

Evaluación experimental de formulaciones a base de surfactantes para la recuperación de un
crudo pesado colombiano

Ana María Lozada Campo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería Química

Director

Ronald Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería Productos y Procesos

Codirector

Miguel Rondón Antón

Doctor en Energética, Transferencias y Sistemas Dispersos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Maestría en Ingeniería Química
Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por concederme sabiduría, inteligencia y salud a lo largo de este camino. A mi madre, Lesli, por su amor incondicional y por estar siempre pendiente de mi bienestar, impulsándome a seguir adelante. A mi padre, Elkin, por dedicarme siempre palabras de afirmación, por ser mi guía y mi mayor ejemplo. A mi hermana, Karen, por su compañía inquebrantable, su apoyo sincero y sus valiosos consejos.

A mi abuela Ana y madrina Ibonne por estar siempre ahí, acompañándome en cada desafío, celebrando mis logros y sosteniéndome en los momentos difíciles.

A mis amigos Valeria Salgado, Sebastián Gaviria, Daniel Saavedra y Robert Gelvis por animarme en los momentos difíciles.

Ustedes son mi mayor fuente de inspiración, este logro les pertenece tanto como a mí.

Ana María Lozada Campo

Agradecimientos

Al Ph.D. *Ronald Alfonso Mercado Ojeda*, por ser mi director en este proyecto, cuyo acompañamiento, orientación y dedicación fueron esenciales para el desarrollo de esta investigación. Su asesoría no solo contribuyó significativamente a fortalecer mis conocimientos, sino que también representó un pilar clave en mi crecimiento personal, motivándome a asumir nuevos retos con determinación.

Al Ph.D *Miguel Rondón Antón*, por su disposición, apoyo y guía durante la realización de este proyecto de investigación.

Al *Ministerio de Ciencia y Tecnología (MINCIENCIAS)*, a la *Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH)*, a *Energy Frontera* y a la *Universidad Industrial de Santander* por su apoyo financiero. Este trabajo fue apoyado financieramente por el Proyecto 1102-1035-92931 contrato 036 2023. Además, agradezco por el apoyo experimental a los grupos de investigación de Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST) y al Grupo de Recobro Mejorado (GRM).

A *María Isabel Sandoval* y *Paola Dávila*, por su invaluable apoyo y orientación a lo largo de todo este proceso. Su apoyo constante, dedicación y compromiso fueron fundamentales en cada etapa de esta investigación. Su disposición para guiarme, resolver dudas y asegurar mi progreso han sido un pilar esencial en el desarrollo de este trabajo.

A mis colegas y compañeros de trabajo, *Juan Diego Ceballos*, *Daniela Salazar* y *Andrés Ramírez*, expreso mi más sincero agradecimiento por su apoyo constante y

colaboración. Su compromiso y esfuerzo conjunto fueron fundamentales para alcanzar los resultados obtenidos en esta investigación.

A mis *exestudiantes codirigidos*, cuya dedicación no solo contribuyeron a mi crecimiento profesional, sino que también me ayudaron a evolucionar como persona.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción General	14
Objetivos.....	17
Objetivo General.....	17
Objetivos Específicos	17
1.CAPITULO I FORMULACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS DE SURFACTANTES MEDIANTE TENSIÓN INTERFACIAL	18
1.1. Introducción.....	18
1.1.1. Surfactantes y mezclas: Impacto en la reducción de la tensión interfacial	18
1.1.2. Formulación de sistemas salmuera/surfactante/crudo pesado	22
1.2. Parámetros de diseño de formulaciones: HLB de la mezcla y EACN del crudo pesado 26	
1.2.1. Materiales y Métodos	26
1.2.1.1. Pruebas de Comportamiento de Fase Utilizando los Surfactantes de Referencia 28	
1.2.1.2. Medición de la Tensión Interfacial de las Mezclas Binarias de Surfactantes de Referencia	30
1.2.1.3. Estimación del HLB Óptimo de la Mezcla de Surfactantes	31
1.2.1.4. Cuantificación del EACN del Crudo Pesado.....	31
1.2.2. Resultados y Discusión.....	32
1.2.2.1. Evaluación del Comportamiento de Fase Utilizando los Surfactantes de Referencia 32	
1.2.2.2. Evaluación de las Mezclas Binarias de Surfactantes de Referencia Mediante Tensión Interfacial	33
1.2.2.3. Estimación del HLB Óptimo de la Mezcla.....	34
1.2.2.4. Cuantificación del EACN de Crudo Pesado.....	35
1.3. Formulación de Mezclas Binarias de Surfactantes Comerciales Mediante Pruebas de Comportamiento de Fase y Tensiometría Interfacial	37
1.3.1. Materiales y Métodos	37
1.3.1.1. Pruebas de Comportamiento de Fases con los Surfactantes Comerciales 39	
1.3.1.2. Medición de la Tensión Interfacial de los Surfactantes Individuales	40

1.3.1.3.	Medición de la Tensión Interfacial de las Mezclas Binarias de Surfactantes Comerciales	41
1.3.1.4.	Medición de la Tensión Interfacial a Diferentes Concentraciones de las Mezclas Binarias de Surfactantes Seleccionadas	42
1.3.2.	Resultados y Discusión.....	42
1.3.2.1.	Evaluación del Comportamiento de Fases de los Surfactantes Comerciales	42
1.1.1.1.	Medición de la Tensión Interfacial de los Surfactantes Comerciales	44
1.1.1.2.	Selección de las Mezclas Binarias con Tensiones Interfaciales Bajas ...	47
1.1.1.3.	Efecto de la Concentración de las Formulaciones sobre la Tensión Interfacial	56
1.2.	Conclusiones.....	58
2.	CAPITULO II ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN DE LAS FORMULACIONES	60
2.1.	Introducción.....	60
2.2.	Materiales y Métodos	62
2.2.1.	Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC) de las Formulaciones	64
2.2.2.	Cuantificación de los Surfactantes en las Mezclas.....	65
2.2.3.	Estimación del Tiempo de Equilibrio en el Proceso de Adsorción	65
2.2.4.	Protocolo Experimental de las Pruebas de Adsorción Estática	66
2.3.	Resultados y Discusión.....	67
2.3.1.	Isoterma de Adsorción de la Formulación 1: AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%)	67
2.3.2.	Isoterma de Adsorción de la Formulación 2: EJ11111 (10%) + TDA-6 (90%)	70
2.3.3.	Isoterma de adsorción de la Formulación 3: PS13D (20%) + TDA-6 (80%).	72
2.3.4.	Isoterma de Adsorción de la Formulación 4: AS23-90 (60%) + A1645X (40%)	74
2.4.	Conclusiones.....	77
3.	CAPITULO III EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DETERGENCIA DE LAS FORMULACIONES	79
3.2.	Materiales y Métodos	84
3.2.1.	Pruebas de Ángulo de Contacto.....	84
3.2.2.	Pruebas de Imbibición Espontánea.....	85

3.3.	Resultados y Discusión.....	87
3.3.1.	Determinación del Cambio en la Mojabilidad del Sustrato de Vidrio.....	88
3.3.2.	Eficiencia de Desplazamiento de las Formulaciones	93
3.4.	Conclusiones.....	98
4.	CAPITULO IV INYECCIÓN CÍCLICA DE FORMULACIONES: EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA EN LA RECUPERACIÓN DE CRUDO PESADO	100
4.1.	Introducción.....	100
4.2.	Materiales y Métodos	104
4.2.1.	Protocolo de la Prueba de Desplazamiento en Modalidad Cíclica a Condiciones Representativas de Yacimiento	105
4.2.1.1.	Medición de las Propiedades Petrofísicas del Medio Poroso	106
4.2.1.2.	Inyección Cíclica de las Formulaciones de Surfactantes.....	108
4.3.	Resultados y Discusión.....	109
4.3.1.	Caracterización de las Propiedades Petrofísicas del Medio Poroso	109
4.3.2.	Inyección Cíclica de las Formulaciones de Surfactantes.....	112
4.4.	Conclusiones.....	115
	Conclusiones Generales.....	116
	Recomendaciones	118
	Referencias Bibliográficas.....	119

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Investigaciones sobre la influencia de la mezclas de surfactantes en la tensión interfacial	20
Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas e interfaciales de los surfactantes Tween 20 y Span 80	27
Tabla 3 Caracterización del agua de inyección del campo de estudio	28
Tabla 4 Caracterización del crudo pesado del campo de estudio	28
Tabla 5 Diseño experimental para las pruebas de comportamiento de fases	29
Tabla 6 Parámetros de los surfactantes no iónicos	36
Tabla 7 Surfactantes comerciales.....	38
Tabla 8 Diseño experimental para la medición de la tensión interfacial de las mezclas	41
Tabla 9 Comportamiento de fases de los surfactantes comerciales	43
Tabla 10 Tensiones interfaciales de los surfactantes comerciales	45
Tabla 11 Estructura molecular de los surfactantes seleccionados.....	46
Tabla 12 Formulaciones derivadas del proceso de formulación.....	63
Tabla 13 Caracterización del sustrato sólido proveniente del campo de estudio.....	64
Tabla 14 Proceso de imbibición espontánea de las formulaciones.....	94
Tabla 15 Formulaciones evaluadas en las pruebas de desplazamiento.....	105
Tabla 16 Propiedades petrofísicas del medio poroso para las pruebas realizadas	110
Tabla 17 Efluentes iniciales recolectados en cada ciclo de la prueba de inyección.	114

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Clasificación de Winsor	25
Figura 2 Comportamiento de fases de los surfactantes Span 80/Tween 20	33
Figura 3 Variación de la tensión interfacial salmuera/ crudo pesado en presencia de una mezcla Span 80/Tween 20	34
Figura 4 Curva de tensión interfacial para mezclas binarias entre surfactantes aniónicos .	48
Figura 5 Curvas de tensión interfacial para mezclas entre surfactantes aniónicos/no iónicos	51
Figura 6 Tensión interfacial vs Concentración de las formulaciones óptimas	57
Figura 7 Isotherma de adsorción de la Formulación 1. a) Isotherma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución.....	69
Figura 8 Isotherma de adsorción de la Formulación 2. a) Isotherma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución.....	71
Figura 9 Isotherma de adsorción de la Formulación 3. a) Isotherma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución.....	74
Figura 10 Isotherma de adsorción de la Formulación 4. a) Isotherma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución.....	75
Figura 11 Comportamiento de adsorción de las formulaciones	77
Figura 12 Esquema ilustrativo de la reducción de la tensión interfacial y la modificación de la mojabilidad en el proceso de recuperación con surfactantes.....	80
Figura 13 Condiciones de mojabilidad de un sistema roca/salmuera/aceite en función del ángulo de contacto externo formado	81

Figura 14 Montaje de la celda de Amott	86
Figura 15 Clasificación de la mojabilidad del sistema con salmuera y las formulaciones .	89
Figura 16 Ángulo de contacto vs Concentración de las formulaciones óptimas.....	92
Figura 17 Evolución del factor de desplazamiento en función del tiempo de imbibición ..	96
Figura 18 Proceso de inyección continua de surfactantes	101
Figura 19 Proceso de inyección cíclica de surfactantes	102
Figura 20 Esquema del montaje experimental de inyección cíclica	106
Figura 21 Evolución del factor de recobro en la inyección de salmuera sintética a) En función del tiempo, b) En función del volumen poroso	111
Figura 22 Factor de recobro incremental por ciclo para la Formulación 4 (prueba 1) y la Formulación 2 (prueba 2)	112

