

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE IONES DIVALENTES PRESENTES EN EL
AGUA DE FORMACIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DE UN
SURFACTANTE EXTENDIDO MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR Y PRUEBAS DE LABORATORIO**

SHA'URI ALEJANDRA VARGAS MALDONADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE IONES DIVALENTES PRESENTES EN EL
AGUA DE FORMACIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DE UN
SURFACTANTE EXTENDIDO MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR Y PRUEBAS DE LABORATORIO**

SHA'URI ALEJANDRA VARGAS MALDONADO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniera Química

Director.

Daniel Ricardo Molina Velasco

Químico, PhD en Química

Codirectora:

María Paula Espinosa Quintero

Ingeniera de Petróleos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

A Dios por darme todas las herramientas necesarias para superar los obstáculos de cada día, por darme la salud para levantarme con fuerzas renovadas y por permitirme gozar de maravillosos momentos junto a quienes más amo.

A mis padres, quienes con sus consejos, paciencia, esfuerzo y gran amor supieron encaminarme hacia el éxito. Por los valores que desde niña me inculcaron, y por el ejemplo de dedicación, excelencia y perseverancia que pusieron con sus vidas ante mí. Por confiar en mí, por ustedes y para ustedes.

A mi hermanito que puso a prueba mi paciencia cada día; pero que me apoyó y soportó cuando me vi sin fuerzas, que me dio la voz de aliento para levantarme y en silencio me cuidó y se preocupó por mí. Y cómo olvidar a mi hermano peludo Rooney, que en muy poco tiempo me llenó de amor y me enseñó que la nobleza más grande viene de quién menos se espera.

A mis queridos nonitos, sin ustedes no sería quién soy y no habría llegado hasta aquí. Cada uno me dio la sabiduría de toda una vida, atendieron a cada llamado de ayuda y fueron siempre mi mayor fuente de inspiración. Supieron darme la cantidad exacta de disciplina sin dejar de consentirme a cada segundo, sin ustedes ninguno de nosotros habría llegado tan lejos.

A Milo, la mejor compañía, el mejor consejero, el mayor apoyo; por compartir mis sueños, por ver lo mejor de mí y enseñarme a verlo también. Porque nada ha sido mejor, que compartir tantas alegrías a su lado.

Sha'Uri Alejandra

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de estar aquí y ser quien soy.

A mis padres por su incondicional apoyo.

A mi familia por sus oraciones, su constante alegría y el amor que me dan.

A Camilo, por ser mi amigo, mi confidente, mi soporte y mi felicidad.

A la Universidad Industrial de Santander por ser mi Alma Máter, por haberme permitido formarme como profesional y como persona.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, que con su excelente calidad docente me brindaron los conocimientos y habilidades necesarias para desenvolverme adecuadamente ante cualquier reto académico, a mis compañeros y amigos, especialmente del capítulo estudiantil AIChE por compartir este proceso.

Al profesor Daniel Molina, quién me dio la oportunidad de hacer parte del equipo de Resonancia, por guiarme en la comprensión de un nuevo tema y compartir un poco su gran experiencia y conocimiento; al Proyecto de Tomografía Computarizada y Resonancia Magnética Nuclear de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por permitirme hacer parte de tan selecto equipo de investigadores.

A Mapa, que además de ser mi codirectora me apoyó y creyó en mí, por su permanente orientación durante todo este proceso. Al ingeniero Samuel Muñoz y a todo el equipo GRM, por permitirme crecer y aprender dentro del grupo de investigación, que además se convirtió en una segunda familia durante más de la mitad de mi carrera. A los estudiantes de maestría por la asesoría, colaboración y observaciones brindadas. A todos los que compartieron risas, momentos divertidos y momentos de estrés dentro del grupo.

Al Instituto Colombiano del Petróleo y sus funcionarios por la colaboración y el soporte brindado.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	14
1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1. SURFACTANTES.....	17
1.2. CLASIFICACIÓN DE SURFACTANTES	18
1.2.1. Clasificación por grupo polar.....	18
1.2.2. Clasificación por estructura.....	18
1.3. ADSORCIÓN DE SURFACTANTES.....	19
1.4. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES ...	21
1.4.1. Efecto de la concentración de surfactante.....	21
1.4.2. Efecto de la mineralogía.....	22
1.4.3. Efecto de la salinidad.....	23
1.4.4. Efecto de la dureza del agua de formación.....	23
1.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	24
1.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	25
1.6.1. Apantallamiento y desplazamiento químico.....	26
1.6.2. Espectroscopía de protón.....	27
2. METODOLOGÍA.....	28
2.1. MATERIALES.....	28
2.1.1. Surfactantes.....	28
2.1.2. Sales.....	28
2.1.3. Adsorbente.....	28

2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE SURFACTANTE.....	28
2.3. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL ADSORBENTE.....	29
2.4. PRUEBAS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA	29
2.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE	30
2.5.1. Método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno.	30
2.5.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.	31
2.6. CUANTIFICACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES	31
2.7. CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	31
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
3.1. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL ADSORBENTE	32
3.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE RMN.....	33
3.2.1. Identificación de espectros.....	33
3.2.2. Comparación de los métodos utilizados.....	34
3.3. ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	36
3.3.1. Adsorción de la mezcla de surfactantes.....	36
3.3.2. Adsorción de surfactantes individuales.....	37
3.4. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES DIVALENTES SOBRE LAS ADSORCIÓN ESTÁTICA DE SURFACTANTES.....	39
4. CONCLUSIONES.....	41
5. RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA.....	50
ANEXOS.....	57

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Caracterización estructural de las moléculas de surfactante.	18
Figura 2. Estructura de los agregados de surfactante.	21
Figura 3. Regiones de la isoterma de adsorción de surfactantes	25
Figura 4. Isotermas de adsorción de una mezcla de surfactantes aniónicos sobre una mezcla mineral mediante MBAS y RMN	35
Figura 5. Isotermas de adsorción en función de la concentración inicial de surfactante par diversos escenarios de dureza.....	36
Figura 6. Adsorción individual de los surfactantes presentes en la mezcla sobre un adsorbente mineral en función de su concentración en la solución inicial.	38
Figura 7. Adsorción de surfactantes en función del contenido de iones divalentes de calcio (Ca^{2+}) en solución.	40

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Preparación de las soluciones de surfactante.....	57
Anexo B. Método convencional para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en medio acuoso.....	59
Anexo C. Método no convencional (RMN- ¹ H) para la determinación de la concentración de surfactantes en medio acuoso.....	63
Anexo D. Análisis DRX de los constituyentes del adsorbente mineral.....	67
Anexo E. Estructura química y espectros ¹ H-RMN para los surfactantes individuales y en mezcla.....	69

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE IONES DIVALENTES PRESENTES EN EL AGUA DE FORMACIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DE UN SURFACTANTE EXTENDIDO MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y PRUEBAS DE LABORATORIO.*

AUTORA: SHA'URI ALEJANDRA VARGAS MALDONADO†

PALABRAS CLAVE: SURFACANTES, ADSORCIÓN ESTÁTICA, RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, ESPECTROSCOPIA, IONES DIVALENTES.

DESCRIPCIÓN:

La adsorción de surfactantes es uno de los principales problemas que se presentan durante su inyección a yacimiento como método de recobro químico. Este fenómeno provoca una reducción en la concentración del bache inyectado afectando la viabilidad de la técnica. En el presente trabajo, se utilizó la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear para analizar la adsorción estática sobre un adsorbente mineral bajo diversos escenarios de dureza. Se realizó el análisis de difracción de rayos-X a las muestras de arena Ottawa y caolín, para determinar la composición del adsorbente utilizado. La prueba de adsorción se llevó a cabo poniendo en contacto una cantidad específica de adsorbente con una solución de concentración inicial conocida de la mezcla de surfactantes aniónicos. La determinación de la concentración en el sobrenadante mediante RMN-1H se realizó a través de la relación existente entre la concentración de tensoactivo contenido en la muestra y la intensidad de las señales del espectro. Los resultados del análisis de los espectros de protón fueron contrastados con los obtenidos de forma convencional a través del método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno, mostrando un excelente ajuste especialmente en presencia de varios surfactantes, y reduciendo tanto el tiempo como los costos asociados a la medición convencional. El análisis de las isotermas de adsorción mostró que un aumento en el contenido de iones divalentes afecta de manera significativa la adsorción de las moléculas, principalmente a altas concentraciones de surfactante, provocando la formación de complejos catiónicos y multicapas de surfactante adsorbido.

* Trabajo de grado

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Químico PhD. Codirectora: María Paula Espinosa Quintero, Ingeniera de Petróleos.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF DIVALENT IONS PRESENTS IN FORMATION WATER ON THE STATIC ADSORPTION OF AN EXTENDED SURFACTANT THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND LABORATORY TEST.‡

AUTHOR: SHA'URI ALEJANDRA VARGAS MALDONADO§

KEYWORDS: SURFACTANS, STATIC ADSORPTION, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, SPECTROSCOPY, DIVALENT IONS.

DESCRIPTION:

Surfactant adsorption is one of the meaning problems during the surfactant flooding as chemical method of EOR. This phenomenon causes a reduction in the concentration of the injected batch, affecting the viability of the technique. This work, was used the NMR spectroscopy to analyze static adsorption over a mineral adsorbent, under several hardness scenarios. It was made the analysis by X-Ray Diffraction to the Ottawa sandstone and white kaolin samples, to determinate the composition of the adsorbent used. The static test was carried out contacting a specific amount of adsorbent with the solution of known concentration of the surfactant blend. Determination of surfactant concentration with ¹H-NMR was performed through the relationship between concentration and intensity of the spectrum signals. The results of the proton spectrum were contrasted with those obtained by the methylene blue active substances method, showing an excellent fit, even in presence of several surfactant species, and reducing time as well as cost associated with conventional method. Isotherms analysis showed that an increase of divalent ions amount significantly affects the adsorption of surfactant molecules, mainly at high concentrations, causing the formation of cationic complexes and favoring the multilayer adsorption.

‡ Bachelor Thesis

§ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Chemist PhD. Codirector: María Paula Espinosa Quintero, Petroleum Engineer.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la vida útil de un yacimiento se presentan varias etapas de producción en función de sus características y las propiedades del fluido *in situ*. Sin embargo, se estima que la cantidad de hidrocarburo que puede ser extraído mediante procesos de recuperación primaria y secundaria se encuentra apenas entre un 20%-50% [1]. La Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (EOR) es un término que ha generado cierta controversia dentro de la industria de los hidrocarburos; la Sociedad de Ingenieros de Petróleos (SPE) lo define como “*Uno o más de una variedad de procesos que buscan mejorar la recuperación de hidrocarburos en un yacimiento después de la fase de producción primaria*”**. Sin embargo, otros autores afirman que dicho término implica una reducción en la saturación de petróleo por debajo de la saturación residual (S_{or}) [2].

Las diferentes técnicas de recobro mejorado pueden agruparse en una clasificación mundialmente aceptada como: (1) Métodos térmicos, los cuales suministran calor al yacimiento y vaporizan parte del petróleo; su principal mecanismo incluye la reducción en la viscosidad y, por lo tanto, en la relación de movilidad, por lo que son generalmente implementados en crudos pesados y bitúmenes. (2) Métodos miscibles, son aquellos en los cuales la tensión interfacial entre el fluido desplazante y el petróleo residual es cero, formándose una sola fase y maximizando la eficiencia de barrido microscópico. (3) Métodos químicos (cEOR), están relacionados con la adición de uno o más componentes químicos al fluido de inyección con el fin de reducir la tensión interfacial entre el fluido inyectado y el petróleo *in situ* y/o mejorar la eficiencia de barrido del fluido inyectado.

** SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Glossary: Enhanced Oil Recovery. 2013. (Recuperado el 27 de junio de 2017). Disponible en: http://petrowiki.org/Glossary:Enhanced_oil_recovery

Los métodos de recobro químico son clasificados generalmente a través del tipo de agente inyectado (álcali 'A', surfactante 'S', polímero 'P') e incluyen la inyección de dichos agentes por separado o combinaciones entre ellos (SP, AP, AS, ASP) [3].

En la inyección de surfactantes, la función principal de dichos agentes es la reducción en la tensión interfacial entre el petróleo y el fluido inyectado hasta valores ultra bajos (aprox. 1×10^{-3} dina/cm²) y la alteración de la mojabilidad de la roca [4], permitiendo la movilización de petróleo residual para una posterior formación del banco de crudo. La viabilidad de la implementación de dicho proceso se evalúa en función de dos criterios principales, el factor de recobro incremental y la cantidad de surfactante requerido para producir dicho incremento en la recuperación de hidrocarburo. Este último depende principalmente del grado de reducción en la tensión interfacial que se quiere alcanzar durante el proceso y la retención del surfactante en el medio poroso.

