad acuosa se reducía implicando que el surfactante perdiera capacidad de extenderse en la salmuera; se demostró que al llevar el surfactante a su límite de solubilidad, más activo se hace en la interfase; sin embargo, es importante no exceder el límite, es decir, no sobrepasar el valor óptimo para que el tensioactivo pueda actuar adecuadamente.
- El mejor resultado en cuanto a la reducción de tensión interfacial se encontró en la mezcla de dos surfactantes aniónicos, la mezcla Surf. 1 / Surf. 3 en una proporción 40:60 con una salinidad óptima de 5% de NaCl y un medio muy duro de 0,5% de Ca⁺². Se concluye que bajo estos parámetros se encontraron las condiciones óptimas en las cuales las dos familias de tensioactivos junto a la formación de una tercera especie, el jabón de calcio, actuaron sinérgicamente generándose este efecto favorable
- Se determinó que usar familias de surfactantes similares como alcohol alcoxi sulfato (AAS) y el sulfonato de oleofina interna (IOS), bajo las mismas condiciones de salinidad y dureza no implica un resultado semejante en cuanto a la reducción de la tensión interfacial; en consecuencia, se puede entender la importancia de la estructura para cada familia que diferencia a un surfactante comercial del otro, puesto que aun siendo similares existen variaciones en cuanto a sus grupos funcionales y su diferencia hidrofílica lipofílica (HLD).

- El efecto negativo de la dureza del agua con relación a la estabilidad acuosa de las mezclas puede ser contrarrestado con la intervención de un surfactante no iónico como el alcohol etoxilado (AE). Incluso cuando el rendimiento de la mezcla no es el mejor en cuanto a la reducción de la tensión interfacial, se logran minimizar los efectos negativos del ion calcio del sistema.
- Se demostró que el uso de mezclas de tensioactivos fortalece las propiedades que los químicos presentan individualmente, generando una sinergia bajo la cual se logran superar las condiciones desfavorables y se consigue un mejor desempeño en el sistema.

5. RECOMENDACIONES

- Para futuras investigaciones se recomienda el uso de otro tipo de surfactantes para evaluar el efecto de los cationes divalentes en la reducción de la tensión interfacial. Por ejemplo, el uso de un surfactante catiónico para aplicaciones en formaciones de calizas.
- Evaluar el comportamiento de otro tipo de aditivo como co-surfactante. En algunas aplicaciones ASP normalmente el álcali se emplea como agente de sacrificio debido a la alta adsorción que presenta. Se propone evaluar el comportamiento de este químico con relación a la reducción de la tensión interfacial bajo determinadas condiciones de dureza.
- Se plantea expandir el arreglo experimental a mezclas ternarias de surfactantes para analizar la sinergia que se puede presentar en tres tipos de tensioactivos diferentes y evaluar su capacidad para reducir la tensión interfacial a valores ultrabajos en condiciones variables de salinidad y dureza.

BIBLIOGRAFÍA

- ABDULLAH, M. Enhanced Oil Recovery in High Salinity High Temperature Reservoir by Chemical Flooding. Texas A&M University. 2011
- ADAMSON A. W. Physical Chemistry of Surfaces, Interscience, 2a Ed. 1967
- ALAGIC, E. SPILDO, K. SKAUGE, A. SOLBAKKEN, J. "Effect of Crude Oil Ageing on Low Salinity and Low Salinity Surfactant Flooding". Elsevier. 2011
- ALHASAN, M. ADEL, S. Phase Behavior and Interfacial Tension Properties of an Amphoteric Surfactant for EOR Application. SPE. 2013
- ANTON, R. Tensión Interfacial. Universidad de los Andes. 2005
- BABUB, K. PAL A, N. BERAC, A. SAXENA, V. MANDAL, A. Studies on Interfacial Tension and Contact Angle of Synthesized Surfactant and Polymeric From Castor Oil for Enhanced Oil Recovery. Elsevier. 2015
- BEHRENS, E. Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery applications - adsorption of surfactants onto clay materials. Norwegian University of Science and Technology. 2013
- CHAVEZ, G. PARRA, I. LUZARDO, M. BRAVO, V. DELGADO, N. MARQUEZ, N. "Influencia de variables de formulación en la viscosidad de emulsiones de surfactante aniónico-aceite-agua". Química Nova: Sao Paulo, 2014.