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A . Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC).....	139
Apéndice B Curvas de calibración de los surfactantes.....	140
Apéndice C Cinética de adsorción.....	142
Apéndice D Datos de las isotermas de adsorción de las formulaciones con la desviación estándar.....	143

Resumen

Título: Evaluación experimental de formulaciones a base de surfactantes para la recuperación de un crudo pesado colombiano¹

Autor: Ana María Lozada Campo²

Palabras clave: Mezcla de surfactantes, Crudo Pesado, Recobro Mejorado, Adsorción, Alteración de la Mojabilidad, Inyección cíclica

Descripción: La combinación de surfactantes puede contribuir a la reducción de la tensión interfacial, inducir a un cambio en la mojabilidad e incrementar el factor de recuperación de petróleo pesado, siempre que exista una interacción sinérgica entre sus moléculas. En particular, cuando se combinan surfactantes aniónicos y no iónicos, una ventaja adicional es la estabilidad ante cambios en las condiciones fisicoquímicas, como la temperatura y la salinidad. El objetivo de este estudio fue desarrollar formulaciones de mezclas binarias de surfactantes para evaluar su eficiencia en procesos de inyección cíclica. En primera instancia se llevó a cabo la evaluación de 24 surfactantes, clasificados en tres categorías: aniónicos, no iónicos y anfótero, a través de tensiometría interfacial. La fase acuosa se preparó disolviendo los surfactantes en salmuera sintética con una salinidad de 1039 ppm, mientras que la fase oleosa consistió en un crudo pesado con una gravedad API de 12. Posteriormente, se establecieron mezclas binarias con la finalidad de obtener sistemas con $TIF < 0,1 \text{ mN/m}$. Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas de adsorción estática, ángulo de contacto e imbibición espontánea en celdas de Amott para evaluar el comportamiento sólido/fluido de estas formulaciones. Los resultados mostraron que cuatro formulaciones basadas en mezclas de surfactantes aniónicos/no iónicos, con variación en su proporción volumétrica, lograron disminuir la tensión interfacial hasta dos órdenes de magnitud. Las mediciones del ángulo de contacto indicaron que la adsorción de surfactantes mejora la hidrofiliación de la superficie sólida al emplear todas las formulaciones. Además, las pruebas de imbibición espontánea revelaron que el rendimiento de recuperación de crudo pesado mejora a medida que aumenta el contenido de surfactantes aniónicos. Finalmente, las pruebas de desplazamiento en modalidad cíclica revelaron que las formulaciones evaluadas permitieron obtener un factor incremental de petróleo del **11%**, lo cual sugiere que esta tecnología, a escala industrial, podría mejorar la eficiencia en la extracción de crudo pesado.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Mercado Ojeda, PhD en Ingeniería de Procesos y Productos. Codirector: Miguel Antón Rondón, PhD en Energética, Transferencias y Sistemas Dispersos

Abstract

Title: Experimental evaluation of surfactant-based formulations for the recovery of Colombian heavy crude oil¹

Author: Ana María Lozada Campo²

Keywords: Surfactant Blending, Heavy Oil, Enhanced Recovery, Adsorption, Wettability Alteration, Cyclic Injection

Description: The combination of surfactants can contribute to the reduction of interfacial tension, induce a change in wettability, and increase the recovery factor of heavy oil, provided there is a synergistic interaction between their molecules. When anionic and nonionic surfactants are combined, an additional advantage is their stability against variations in physicochemical conditions, such as temperature and salinity. The objective of this study was to develop binary surfactant formulations to evaluate their efficiency in cyclic injection processes. Initially, 24 surfactants were evaluated through interfacial tensiometry, classified into three categories: anionic, nonionic, and amphoteric. The aqueous phase was prepared by dissolving the surfactants in synthetic brine with a salinity of 1039 ppm, while the oil phase consisted of heavy crude oil with an API gravity of 12. Subsequently, binary mixtures were established to obtain systems with an interfacial tension (IFT) lower than 0.1 mN/m. Additionally, static adsorption tests, contact angle measurements, and spontaneous imbibition experiments in Amott cells were conducted to assess the solid-fluid behavior of these formulations. The results showed that four formulations based on anionic/nonionic surfactant mixtures, with variations in volumetric proportion, were able to reduce interfacial tension by up to two orders of magnitude. Contact angle measurements indicated that surfactant adsorption enhanced the hydrophilization of the solid surface with all formulations. Moreover, spontaneous imbibition tests revealed that the recovery performance of heavy crude oil improved as the anionic surfactant content increased. Finally, cyclic displacement tests demonstrated that the evaluated formulations achieved an incremental oil recovery factor of 11%, suggesting that this technology, at an industrial scale, could enhance the efficiency of heavy crude oil extraction.

¹ Degree Work

² School of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ronald Mercado Ojeda, PhD in Process and Product Engineering. Co-director: Miguel Antón Rondón, PhD in Energetics, Transfers and Dispersed Systems.

Introducción General

Colombia cuenta con un potencial petrolífero estimado en más de 37 mil millones de barriles de petróleo equivalente, distribuidos en 7 cuencas sedimentarias (Acipet, 2021). Entre ellas, la región de los Llanos Orientales¹ alberga una de las cuencas petrolíferas más importantes del país, caracterizada principalmente por la presencia de crudos pesados y extrapesados, que constituyen el 69,3 % del total, mientras que los crudos medios y livianos representan el 16,6 % y 14,1 %, respectivamente. Ante el agotamiento de las reservas de petróleo convencional (medios y livianos) y al incremento de la demanda energética en el país, la industria de los hidrocarburos ha centrado su atención en la explotación de yacimientos con crudos pesados, con el objetivo de garantizar la producción petrolera en el futuro (Unidad de Planeación Minero Energética, 2018). No obstante, la producción de petróleo pesado mediante métodos convencionales resulta ineficiente, ya que se caracterizan por poseer propiedades fisicoquímicas complejas como elevadas viscosidades, baja gravedad y alto contenido de asfáltenos, los cuales se adhieren al sustrato mineral y limitan la movilidad y fluidez del petróleo (Tovar et al., 2018). Considerando lo anterior, resulta fundamental el desarrollo y la ejecución de nuevas tecnologías que permitan optimizar los procesos de recuperación de crudo pesado en estos yacimientos a través de la implementación de métodos de recobro mejorado de petróleo (EOR por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”) (Kalam et al., 2021).

La recuperación mejorada de petróleo consiste en inyectar uno o varios fluidos en el yacimiento con el propósito de incrementar el factor de recobro (Bashir et al., 2022). La recuperación térmica, y en concreto la inyección de vapor, es sin duda la técnica de mayor

¹ Representa el 73,92% de la producción total de petróleo en Colombia (Zamora et al., 2021)

éxito aplicada hasta la fecha para mejorar la recuperación de crudo pesado (Strelets & Ilyin, 2021). Sin embargo, la alta saturación de agua en algunos yacimientos objetivo podría ocasionar pérdidas significativas de calor, afectando la eficiencia global del proceso (Medina Casas et al., 2019). En consecuencia, se propone la aplicación de surfactantes como una alternativa prometedora para aumentar la recuperación de petróleo. De acuerdo con Han et al., 2015, una combinación de surfactantes optimizada permite obtener un efecto sinérgico en la mejora de las condiciones que favorecen la extracción de crudo del yacimiento, en comparación con los surfactantes usados de manera individual. Estas formulaciones han sido aplicadas principalmente en procesos de recuperación mejorada de crudos livianos y medianos, bajo esquemas de inyección continua, donde se busca mantener una relación de movilidad favorable entre las fases acuosa y oleosa para evitar la digitación de la solución. Generalmente, esto se logra mediante la adición de polímeros hidrosolubles que incrementan la viscosidad del fluido inyectado (Alsabagh et al., 2021). Sin embargo, en yacimientos con crudos pesados, la elevada viscosidad de la fase oleosa dificulta alcanzar una relación de movilidad adecuada, lo que limita la eficiencia de los procesos convencionales. Bajo este contexto, la presente investigación plantea la formulación de mezclas binarias de surfactantes aplicadas mediante un esquema de inyección cíclica, como una alternativa innovadora orientada tanto a mejorar la eficiencia del proceso como a profundizar en la comprensión de los mecanismos de recuperación involucrados.

Es importante destacar que, la sinergia de los surfactantes depende de: la mineralogía de la roca, la salinidad del agua, la temperatura y la composición del petróleo (Wan et al., 2016). Es por esto que, con el objetivo de contribuir a las líneas investigativas de los grupos de Recobro Mejorado (GRM) y el de Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de

Transporte (FIRST), este proyecto plantea evaluar el potencial de mezclas binarias de surfactantes para optimizar la recuperación de un crudo pesado colombiano mediante pruebas de interacción fluido/fluido y fluido/roca (W. Chen & Schechter, 2021). Además, se analizará la eficiencia de estas formulaciones para incrementar el factor de recobro a través de su inyección en el equipo STEAM LDE en modalidad cíclica. Por otra parte, es importante resaltar que esta investigación hace parte de un proyecto externo con la Agencia Nacional de Hidrocarburos, supervisado por MINCIENCIAS y que está desarrollando en conjunto con la empresa Frontera Energy, titulado “*Estrategias para la implementación de un proceso de inyección de formulaciones a escala nanométrica como método de recobro mejorado de crudo pesado en un campo colombiano con acuífero activo*”. Mediante esta iniciativa, se pretende promover la difusión y la transferencia de conocimiento en el área de recobro químico, empleando mezclas de surfactantes. Además, se expondrán los protocolos experimentales para simular la inyección cíclica de las formulaciones a escala laboratorio. Esta información será de utilidad tanto para la academia como para los múltiples campos colombianos que presentan limitaciones para incrementar la recuperación de crudo pesado.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el potencial de formulaciones basadas en mezclas binarias de surfactantes para la recuperación de un crudo pesado colombiano mediante pruebas experimentales.

Objetivos Específicos

- Formular mezclas binarias de surfactantes con el propósito de obtener sinergia en la reducción de la tensión interfacial de los sistemas crudo pesado/salmuera.
- Analizar el comportamiento de adsorción de las formulaciones sobre un sustrato representativo del campo a través de ensayos de adsorción estática.
- Evaluar la capacidad de detergencia de las formulaciones de surfactante mediante pruebas de imbibición espontánea y ángulo de contacto.
- Evaluar la inyección cíclica de las formulaciones preseleccionadas a través de pruebas de desplazamiento en medio poroso a condiciones representativas de yacimiento.