La retención del surfactante surge principalmente debido a la adsorción de las moléculas sobre la superficie de la roca y el entrapamiento en el medio poroso, debido a esto se presenta una pérdida considerable de su concentración en la solución inyectada afectando seriamente la eficiencia técnica y económica del proceso [5,6]. Por lo tanto, para diseñar un proceso de inyección de surfactante, es muy importante tener un conocimiento completo acerca del fenómeno de adsorción sobre la roca del yacimiento bajo las condiciones propias del mismo. De igual manera, se ha demostrado que la naturaleza de la adsorción depende en gran medida del tipo de surfactante utilizado, las características morfológicas y mineralógicas de la roca y el tipo de electrolitos presentes en solución [7,8]. Diversos estudios han determinado el efecto de salinidad sobre la adsorción, y de manera general se ha concluido que esta incrementa con el aumento de la concentración de electrolitos en solución. [9,10]

Diversos métodos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) han sido implementados en estudios coloidales debido a la selectividad elemental y química que posee la herramienta. El estudio de surfactantes mediante RMN, ha sido dirigido

principalmente a la caracterización de su estructura [11]; sin embargo, en los últimos años se ha implementado en el estudio de la adsorción desde diversos enfoques, principalmente obtener conocimiento fundamental sobre las propiedades de las capas de surfactante adsorbido y plantear metodologías para la construcción de las isothermas de adsorción sobre diversos tipos de adsorbente [12].

En la presente investigación se estudió el efecto que tiene sobre la adsorción estática de una mezcla de surfactantes aniónicos la presencia de iones divalentes de calcio (Ca^{2+}) en el agua de formación. El estudio se llevó a cabo mediante las pruebas de laboratorio utilizadas convencionalmente en la industria y la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, presentando esta última como una herramienta novedosa en el estudio de la adsorción de surfactantes.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. SURFACTANTES

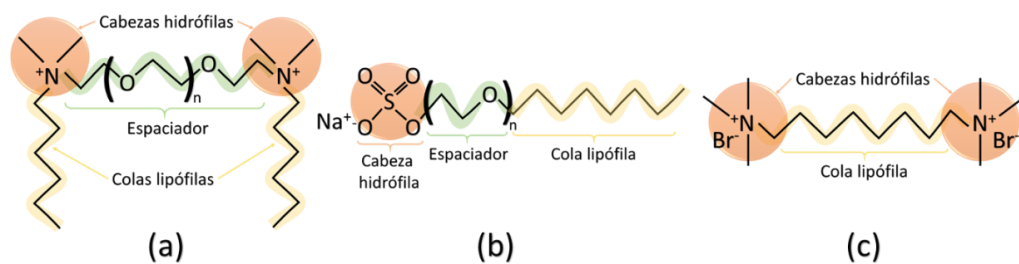
Los surfactantes (*Surface Active Agents*) son compuestos usualmente orgánicos que poseen al menos un grupo lipófilo y un grupo lipófilo en su estructura [13]. Debido a su naturaleza, tienden a localizarse en superficies o interfases fluido/fluido alterando fuertemente las propiedades superficiales. La actividad interfacial del surfactante es máxima si el número de carbonos en su estructura se encuentra entre 10 y 18, intervalo en el cual la molécula posee una buena pero limitada solubilidad en agua. Si el número de carbonos es menor a 8, el surfactante es muy soluble en agua y no tendrá una buena estabilidad en la fase aceite; por el contrario, si es mayor a 18 será insoluble en el agua de inyección [13].

1.2. CLASIFICACIÓN DE SURFACTANTES

1.2.1. Clasificación por grupo polar. Ottewill (1984) propuso realizar la clasificación de los surfactantes en función de la naturaleza iónica del grupo polar, debido a que su principal mecanismo de funcionamiento se atribuye a las interacciones electrostáticas. Cuando el grupo polar se encuentra cargado negativamente se denomina surfactante aniónico; por otro lado, cuando su grupo polar tiene una carga positiva se denomina surfactante catiónico. Aquellas moléculas de surfactante que a diferencia de las anteriores no ionizan se denominan surfactantes no iónicos. Existen algunos surfactantes que poseen simultáneamente dos grupos activos (Aniónico-No iónico, Catiónico-No iónico o Aniónico-Catiónico, los cuales se denominan surfactantes Zwitteriónicos); el término anfótero es también utilizado para referirse a este tipo de surfactantes [14].

1.2.2. Clasificación por estructura. Existe, además, una clasificación en función de la estructura del surfactante como se ilustra en la Figura 1. Los surfactantes gemini (Figura 1a) se componen de dos unidades de surfactantes unidas por un espaciador molecular a la altura de la cabeza. Los surfactantes extendidos (Figura 1b) se caracterizan por poseer un grupo funcional de polaridad intermedia, principalmente óxidos de etileno (EO) y propileno (PO), entre la cabeza polar y la cola apolar; dicha característica les brinda una mayor estabilidad en ambas fases y un mejor desempeño en la reducción de la tensión interfacial. Por último, los surfactantes bolaform (Figura 1c) poseen dos grupos polares unidos a cada extremo de la cola lipófila.

Figura 1. Caracterización estructural de las moléculas de surfactante.



Fuente: Autora

1.3. ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

La adsorción puede ser definida como la unión selectiva de una sustancia sobre otra sustancia sólida [15]. En recobro químico, los surfactantes son inevitablemente adsorbidos sobre la superficie de los minerales presentes en el yacimiento por la interacción roca/petróleo/salmuera [16], lo que puede resultar en la pérdida o reducción de su concentración en la solución inyectada, afectando la eficiencia de la técnica y la viabilidad económica del proyecto. La adsorción en medios porosos es un fenómeno complejo que puede ser explicado debido a que la interfase sólido-fluido es energéticamente favorable para las moléculas de surfactante en comparación con el seno del fluido [7,17]. Además, parámetros como la temperatura, el pH, la cantidad y el tipo de adsorbente (arenisca o carbonato), la fuerza iónica, la concentración de electrolitos (salinidad y dureza), la concentración de co-solventes, el peso molecular del surfactante, el número ácido total (TAN) del hidrocarburo, la permeabilidad absoluta, la relación de movilidad y la formulación del surfactante, ejercen una influencia considerable en la dinámica de la adsorción. [18-20]

Un punto significativo a resaltar es que los valores de retención de surfactante reportados están afectados por las condiciones fisicoquímicas. Por ejemplo, las condiciones aerobias en las pruebas de laboratorio producen una mayor adsorción cuando se comparan con los resultados en campo, donde la oxidación no es significativa. El potencial REDOX de las salmueras puede producir un cambio en la densidad de carga de la superficie de la roca, induciendo un aumento en la adsorción de surfactante. En parte, este efecto explica por qué los valores difieren en estos dos escenarios. Hay que considerar además que existen dos formas de evaluar la adsorción en laboratorio, dependiendo de si se realizan en condiciones estáticas o dinámicas. En los ensayos estáticos se utilizan muestras de roca disgregada, la cual posee un área superficial significativamente mayor que en un núcleo, por lo que los valores de adsorción en los ensayos dinámicos suelen ser considerablemente más bajos.

Las interacciones entre una molécula del surfactante y una superficie sólida no son bien comprendidas, sin embargo, el intercambio iónico, el apareamiento de iones, los enlaces hidrófobos, la adsorción por polarización y la adsorción por fuerzas de dispersión son los principales mecanismos que representan la adsorción de surfactantes de una solución acuosa en sustratos sólidos [21].

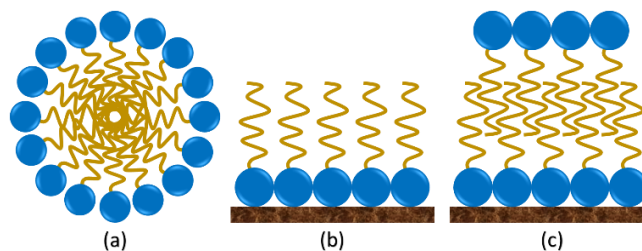
La adsorción de dichas moléculas en una superficie sólida ocurre a través de diversos mecanismos. Las interacciones electrostáticas se producen entre los grupos cargados de la cabeza polar del surfactante y la superficie sólida previamente cargada de forma opuesta. Las interacciones ácido-base se producen debido a los puentes de hidrógeno o a las reacciones de ácido de Lewis-base de Lewis entre la superficie sólida y las moléculas de surfactante [22]. La polarización de los electrones π ocurre entre el grupo polar de la cabeza de aquellos surfactantes que poseen núcleos aromáticos y la superficie sólida cargada positivamente [23].

Todas estas interacciones provocan la adsorción del surfactante por la cabeza polar en forma de monocapa sobre el sólido. Por otro lado, las fuerzas de dispersión son producidas debido a las fuerzas de London-van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de surfactante y la superficie sólida, provocando una adsorción del surfactante por la cola hidrófoba adherida a la superficie sólida también de carácter hidrófobo, mientras la cabeza hidrófila se orienta hacia el seno del líquido polar [24].

1.4. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

1.4.1. Efecto de la concentración de surfactante. En la etapa inicial de adsorción (a bajas concentraciones), este proceso se deriva principalmente de atracciones hidrófobas o atracciones electrostáticas entre las cadenas hidrocarbonadas o las cabezas polares, la superficie de la roca, respectivamente. Estas moléculas pueden ser adsorbidas como monómeros individuales y forman una capa monomérica de surfactante [25]. El aumento repentino en la isoterma de adsorción puede ser descrito en términos de la formación de agregados superficiales conocidos como “hemi-micelas” (Figura 2b), compuestos por moléculas de surfactante ordenadas sobre la superficie de la roca debido a interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas. Esta fuerza de atracción lateral genera una fuerza motriz adicional, la cual superpone la atracción electrostática existente causando un fuerte aumento en la adsorción.

Figura 2. Estructura de los agregados de surfactante.



Fuente: [28] Modificado por el autor.

Con el incremento en la concentración de un surfactante aniónico una fuerte repulsión toma lugar entre la superficie del sólido y las moléculas de surfactante debido a los grupos funcionales de la cabeza. Sin embargo, una adsorción adicional ocurre a través de interacciones hidrófobas alquil-álquil entre las moléculas de surfactante en solución y las moléculas adsorbidas, formando agregados llamados “admicelas” (Figura 2c), sobre la superficie de la roca [26]. Se ha establecido que al alcanzar un punto en el que nuevas estructuras de agregados llamadas “micelas” (Figura 2a) se forman en el seno de la solución, denominado concentración micelar crítica (CMC), el nivel de adsorción se acerca a un plateau por un momento [27] y a

concentraciones muy por encima de la CMC se ha observado que las moléculas de surfactante se adsorben en forma de multicapa.

1.4.2. Efecto de la mineralogía. Por lo general, las superficies sólidas se cargan positiva o negativamente en medio acuoso mediante la ionización/disociación de grupos superficiales o por la adsorción de iones disueltos en la solución sobre una superficie previamente descargada. La carga de la doble capa eléctrica de la superficie sólida determina en gran medida la adsorción del surfactante.

A través de diversos estudios, se ha podido determinar que las areniscas compuestas principalmente por sílice y otros minerales se cargan negativamente a condiciones de yacimiento por lo que tiende a adsorber fuertemente surfactantes catiónicos, mientras que los carbonatos obtienen una carga superficial positiva y, por lo tanto, los surfactante aniónicos son preferencialmente adsorbidos [16]. En función de obtener una menor adsorción, surfactantes cargados negativamente (aniónicos) son usualmente considerados como las principales especies de surfactantes en el bache de inyección para yacimientos de arenisca [29].

La caolinita es el tipo de arcilla más común encontrada en yacimientos de arenisca, esta es un aluminosilicato presente en la mayoría de minerales arcillosos complejos [30]. Su superficie generalmente toma cargas positivas en soluciones acuosas debido a la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} y la protonación/desprotonación de los grupos alcohol superficiales [31]. Gracias a esto, la adsorción de surfactante que ocurre en los yacimientos de arenisca es atribuida principalmente al componente de minerales arcillosos presentes [32].

1.4.3. Efecto de la salinidad. La influencia de los electrolitos sobre la adsorción de un surfactante en un sustrato mineral sólido aún no es entendida completamente [33]. De manera general se ha establecido que la adición de sales a la solución de surfactantes favorece la adsorción al disminuir la extensión de la doble capa eléctrica y el potencial Z de la superficie sólida. Estudios previos han demostrado el comportamiento antes descrito en una gran variedad de especies de surfactante y adsorbente [16, 18, 34].

1.4.4. Efecto de la dureza del agua de formación. La presencia de cationes divalentes, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} , no es deseable y debería mantenerse en los niveles más bajos posibles. Estos cationes pueden provocar la precipitación del surfactante, lo cual resulta en el bloqueo de las gargantas de los poros y una adsorción desmesurada del mismo. Los sistemas de surfactantes aniónicos son más sensibles a los iones divalentes que a los monovalentes, particularmente a bajas concentraciones [35]. Gracias al constante intercambio iónico entre los fluidos presentes en yacimiento, el comportamiento de fases puede caer por debajo del rango óptimo y resultar en una alta retención del surfactante [36,37].

Behera *et al.* (2014) observó que la cantidad de surfactante adsorbido en presencia de iones divalentes y trivalentes era mucho mayor que la exhibida únicamente en presencia de iones monovalentes. Estos resultados se pueden atribuir a una reducción considerable de la repulsión electrostática entre los grupos de surfactantes en presencia de sales divalentes y trivalentes en comparación con la sal monovalente, favoreciendo la adsorción de las moléculas en la superficie sólida.