- C TECHNICAL. SD&C Technical. 505.10.
- DEHGHAN, A. MASIHI, M. AYATOLLAHI, S. Phase Behavior and Interfacial Tension Evaluation of a Newly Designed Surfactant on Heavy Oil Displacement Efficiency; Effects of Salinity, Wettability, and Capillary Pressure. Elsevier. 2015
- DOE, P. Alkyl Benzene Sulfonates for Producing Low Interfacial Tensions between Hydrocarbons and Water*1'. Journal of Colloid and Interface Science. 1977
- DOE, P, et al. Surfactants for Producing Low Interfacial Tensions I: Linear Alkyl Benzene Sulfonates. Journal of the American Oil Chemist's Society. 1977
- FABIO, A. JENIFFER, B. Retención de Surfactante en el Medio Poroso. Universidad Nacional de Colombia. 2010
- FORGIARINI, A, et al. Influence of the Mixed Propoxy/Ethoxy Spacer Arrangement Order and of the Ionic Head Group Nature on the Adsorption and Aggregation of Extended Surfactants. Journal of Surfactants and Detergents. 2010
- GAO, B. Final Report. 2017. Disponible en:<https://doi.org/10.1115/1.802915.ch1>
- GODDARD, W, et al. Lower Cost Methods for Improved Oil Recovery (IOR). Via Surfactant Flooding. 2004
- GRIFFIN, W. Classification of Surface-Active Agents by HLB. Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1949

- JAMES, S. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Elsevier. 2011
- JEAN, S. Surfactantes en Solución Acuosa. Universidad de los Andes. 1993
- JUN, L. GARY, P. Optimization of Gravity-Stable Surfactant Flooding. Society of Petroleum Engineers. 2015
- KAMARI, A. SATTARI, M. MOHAMMADI, A. RAMJUGERNATH, A. Reliable Method for the Determination of Surfactant Retention in Porous Media During Chemical Flooding Oil Recovery. Elsevier. 2015
- KANICKY, J. PANDEY, S. SHAH, D. Surface Chemistry in the Petroleum Industry. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. 2002
- LAKE, L. Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers SPE, pg 6. 1989
- LAVERGNE, A, et al. Synthesis and Foaming Properties of New Anionic Surfactants Based on a Renewable Building Block: Sodium Dodecyl Isosorbide Sulfates. Journal of Colloid and Interface Science. 2011
- LOHNE, A. FJELDE, I. Surfactant Flooding in Heterogeneous Formations. Society of Petroleum Engineers, SPE. Presented at the Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA. 2012

- MONRROW, N. HELLER, P. Fundamentals of Enhanced Recovery. Developments in Petroleum Science. 1985
- MOSLEMIZADEHA, A. FARAJZADEH, A. JAFARI, M. NASERI, M. GHOLAMREZA, S. KARGAR, E. Novel Bio-based Surfactant for Chemical Enhanced Oil Recovery in Montmorillonite Rich Reservoirs: Adsorption Behavior, Interaction Impact, and Oil Recovery Studies. Elsevier. 2016
- NGUYEN, D. SADEGHI, N. HOUSTON, C. Chemical Interactions and Demulsifier Characteristics for Enhanced Oil Recovery Applications. Energy and Fuels. 2012
- NGUYEN, D. SADEGHI, N. COMPANY, N. Stable Emulsion and Demulsification in Chemical EOR Flooding: Challenges and Best Practices. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. 2012
- PARKA, S. SOO, E. ROSLI, W. Adsorption Behaviors of Surfactants for Chemical Flooding in Enhanced Oil Recovery. Elsevier. 2015
- RAI, K. JOHNS, R. DELSHAD, M. Oil-recovery predictions for surfactant polymer flooding. Elsevier. 2013
- REZA, M. ARABLOO, M. SHOKROLLAHI, A. MOHAMMADI, A. Prediction of Surfactant Retention in Porous Media: A Robust Modeling Approach. Elsevier. 2014
- SALAGER, J. ANTON, L. ANDÉREZ, R. AUBRY, J.M. In Techniques de l'Ingénieur; WEKA, eds.; France, 2001, chap. 157.