1. CAPITULO I

FORMULACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS DE SURFACTANTES MEDIANTE TENSION INTERFACIAL

1.1. Introducción

1.1.1. Surfactantes y mezclas: Impacto en la reducción de la tensión interfacial

Los surfactantes son sustancias orgánicas de naturaleza anfifílica, compuestos por una cabeza soluble en agua (hidrófila) y una cola soluble en aceite (hidrófoba). En un sistema acuoso, las moléculas de surfactante tienden a concentrarse en la interfase líquido/líquido, orientando las cabezas hacia la fase polar (agua) y las colas hacia la fase no polar (petróleo), por tanto, disminuyen las fuerzas entre las moléculas y se produce una reducción de hasta varios ordenes de magnitud. La reducción de la tensión interfacial implica un aumento en el número capilar y de la eficiencia del desplazamiento del aceite residual (Xu et al., 2019). Cuando se agregan surfactantes a una mezcla de agua y crudo, las moléculas del compuesto prefieren ubicarse en la interfase líquido/líquido, donde los grupos hidrófobos e hidrófilos se orientan para minimizar la energía libre del sistema (Abbas et al., 2020). A medida que aumenta la concentración, se produce un aumento de la presión interfacial y la disminución general de la tensión interfacial. El autoensamblaje en monómeros inducido por el aumento de la concentración de moléculas de surfactante se alcanza a la concentración micelar crítica (CMC), la cual es la mínima concentración para iniciar con la formación de micelas, una vez se alcanza, la interfase no experimenta más adsorción y la tensión interfacial se hace casi invariable (Mirchi et al., 2015).

En un estudio reciente, Si et al., 2023 evaluaron las propiedades de emulsificación de un petróleo pesado mediante el análisis de la tensión interfacial y las propiedades reológicas. Para esto, sintetizaron en el laboratorio un surfactante aniónico/no iónico de éster de borato (SYW). La TIF entre el petróleo pesado y el agua de formación simulada fue de 25,6 mN/m. Sin embargo, tras la adición 1500 ppm de surfactante, se alcanzó la menor tensión interfacial del sistema con un valor de 0,25 mN/m. Por otro lado, J. Liu et al., 2022 estudiaron el comportamiento dinámico a escala de poros de inyección con surfactantes para la recuperación de un crudo pesado. Evaluaron a diferentes concentraciones una mezcla de surfactantes aniónico/no iónico con el propósito de determinar la concentración óptima para alcanzar la menor tensión interfacial. Los resultados revelaron que la concentración óptima era de 5000 ppm en peso, logrando una tensión interfacial mínima de 0,092 mN/m.

Los surfactantes poseen dos grupos funcionales, el grupo hidrófobo suele ser una cadena larga de hidrocarburo (lineal o ramificada), fluorocarbono, cadena de siloxano o una cadena corta de polímero. Por otro lado, el grupo hidrófilo se clasifica en función de la carga eléctrica en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros (o zwitteriónicos) (W. Chen et al., 2022). Los surfactantes aniónicos tienen carga negativa y se componen de grupos funcionales como: sulfonatos (-SO₃-), sulfatos (-SO₄-), fosfatos (-PO₄-) y carboxilatos (-COO-). Los surfactantes aniónicos son los más utilizados en los procesos químicos de recobro mejorado, debido a que presentan una adsorción relativamente baja en rocas de areniscas cuya carga superficial es negativa. Los surfactantes catiónicos poseen una carga positiva y están compuestos generalmente por aminas o grupos de amonio cuaternario. Aunque estos agentes son inadecuados para su uso en yacimientos de arenisca debido a su alta tasa de adsorción, pueden ser aplicados en formaciones calizas para procesos de recobro mejorado. Los

surfactantes no iónicos carecen de carga eléctrica, lo cual indica que no se ionizan en agua y su solubilidad se ve influenciada por factores, como los enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. A pesar de que son más resistentes a la alta salinidad, su capacidad para reducir la tensión interfacial no es tan efectiva como la de los surfactantes aniónicos. Los surfactantes anfóteros muestran una carga negativa o positiva dependiendo del pH de la solución en la que se encuentren. La betaína es un ejemplo de estos compuestos, debido a que está formada por un grupo catiónico, como el amonio cuaternario, y un grupo aniónico, como el carboxilato. Aunque estos surfactantes toleran condiciones de alta temperatura y salinidad, su principal desventaja es que su costo es elevado (Z. Liu et al., 2021). Con base en lo anterior, Yao et al., 2021 señalaron que la combinación de surfactantes, ya sean del mismo tipo o de diferente naturaleza, conlleva a la obtención de un efecto sinérgico para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los sistemas, en comparación con los surfactantes individuales. Por ejemplo, las mezclas de un surfactante catiónico y otro aniónico (catiónico), aumentan la longitud de la cadena hidrófoba a través de interacciones electrostáticas, haciéndolos más solubles en la fase oleosa (Y. Li et al., 2017). La Tabla 1 registra algunos estudios que han analizado los efectos de las mezclas de surfactantes en la tensión interfacial.

Tabla 1

Investigaciones sobre la influencia de la mezclas de surfactantes en la tensión interfacial

Autores	Tipos de surfactante	Condiciones y Prop de crudo	Enfoque	Conclusiones principales
(Ma et al., 2022)	CSB (Anfótero) SDBS (Aniónico)	T: 50 °C Salinidad: 33769,2 ppm API: 15,9 μ : 4980 cP	Estudiar el mecanismo sinérgico de los sistemas SDBS/CSB	• Los sistemas de mezcla mostraron actividades interfaciales inferiores a la de los surfactantes individuales.

			diferentes concentraciones (3:7, 5:5, 7:3) para reducir la TIF	<ul style="list-style-type: none"> • Los sistemas SDBS/CSB presentaron una tensión interfacial en el intervalo de 0,1-0,01 mN/m con una salinidad superior a 15.000 ppm. • Sólo el sistema SDBS/CSB(5:5) presentó una TIF menor a 0,01 mN/m en la salinidad de 35.000 y 45.000 ppm.
(J. Liu et al., 2023)	AEOSHS (Aniónico) SDS (Aniónico) DTAC (Catiónico) BS-12 (Anfótero)	T: 30 °C Salinidad: 3698 ppm μ : 945,3 cP	Estudiar la capacidad de reducir la TIF crudo pesado-salmuera de los sistemas tensioactivos AEOSHS/SDS, AEOSHS/DTAD, AEOSHS/BS-12	<ul style="list-style-type: none"> • El sistema AEOSHS y SDS en una proporción molar 5:5, sólo pudo reducir la TIF a 0,12 mN/m. • El sistema de surfactantes AEOSHS/BS-12 es un sistema de surfactantes aniónico/anfótero, y sus moléculas tienen repulsión electrostática y atracción entre los grupos de cabeza cuando se adsorben en la interfase crudo/agua. Por tanto, presentaron una escasa sinergia y la TIF crudo-agua no pudo reducirse en gran medida alcanzando el valor de 0,04 mN/m.

-
- El sistema de surfactantes AEOSHS/DTAC es un sistema aniónico/catiónico. La TIF pudo reducirse a un nivel ultrabajo (0,005 mN/m) cuando la concentración fue superior a 4000 ppm, lo que indicó que había un excelente efecto sinérgico.
-

Nota. CSB: Betaína de sulfonato de cocoamidopropilo, SDBS: Dodecilbenceno sulfonato sódico, AEOSHS: Alcohol graso polioxietileno éter hidroxipropil sulfonato de sodio, SDS: Dodecil sulfato sódico, DTAC: Cloruro de dodecil trimetil amonio, BS-12: Lauril betaína

Considerando lo anterior, en los procesos de recobro mejorado, la selección adecuada de la formulación de surfactante es un factor importante, debido a que esta debe tener la capacidad de movilizar el petróleo remanente en el yacimiento (Massarweh & Abushaikha, 2020). Por ello, a continuación, se presenta una conceptualización sobre el diseño de formulaciones, basada en la evaluación del comportamiento de fases y la tensión interfacial.

1.1.2. Formulación de sistemas salmuera/surfactante/crudo pesado

Las variables de formulación se clasifican en dos tipos: fisicoquímicas (variables intensivas) y de composición (variables extensivas). Las variables intensivas incluyen factores como la temperatura, la estructura del surfactante, la naturaleza de la fase oleosa (EACN), la

salinidad y el pH. En cambio, las variables extensivas son la relación volumétrica agua/aceite (WOR) y la concentración del surfactante. Las pruebas de comportamiento de fases son fundamentales durante el proceso de formulación, ya que permiten evaluar el impacto de la variación de una variable en el sistema. Para ello, se realizan barridos unidimensionales, en los cuales se preparan sistemas idénticos de surfactante/salmuera/crudo, manteniendo constantes todas las variables excepto aquella que se desea estudiar. En este contexto, la formulación de una mezcla binaria de surfactantes implica la evaluación de la variable de formulación (proporción de mezcla de los surfactantes). El objetivo principal es determinar la relación óptima de mezcla buscando conseguir un sistema trifásico con una microemulsión intermedia (Winsor Tipo III) (Tafur et al., 2022).

Como se mencionó previamente, la formulación óptima de una mezcla de surfactantes se determina mediante estudios de comportamientos de fase. Además, si se dispone de la información sobre la tendencia hidrofílica-lipofílica de los surfactantes, se analizan diversas correlaciones propuestas por investigadores. Entre ellas están: el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) y la desviación hidrofílica-lipofílica (HLD). Griffin, 1949 propuso que el intervalo HLB puede variar de 0 a 20. Cuando el valor de $HLB < 9$ indica que se trata de un surfactante lipofílico, mientras que valores de $HLB > 11$ sugieren que el surfactante es de carácter hidrofílico. Cabe destacar, que la viabilidad y la precisión de esta correlación resultaba limitada, ya que no consideraba variables dominantes en el proceso de comportamiento de fase como la salinidad, las propiedades de la fase oleosa y la temperatura. Debido a esto, basándose en el trabajo de Winsor, Salager et al., 1979 desarrollaron el concepto de HLD, el cual proporciona una forma más precisa de determinar las condiciones del sistema surfactante/aceite/agua con parámetros caracterizados cuantitativamente.

La desviación hidrofílica lipofílica (HLD) mide la variación del estado termodinámico de una microemulsión de la formulación óptima Winsor Tipo III (Rongsayamanont et al., 2017). En el caso de los surfactantes no iónicos, la Ecuación 1 establece la relación para determinar el valor del HLD.