Por su parte, Figdore (1982) observó que la adsorción de surfactantes aniónicos sobre caolinita en presencia de sales de CaCl_2 superaba las reportadas para sales de NaCl con concentraciones similares. El resultado se atribuyó a la formación de un complejo entre el surfactante aniónico y los cationes de Ca^{2+} , de carga neta positiva, debido a la interacción electrostática entre ellos. Este efecto puede provocar la adsorción del complejo en los sitios superficiales cargados negativamente, y del surfactante aniónico en los sitios cargados positivamente, lo

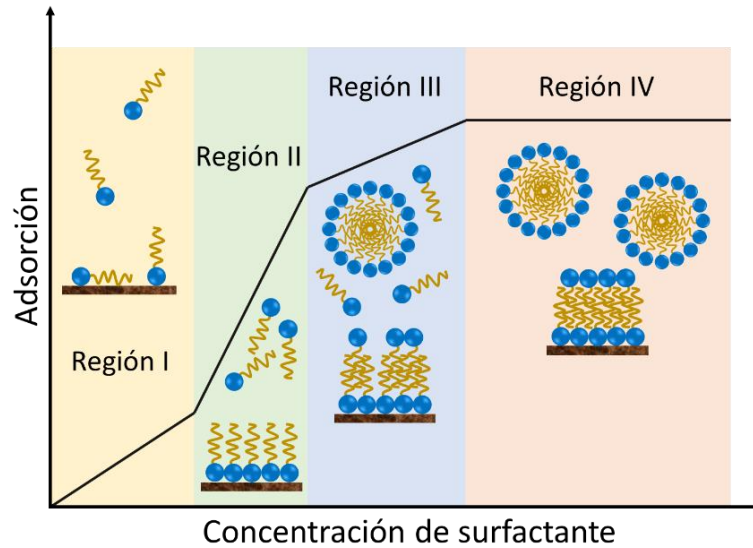
que explicaría de forma parcial el aumento en la adsorción. Además, se ha reportado que la presencia de dichos iones divalentes puede provocar la precipitación de los surfactantes [38], enmascarándose este fenómeno de adsorción debido a que los análisis se realizan en función de la concentración en la solución sobrenadante.

1.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

Por lo general, la adsorción de surfactantes sobre superficies sólidas es descrita mediante las denominadas isotermas de adsorción. Para ello se realizan experimentos de adsorción a temperatura constante poniendo un volumen determinado de solución de concentración conocida en contacto con una cantidad también conocida de sólido adsorbente, y agitando hasta que el equilibrio sea alcanzado. La cantidad de surfactante adsorbido por unidad de masa de sólido para cada solución se determina mediante un balance de masa. Los resultados obtenidos son usualmente analizados a través de gráficas de adsorción vs concentración o concentración en equilibrio, en ellas se pueden apreciar cuatro regiones bien definidas como se muestra en la Figura 3.

A bajas concentraciones de surfactante (Región I), la isoterma posee una inclinación moderada, en ella las moléculas de surfactante se adsorben individualmente sin interactuar unas con otras; por lo general los surfactantes iónicos se adsorben debido principalmente a interacciones electrostáticas o interacciones hidrófobas [38]. En la región II, se observa un incremento en la pendiente debido a que las moléculas de surfactante se ordenan sobre la superficie del sólido formando hemimicelas. A medida que la concentración en la solución incrementa, las moléculas adsorbidas previamente interactúan con las moléculas libres mediante interacciones hidrófobas entre las colas formando admicelas sobre la superficie de la roca. En la región III, la pendiente de la isoterma disminuye debido a que la formación de la bicapa es significativamente más lenta [39]. En la Región IV, la isoterma de adsorción llega a un *plateau* debido a la formación de micelas en el seno del líquido.

Figura 3. Regiones de la isoterma de adsorción de surfactantes



Fuente: [13] Modificado por el autor.

A pesar de lo dicho anteriormente, la forma isoterma depende en gran medida de diversos factores y no puede ser generalizada. La estructura y naturaleza del surfactante, la composición del adsorbente, la temperatura, la cantidad de adsorbente y las propiedades fisicoquímicas de la solución como el pH o la concentración de electrolitos, pueden influenciar en el comportamiento de la isoterma de adsorción generando cambios en las regiones antes mencionadas.

1.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las técnicas no destructivas más utilizadas debido a su versatilidad y amplio rango de aplicación en diversas áreas [40].

1.6.1. Apantallamiento y desplazamiento químico. En cualquier molécula existe una nube electrónica alrededor de cada núcleo, la cual interactúa con el campo magnético externo generando una pequeña corriente inducida que a su vez crea un campo magnético, que se opone o se adiciona al campo magnético del equipo. Como resultado, el campo magnético que llega efectivamente al núcleo del protón es ligeramente más débil, o mayor, que el campo magnético aplicado y por lo tanto se dice que el núcleo se encuentra protegido o apantallado, o desprotegido. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia, que tienen lugar gracias a las diferencias en el entorno químico, reciben el nombre de desplazamientos químicos (δ). Para expresar su valor con mayor exactitud se determina frente a un compuesto de referencia como se expresa a continuación:

$$\delta(ppm) = \frac{\nu_{muestra} - \nu_{referencia}}{\nu_{referencia}} \times 10^6$$

Gracias a esto, el valor de desplazamiento químico es independiente del campo magnético aplicado y es proporcional a la diferencia entre las constantes de apantallamiento del núcleo de referencia y del núcleo de interés, por lo que el espectro obtenido es independiente de la intensidad del campo magnético a la que se realice el experimento. La referencia utilizada comúnmente en ^1H -RMN es la de los protones del tetrametilsilano o TMS. Esta molécula tiene una fuerte resonancia protónica proveniente de sus 12 átomos de hidrógeno químicamente equivalentes (tienen el mismo campo local). En general, los protones de compuestos orgánicos tienen valores de desplazamiento químico comprendidos entre 0 y 16 ppm, aunque puede aparecer algún caso con valores negativos.

1.6.2. Espectroscopía de protón. Entre los experimentos conocidos, la espectroscopía RMN del protón (RMN- ^1H) ha sido el más utilizado y se presenta como el más sensible, gracias a que el protón (^1H) presenta el mayor valor de constante giromagnética y la más alta abundancia isotópica (99,98%) [12]. Principalmente ha sido utilizada en la identificación de la estructura de diversos compuestos, tanto sólidos como líquidos puros o en mezclas complejas. Esta técnica se basa en la posibilidad de que los espines de los núcleos atómicos presentes en la molécula de estudio puedan estar en más de un nivel cuántico de energía, de forma que, al hacer incidir radiación electromagnética de la frecuencia adecuada, se pueda pasar el sistema de espines de un nivel energético a otro y como consecuencia obtener una respuesta electromagnética de dichos núcleos que proporcione información acerca de ellos.

2. METODOLOGÍA

2.1. MATERIALES

2.1.1. Surfactantes. Se utilizaron dos surfactantes aniónicos suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) provenientes de la compañía SHELL. Se preparó una mezcla de un 70% w/w de ENORDET J13131 y 30% w/w de ENORDET O332. La proporción de los surfactantes en solución se mantiene constante a lo largo del estudio.

- *ENORDET J13131*: Es un surfactante aniónico extendido de tipo propoxi sulfato de alcohol (APS) ($C_{12-13}(PO)_{13}SO_4^-$). Cuenta con una cadena de entre 12 y 13 carbonos en su segmento lipófilo y 13 monómeros de óxido de propileno como extensor entre la cola y la cabeza polar. Es estable a temperaturas inferiores a 60°C y su rango óptimo de salinidad se encuentra entre 0,5-2% de NaCl (@50°C, 1% en peso); adicionalmente, su tolerancia a iones divalentes es excelente [41].
- *ENORDET O332*: Es un surfactante aniónico de doble cola de tipo sulfonato de olefina interna (IOS) ($C_{15-18}SO_3^-$). Cuenta con una cadena de entre 15 y 18 carbonos en su estructura, es estable a temperaturas inferiores a 120°C y su rango óptimo de salinidad se encuentra entre 9-13% de NaCl (@90°C, 2% en peso); sin embargo, su tolerancia a iones divalentes es limitada [41].

2.1.2. Sales. Se utilizó cloruro de sodio (NaCl, Merck) y cloruro de calcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Merck) para representar la salinidad y la dureza de la salmuera, respectivamente.

2.1.3. Adsorbente. El adsorbente utilizado se compone de un 95% w/w de arena Ottawa de malla 120-140 y 5% w/w de caolín blanco, en estado no consolidado.

2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE SURFACTANTE

Las soluciones de surfactante fueron preparadas empleando una solución madre al 5% m/v de la mezcla de surfactantes anteriormente mencionados, agua desionizada, solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$) al 10% m/v y solución de cloruro

de sodio (NaCl) al 10% m/v. Las concentraciones de surfactante, dureza y sólidos totales disueltos de cada solución se especifican en el Anexo A

2.3. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL ADSORBENTE

Los especímenes seleccionados de las muestras de Caolín y Arena Ottawa fueron molturadas y homogenizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de partícula menor a 38 μm (400 mesh). Posteriormente, fueron montados en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio mediante la técnica de llenado frontal. La medición se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.

Los análisis cualitativos de las fases presentes en los especímenes seleccionados de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*); los análisis cuantitativos de las fases se realizaron mediante el refinamiento por el Método de Rietveld de los perfiles observados, agregando previamente una cantidad conocida de un estándar interno [42].

2.4. PRUEBAS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA

No existe una metodología estándar para la realización de pruebas de adsorción estática en laboratorio. El procedimiento utilizado está basado en recopilación bibliográfica de diversos estudios de adsorción de surfactante. Uno de los parámetros más importantes a elegir es el tiempo de agitación de las muestras, debido a que se debe garantizar una estabilización completa de la adsorción; Park *et al* (2015) determinaron que el equilibrio de adsorción para los surfactantes aniónicos y no iónicos utilizados en su estudio se alcanzó en su totalidad después de 1200 min (20 h), por su parte, Arabloo *et al.* (2016) observaron que el equilibrio total de cada muestra de surfactante se alcanzó después de 24 h. Debido a lo anterior, se decidió tomar un tiempo de 24 h para la agitación.

El procedimiento para la realización de las pruebas de adsorción estática utilizado en la presente investigación se describe a continuación:

- Se pusieron en contacto las soluciones acuosas de surfactante con el absorbente en proporción sólido:solución 1:10 (1 g sólido y 10 mL de solución acuosa) en tubos plásticos tipo falcon de 50 mL.
- Se agitaron las muestras en una incubadora UNIMAX HEIDOLPH Inkubator 1000, a 80 rpm y $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. Es importante ajustar la velocidad de agitación para evitar la formación de espuma.
- (opcional) Dejar sedimentar las muestras durante 16 h hasta separar el sólido de la solución acuosa.
- Se aceleró artificialmente el proceso de sedimentación de las muestras utilizando una Centrífuga Universal HETTICH 320R a 3000 rpm durante 30 min, eliminando los sólidos suspendidos en la solución de sobrenadante.
- Se extrajeron y aislaron aproximadamente 5 mL de la solución de sobrenadante de cada muestra.

2.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE

2.5.1. Método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno. La concentración de equilibrio en el sobrenadante se determinó mediante el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno (MBAS) en un espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 6000. El procedimiento utilizado se describe detalladamente en el anexo B

2.5.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. La metodología utilizada para la determinación de la adsorción de una mezcla de surfactantes es análoga al método convencional de detección de sustancias activas al azul de metileno (MBAS), basada en la metodología propuesta por Garcia-Olivera *et al.* (2015). Para ello se tomaron los espectros de protón de las soluciones iniciales y las soluciones de sobrenadante (antes y después del contacto con el sólido, respectivamente). Los experimentos fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker Ultrashield™ 400 (9.4 T, 400 MHz). Se utilizó la secuencia de pulsos zg30 con 512 scans (n) y un tiempo de espera (d1) de un segundo. El procedimiento utilizado se describe de manera detallada en el anexo C.

2.6. CUANTIFICACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

Una vez determinada la concentración de surfactante en la solución sobrenadante (indistintamente del método utilizado), la adsorción de los surfactantes es calculada a través de un balance de materia (Ecuación 1) correspondiente a la diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de surfactante en la solución previa y posterior al contacto con el sustrato mineral.

$$q \left[\frac{mg_{surfactante}}{g_{roca}} \right] = \frac{V_{solución}[ml] * (C_{Ai} - C_{Ae})[mg/l]}{1000 * W_{sólido}[g]}$$

2.7. CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción de cada escenario fueron construidas a partir de los datos obtenidos en la cuantificación de la adsorción para cada punto experimental. De esta manera se graficaron los valores de adsorción de surfactante contra concentración de surfactante en la solución inicial.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL ADSORBENTE

A partir de los espectros de DRX y las respectivas tablas cuantitativas para las muestras de caolín blanco y arena ottawa (Anexo D), se observó que la muestra de caolín blanco está compuesta principalmente por cuarzo en una proporción superior al 50%, mientras que los minerales de filosilicato (arcillas) como la moscovita y la nacrita (compuestos principalmente por caolinita) representan apenas un 19,5%. Esto indica que el material utilizado no aporta un contenido significativo de arcillas al mineral adsorbente usado en las pruebas de adsorción estática.