- SALAGER JL. Surfactantes en Solución Acuosa. Venezuela: Universidad de los Andes; 1993
- SALAGER, J. ANTON, R. Ionic Microemulsions, Handbook of Microemulsion Science and Technology, pag 247–280. 1999
- SCHRAMM, L. Structure/Performance Relationships for Surfactant Stabilized Foams in Porous Media. Canadian International Petroleum Conference, 4-8 June, Calgary, Alberta. 2000
- SHAH, D. O., SCHECHTER, R. S., Eds. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding; Academic Press: New York, 1977.
- SHARMA, M. SHAH, D. Use of Surfactants in Oil Recovery. Developments in Petroleum Science. 1989
- SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.
- SHENG, J. Status of Surfactant EOR Technology. Petroleum. Volume 1, Issue 2, June 2015, Pages 97-105.
- SPE Journal, et al. Recent Advances in Surfactant EOR Recent Advances in Surfactant EOR. 2008
- STELLNER, K., SCAMEHORN, J., Surfactant Precipitation in Aqueous Solutions Containing Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants. University of Oklahoma, Elsevier, 1986

- STOLL, W, et al. Alkaline / Surfactant / Polymer Flood : From the Laboratory to the Field. SPE Reservoir Engineering. 2011
- TICHELKAMP, T. TEIGEN, E. NOURANI, M. Systematic Study of the Effect of Electrolyte Composition on Interfacial Tensions Between Surfactant Solutions and Crude Oils. Elsevier. 2015
- VELÁSQUEZ, J, et al. Effect of Temperature and Other Variables on the Optimum Formulation of Anionic Extended Surfactant-Alkane-Brine Systems. Journal of Surfactants and Detergents, pag 69-73. 2010
- WASSMUTH, F, et al. (2007). Polymer flood technology for heavy oil recovery. Presentado en Petroleum Society's 8th Canadian International Petroleum Conference (58th Annual Technical Meeting), Calgary. 2016
- XU, J. ZHANG, Y. CHEN, H. WANG, P. XIE, Z. YAO, Y. YAN, Y. ZHANG, J. Effect of Surfactant Headgroups on the Oil/Water Interface: An Interfacial Tension Measurement and Simulation Study. Elsevier. 2013

Anexo A. Resultados generales de los experimentos de tensiometría.

Muestra	Sal %	Ca ²⁺	Aceite	Salmuera	RPM	Diámetro [mm]	%j13131	TIF [mN/m]
1	2	0	0,91	1,001	3392	1,23	20	0,28056333
2	2	0	0,91	1,001	3280	1,13	40	0,20341684
3	2	0	0,91	1,001	3062	0,81	60	0,0652934
4	2	0	0,91	1,001	3018	0,6	80	0,02578078
5	5	0	0,91	1,021	3107	0,88	20	0,10515163
6	5	0	0,91	1,021	3254	0,6	40	0,03655732
7	5	0	0,91	1,021	1798	0,52	60	0,00726566
8	5	0	0,91	1,021	1740	1,26	80	0,09680451
9	10	0	0,91	1,057	3118	0,48	20	0,02275914
10	10	0	0,91	1,057	2754	0,4	40	0,01027514
11	10	0	0,91	1,057	3426	0,73	60	0,09665473
12	10	0	0,91	1,057	3822	1,21	80	0,54779404
13	2	0,2	0,91	1,001	2718	0,74	20	0,03922816
14	2	0,2	0,91	1,001	2139	0,84	40	0,03553557
15	2	0,2	0,91	1,001	3033	0,82	60	0,06646458
16	2	0,2	0,91	1,001	3774	0,92	80	0,14533532
17	5	0,5	0,91	1,021	3218	0,75	20	0,06982989
18	5	0,5	0,91	1,021	2479	0,446	40	0,00871451
19	5	0,5	0,91	1,021	3199	0,89	60	0,11531451
20	5	0,5	0,91	1,021	4897	1,01	80	0,39492061
21	10	1	0,91	1,057	3264	0,66	20	0,06483536
22	10	1	0,91	1,057	2458	1	40	0,12789206
23	10	1	0,91	1,057	4039	1,02	60	0,36646124
24	10	1	0,91	1,057	3940	1,37	80	0,84495576
25	2	0	0,91	1,001	4966	0,936	20	0,26499938
26	2	0	0,91	1,001	3974	0,632	40	0,05224092
27	2	0	0,91	1,001	3315	0,58	60	0,02809668
28	2	0	0,91	1,001	2917	0,81	80	0,05925593
29	5	0	0,91	1,021	8145	1,107	20	1,43850214
30	5	0	0,91	1,021	7907	1,08	40	1,25886806
31	5	0	0,91	1,021	4464	0,91	60	0,24002585
32	5	0	0,91	1,021	5475	0,91	80	0,36105877
33	10	0	0,91	1,057	4767	1,409	20	1,34556013
34	10	0	0,91	1,057	4177	1,126	40	0,52725894
35	10	0	0,91	1,057	6356	1	60	0,85516044
36	10	0	0,91	1,057	6448	1,17	80	1,40957267
37	2	0,2	0,91	1,001	5756	0,95	20	0,3722342
38	2	0,2	0,91	1,001	2935	0,468	40	0,01157065
39	2	0,2	0,91	1,001	4534	0,615	60	0,06266027