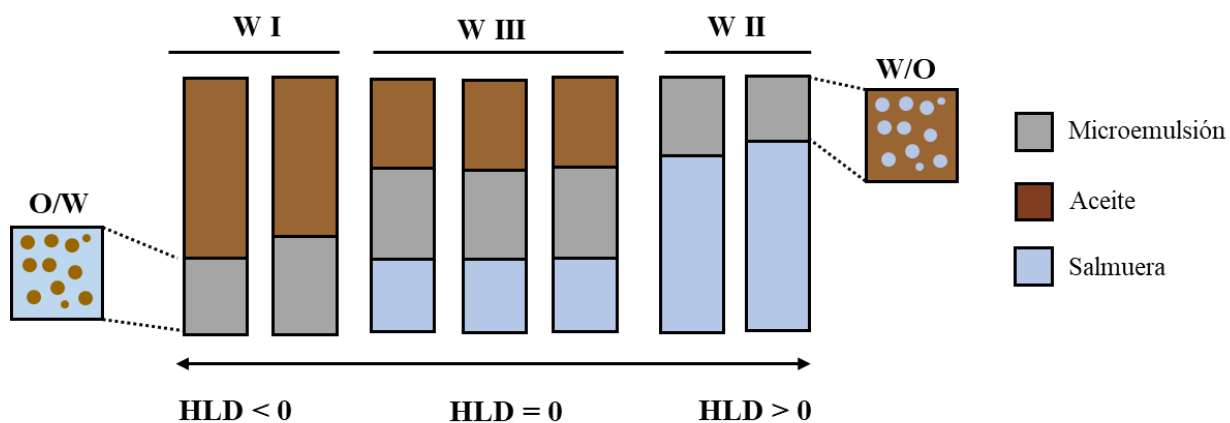
$$HLD = F(S) - \phi(A) + c_T \cdot \Delta T + Cc - K \cdot EACN \quad (1)$$

Donde S es la salinidad del sistema (g/100 mL), $\phi(A)$ representa el tipo y la concentración de alcohol añadido al sistema, c_T es una constante de temperatura, ΔT es la diferencia de temperatura del sistema T y la temperatura de referencia Tref (25 °C) y Cc es la curva característica del surfactante y refleja la hidrofílicidad/lipofílicidad del mismo, por tanto, la tendencia del surfactante a formar micelas normales, micelas inversas o agregados intermedios en condiciones específicas. El valor Cc puede oscilar entre negativo para los surfactantes hidrófilos (micelas normales) y positivo para los surfactantes hidrófobos (micelas inversas). La constante empírica K depende de la naturaleza del grupo de la cabeza del surfactante y finalmente, EACN es el número de carbono alcano equivalente y describe la hidrofobicidad de la fase lipídica (T. T. Nguyen et al., 2019). Los petróleos pesados están conformados por muchas especies de carbono diferentes como hidrocarburos con anillos aromáticos y lineales y ramificados con múltiples cadenas laterales variables y especies heteroatómicas con el oxígeno, el nitrógeno y/o el azufre. Debido a que el EACN describe lo hidrófoba que es una mezcla específica de especies de hidrocarburos, un EACN más elevado indica un sistema de hidrocarburos con mayor grado de hidrofobicidad (Carr, 2016).

La Figura 1 muestra la clasificación de Winsor. Cuando el $HLD < 0$, se forma una microemulsión¹ de Tipo Winsor I (aceite en agua O/W), en donde los surfactantes forman micelas en la fase acuosa y solubilizan parte del exceso de crudo en las mismas. Por otro lado, si el $HLD > 0$, corresponde a la microemulsión de Tipo Winsor II (agua en aceite W/O), los surfactantes forman micelas en la fase oleica y solubilizan parte de la fase acuosa en las mismas. Por último, cuando el $HLD=0$ se observa una microemulsión de Tipo Winsor III, en donde coexisten tres fases separadas que incluyen microemulsión, agua y aceite, esto indica un equilibrio termodinámico de fuerzas entre los grupos hidrófobos e hidrófilos del surfactante. Para las aplicaciones de recobro mejorado (EOR), se suelen preferir las microemulsiones de Tipo Winsor III, ya que proporcionan la tensión interfacial más baja en comparación con los otros sistemas (C. Chen et al., 2022).

Figura 1

Clasificación de Winsor



¹ Una microemulsión es una dispersión isotrópica, transparente o translúcida y termodinámicamente estable en salmuera, surfactante y petróleo (Mariyate & Bera, 2022).

1.2. Parámetros de diseño de formulaciones: HLB de la mezcla y EACN del crudo pesado

El HLB óptimo de la mezcla es un parámetro clave, ya que indica la presencia de un sistema Winsor III, lo que facilita el ajuste del tipo de microemulsión a formar y la evaluación del comportamiento de los surfactantes (Wu et al., 2021a). De la misma manera, el EACN del crudo desempeña un papel fundamental en el diseño de formulaciones con surfactantes, porque permite predecir el comportamiento de la interfase aceite/agua y la compatibilidad del crudo con diferentes surfactantes.

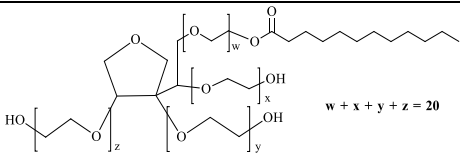
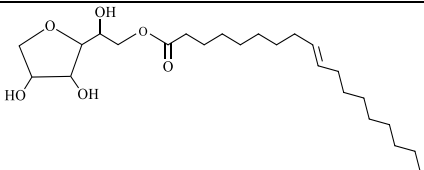
1.2.1. Materiales y Métodos

- **Surfactantes**

Los surfactantes utilizados en esta etapa se seleccionaron como referencia para determinar la proporción de mezcla óptima que, bajo las condiciones de yacimiento, permitiría obtener un sistema Winsor III. Luego, mediante relaciones matemáticas, se calculó el HLB óptimo de mezcla y el EACN del crudo pesado bajo estudio. La Tabla 2 muestra la información sobre la estructura química y las principales características de los surfactantes no iónicos Tween 20 y Span 80 (Sigma-Aldrich).

Tabla 2

Propiedades fisicoquímicas e interfaciales de los surfactantes Tween 20 y Span 80

Surfactantes	Tween 20 ^a	Span 80 ^d
Estructura molecular		
Sinónimos	Monolaurato de polioxietilensorbitán	Oleato de sorbitán
Tipo	No iónico	No iónico
HLB	16,7 ^b	4,3 ^e
CMC (g/100 ml) a 65 °C	0,002 ^c	0,003 ^f
Fórmula	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	C ₂₄ H ₄₄ O ₆
Peso molecular (g/mol)	1.228	428,62 g/mol
Estado físico	Líquido viscoso	Líquido
Densidad (g/cm ³) a 25 °C	1,1	1

Nota. ^a(Sigma-Aldrich, 2022b), ^b(Kaur & Mehta, 2017), ^c(Mahmood & Al-Koofee, 2013), ^d(Sigma-Aldrich, 2022a) ^e(Bullón et al., 2007), ^f(Michor & Berg, 2015)

- **Fluidos del yacimiento**

La salmuera sintética se preparó empleando sales como el cloruro de sodio (NaCl, 99,9%, Fermont PA Cert), bicarbonato de sodio (NaHCO₃, 99,7%, Merck) y el cloruro de sodio dihidratado (CaCl₂·2H₂O, 99,9%, PanReac). La composición se estableció a partir del análisis realizado al agua de inyección del campo reportada en la Tabla 3.

Tabla 3*Caracterización del agua de inyección del campo de estudio*

Composición iónica	Cationes		Aniones		Salinidad
	Na ⁺ y K ⁺	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	
Concentración (ppm)	327,4	6,9	180	525	1039,3

La Tabla 4 presenta la caracterización realizada al crudo pesado utilizado en esta investigación, el cual proviene de un campo ubicado en los Llanos Orientales.

Tabla 4*Caracterización del crudo pesado del campo de estudio*

Prueba	Caracterización	Valor
Gravedad API	API (°)	12
Densidad (g/cm ³)	@ 65 °C	0,937
	@ 25 °C	4724
Viscosidad (cP)	@ 50 °C	458
	@ 65 °C	198
	Saturados	41,6
Fraccionamiento SARA (%)	Aromáticos	19,9
	Resinas	19,7
	Asfáltenos	15

1.2.1.1. Pruebas de Comportamiento de Fase Utilizando los Surfactantes de Referencia

Las pruebas de comportamiento de fase se llevaron a cabo con el objetivo de identificar las condiciones que permitiesen obtener un sistema Winsor III. En este contexto, los parámetros constantes fueron la temperatura 65°C, la salinidad de la salmuera (1039 ppm), la

relación salmuera/crudo (WOR=1) y la concentración total de surfactante (30.000 ppm). Mientras que la variable de barrido fue la proporción de mezcla de los surfactantes.

Para el estudio de cada sistema, se prepararon soluciones de cada surfactante a una concentración de 30.000 ppm. Luego, se añadió a cada tubo de ensayo la solución de cada surfactante a la proporción a evaluar y el petróleo pesado con una relación WOR=1, es decir, 5 ml de cada fase. Los tubos de ensayo se cerraron y se agitaron levemente 30 veces con el propósito de que ambas fases interactuaran. Posteriormente, los diversos sistemas se ubicaron dentro de un horno HERATHERM (Thermo Scientific) a una temperatura de 65°C durante 2 semanas. Cabe destacar que los tubos de ensayo se dispusieron en orden de surfactante hidrófobo (Span 80) a hidrófilo (Tween 20) para observar los efectos del cambio de la proporción de mezcla de los surfactantes en el comportamiento de la fase de microemulsión y su transición por Winsor II-III-I. La Tabla 5 muestra el diseño experimental planteado para las pruebas de comportamiento de fase, correspondiente a un diseño factorial 1x11.

Tabla 5

Diseño experimental para las pruebas de comportamiento de fases

Proporción de mezcla (%)	
Surfactante hidrófobo Span 80	Surfactante hidrofílico Tween 20
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60

30	70
20	80
10	90
0	100

1.2.1.2. Medición de la Tensión Interfacial de las Mezclas Binarias de Surfactantes de Referencia

Las pruebas de comportamiento de fase permiten determinar el sistema que posee la proporción de mezcla óptima para obtener una microemulsión Tipo Winsor III. No obstante, debido a las complejas condiciones presentes, solo se logró identificar el rango en el que podría encontrarse la mínima TIF. Para validar esta hipótesis, fue necesario medir la tensión interfacial a estos sistemas. En primera instancia, se prepararon las mezclas binarias de surfactantes a una concentración de 5000 ppm. Cabe resaltar que la modificación de este parámetro no genera inconsistencias, ya que las Concentraciones Micelares Críticas (CMC) de los surfactantes Tween 20 y Span 80, son significativamente inferiores al valor establecido (Tabla 2).

La medición de la tensión interfacial se realizó en un tensiómetro de gota giratoria SVT 25 (Dataphysics) a la temperatura del yacimiento (65°C). El procedimiento inició llenando un capilar de 2 mm de diámetro con la mezcla binaria de surfactante a evaluar, luego se ubicó dentro del mismo una gota de crudo pesado. Posteriormente, el capilar se colocó en el eje del motor del equipo y se hizo girar a velocidad en incrementos de 500 rpm cada 2 minutos, hasta que la longitud de la gota de crudo estirada fuera de al menos 4 a 8 veces el valor de su diámetro inicial. Para asegurar la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados, todas las

mediciones fueron realizadas por duplicado. Finalmente, el software SVT 1 mediante la Ecuación 2 (Vonnegut) proporcionó el valor de la tensión interfacial.

$$\sigma = \omega^2 R^3 \Delta\rho / 4 \quad (2)$$

Donde ω es la velocidad angular del sistema, R representa el radio de la gota de petróleo y $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre la solución de surfactante y el crudo.

1.2.1.3. Estimación del HLB Óptimo de la Mezcla de Surfactantes

El Balance Hidrofilico/Lipofílico (HLB) óptimo de la mezcla de surfactantes no iónicos Tween 20 (1) / Span 80 (2) se determinó mediante la Ecuación 3.

$$HLB_{mezcla} = HLB_1 x_1 + HLB_2 x_2 \quad (3)$$

Donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los surfactantes en donde se observó el sistema Winsor III y los parámetros HLB_1 y HLB_2 son los valores característicos de cada surfactante (ver Tabla 2).