Por su parte, la muestra de arena Ottawa analizada se compone principalmente por cuarzo con pequeñas trazas de calcita, lo cual concuerda con el análisis de DRX realizado por Arabloo et al. (2016) en el cual se revelaba la presencia de cuarzo y dolomita (mineral de carbonato de calcio y magnesio) en bajas cantidades para la muestra de adsorbente utilizada en su estudio.

En general se puede concluir que la mezcla mineral utilizada como adsorbente en el presente trabajo está compuesta en un 94,77% por cuarzo y el contenido restante corresponde a trazas de minerales de filosilicato y calcitas.

3.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE RMN

3.2.1. Identificación de espectros. Debido a que la solución de surfactante utilizada en el presente trabajo contiene dos especies de surfactantes, es necesario analizar individualmente el espectro obtenido para cada surfactante con el fin de determinar los picos que son específicos de cada especie y diferenciarlos posteriormente en el espectro de la mezcla. Los espectros de una solución concentrada de los surfactantes individuales ENORDET O332 y ENORDET J13131 y de una solución concentrada de la mezcla de surfactante utilizada en el presente estudio (proporción J13131:O332 de 70:30), con contenido 5% en peso se muestran en el Anexo E.

Como se pudo observar el surfactante O332 tiene dos bandas en el espectro de protón en 1.25 y 0.85 ppm; esto se debe a que el surfactante está compuesto únicamente por una cabeza polar de sulfonato (SO_3), carente de átomos de hidrógeno, y una cola hidrocarbonada compuesta por CH_2 , y CH_3 . Por su parte, el surfactante J13131 presenta cuatro bandas, la de mayor intensidad a 1.05 ppm, dos a 1.25 y 0.85 ppm, y una serie de picos superpuestos entre 3.35 y 3.58 ppm; la razón es que además de poseer una cabeza polar sulfatada (SO_4) y una cola hidrocarbonada, este surfactante presenta un extensor de óxidos de propileno (PO) en su estructura. Dichas señales coinciden con el estudio hecho por Ramey & Field (1964) en el cuál estudiaron el espectro de resonancia de alta resolución del poli-óxido de propileno, observando un pico pronunciado hacia intensidades que campo más altas (bajos valores de desplazamiento químico) y una serie de picos superpuestos hacia intensidades bajas (altos valores de desplazamiento químico).

Se observa, además, que el espectro de la mezcla de surfactantes contiene todos los picos de cada surfactante exactamente en la misma posición que en sus respectivos espectros individuales, y no se observa la aparición de señales adicionales. A partir de ello se puede inferir que no se da lugar a interacciones químicas entre las moléculas cuando dos o más especies de surfactante son

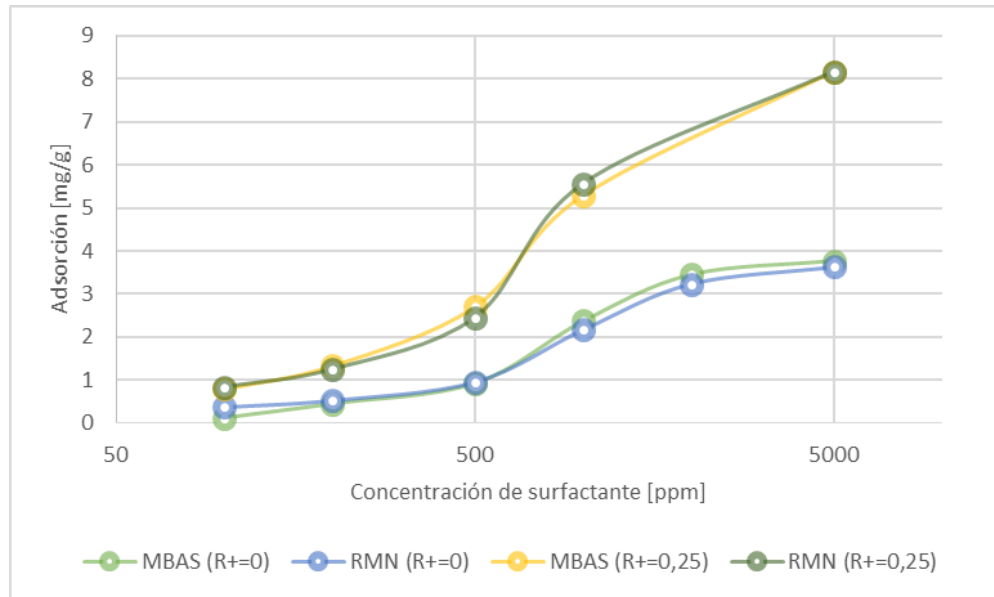
mezclados en solución, por lo cual es posible la realización de un análisis de las especies de manera individual.

3.2.2. Comparación de los métodos utilizados. Cabe resaltar que, para el análisis de los resultados, el punto experimental correspondiente a la solución inicial de 2000 ppm para el escenario de R^+ de 0,25 (2000 ppm Ca^{2+}) fue eliminado debido a que se obtenía un comportamiento anómalo en la isoterma construida mediante el método MBAS; adicionalmente, mediante el análisis de la intensidad del espectro de RMN no se obtuvo el mismo comportamiento lineal que poseían las demás soluciones. Gracias a esto, se pudo determinar que existió un error en la preparación de dicha solución inicial.

Por otro lado, es importante mencionar que se construyó una curva de calibración para cada escenario de dureza analizado mediante RMN- 1H , debido a que, según lo reportado por Garcia-Olivera *et al* (2015), la intensidad de los espectros de resonancia se ve afectada por la conductividad de la muestra que a su vez es función de la concentración y naturaleza de los electrolitos presentes en ella. Esto fue comprobado gracias a las diferencias obtenidas en las ecuaciones de linealización del comportamiento de la intensidad normalizada vs. Concentración de surfactante (Anexo C).

La Figura 4 muestra la comparación en los resultados obtenidos para los escenarios extremos de ausencia de iones divalentes ($R^+=0$) y concentración máxima utilizada de iones divalentes ($R^+=0,25$), mediante las dos metodologías utilizadas.

Figura 4. Isotermas de adsorción de una mezcla de surfactantes aniónicos sobre una mezcla mineral mediante MBAS y RMN



Para los escenarios escogidos, se observó que mediante la metodología utilizada para determinar la concentración de surfactantes a través de la espectroscopía RMN, se obtuvo un comportamiento casi idéntico al obtenido mediante el método convencional MBAS. Las variaciones en diversos puntos pueden ser atribuidos a pequeños errores tanto en la preparación de las soluciones iniciales, como en la dilución de las soluciones utilizadas en el método MBAS.

La RMN demostró ser una herramienta útil en el estudio de adsorción estática de surfactantes debido a que supone varias ventajas frente al método convencional de laboratorio MBAS. (1) No es necesario diluir la muestra de sobrenadante obtenida de la prueba de adsorción estática, (2) No requiere adecuación de la muestra, dilución en agua deuterada o tratamiento con otro tipo de sustancias químicas. (3) No presenta interferencias significativas por presencia de sólidos suspendidos o disueltos. (4) Es posible distinguir la adsorción de cada especie de surfactante presente en la mezcla, de manera independiente.

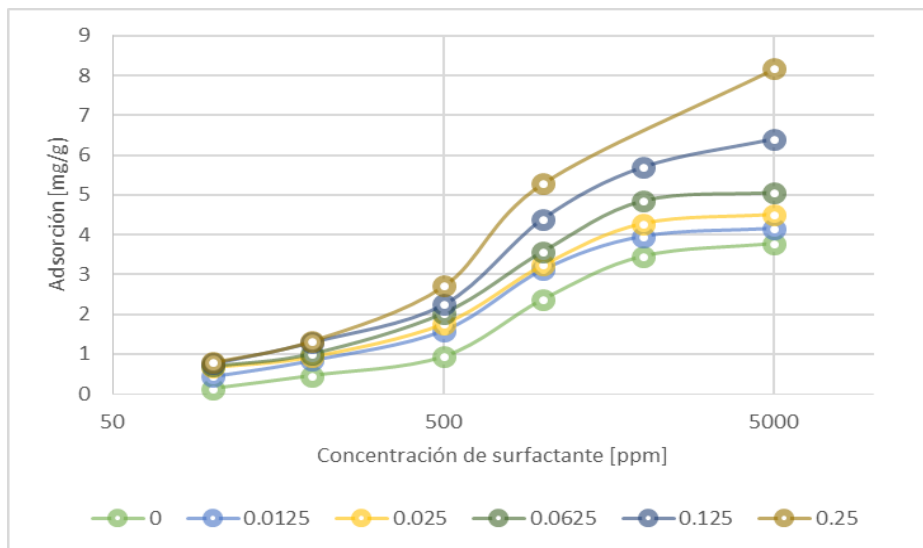
3.3. ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Debido a la gran variedad en la composición de los surfactantes usados en los diversos estudios de laboratorio, las múltiples combinaciones utilizadas y las diferencias en los escenarios experimentales planteados, es sistemáticamente imposible realizar una comparación entre los valores de adsorción obtenidos de los diferentes surfactantes comerciales reportados en la literatura [43]. Sin embargo, es posible corroborar las tendencias y comportamientos de dichos estudios, durante el análisis de los resultados obtenidos.

3.3.1. Adsorción de la mezcla de surfactantes. En la Figura 5 se observa el comportamiento de adsorción de la mezcla de surfactantes utilizada en función de la concentración de la solución puesta en contacto con el adsorbente mineral para los escenarios de dureza planteados.

La tendencia observada para cada uno de los escenarios presenta ciertas similitudes, a medida que la concentración de surfactante en solución aumenta, la intensidad de la adsorción se ve incrementada gracias a que existe un aumento en la fuerza motriz por el gradiente de concentración entre la superficie sólida y el seno de la solución.

Figura 5. Isotermas de adsorción en función de la concentración inicial de surfactante par diversos escenarios de dureza.



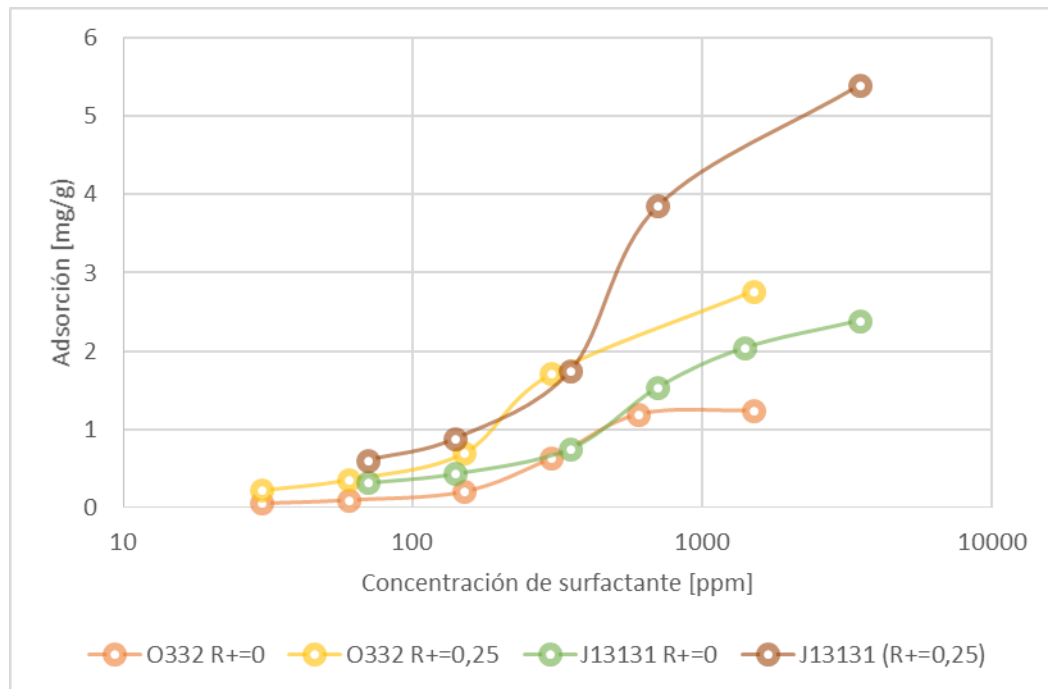
Sin embargo, la velocidad de adsorción no es constante con el aumento de la concentración, la razón principal de esto es que a bajas concentraciones el equilibrio se alcanza más rápido porque la intensidad en la competencia entre las moléculas de surfactante por los sitios activos del sólido es menor [44]. Puede observarse además un incremento sustancial en la adsorción a concentraciones un poco más elevadas debido posiblemente al inicio de las interacciones hidrofóbicas entre las colas de los surfactantes, formándose agregados micelares superficiales tal como lo describen Drach *et al* (2010).

Diversos autores afirman que el punto de estabilización en la isoterma de la adsorción corresponde al punto de formación de micelas, conocido como Concentración Micelar Crítica (CMC), dónde nuevas interacciones comienzan a afectar la dinámica de adsorción [45,46], a pesar de ellos en el presente estudio no se realizó la determinación de la CMC para las soluciones evaluadas, y, por lo tanto, no es posible establecer una relación entre este punto y el comportamiento en las isotermas de adsorción obtenidas.

Puede observarse también que la tendencia de todas las isotermas concuerda con lo reportado en la literatura [34,47], además es importante resaltar que a medida que la concentración de iones divalentes en la solución aumenta, la estabilización de la adsorción se hace menos evidente. El análisis de dicho efecto se profundizará en secciones posteriores.