40	2	0,2	0,91	1,001	4450	0,94	80	0,21552987
41	5	0,5	0,91	1,021	4385	1,87	20	2,00978447
42	5	0,5	0,91	1,021	4364	0,911	40	0,23014953
43	5	0,5	0,91	1,021	4399	1,069	60	0,37785616
44	5	0,5	0,91	1,021	4293	1,23	80	0,54817924
45	10	1	0,91	1,057	4562	1,74	20	2,32080223
46	10	1	0,91	1,057	4685	1	40	0,46462119
47	10	1	0,91	1,057	4789	1,06	60	0,57821199
48	10	1	0,91	1,057	4511	1,354	80	1,06925545
49	2	0	0,91	1,001	3480	0,55	20	0,02640283
50	2	0	0,91	1,001	2991	0,572	40	0,0219394
51	2	0	0,91	1,001	2851	0,623	60	0,02575505
52	2	0	0,91	1,001	2535	0,44	80	0,00717328
53	5	0	0,91	1,021	3865	0,62	20	0,05690619
54	5	0	0,91	1,021	3952	0,56	40	0,0438413
55	5	0	0,91	1,021	3068	0,712	60	0,05430454
56	5	0	0,91	1,021	3954	0,7	80	0,08571423
57	10	0	0,91	1,057	3757	0,811	20	0,15937668
58	10	0	0,91	1,057	3783	1,15	40	0,46072951
59	10	0	0,91	1,057	4166	1,02	60	0,38986915
60	10	0	0,91	1,057	4383	1,28	80	0,85281077
61	2	0,2	0,91	1,001	4462	1,14	20	0,38652498
62	2	0,2	0,91	1,001	4288	0,971	40	0,22058254
63	2	0,2	0,91	1,001	3782	1,031	60	0,20541064
64	2	0,2	0,91	1,001	3537	0,97	80	0,14961985
65	5	0,5	0,91	1,021	3886	1,29	20	0,5181556
66	5	0,5	0,91	1,021	4321	1,14	40	0,44214891
67	5	0,5	0,91	1,021	4410	1,05	60	0,35985749
68	5	0,5	0,91	1,021	3945	1,057	80	0,29376797
69	10	1	0,91	1,057	4519	1,18	20	0,71024884
70	10	1	0,91	1,057	4684	1,02	40	0,49284927
71	10	1	0,91	1,057	4417	1,12	60	0,58021465
72	10	1	0,91	1,057	4438	1,29	80	0,89500107

Anexo B. Screening Técnico para la Aplicación de la Inyección de Surfactantes

Propuesto por	K (mD)	T °C	Salinidad (TDS, ppm)	Iones divalentes (ppm)	Litología	μo (cp.)	So (frac.)	API	Profundidad
NPC, 1976	≥ 20	$\leq 121,1$	$\leq 200,000$	-----	-----	≤ 30	$\geq 0,2$	≥ 25	-----
Brashear et al, 1978	> 20	$< 93,3$	50,000	1000	arenisca	≤ 20	$> 0,25$	> 25	NC
Carcoana, 1982.	> 50	< 80	baja	baja	arenisca	-----	$> 0,3$	-----	< 6561
NPC, 1984	> 40	$< 93,3$	$< 100,000$	-----	Arenisca-carbonato	< 40	-----		-----
Goodlett, 1986	> 20	$< 93,3$	100,000	-----	arenisca	100	0,3	> 25	< 9000
Taber, 1997	> 10	$< 93,3$	-----	-----	arenisca	< 35	$> 0,35$	> 20	< 9000
Al-Bahar et al, 2004	> 50	< 70	50,000	1000	arenisca	< 150	0,35	----	-----
Dickson et al, 2010.	> 100	$< 93,3$	50,000-200,000	-----	-----	< 35	$> 0,45$	> 20	500-9000
Proyectos surfactantes	152	25,3	39,078	-----	arenisca principalmente	5,8	0,4	36,5	1808
Sheng, 2015	> 10	$< 93,3$	$< 50,000$	< 100	arenisca	< 35	$> 0,3$	NC	NC