1.2.1.4. Cuantificación del EACN del Crudo Pesado

La cuantificación del EACN del crudo se realizó a través de la aplicación de la ecuación de HLD para una mezcla (Ecuación 4), la cual relaciona la mezcla de los surfactantes (Magzymov et al., 2016).

$$HLD_{mix} = x_1 \cdot HLD_1 + x_2 \cdot HLD_2 \quad (4)$$

Reemplazando la Ecuación 1 para cada componente en la Ecuación 4, se obtiene lo siguiente:

$$0 = x_1 \cdot [F(S) - \phi(A) + c_T \cdot (T - 25) + Cc_1 - K_1 \cdot EACN] + x_2 \cdot [F(S) - \phi(A) + c_T \cdot (T - 25) + Cc_2 - K_2 \cdot EACN]$$

Cuando no hay presencia de alcohol o co-surfactante $\phi(A) = 0$, despejando el parámetro EACN se obtiene la siguiente expresión (Ecuación 5):

$$EACN = \frac{x_1 \cdot [F(S) + c_T \cdot (T - 25) + Cc_1] + x_2 \cdot [F(S) + c_T \cdot (T - 25) + Cc_2]}{K_1 \cdot x_1 + K_2 \cdot x_2} \quad (5)$$

Donde x_1 y x_2 son las fracciones molares a las cuales se obtiene la formulación óptima, S es la salinidad del sistema (g/100 mL), c_T es una constante de temperatura ($1/^\circ\text{C}$), T es la temperatura del sistema y Tref es la temperatura de referencia (25°C), Cc es una constante que describe la curva característica de cada surfactante. La constante empírica K depende de la naturaleza del grupo de la cabeza del surfactante. Finalmente, EACN es el número de carbono alcano equivalente y describe la hidrofobicidad del crudo.

1.2.2. Resultados y Discusión

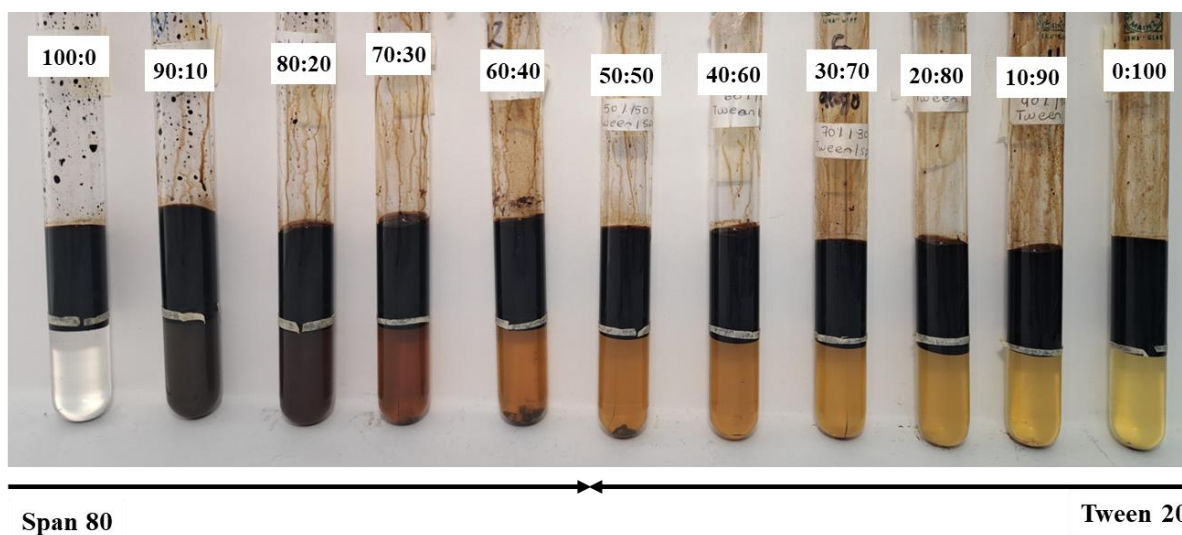
1.2.2.1. Evaluación del Comportamiento de Fase Utilizando los Surfactantes de Referencia

La Figura 2 exhibe el comportamiento de fases de la mezcla de surfactantes (Tween 20 / Span 80). Como se observa, conforme disminuye la concentración del surfactante Span 80 en la mezcla (de izquierda a derecha), se presenta una transición entre las fases de Winsor II \rightarrow III \rightarrow I. Sin embargo, no se alcanza a visualizar con claridad la presencia de una microemulsión WIII entre la fase oleosa y acuosa, debido principalmente al color del crudo pesado a pesar del uso de diferentes intensidades de luz blanca. No obstante, la hipótesis que

se planteó en primera instancia fue que entre las proporciones 100:0 a 70:30 se estaría presentando un comportamiento de fases tipo Winsor III, la cual permitiría obtener la menor tensión interfacial.

Figura 2

Comportamiento de fases de los surfactantes Span 80/Tween 20

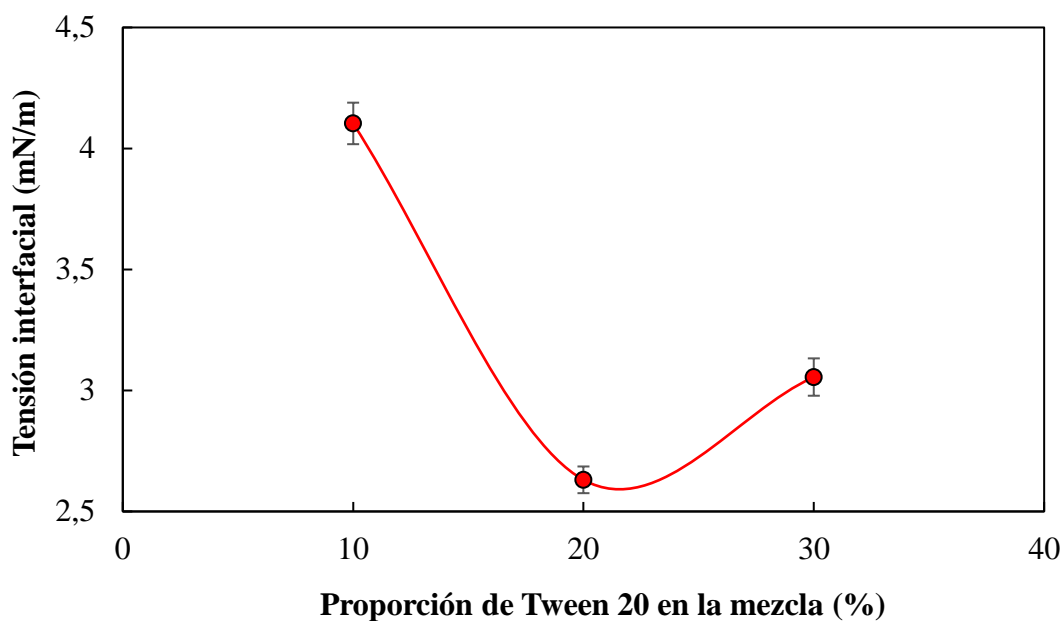


1.2.2.2. Evaluación de las Mezclas Binarias de Surfactantes de Referencia Mediante Tensión Interfacial

La Figura 3 muestra la variación de las tensiones interfaciales para la mezcla binaria Span 80/Tween 20 en las diferentes proporciones evaluadas. Se observa que la menor tensión interfacial, con un valor de 3,61 mN/m, se alcanzó con una composición del 80% de Span 80 y un 20% de Tween 20. Aunque este valor no es particularmente bajo, resulta útil para determinar la proporción óptima en el cálculo del HLB de la mezcla y el EACN del crudo pesado, parámetros clave para caracterizar el sistema crudo/surfactante/salmuera.

Figura 3

Variación de la tensión interfacial salmuera/ crudo pesado en presencia de una mezcla Span 80/Tween 20



1.2.2.3. Estimación del HLB Óptimo de la Mezcla

El equilibrio hidrofílico/lipofílico (HLB) es un criterio importante para caracterizar tanto un surfactante individual como una mezcla de surfactantes. Este valor, representado en una escala de 0 a 20, refleja la afinidad de un surfactante a disolverse en aceite o agua (Massarweh & Abushaikha, 2020). Para las mezclas de surfactantes, el HLB se puede calcular a partir de la fracción molar de cada componente y los valores HLB individuales de los surfactantes que conforman la mezcla. Considerando los resultados de la etapa anterior, se estimó el HLB óptimo de la mezcla a una proporción de mezcla 80:20. Por tanto, al reemplazar en la expresión, se obtiene:

$$HLB_{mezcla} = HLB_{Tween\ 20} X_{Tween\ 20} + HLB_{Span\ 80} X_{Span\ 80}$$

$$HLB_{mezcla} = (16,7) \cdot (0,08) + (4,3) \cdot (0,92)$$

$$HLB_{mezcla} = 5,29$$

Los valores del HLB de los surfactantes pueden reflejar su afinidad hacia el agua o el aceite, y a su vez, que tipo de emulsión forman. Los valores bajos indican que el agente surfactante es lipofílico, mientras que los valores altos indican que el agente tensioactivo es hidrofílico (Wu et al., 2021b). Este resultado permite concluir que, a las condiciones fisicoquímicas del yacimiento, salinidad y temperatura, se necesita una proporción de mezcla binaria que corresponda a un valor de HLB de 5,29.

1.2.2.4. Cuantificación del EACN de Crudo Pesado

La selección adecuada de una formulación de surfactante para cualquier yacimiento de petróleo requiere un profundo conocimiento de las propiedades interfaciales y las interacciones entre el petróleo crudo y los productos químicos, en particular de las moléculas tensioactivas naturales presentes, como los asfáltenos y las resinas contenidas en el hidrocarburo (Green & Willhite, 2018). Como se observa en la Ecuación 5, para poder estimar el EACN del crudo, es necesario conocer los valores de los parámetros para cada surfactante. Es por esto que, inicialmente se investigó en diversas fuentes bibliográficas los valores de los parámetros que conforman dicha ecuación para cada surfactante. Esta información se registra en la Tabla 6.

Tabla 6*Parámetros de los surfactantes no iónicos*

Surfactante	K ^a	C _T (°C ⁻¹) ^b	Cc
Tween 20	0,15	0,06	-7,9 ^c
Span 80	0,16	0,06	3,1 ^d

Nota. ^a(Kiran & Acosta, 2015), ^b(Duan et al., 2016), ^c (Zarate-Muñoz et al., 2016), ^d(Abbott, 2020)

Por otra parte, las fracciones molares de los surfactantes Tween 20 y Span 80 se determinaron considerando sus pesos moleculares, obteniéndose valores de 0,08 y 0,92, respectivamente. En cuanto a la salinidad, de acuerdo con lo señalado por Abbott, 2015, para las sales monovalentes diferentes al cloruro de sodio (NaCl), la salinidad equivalente se relaciona en la Ecuación 6.

$$S^* = \frac{58 \text{ g/mol}}{PM_{\text{sal}}} \cdot S \quad (6)$$

Donde 58 g/mol es el peso molecular del NaCl, PMSal corresponde al peso molecular de la sal monovalente y S es la salinidad total expresada en g/100 ml. Por tanto, al reemplazar en la relación los valores se obtiene que el valor de sal equivalente es $0,0717 \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}$.

El crudo pesado presenta un valor de EACN de 31,7, lo que sugiere que, en términos de su comportamiento dentro de un sistema aceite/surfactante/agua, podría ser comparable a una parafina lineal con 32 átomos de carbono (dotriacontano).