3.3.2. Adsorción de surfactantes individuales. El estudio de la adsorción individual de los surfactantes contenidos en la solución es posible gracias a la diferencia en las señales de los espectros RMN. En la Figura 6 se muestra el comportamiento de adsorción para cada uno de los surfactantes en función de su concentración en la mezcla, en dos escenarios de dureza.

Figura 6. Adsorción individual de los surfactantes presentes en la mezcla sobre un adsorbente mineral en función de su concentración en la solución inicial.



Se observa que a bajas concentraciones (alrededor de 100 ppm), el surfactante J13131 posee un nivel de adsorción levemente mayor que el exhibido por el surfactante O332. Este comportamiento puede deberse a que las moléculas del surfactante J13131 poseen una menor característica hidrófila que la del surfactante O332, por lo que se presume que interactúa con la superficie del sólido a través de interacciones hidrófobas. Esto es apoyado por un estudio realizado por Park et al. (2015) en el que se comparó la adsorción de varios surfactantes aniónicos y no iónicos sobre caolinita, y se demostró que aquel que poseía una menor característica hidrófila exhibía los mayores niveles de adsorción. Además, un reciente estudio de microscopía de fuerza atómica (AFM) indicó que la cara de sílice de la caolinita posee un nivel modesto de hidrofobicidad [48]. Sin embargo, debido a que la cantidad de arcilla con contenido en caolinita presente en el mineral utilizado es baja, no se presenta una diferencia pronunciada en los niveles de adsorción de ambas moléculas.

Se observa además que la presencia de iones divalente en la solución afecta la adsorción de ambas especies de surfactantes, principalmente a altas concentraciones. A pesar de ello, es el surfactante J13131 el que experimenta un mayor aumento en la adsorción.

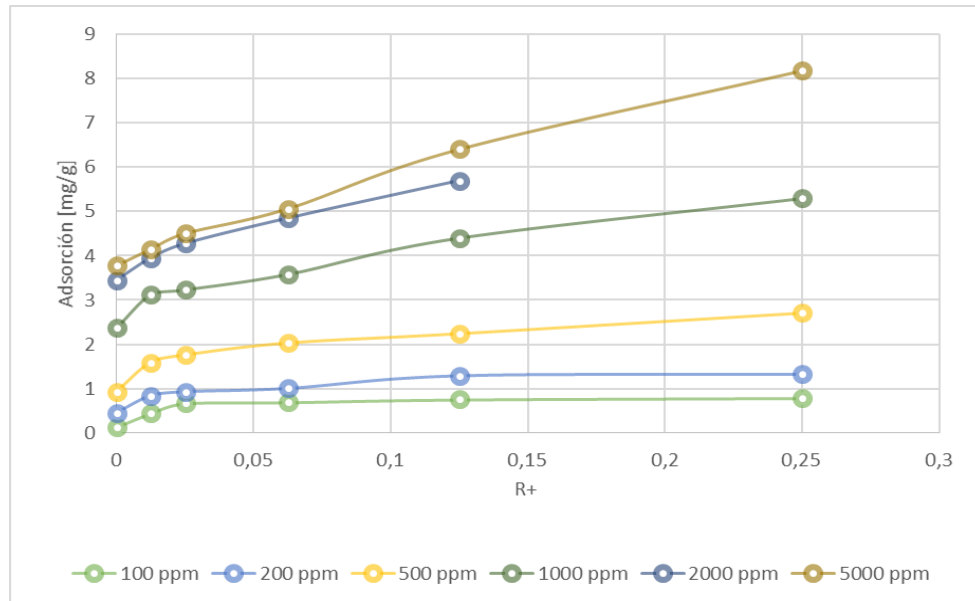
3.4. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES DIVALENTES SOBRE LAS ADSORCIÓN ESTÁTICA DE SURFACTANTES

En la interfase entre la solución de surfactante y la superficie del adsorbente mineral hay siempre una distribución inequitativa de cargas eléctricas. Dicha distribución da paso a un potencial a través de la interfase formando la conocida doble capa eléctrica. Debido a la carga neta que poseen los surfactantes utilizados en el presente estudio, el efecto de los electrolitos presentes en la solución, sobre la doble capa eléctrica del sólido, afectará de manera directa los niveles de adsorción de los surfactantes presentes en la mezcla.

La Figura 7 muestra el cambio en los niveles de adsorción para una misma concentración de surfactante a medida que se aumenta la proporción de iones divalentes en la solución.

De manera general se observa que existe un aumento en la adsorción de los surfactantes a medida que se incrementa el contenido de iones de Ca^{2+} en la solución inicial puesta en contacto con el sólido. En la literatura se ha reportado que el aumento en la salinidad la doble capa eléctrica de la superficie sólida es comprimida por los cationes disueltos ocasionando un aumento en la cantidad de surfactante adsorbido [10,16]. Sin embargo, en el presente estudio la concentración de sólidos disueltos fue constante y únicamente se varió la proporción entre iones monovalentes y divalentes en solución, por lo tanto, se puede decir que los cationes divalentes inducen mecanismos de adsorción adicionales.

Figura 7. Adsorción de surfactantes en función del contenido de iones divalentes de calcio (Ca^{2+}) en solución.



Se puede observar que, a bajas concentraciones de surfactante, la presencia de iones divalentes aumenta levemente la intensidad de la adsorción, sin embargo, esta se estabiliza rápidamente a bajas proporciones de iones divalentes presentes en solución. No obstante, al aumentar la concentración de surfactante (por encima de 500 ppm) se evidencia la pérdida en la estabilización de la adsorción y un aumento pronunciado de la misma con el incremento de la concentración de iones de Ca^{2+} , tal como fue reportado por Tay *et al* (2015). Esto puede deberse a diversos fenómenos; en primer lugar, la formación de un complejo entre los surfactantes aniónicos y los cationes, provocando una carga neta positiva en la molécula su posterior adsorción sobre los sitios cargados negativamente de la superficie del sólido [9]. Por otro lado, es posible que los cationes se sitúen sobre la capa de surfactante adsorbido en etapas iniciales, lo cual hace que se disminuya la repulsión electrostática entre las moléculas de surfactante, causando una nueva capa de surfactante adsorbido [49]. Es posible que exista algún efecto debido a la precipitación del surfactante, a pesar de ello, las concentraciones reportadas en la literatura a las cuales se presenta este fenómeno están fuera del rango utilizado en el presente estudio.

4. CONCLUSIONES

Si bien el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno supone una ventaja gracias a la capacidad de detección de tensioactivos en muy bajas concentraciones, para el caso de las pruebas de adsorción de surfactantes cuyas concentraciones son significativamente elevadas para la técnica, se requiere diluir la muestra suponiendo un factor de dilución y con ello aumentando los errores inherentes a la preparación de las muestras.

La determinación de la concentración de surfactantes mediante $^1\text{H-RMN}$ no requiere la dilución de la muestra, ni la adición de sustancias químicas para ser adecuada, lo cual contribuye en la disminución del error inherente a la preparación de la muestra, disminución del tiempo de medición y evita la manipulación de reactivos químicos peligrosos.

El análisis individual y en mezcla de los espectros de resonancia de los surfactantes utilizados permitió inferir que, cuando dos o más especies de surfactantes se mezclan en una solución, éstas no interactúan entre ellas formando enlaces químicos gracias a que no se presentan nuevas señales en el espectro, y es posible determinar las concentraciones individuales de cada especie de surfactante contenida en la mezcla. Esto permite evaluar la adsorción sobre el sustrato mineral de cada especie por separado, lo cual no es posible mediante ninguna de las técnicas utilizadas convencionalmente.

En comparación con el surfactante Enordet O332, el surfactante Enordet J13131 presenta una mayor adsorción en mezcla debido a las interacciones hidrófobas entre la molécula y la superficie sólida del componente de arcilla presente en el adsorbente mineral.

El contenido de iones divalentes en solución favorece la adsorción de las moléculas de surfactante sobre la superficie sólida gracias a una mayor compresión de la doble capa eléctrica, que la reportada para iones monovalentes con concentraciones similares. A bajas concentraciones de surfactante (menores a 500 ppm) la adsorción

llega a estabilizarse, haciéndose independiente de la cantidad de cationes divalentes presentes en solución. Mientras que a concentraciones mayores no se observa una estabilización en la cantidad de surfactante adsorbido, mostrándose un aumento progresivo con el incremento en la proporción de dichos iones.

5. RECOMENDACIONES

Para estudios posteriores se recomienda:

- Determinar la concentración micelar crítica (CMC) para las soluciones de surfactante implementadas con el fin de analizar el comportamiento de la adsorción alrededor de dicho valor y establecer una relación entre el punto de formación de las micelas y la forma de la isoterma de adsorción.
- Realizar un estudio acerca del efecto en la presencia de electrolitos en solución sobre la intensidad de los espectros de ^1H -RMN, y determinar si es posible obtener un factor de corrección en función de la conductividad de la muestra con el fin de evitar la construcción de varias curvas de calibración en los estudios de determinación de la concentración de surfactantes.
- Ampliar los escenarios de estudio con el fin de evaluar el comportamiento de adsorción individual de los surfactantes presentes en una mezcla, mediante espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear.
- Aumentar el rango de estudio de la concentración de iones divalentes con el fin de evidenciar si existe una contribución del fenómeno de precipitación en la adsorción de surfactantes y corroborar el mantenimiento de las tendencias observadas en el presente estudio.
- Estudiar la viabilidad de la implementación de la metodología para la determinación de la concentración de surfactantes mediante Resonancia Magnética Nuclear en los experimentos de adsorción dinámica, con el fin de ampliar el rango de aplicación de la técnica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TERRY, Ronald E. Enhanced oil recovery. Encyclopedia of physical science and technology, 2001, vol. 18, p. 503-518.
- [2] THOMAS, Sara. Enhanced oil recovery-an overview. Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, 2008, vol. 63, no 1, p. 9-19.
- [3] SHENG, James J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Publishing, 2010.
- [4] SHENG, James J. Comparison of the effects of wettability alteration and IFT reduction on oil recovery in carbonate reservoirs. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2013, vol. 8, no 1, p. 154-161.
- [5] GALE, Walter W., *et al.* Tertiary surfactant flooding: petroleum sulfonate composition-efficacy studies. Society of Petroleum Engineers Journal, 1973, vol. 13, no 04, p. 191-199.
- [6] AHMADALL, Tabatabal, *et al.* Reducing surfactant adsorption in carbonate reservoirs. SPE reservoir engineering, 1993, vol. 8, no 02, p. 117-122.
- [7] SIRACUSA, Paul A. y SOMASUNDARAN, P. The role of mineral dissolution in the adsorption of dodecylbenzenesulfonate on kaolinite and alumina. Colloids and surfaces, 1987, vol. 26, p. 55-77.
- [8] AUSTAD, Tor, *et al.* A review of retention mechanisms of ethoxylated sulfonates in reservoir cores. En SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, 1993.
- [9] FIGDORE, Phillip Eugene. Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl₂ salt effects. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, vol. 87, no 2, p. 500-517.

- [10] AZAM, Muhammad Rizwan, et al. Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2013, vol. 3, no 3, p. 195-201.
- [11] VISWANATHAN, K. V.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of ethoxylated sulfonates on kaolinite and alumina. *Colloids and surfaces*, 1987, vol. 26, p. 19-41.
- [12] SCHÖNHOF, Monika. NMR studies of sorption and adsorption phenomena in colloidal systems. *Current opinion in colloid & interface science*, 2013, vol. 18, no 3, p. 201-213.
- [13] FARN, Richard J. (ed.). *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons, 2008.
- [14] LAKE, Larry W. *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall. 1989.
- [15] BARRER, R. M. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press, 1978, vol 52, no 4, p. 366-497
- [16] BERA, Achinta, et al. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 284, p. 87-99.
- [17] ZHANG, Rui; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in colloid and interface science*, 2006, vol. 123, p. 213-229.
- [18] BAVIERE, Marc, et al. Sulfonate retention by kaolinite at high pH-effect of inorganic anions. *SPE reservoir engineering*, 1993, vol. 8, no 02, p. 123-127.
- [19] SOLAIRAJ, Sriram. *New method of predicting optimum surfactant structure for EOR*. 2011. Tesis Doctoral.
- [20] WU, Sophie Hua; PENDLETON, Phillip. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and

- hydrophobicity. *Journal of colloid and interface science*, 2001, vol. 243, no 2, p. 306-315.
- [21] MORITIS, Guntis. EOR continues to unlock oil resources. *Oil & Gas Journal*, 2004, vol. 102, no 14, p. 49-52.
- [22] FOWKES, Frederick M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1987, vol. 1, no 1, p. 7-27.
- [23] SNYDER, Lloyd Robert. Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. Comparisons with adsorption on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, vol. 72, no 2, p. 489-494.
- [24] LAW, J. P. y KUNZE, G. W. Reactions of surfactants with montmorillonite: Adsorption mechanisms. *Soil Science Society of America Journal*, 1966, vol. 30, no 3, p. 321-327.
- [25] DRACH, Mateusz, *et al.* Co-adsorption of surfactants and propyl gallate on the hydrophilic oxide surfaces. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, no 17, p. 5444-5448.
- [26] ROSEN, Milton J. Adsorption of surface-active agents at interfaces: the electrical double layer. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition, 2004, p. 34-104.
- [27] GAUDIN, A. M. y FUERSTENAU, D. W. Streaming Potential Studies. *Quartz Flotation with Cationic Collectors*. *Mining Eng.*, 1955, vol. 7.
- [28] GANGULA, Srilatha; SUEN, Shing-Yi; CONTE, Eric D. Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes. *Microchemical Journal*, 2010, vol. 95, no 1, p. 2-4.
- [29] SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions: I: Isomerically pure anionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, vol. 85, no 2, p. 463-478.

- [30] YUKSELEN, Yeliz; KAYA, Abidin. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2003, vol. 145, no 1, p. 155-168.
- [31] SCHROTH, Brian K.; SPOSITO, Garrison. Surface charge properties of kaolinite. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1996, vol. 432.
- [32] HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Equilibration of kaolinite in aqueous inorganic and surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, vol. 70, no 1, p. 181-191.
- [33] YEKEEN, Nurudeen, et al. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol. 149, p. 612-622.
- [34] MUHEREI, Mazen Ahmed; JUNIN, Radzuan. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. *Modern Applied Science*, 2009, vol. 3, no 2, p. 158.
- [35] NELSON, R. C. Further studies on phase relationships in chemical flooding. *En Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*. Springer US, 1981. p. 73-104.
- [36] GLOVER, C. J., et al. Surfactant phase behavior and retention in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1979, vol. 19, no 03, p. 183-193.
- [37] GUPTA, Surendra P., et al. Dispersive mixing effects on the Sloss field micellar system. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1982, vol. 22, no 04, p. 481-492.
- [38] SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. Micelle formation in mixtures of anionic and nonionic surfactants. *JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1982, vol. 3, no 3, p. 261-278.

- [39] ATKIN, R., et al. Adsorption of 12-s-12 gemini surfactants at the silica-aqueous solution interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no 13, p. 2978-2985.
- [40] GARCIA-OLVERA, Griselda, et al. Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 30, no 1, p. 63-71.
- [41] SHELL. Enordet Surfactants for Enhanced Oil Recovery. Shell Chemicals: Shell Company; 2015.
- [42] LABORATORIO DE RAYOS X. Informe de resultados de difracción de Rayos-X. Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [43] AHMADI, Mohammad Ali y SHADIZADEH, Seyed Reza. Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions. *Fuel*, 2015, vol. 159, p. 15-26.
- [44] GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of environmental management*, 2008, vol. 87, no 1, p. 46-58.
- [45] PARIJA, Santanu y KHILAR, Kartic C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in colloid and interface science*, 2004, vol. 110, no 3, p. 75-95.
- [46] SASTRY, N. V.; DAVE, P. N. Adsorption behavior of surfactant-polyacrylamide mixtures with kaolin. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1999, vol. 2, no 4, p. 459-472.
- [47] SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 1997, vol. 123, p. 491-513.

- [48] YIN, X., et al. Wettability of kaolinite basal planes based on surface force measurements using atomic force microscopy. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2012, vol. 29, no 1, p. 13-19.
- [49] LV, Weifeng, et al. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, vol. 77, no 2, p. 209-218.

BIBLIOGRAFÍA

AHMADALL, Tabatabal, *et al.* Reducing surfactant adsorption in carbonate reservoirs. SPE reservoir engineering, 1993, vol. 8, no 02, p. 117-122.

ALAGIC, Edin, *et al.* Effect of crude oil ageing on low salinity and low salinity surfactant flooding. Journal of Petroleum science and Engineering, 2011, vol. 78, no 2, p. 220-227.

ALBA, María D., *et al.* Application of the solid-state NMR to the study of the alcohol/alkane mixtures adsorption onto graphite. Solid state nuclear magnetic resonance, 2011, vol. 40, no 4, p. 138-143.

AHMADI, Mohammad Ali y SHADIZADEH, Seyed Reza. Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions. Fuel, 2015, vol. 159, p. 15-26.

AL-SOUFI, Wajih; PIÑEIRO, Lucas y NOVO, Mercedes. A model for monomer and micellar concentrations in surfactant solutions: Application to conductivity, NMR, diffusion, and surface tension data. Journal of colloid and interface science, 2012, vol. 370, no 1, p. 102-110.

ALVARADO, Vladimir y MANRIQUE, Eduardo. Enhanced oil recovery: field planning and development strategies. Gulf Professional Publishing, 2010.

ARABLOO, Milad; GHAZANFARI, Mohammad Hossein y RASHTCHIAN, Davood. Wettability modification, interfacial tension and adsorption characteristics of a new surfactant: Implications for enhanced oil recovery. Fuel, 2016, vol. 185, p. 199-210.

ARABLOO, Milad; GHAZANFARI, Mohammad Hossein y RASHTCHIAN, Davood. Spotlight on kinetic and equilibrium adsorption of a new surfactant onto sandstone minerals: a comparative study. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, vol. 50, p. 12-23.

ASTM, D2330-02 Standard test method for methylene blue active substances, American National Standard, United States, 2011, p. 1-8.

ATKIN, R., *et al.* Adsorption of 12-s-12 gemini surfactants at the silica– aqueous solution interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no 13, p. 2978-2985.

ATKIN, R., *et al.* Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid– aqueous interface. *Advances in colloid and interface science*, 2003, vol. 103, no 3, p. 219-304.

AUSTAD, Tor, *et al.* A review of retention mechanisms of ethoxylated sulfonates in reservoir cores. *En SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers, 1993.

AZAM, Muhammad Rizwan, *et al.* Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2013, vol. 3, no 3, p. 195-201

BABU, Keshak, *et al.* Studies on interfacial tension and contact angle of synthesized surfactant and polymeric from castor oil for enhanced oil recovery. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 353, p. 1126-1136.

BARRER, R. M. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. 1978.

BAVIERE, Marc, *et al.* Sulfonate retention by kaolinite at high pH-effect of inorganic anions. *SPE reservoir engineering*, 1993, vol. 8, no 02, p. 123-127.

BEHERA, Manas Ranjan, *et al.* Foaming in micellar solutions: Effects of surfactant, salt, and oil concentrations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no 48, p. 18497-18507.

BERA, Achinta, *et al.* Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 284, p. 87-99.

COLOMBIÉ, D., et al. Determination of the Adsorption Isotherm of the Nonionic Surfactant Triton X-405 on Polystyrene Latex Particles Using ^1H NMR. *Journal of colloid and interface science*, 1998, vol. 202, no 2, p. 554-557.

DRACH, Mateusz, *et al.* Co-adsorption of surfactants and propyl gallate on the hydrophilic oxide surfaces. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, no 17, p. 5444-5448.

FARN, Richard J. (ed.). *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons, 2008.

FIGDORE, Phillip Eugene. Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl₂ salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, vol. 87, no 2, p. 500-517.

FOWKES, Frederick M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1987, vol. 1, no 1, p. 7-27.

GANGULA, Srilatha; SUEN, Shing-Yi y CONTE, Eric D. Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes. *Microchemical Journal*, 2010, vol. 95, no 1, p. 2-4.

GALE, Walter W., *et al.* Tertiary surfactant flooding: petroleum sulfonate composition-efficacy studies. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1973, vol. 13, no 04, p. 191-199.

GARCIA-OLVERA, Griselda, *et al.* Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 30, no 1, p. 63-71.

GAUDIN, A. M. y FUERSTENAU, D. W. Streaming Potential Studies. Quartz Flotation with Cationic Collectors. *Mining Eng.*, 1955, vol. 7.

GLOVER, C. J., *et al.* Surfactant phase behavior and retention in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1979, vol. 19, no 03, p. 183-193.

GUPTA, Surendra P., *et al.* Dispersive mixing effects on the Sloss field micellar system. Society of Petroleum Engineers Journal, 1982, vol. 22, no 04, p. 481-492.

GUPTA, Susmita Sen y BHATTACHARYYA, Krishna G. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. Journal of environmental management, 2008, vol. 87, no 1, p. 46-58.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Equilibration of kaolinite in aqueous inorganic and surfactant solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 1979, vol. 70, no 1, p. 181-191.

LABORATORIO DE RAYOS X. Informe de resultados de difracción de Rayos-X. Universidad Industrial de Santander, 2017.

LAKE, Larry W. Enhanced oil recovery. Prentice Hall. 1989.

LAW, J. P.; KUNZE, G. W. Reactions of surfactants with montmorillonite: Adsorption mechanisms. Soil Science Society of America Journal, 1966, vol. 30, no 3, p. 321-327.

LV, Weifeng, *et al.* Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, vol. 77, no 2, p. 209-218.

MORITIS, Guntis. EOR continues to unlock oil resources. Oil & Gas Journal, 2004, vol. 102, no 14, p. 49-52.

MUHEREI, Mazen Ahmed y JUNIN, Radzuan. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. Modern Applied Science, 2009, vol. 3, no 2, p. 158.

NEGIN, Chegenizadeh; ALI, Saeedi y XIE, Quan. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. Petroleum, 2016.

NELSON, R. C. Further studies on phase relationships in chemical flooding. En Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery. Springer US, 1981. p. 73-104.

OTTEWILL, R. H. Introduction. En: TADROS, T.F. (Ed.), Surfactants. Academic Press, 1984, p. 1–18.

PARK, Sangkwon; LEE, Euy Soo; SULAIMAN, Wan Rosli Wan. Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, vol. 21, p. 1239-1245.

PARIA, Santanu y KHILAR, Kartic C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. Advances in colloid and interface science, 2004, vol. 110, no 3, p. 75-95.

RAMEY, Kermit C.; FIELD, Nathan D. High resolution NMR spectra of poly (propylene oxide). Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1964, vol. 2, no 4, p. 461-463.

ROSEN, Milton J. Adsorption of surface-active agents at interfaces: the electrical double layer. Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition, 2004, p. 34-104.

SASTRY, N. V.; DAVE, P. N. Adsorption behavior of surfactant-polyacrylamide mixtures with kaolin. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, vol. 2, no 4, p. 459-472.

SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions: I: Isomerically pure anionic surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, vol. 85, no 2, p. 463-478.

SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. Micelle formation in mixtures of anionic and nonionic surfactants. JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1982, vol. 3, no 3, p. 261-278.

SCHÖNHOFF, Monika. NMR studies of sorption and adsorption phenomena in colloidal systems. Current opinion in colloid & interface science, 2013, vol. 18, no 3, p. 201-213.

SCHROTH, Brian K.; SPOSITO, Garrison. Surface charge properties of kaolinite. MRS Online Proceedings Library Archive, 1996, vol. 432.

SHELL. Enordet Surfactants for Enhanced Oil Recovery. Shell Chemicals: Shell Company; 2015.

SHELL. Opportunity and Technical Challenges of cEOR: A Surfactant Manufacturer's Perspective. Shell Chemicals: Shell Company; 2015.

SHENG, James J. Comparison of the effects of wettability alteration and IFT reduction on oil recovery in carbonate reservoirs. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2013, vol. 8, no 1, p. 154-161.

SHENG, James J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Publishing, 2010.

SHENG, James J. Status of surfactant EOR technology. Petroleum, 2015, vol. 1, no 2, p. 97-105.

SNYDER, Lloyd Robert. Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. Comparisons with adsorption on silica. The Journal of Physical Chemistry, 1968, vol. 72, no 2, p. 489-494.

SIRACUSA, Paul A. y SOMASUNDARAN, P. The role of mineral dissolution in the adsorption of dodecylbenzenesulfonate on kaolinite and alumina. Colloids and surfaces, 1987, vol. 26, p. 55-77.

SOLAIRAJ, Sriram. New method of predicting optimum surfactant structure for EOR. 2011. Tesis Doctoral.

SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 1997, vol. 123, p. 491-513.

TAY, Astrid, et al. Adsorption inhibitors: a new route to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. En SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers, 2015.

TERRY, Ronald E. Enhanced oil recovery. Encyclopedia of physical science and technology, 2001, vol. 18, p. 503-518.

THOMAS, Sara. Enhanced oil recovery-an overview. Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, 2008, vol. 63, no 1, p. 9-19.

VIDAL PRADA, Juliana. Carolina. *Factibilidad del uso de álcalis inorgánicos como sustitutos de álcalis orgánicos para recobro químico de crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco*. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2014.

VISWANATHAN, K. V.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of ethoxylated sulfonates on kaolinite and alumina. Colloids and surfaces, 1987, vol. 26, p. 19-41.

WU, Sophie Hua; PENDLETON, Phillip. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity. Journal of colloid and interface science, 2001, vol. 243, no 2, p. 306-315.

YEKEEN, Nurudeen, et al. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, vol. 149, p. 612-622.

YIN, X., et al. Wettability of kaolinite basal planes based on surface force measurements using atomic force microscopy. Minerals and Metallurgical Processing, 2012, vol. 29, no 1, p. 13-19.

YUKSELEN, Yeliz; KAYA, Abidin. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. Water, Air, & Soil Pollution, 2003, vol. 145, no 1, p. 155-168.

ANEXOS

Anexo A. Preparación de las soluciones de surfactante.