1.3. Formulación de Mezclas Binarias de Surfactantes Comerciales Mediante Pruebas de Comportamiento de Fase y Tensiometría Interfacial

La formulación de sistemas salmuera/surfactante/crudo pesado a las condiciones del yacimiento, se llevaron a cabo utilizando como parámetro de formulación la proporción de mezcla de los surfactantes comerciales y teniendo como variable de respuesta las propiedades fluido/fluido como el comportamiento de fases y la tensión interfacial.

1.3.1. Materiales y Métodos

- **Surfactantes**

La Tabla 7 presenta las compañías y los 24 surfactantes evaluados, clasificados en tres grupos distintos: 15 aniónicos, 8 no iónicos y 1 anfotérico. Los surfactantes de las empresas BASF, Solvay y Clariant fueron seleccionados a partir de una inteligencia de mercado realizada, mientras que los de Shell Chemicals, Sasol Chemicals, DOW Chemical y Stepan estaban disponibles en el laboratorio de Fenómenos, Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST), y se incluyeron en el estudio para ampliar las alternativas de formulación.

Tabla 7*Surfactantes comerciales*

Compañía	Abreviación	Tipo	Composición química	Materia activa (%)
BASF	A1315X	No iónico	Alcohol, C13, etoxilado	100
	A1335X	No iónico	Alcohol, C11-14-iso-, etoxilado	100
	A1645X	No iónico	Alcohol, C13-15-, etoxilado	100
	A1611X	No iónico	Alcohol, C16-18-, etoxilado	100
	A8310	Aniónico	Sulfato de alquil eter	
Solvay	SE2000	Aniónico	-	-
	SE1310	Aniónico	Sulfonato de alquil gliceril éter	33,2
	SE1610	Aniónico	Sulfonato de alquil gliceril éter	33,5
	SE1180	Aniónico	Sulfonato de alquil gliceril éter	33
	SE1575	Aniónico	Sulfonato de alquil gliceril éter	32
Clariant	H18038	Anfótero	-	-
Shell Chemicals	EO242	Aniónico	Sulfato de olefina interna, C20- 24	20
	EO342	Aniónico	Sulfato de olefina interna, C19- 23	31,3
	EO352	Aniónico	Sulfato de olefina interna, C24- 28	33
	EA771	Aniónico	Sulfato alcoxi alcohol, C16-17, 7PO	28,3
	EJ071	Aniónico	Sulfato alcoxi alcohol, C12-13, 7EO	25,5
	EJ771	Aniónico	Sulfato alcoxi alcohol, C12-13, 7PO	30,9

	EJ11111	Aniónico	Sulfato alcoxi alcohol, C12-13, 11PO	29,5
	EN25-3S	No iónico	-	68,1
Sasol Chemicals	TDA-3	No iónico	Alcohol isotridecílico etoxilado, 3EO	100
	TDA-6	No iónico	Alcohol isotridecílico etoxilado, 6EO	100
	AS23-90	Aniónico	Sulfato propoxi alcohol	83
DOW Chemical	TL-61	No iónico	Poliéter poliol	100
Stepan	PS13D	Aniónico	Sulfato propoxi alcohol, C16- 17	85

- **Fluidos del yacimiento**

La salmuera sintética utilizada para elaborar las soluciones de los surfactantes se preparó en función de la caracterización del agua de inyección del campo de estudio (ver Tabla 3). Por otro lado, el crudo pesado empleado corresponde al mismo de la etapa previa, cuya caracterización se detalla en la Tabla 4.

1.3.1.1. Pruebas de Comportamiento de Fases con los Surfactantes Comerciales

Los ensayos de comportamiento de fase se llevaron a cabo con el propósito de identificar la afinidad de cada surfactante, es decir, determinar si bajo las condiciones fisicoquímicas del campo (salinidad, temperatura y composición del crudo), los productos comerciales eran hidrófilos o hidrófobos. Conocer esto es de suma importancia, puesto que, durante el proceso de formulación, es ideal establecer una mezcla binaria compuesta por un surfactante hidrófilo y otro hidrófobo. Esto facilita la obtención de comportamientos de fase

de tipo Winsor III, la cual se relaciona con una tensión interfacial baja. Para la evaluación de cada sistema, se preparó la solución acuosa de cada surfactante a una concentración de 30.000 ppm con una salinidad de 1039 ppm. Luego, se agregó en un tubo de ensayo la solución de surfactante y el petróleo pesado a una relación agua/crudo WOR=1, con 5 ml de cada fase. Los tubo se cerraron, se agitaron levemente y se ubicaron dentro de un horno HERATHERM (Thermo Scientific) a 65 °C durante 2 semanas. Transcurrido ese tiempo, se inspeccionaron visualmente para observar el tipo de microemulsión según Winsor presente en cada sistema.

1.3.1.2. Medición de la Tensión Interfacial de los Surfactantes Individuales

Las pruebas de comportamiento de fase cuando se llevan a cabo empleando crudo pesado no permiten determinar con precisión la afinidad de los surfactantes, ya que este tipo de hidrocarburo se caracteriza por poseer propiedades fisicoquímicas complejas. En consecuencia, se optó por cambiar la estrategia de formulación, basándose únicamente en la disminución de la TIF de los surfactantes puros. Esta etapa consistió en evaluar la capacidad de los surfactantes para reducir la tensión interfacial a las condiciones del yacimiento. Para ello, se preparó las soluciones de cada surfactante a una concentración de 10.000 ppm en salmuera sintética (1039 ppm). La estimación de la tensión interfacial se realizó en un tensiómetro de gota giratoria SVT 25 (Dataphysics) a 65 °C siguiendo la metodología descrita en la sección anterior.

1.3.1.3. Medición de la Tensión Interfacial de las Mezclas Binarias de Surfactantes Comerciales

El objetivo principal de combinar surfactantes consiste en determinar la proporción de mezcla óptima que permita obtener un efecto sinérgico entre ellos y, de esta manera, obtener valores de tensiones interfaciales más bajos. Con base en los resultados de la fase anterior, se seleccionaron los surfactantes con tensiones interfaciales menores a 1 mN/m. A partir de estos, se formularon mezclas binarias y se midió la TIF para cada sistema a diferentes proporciones, con la finalidad de determinar la proporción de mezcla óptima que permitiera alcanzar una TIF < 0,1 mN/m (Chung et al., 2018). La Tabla 8 presenta el diseño experimental propuesto para la medición de la tensión interfacial de las mezclas binarias de surfactante, el cual corresponde a un diseño factorial 1x7. Las pruebas fueron realizadas por duplicado con el objetivo de garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 8

Diseño experimental para la medición de la tensión interfacial de las mezclas

Proporción de mezcla (%)	
Surfactante 1	Surfactante 2
100	0
80	20
60	40
50	50
40	60
20	80
0	100

1.3.1.4. Medición de la Tensión Interfacial a Diferentes Concentraciones de las Mezclas Binarias de Surfactantes Seleccionadas

El propósito de esta etapa fue analizar la variación de la tensión interfacial en relación con la concentración de las formulaciones óptimas. Para ello, se prepararon las mezclas binarias a concentraciones en un rango de 10 a 10000 ppm en salmuera sintética con una salinidad de 1039 ppm. La tensión interfacial formulación/crudo pesado se midió en un tensiómetro de gota giratoria SVT 25 de Dataphysics a una temperatura de 65 °C, siguiendo el protocolo previamente descrito. Los valores de la tensión interfacial se graficaron en función de la concentración, cuyo punto de inflexión corresponde a la concentración a partir de la cual la TIF se estabiliza.

1.3.2. Resultados y Discusión









1.3.2.1. Evaluación del Comportamiento de Fases de los Surfactantes Comerciales









Las pruebas de comportamiento de fase relevan como se distribuyen en equilibrio los distintos fluidos dentro de dos o más fases. A su vez, permiten identificar las condiciones óptimas que propician la formación de microemulsiones (Alzahid et al., 2019). La Tabla 9 muestra el registro fotográfico final del comportamiento de fase de los surfactantes comerciales evaluados a las condiciones de salinidad y temperatura representativas del campo bajo estudio. Como se observa, la mayoría de los surfactantes generaron microemulsiones de Tipo I, lo cual se evidencia por la coloración amarillenta a café de la fase acuosa. En contraste, los surfactantes no iónicos A1335X y TL-61, mostraron una fase acuosa transparente, lo cual









sugiere la formación de microemulsiones Tipo II bajo las fisicoquímicas estudiadas. Varios factores influyen en el comportamiento de fase del sistema agua/crudo en presencia de surfactante. Algunos de los factores clave son la estructura molecular del surfactante y su concentración, la fracción de óxido de etileno/óxido de propileno presente en los surfactantes, la salinidad, la temperatura, el tipo de aceite y la relación agua/aceite (Nadir et al., 2022). Considerando lo anterior, no se visualizó ningún sistema con microemulsión Tipo III. Es decir, con presencia de fase intermedia, debido a que los factores fisicoquímicos del sistema no coinciden con los requeridos para su formación (HLB=5,29). Por esta razón, la medición de la tensión interfacial se convierte en una herramienta imprescindible para obtener información adicional.

Tabla 9

Comportamiento de fases de los surfactantes comerciales

BASF					Sasol Chemicals		
A1315X	A1335X	A1611X	A1645X	A8310	AS23-90	TDA-3	TDA-6
							

Solvay					Clariant	DOW	Stepan
SE1810	SE1310	SE1610	SE1575	SE2000	H18038	TL-61	PS13D
							

Shell Chemicals							
EO242	EO342	EO352	EA771	EJ071	EJ771	EJ11111	EN25-3S
							

1.1.1.1. Medición de la Tensión Interfacial de los Surfactantes Comerciales

Los surfactantes tienen la capacidad de disminuir la tensión interfacial entre el petróleo y la salmuera durante el proceso de recuperación mejorada de petróleo. Por esta razón, resulta fundamental analizar este fenómeno en los surfactantes comerciales estudiados, con el objetivo de identificar los más apropiados para la formulación de mezclas binarias. En este contexto, la Tabla 10 muestra los valores de las tensiones interfaciales para los surfactantes comerciales, evaluados a las condiciones de yacimiento. Como se observa, los surfactantes comerciales evaluados demostraron su efectividad para disminuir la TIF, ya que generaron valores inferiores al del sistema salmuera sintética/crudo pesado (12,3 mN/m). No obstante, para la formulación de las mezclas binarias, se seleccionaron exclusivamente los surfactantes con $TIF < 1$ mN/m, con el propósito de alcanzar valores por debajo de este. De acuerdo con Saxena et al., 2019, la tensión interfacial entre el crudo pesado y la solución de surfactante debe ser inferior a 0,1 mN/m para reducir el atrapamiento capilar.