Las soluciones fueron preparadas a un TDS constante de 8000 ppm, conformado por iones monovalentes de Na^+ e iones divalentes de Ca^{2+} aportados por las soluciones de NaCl y CaCl_2 , respectivamente. Las concentraciones de Ca^{2+} se variaron desde 0 hasta 2000 ppm, a un TDS constante de 8000 ppm. Para caracterizar apropiadamente las salmueras, se usó la escala de dureza R_+ , definida como la suma de las concentraciones de iones divalentes sobre la suma del total de cationes disueltos en el agua (TDS) en mg/L, como se muestra a continuación:

$$R_+ = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}$$

Ejemplo: Soluciones de surfactante con 500 ppm de Ca^{2+} a un TDS de 8000 ppm.

$$R_+ = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{\text{TDS}} = \frac{500 \text{ mg/L}}{8000 \text{ mg/L}} = 0.0625$$

Tabla A1. Condiciones de preparación de las soluciones de surfactante.

Concentración de surfactante	R_+
0.01%	0
	0.0125
	0.0250
	0.0625
	0.125
	0.250
0.02%	0
	0.0125
	0.0250
	0.0625
	0.125
	0.250
0.05%	0

	0.0125
	0.0250
	0.0625
	0.125
	0.250
0.1%	0
0.1%	0.0125
0.1%	0.0250
0.1%	0.0625
0.1%	0.125
0.1%	0.250
0.2%	0
0.2%	0.0125
0.2%	0.0250
0.2%	0.0625
0.2%	0.125
0.2%	0.250
0.5%	0
0.5%	0.0125
0.5%	0.0250
0.5%	0.0625
0.5%	0.125
0.5%	0.250

Anexo B. Método convencional para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en medio acuoso.

El procedimiento para determinar la concentración de surfactantes aniónicos en medio acuoso se basó en la Norma ASTM D2330-02 (Standard Test Method for Methylene Blue Active Substances) para sustancias activas al azul de metileno. El intervalo de aplicación se encuentra entre 0,025 y 2 mg/L para una muestra de 100 mL.

Este método se basa en la formación de iones de color azul, extraíbles con cloroformo, producidos mediante la formación de un complejo entre el azul de metileno catiónico y un surfactante aniónico.

La muestra acidificada se mezcla con una solución acuosa de azul de metileno. Los iones extraídos junto con el cloroformo se lavan con una solución ácida para eliminar las sustancias menos hidrófobas que pudieron haberse formado y que pueden causar interferencia en la prueba. La intensidad del color azul se mide a través de espectrofotometría a una longitud de onda cercana a los 650 nm. La intensidad obtenida se relaciona con la concentración mediante una curva de calibración previamente construida.

Equipos y Materiales

- ✓ Espectrofotómetro Hach DR 6000 UV-vis
- ✓ Cubetas de vidrio de 10 mL
- ✓ Balanza digital
- ✓ Balones aforados de 250 y 500 mL
- ✓ Frascos de vidrio de cierre hermético de 100 mL
- ✓ Goteros de vidrio y plástico
- ✓ Micropipetas de varias capacidades

Reactivos

- ✓ Agua Tipo I/Agua desionizada
- ✓ Cloroformo analítico

- ✓ Solución indicadora de fenolftaleína.
- ✓ Solución de hidróxido de sodio
- ✓ Solución de ácido sulfúrico 6 N
- ✓ Solución diluida de ácido sulfúrico 1 N
- ✓ Solución de azul de metileno. Disolver 50 mg de azul de metileno en 50 mL de agua. Transferir 7,5 mL de solución a un balón de 250 mL y adicionar 125 mL de agua. Añadir cuidadosamente 12,5 mL de solución de ácido sulfúrico 6 N y 12,5 g de fosfato de sodio monobásico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Agitar hasta disolver completamente y aforar.
- ✓ Solución de lavado. Disolver 25 g de fosfato de sodio monobásico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 250 mL de agua en un balón de 500 mL. Adicionar cuidadosamente 25 mL de solución de ácido sulfúrico 6 N. Agitar hasta disolver y aforar.

Curva de calibración

Para la construcción de la curva de calibración se utilizó la mezcla de surfactantes ENORDET J13131 (70%) + ENORDET O331 (30%). Se siguió el procedimiento descrito a continuación:

1. Preparar 50 mL de solución acuosa (estándares) contenido 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2.0 ppm de surfactante aniónico a evaluar.
2. A 25 mL de cada estándar adicionar una (1) gota de solución indicadora de fenolftaleína y adicionar gota a gota cantidad suficiente de solución de hidróxido de sodio hasta producir un color rosado. Neutralizar adicionando gota a gota la solución diluida de ácido sulfúrico 1 N hasta obtener un color transparente. Añadir una gota adicional para garantizar medio ácido.
3. Adicionar 7 mL de solución de azul de metileno y mezclar.
4. Adicionar 15 mL de cloroformo y agitar vigorosamente por al menos 30 segundos.
5. Dejar en reposo hasta lograr la separación de fases (al menos dos minutos)
6. Extraer la fase acuosa (capa superior) evitando gotas de cloroformo y desechar

7. Adicionar 25 mL de solución de lavado y agitar vigorosamente por al menos 30 segundos.
8. Dejar en reposo hasta lograr nuevamente la separación de fases (al menos dos minutos).
9. Extraer el cloroformo (capa inferior) evitando gotas de la fase acuosa.
10. Determinar la absorbancia al cloroformo de los estándares a 653 nm, usando como blanco de control el cloroformo puro.
11. Construir una curva patrón de absorbancia contra concentración de surfactante en partes por millón (ppm).

Determinación de la concentración de surfactante en soluciones acuosas.

1. Tomar 25 mL de solución de surfactante.

Nota: Si se presume que la concentración se encuentra por encima de 2 mg/L, diluir tantas veces como sea necesario hasta obtener al menos 50 mL de solución diluida que se encuentre en el rango de detección indicado para la técnica.

2. Repetir los pasos descritos en los numerales 2-10 indicados en el procedimiento para la construcción de la curva de calibración.

Cálculos

1. En la curva de calibración (absorbancia vs. Concentración de surfactante) se ubica la absorbancia obtenida (eje y) y se lee la concentración de surfactante aparente (eje x) correspondiente.
2. Se multiplica la concentración leída ($C_{aparente}$) en la curva por el factor de dilución (F) para obtener la concentración real de la muestra.

$$C_{real} = C_{aparente} * F$$

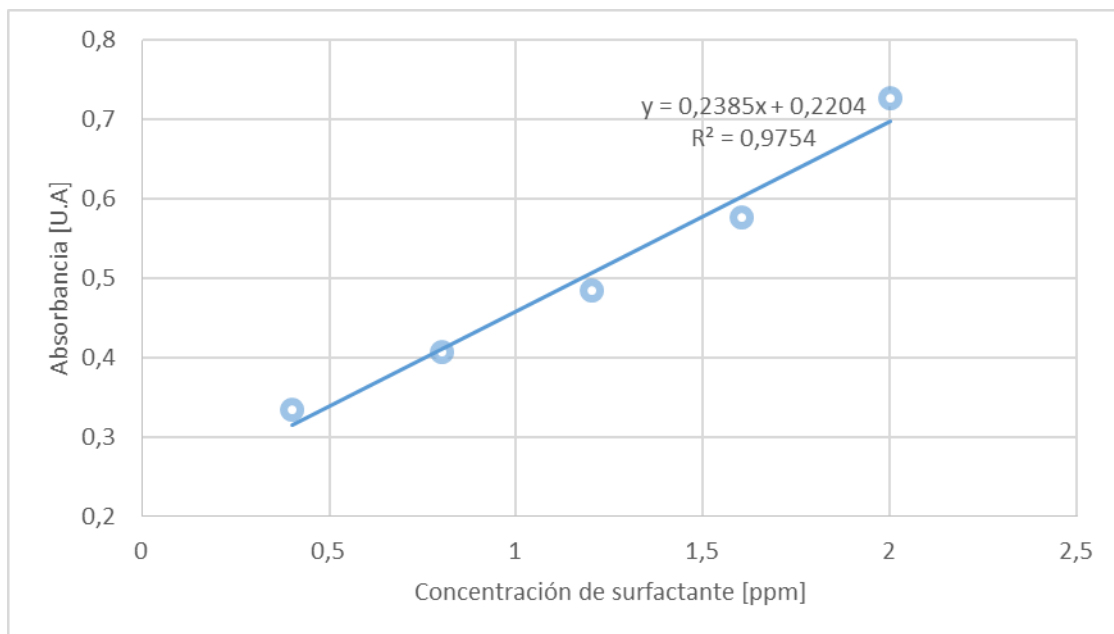


Figura B1. Curva de calibración de la mezcla de surfactantes en el espectrofotómetro.

Anexo C. Método no convencional (RMN-¹H) para la determinación de la concentración de surfactantes en medio acuoso.

El procedimiento para determinar la concentración de surfactantes mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basó en la metodología propuesta por Garcia-Olivera et al. (2015). El intervalo de aplicación no se encuentra estandarizado, sin embargo, se obtiene una buena sensibilidad para concentraciones de hasta 100 ppm.

Este método se basa en la relación existente entre la concentración de las diferentes especies de surfactantes contenidas en la muestra y la intensidad de las señales del espectro de resonancia de protón. La muestra de solución sobrenadante obtenida de la prueba de adsorción estática se transfiere a un capilar y se sitúa entre dos polos magnéticos que generan un campo magnético de intensidad constante. La muestra es irradiada con un pulso de radiofrecuencia de alta potencia con una duración determinada. Las señales emitidas por la muestra son recolectadas por un detector, las cuales contendrán todas las frecuencias de resonancia, que son posteriormente analizadas mediante un ordenador utilizando técnicas de transformada de Fourier.

Equipos y Materiales

- ✓ Espectrómetro Bruker Ultrashield 400
- ✓ Capilares de vidrio de 5 mm (diámetro)
- ✓ Tapones para capilar
- ✓ Micropipetas de varias capacidades

Reactivos

- ✓ Tubo capilar con agua deuterada

Curva de calibración

La curva de calibración debe ser construida para cada uno de los escenarios debido a que la conductividad de la muestra afecta en cierta medida los espectros de resonancia, y esta se ve influenciada por el contenido de electrolitos en solución.

Para la construcción de las correspondientes curvas de calibración se utilizó la mezcla de surfactantes ENORDET J13131 (70%) + ENORDET O331 (30%). Se siguió el procedimiento descrito a continuación:

1. Tomar 50 μm de una solución de surfactante de concentración conocida
2. Ubicar dentro de un tubo de resonancia de 5 mm el capilar de agua deuterada.
3. Nota: la utilización de un capilar con agua deuterada reemplaza la necesidad de diluir cada muestra en dicho solvente y evita la interacción entre este y la muestra.
4. Depositar la solución de surfactante hasta alcanzar el nivel de líquido necesario para la detección y sellar el capilar,
5. Ubicar en la parte superior del espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear y tomar el espectro.
6. Repetir para al menos 4 soluciones de surfactate.
7. Determinar la intensidad de la señal a 1.25 (para el surfactante Enordet O332) en cada uno de los espectros tomados y normalizar respecto a la ganancia del receptor de cada experimento.
8. Construir una curva patrón de intensidad normalizada contra concentración de surfactante O332 en solución (30% de la concentración total) en partes por millón (ppm).
9. Determinar la intensidad de la señal a 1.05 (para el surfactante Enordet J13131) en cada uno de los espectros tomados y normalizar respecto a la ganancia del receptor de cada experimento.
10. Construir una curva patrón de intensidad normalizada contra concentración de surfactante J13131 en solución (70% de la concentración total) en partes por millón (ppm).

Determinación de la concentración de surfactante en soluciones acuosas

1. Tomar 50 μm de solución de sobrenadante
2. Repetir los pasos descritos en los numerales X-X indicados en el procedimiento para la construcción de las curvas de calibración.

Cálculos

1. En la curva de calibración (Intensidad normalizada vs. Concentración de surfactante) se ubica la intensidad normalizada obtenida para cada especie (eje y) y se lee la concentración de surfactante (eje x) correspondiente.

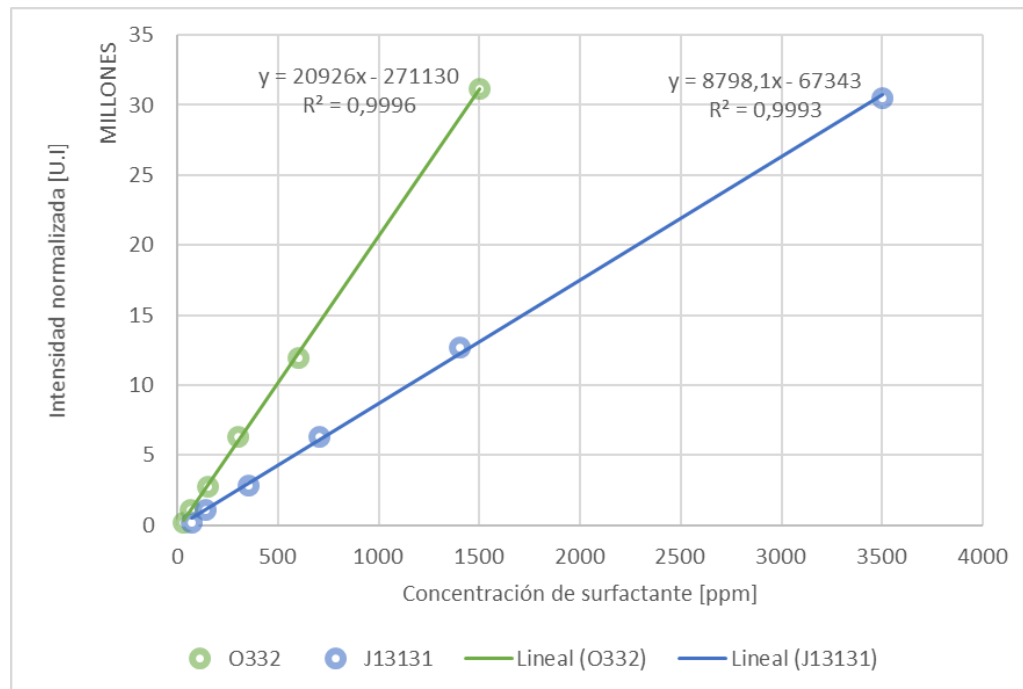


Figura C1. Curva de calibración de los surfactantes individuales J13131 y O332 para el escenario de $R_{\pm}=0$

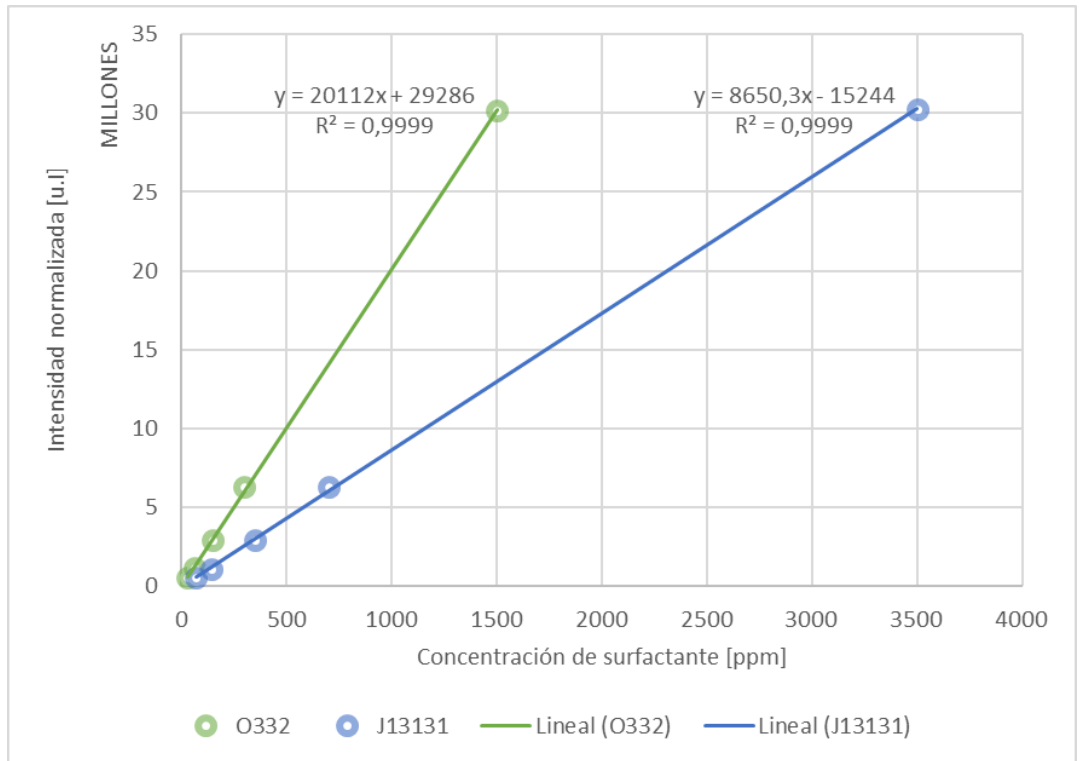


Figura C2. Curva de calibración de los surfactantes individuales J13131 y O332 para el escenario de $R+=0.25$

Anexo D. Análisis DRX de los constituyentes del adsorbente mineral

- *Caolín blanco*

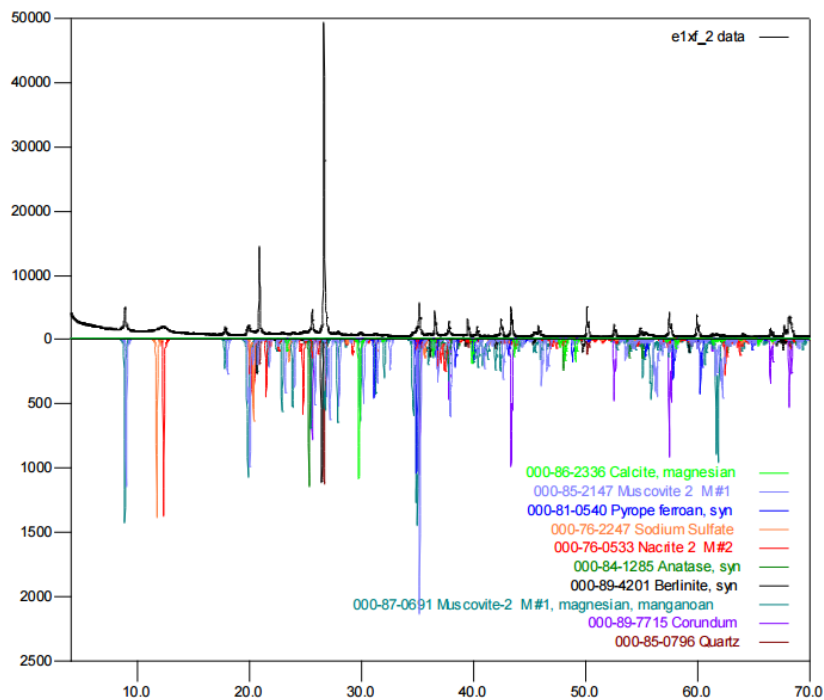


Figura D1. Espectros comparativos por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado

Tabla D1. Cuantificación de las fases presentes en la muestra

	FASE	NOMBRE	CANTIDAD (%)
Cristalino	SiO ₂	Cuarzo	52,2
	(K _{0,94} Na _{0,06})(Mg _{0,08} Al _{1,75} Fe _{0,15} Mn _{0,02})(Al _{0,92} Si _{3,08})O ₁₀	Moscovita	10,0
	Al(PO ₄)	Berlinita	No Cuantificable
	TiO ₂	Anatasa	0,3
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Nacrita	3,0
	Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sodio	8,4
	(Mg _{1,8} Fe _{1,2})Al ₂ (SiO ₄) ₃	Piropo	No Cuantificable
	(Mg _{0,129} Ca _{0,871})(CO ₃)	Calcita	2,9
	(Na _{0,37} K _{0,60})(Al _{1,84} Ti _{0,02} Fe _{0,10} Mg _{0,06})(Si _{3,03} Al _{0,97})	Moscovita	6,5

Total Cristalino	83,3
Amorfos y otros	16,7

- *Arena Ottawa*

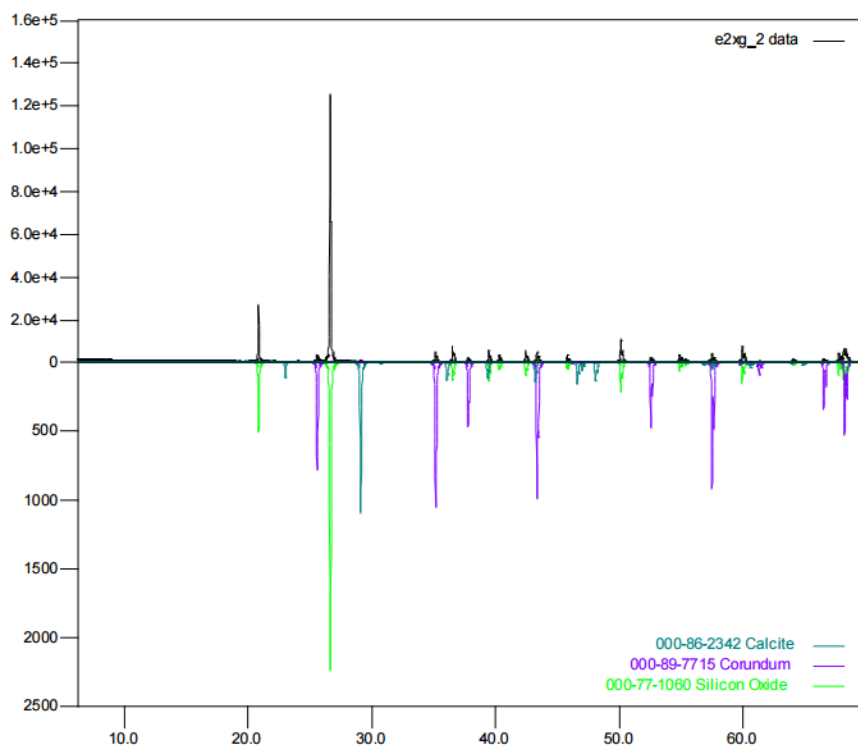


Figura D1. Espectros comparativos por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado

Tabla D1. Cuantificación de las fases presentes en la muestra

FASE		NOMBRE	CANTIDAD (%)
Cristalino	SiO ₂	Cuarzo	97,01
	Ca(CO ₃)	Calcita	0,6
Total Cristalino			97,7
Amorfos y otros			2,3

Anexo E. Estructura química y espectros ^1H -RMN para los surfactantes individuales y en mezcla.

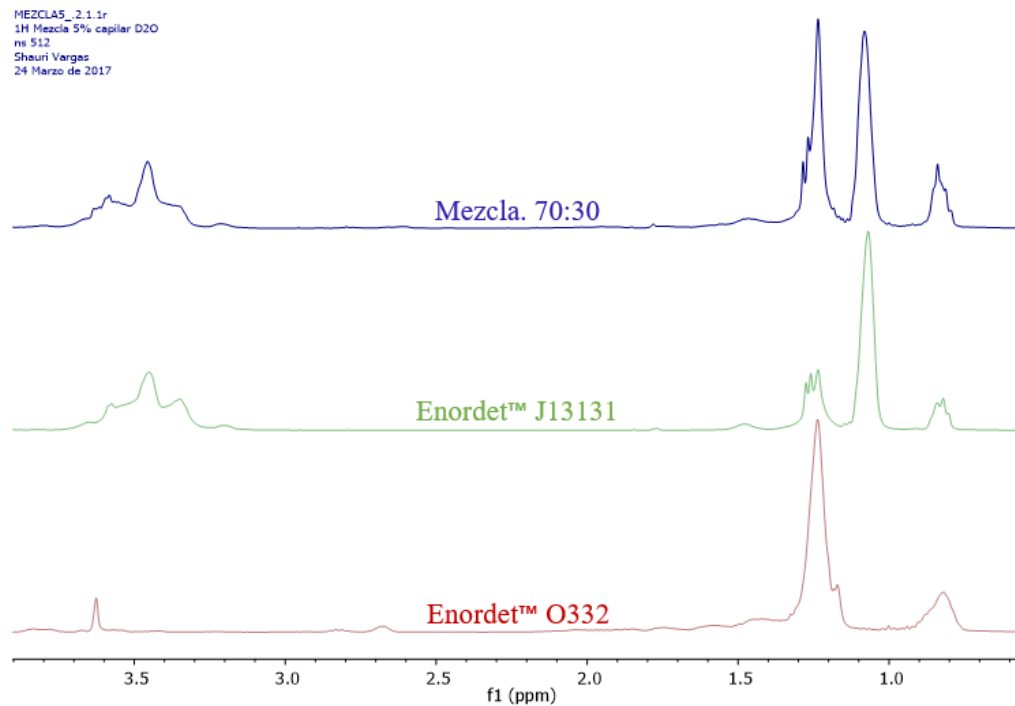


Figura E1. Espectros comparativos de las soluciones de surfactante individuales y en mezcla

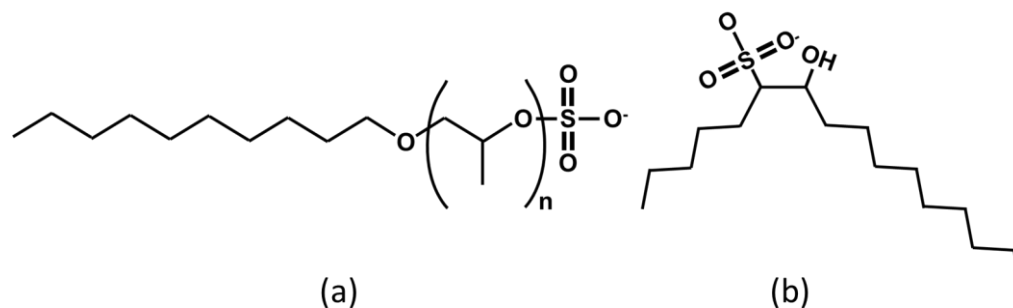


Figura E2. Estructura química de los surfactantes (a) Sulfonato de Alquil Alcohol (AAS) o Propoxi Sulfato de Alcohol (APS) ENORDET J13131. (b) Sulfonato de Olefina Interna (IOS) ENORDET O332