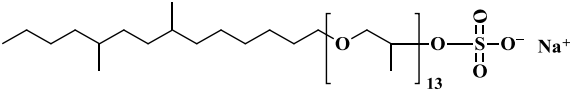
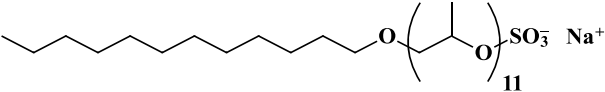
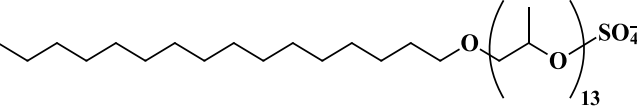
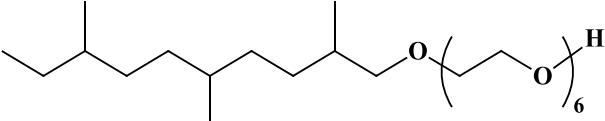
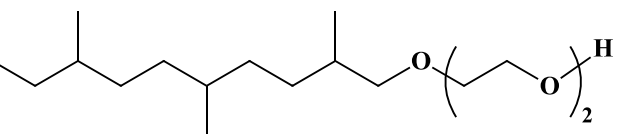
Tabla 10*Tensiones interfaciales de los surfactantes comerciales*

Compañía	Surfactantes	Tipo	TIF (mN/m)	Desviación estándar
BASF	A1315X	No iónico	2,61	0,45
	A1335X	No iónico	4,68	0,25
	A1645X	No iónico	0,98	0,02
	A1611X	No iónico	4,03	0,76
	A8310	Aniónico	3,42	0,23
Solvay	SE2000	Aniónico	1,97	0,13
	SE1310	Aniónico	4,06	0,03
	SE1610	Aniónico	4,46	0,05
	SE1180	Aniónico	4,16	0,01
	SE1575	Aniónico	5,27	0,27
Clariant	H18038	Anfótero	1,56	0,07
Shell Chemicals	EO242	Aniónico	1,31	0,00
	EO342	Aniónico	3,69	0,07
	EO352	Aniónico	3,78	0,04
	EA771	Aniónico	3,88	0,04
	EJ071	Aniónico	9,73	0,01
	EJ771	Aniónico	1,86	0,06
	EJ11111	Aniónico	0,73	0,04
	EN25-3S	No iónico	5,19	0,01
Sasol Chemicals	TDA-3	No iónico	6,74	0,09
	TDA-6	No iónico	0,10	0,03
	AS23-90	Aniónico	0,33	0,04
DOW Chemical	TL-61	No iónico	2,04	0,11
Stepan	PS13D	Aniónico	0,22	0,01

Los surfactantes aniónicos EJ11111, AS23-90 y PS13D demostraron una notable capacidad para reducir la TIF, alcanzando valores de 0,73 mN/m, 0,33 mN/m y 0,22 mN/m, respectivamente. De igual manera, los surfactantes no iónicos A1645X y TDA-6 se destacaron, logrando tensiones interfaciales mínimas de 0,98 mN/m y 0,09 mN/m, respectivamente. La Tabla 11 presenta las características estructurales de los surfactantes, destacando las variaciones en su composición química (PO, EO) y el tamaño de la cola hidrofóbica (número de carbonos).

Tabla 11

Estructura molecular de los surfactantes seleccionados

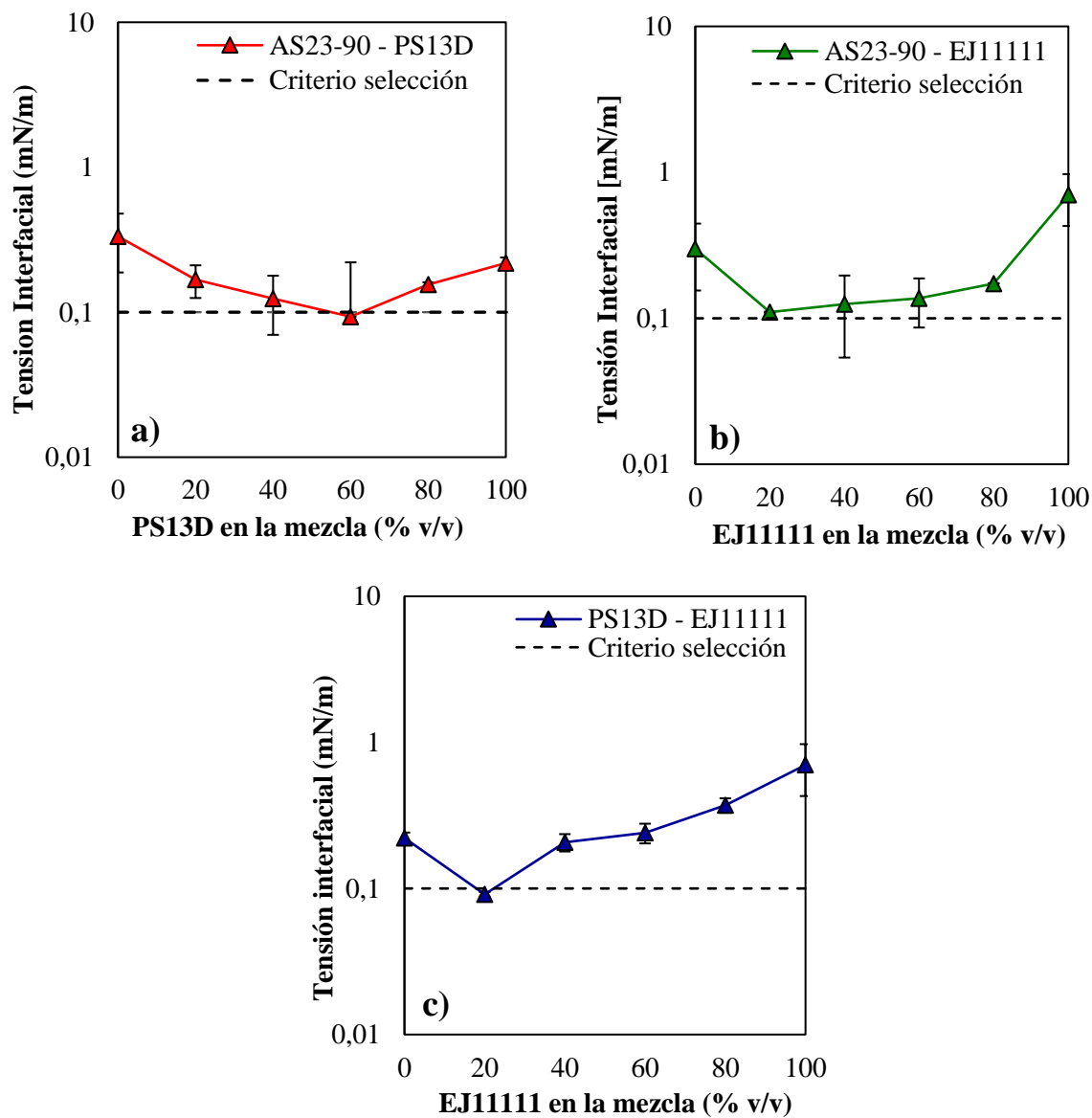
Surfactantes	Estructura	PO	EO	N° Carbonos
AS23-90		13	-	C ₁₃
EJ11111		11	-	C ₁₂₋₁₃
PS13D		13	-	C ₁₆₋₁₇
TDA-6		-	6	C ₁₃
A1645X		-	2	C ₁₄

1.1.1.2. Selección de las Mezclas Binarias con Tensiones Interfaciales Bajas

Una vez seleccionados los surfactantes, se optó por formular mezclas de surfactantes del tipo aniónico/aniónico, con la expectativa de obtener un efecto sinérgico al combinarlos. Una de las ventajas de los surfactantes aniónicos es su baja tendencia a adsorberse en medios porosos compuestos por areniscas, característica relevante para yacimientos en Colombia (Wilson et al., 2019). La Figura 4 presenta los valores de tensión interfacial para las siguientes mezclas: AS23-90/EJ11111, AS23-90/PS13D y EJ11111/PS13D. Los resultados indican que, la mezcla AS23-90/PS13D presentó una TIF mínima de 0,09 mN/m a una proporción de mezcla 40:60. Por su parte, la mezcla AS23-90/EJ11111 obtuvo un valor ligeramente mayor, 0,11 mN/m a una relación volumétrica de 80:20. Finalmente, la mezcla PS13D/EJ11111 mostró una TIF mínima de 0,09 mN/M a una proporción 80:20. Todas las mezclas presentaron valores de tensión interfacial similares, los cuales fueron menores en comparación con los surfactantes puros. Sin embargo, no se redujo considerablemente esta variable. Antes de analizar las causas de este comportamiento, es importante resaltar los surfactantes se adsorben en la interfase crudo/agua, orientando sus cabezas hidrofílicas hacia la fase acuosa y sus colas hidrofóbicas hacia la fase oleosa, por tanto, la disminución de la TIF está influenciada por diversos factores. Según Saw et al., 2023, la eficiencia de las mezclas de surfactantes está influenciada principalmente por las interacciones moleculares y las condiciones ambientales del yacimiento, tales como la salinidad, el pH y la temperatura. Asimismo, Zhang et al., 2012, indicaron que, en el caso de los surfactantes aniónicos, la reducción máxima de la TIF solo se alcanza dentro de un rango muy limitado de concentración salina.

Figura 4

Curva de tensión interfacial para mezclas binarias entre surfactantes aniónicos



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x5 para una mejor visualización

Bajo este contexto, cuando se emplean mezclas binarias, la afinidad de los surfactantes por la interfase puede variar en función de las condiciones del sistema, lo que puede dar lugar a una adsorción competitiva y afectar la estabilidad interfacial. En particular, los surfactantes aniónicos tienden a repelerse electrostáticamente debido a sus cargas negativas, pero la presencia de sales o iones puede atenuar esta repulsión, favoreciendo una mayor adsorción en la interfase (Kamal et al., 2015). No obstante, debido a la baja salinidad de la salmuera sintética (1039 ppm), no se estableció una interacción adecuada que garantizara un buen empaquetamiento a nivel interfacial y una distribución de cargas uniforme, para obtener una reducción significativa de la tensión interfacial para los sistemas estudiados (H. Cao et al., 2023).

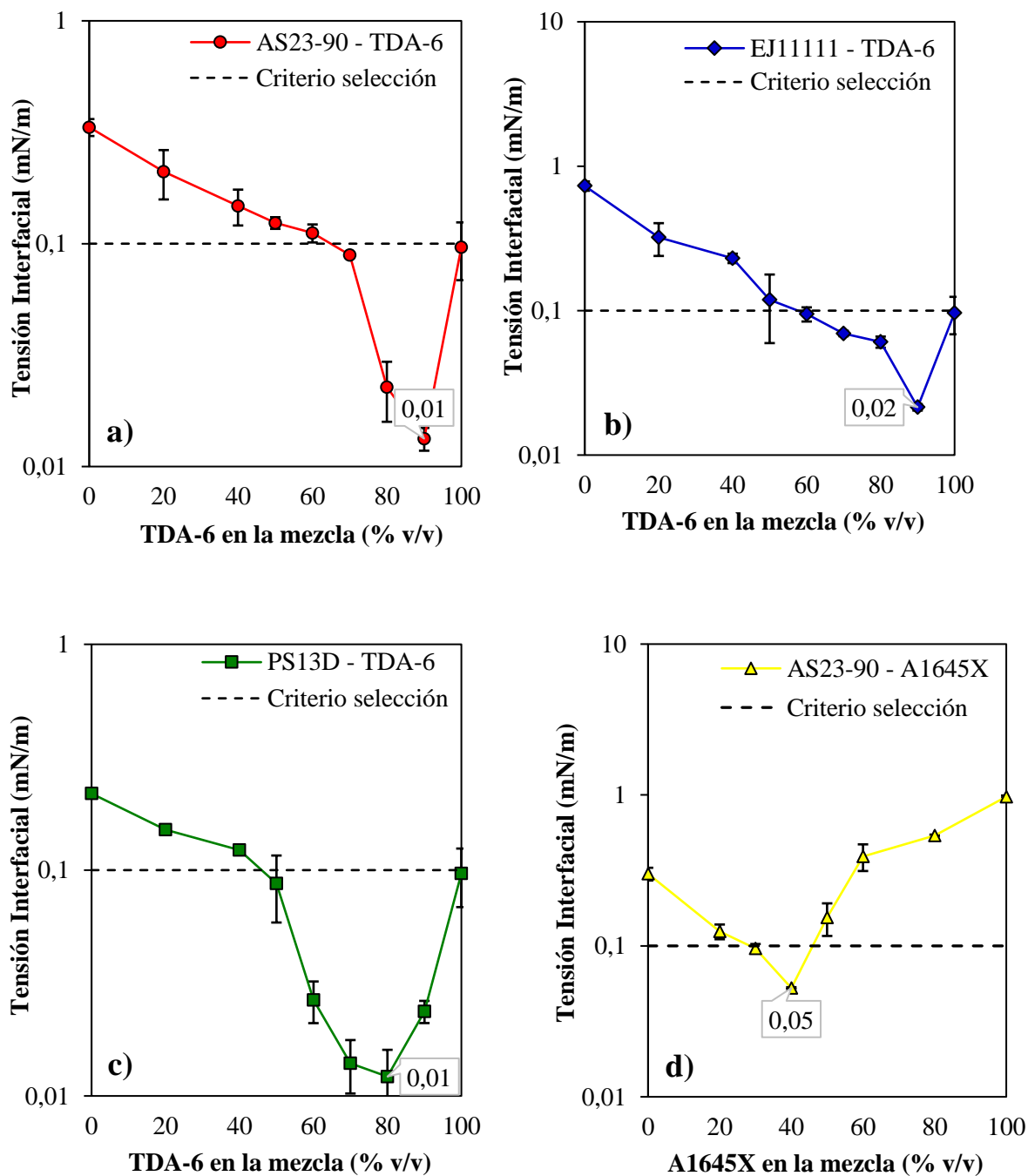
Dado que los resultados al mezclar dos surfactantes aniónicos no cumplieron con las expectativas en la reducción de la TIF, se optó por una nueva estrategia, combinar los surfactantes con las tensiones interfaciales más bajas y de naturaleza química diferente (aniónico/no iónico). Esta decisión se fundamentó a partir de las investigaciones realizadas por diversos autores. Según Zhang et al., 2014, la combinación entre estos surfactantes exhibe propiedades interfaciales excepcionales, puesto que tienen la capacidad de solubilizar eficientemente los compuestos hidrófobos. Por otro lado, Mao et al., 2015 observó que los sistemas binarios de surfactantes aniónicos y no iónicos producían mejores efectos sinérgicos en términos de reducción de la TIF y mejora en la solubilización del petróleo en relación con los surfactantes individuales, debido a la reducción de la repulsión electrostática del grupo de cabeza de los surfactantes aniónicos, aumentando así la densidad interfacial del sistema. A su vez, en algunos casos, los sistemas tensioactivos mixtos han reducido de manera significativa las pérdidas en el yacimiento por precipitación y adsorción en interfaces sólidas como la

arenisca. En otro sentido, Chen et al., 2018 señalaron que, el rendimiento interfacial de los surfactantes aniónicos y no iónicos viene determinado por el número de EO (óxidos de etileno) y los grupos de cabeza aniónicos. Recientemente, Wang et al., 2023 expuso que los surfactantes aniónicos son ampliamente utilizados en la producción de yacimientos por su actividad interfacial y su bajo costo, aunque su limitada tolerancia a la sal restringe su aplicación en yacimientos petroleros profundos. Por otro lado, los surfactantes no iónicos son tolerantes a la sal, pero la presencia de puntos de turbidez los hace inadecuados para temperaturas elevadas. No obstante, la combinación de surfactantes aniónicos y no iónicos forman estructuras híbridas que mejoran los puntos de turbidez y disminuyen la sensibilidad a la sal. Esta combinación única de propiedades confiere un gran potencial a estas mezclas para su uso en yacimientos de petróleo pesado.

Considerando lo expuesto previamente, la Figura 5 presenta los resultados de la variación en la tensión interfacial en función de la proporción de mezcla entre surfactantes aniónico/no iónico. Se observa que, la tensión interfacial no disminuye de manera continua, sino que presenta un mínimo, generando una curva en forma de "V". Este comportamiento se atribuye a la coexistencia de dos surfactantes en el sistema, lo que genera una adsorción competitiva de los componentes en la interfase (Qiao et al., 2012a). Para las combinaciones estudiadas, se seleccionó el surfactante no iónico (TDA-6), que mostró la menor tensión interfacial (0,09 mN/m), y se mezcló con tres surfactantes aniónicos que también exhibieron bajas tensiones interfaciales. Las formulaciones evaluadas fueron AS23-90/TDA-6, EJ11111/TDA-6 y PS13D/TDA-6. Además, se incluyó la mezcla compuesta por el surfactante no iónico A1645X y el surfactante aniónico AS23-90.

Figura 5

Curvas de tensión interfacial para mezclas entre surfactantes aniónicos/no iónicos



La Figura 5a muestra que la mezcla entre el surfactante aniónico AS23-90 y no iónico TDA-6 alcanzó un valor mínimo de la TIF (0,01 mN/m) en una proporción de 10:90. De manera similar, la Figura 5b presenta el comportamiento de la mezcla EJ11111/TDA-6, la cual obtuvo la TIF mínima de 0,02 mN/m a una proporción de 10:90. En el caso de la mezcla PS13D /TDA-6 (Figura 5c), la tensión interfacial mínima de 0,01 mN/m se logró a una relación volumétrica de 20:80. Por último, en la Figura 5d la formulación AS23-90/A1645X presentó un valor mínimo de la tensión interfacial (0,05 mN/m) con una proporción 60:40.

En términos generales, las cuatro formulaciones analizadas cumplieron con el criterio de selección establecido $TIF < 0,1$ mN/m. Cabe resaltar que la presencia de electrolitos tiene un impacto reducido sobre los surfactantes no iónicos, ya que sus cabezas moleculares carecen de carga eléctrica. En contraste, los surfactantes aniónicos si se ven afectados por la salinidad de la fase acuosa. No obstante, al analizar las proporciones óptimas de mezcla, se observa que los surfactantes no iónicos predominan en las formulaciones. Por este motivo, el estudio del comportamiento de estas formulaciones se enfocó en cómo la estructura molecular de los surfactantes influyó en los resultados, sin considerar el impacto de la salinidad o la temperatura, las cuales se consideran parámetros constantes en el proceso de formulación.

Como se mencionó previamente, las cuatro formulaciones evaluadas están compuestas por la combinación de un surfactante aniónico y uno no iónico. En tres de estas mezclas, el surfactante no iónico predominante es el TDA-6, un alcohol etoxilado cuya estructura consiste en una cola hidrofóbica de 13 átomos de carbono y una cabeza hidrofílica formada por 6 unidades de óxido de etileno (EO), tal como se observa en la Tabla 11. Según Sheng et al., 2020, la capacidad hidrofílica de un surfactante aumenta con el número de EO. Debido a que el TDA-6 tiene 6 unidades de EO, se puede inferir que su parte hidrofílica es reducida, lo que

sugiere una baja afinidad por agua y una mayor tendencia a ser hidrofóbico. Esto facilitó su interacción con el crudo pesado, disminuyendo significativamente la tensión interfacial hasta alcanzar un valor de 0,09 mN/m. En este sentido, resulta fundamental destacar que los valores de tensión interfacial obtenidos para las mezclas evaluadas dependieron exclusivamente de las características de los surfactantes aniónicos utilizados.

Los surfactantes aniónicos empleados pertenecen a la familia de los Alquilados de Sulfato (AAS), por lo que contienen un grupo sulfato (SO_4^-) en sus cabezas hidrofílicas. Además, son surfactantes extendidos, ya que presentan una sección central relativamente larga de la molécula con policondensación de grupos de óxido de propileno (PO) (Mercado et al., 2023). De acuerdo con, X. J. Zhang et al., 2022, la estructura molecular del surfactante influye en su adsorción interfacial a través del equilibrio hidrófilo/lipofílico y el área molecular disponible. Tanto su tamaño como su composición impactan la difusión, adsorción e interacción en la interfase. Por su parte, Z. S. Wang et al., 2022, destaca que la inclusión de unidades de óxido de propileno (PO) en la molécula permite extender la parte hidrofóbica, aumentando su carácter lipofílico. Teniendo en cuenta lo anterior, aunque los surfactantes aniónicos estaban en una menor proporción en la mezcla, sus características estructurales, en particular la cantidad de grupos PO y el tamaño de sus cadenas hidrofóbicas, desempeñaron un papel determinante en la generación de efectos sinérgicos al combinarse con el TDA-6.

En este contexto, Lv et al., 2019 señalaron que una mayor longitud de la cadena de PO en la molécula del surfactante extendido permite una mejor disposición en la interfase crudo/agua. Esto contribuye a la formación de una película de adsorción interfacial más compacta, lo que resulta en una reducción de la TIF. Por otra parte, según Qiao et al., 2012 la estructura molecular de los surfactantes influye significativamente en el valor de la TIF. Un

mayor número de grupos C-H en la molécula disminuye la energía interfacial, lo que se traduce en una menor tensión interfacial. Además, los surfactantes con cadenas de hidrocarburos más largas disminuyen la TIF debido al aumento de la fracción lipofílica en la molécula y a su mayor capacidad para migrar desde la fase acuosa hasta la interfase crudo/solución; este efecto resulta particularmente relevante en el caso de crudos pesados. Con base a lo anterior, el surfactante EJ11111 contiene 11 PO, mientras los surfactantes AS23-90 y PS13D poseen 13 PO. Dadas las propiedades del crudo pesado utilizado, es esencial que la mezcla de surfactantes exhiba un balance hidrofílico/lipofílico bajo. En cuanto a la longitud de las cadenas, los surfactantes AS23-90 y EJ11111 presentan colas hidrofóbicas de longitudes similares, alrededor de C12-13, mientras que el surfactante PS13D posee una cadena hidrofóbica más larga (C16-17). En síntesis, la Formulación 1 AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%) y Formulación 3 PS13D (20%) + TDA-6 (80%) mostraron las tensiones interfaciales más bajas, lo que se atribuye a su mayor contenido de grupos PO. Además, la mayor longitud de la cadena favoreció un mejor empaquetamiento con el surfactante no iónico, incrementando su afinidad con el crudo pesado. Un aspecto relevante a destacar es que la Formulación 3 (PS13D / TDA-6) presentó múltiples proporciones en las cuales la tensión interfacial es inferior a 0,1 mN/m, lo que representa una ventaja en los procesos de recuperación mejorada de petróleo. En primer lugar, esta característica proporciona mayor flexibilidad en el diseño de la formulación, permitiendo su adaptación a diversas condiciones de yacimiento, incluyendo variaciones en la salinidad y la temperatura. Asimismo, la disponibilidad de diversas combinaciones efectivas permite seleccionar aquellas que, además de reducir la TIF, optimicen factores como la adsorción en el medio poroso y la compatibilidad con los fluidos del yacimiento.

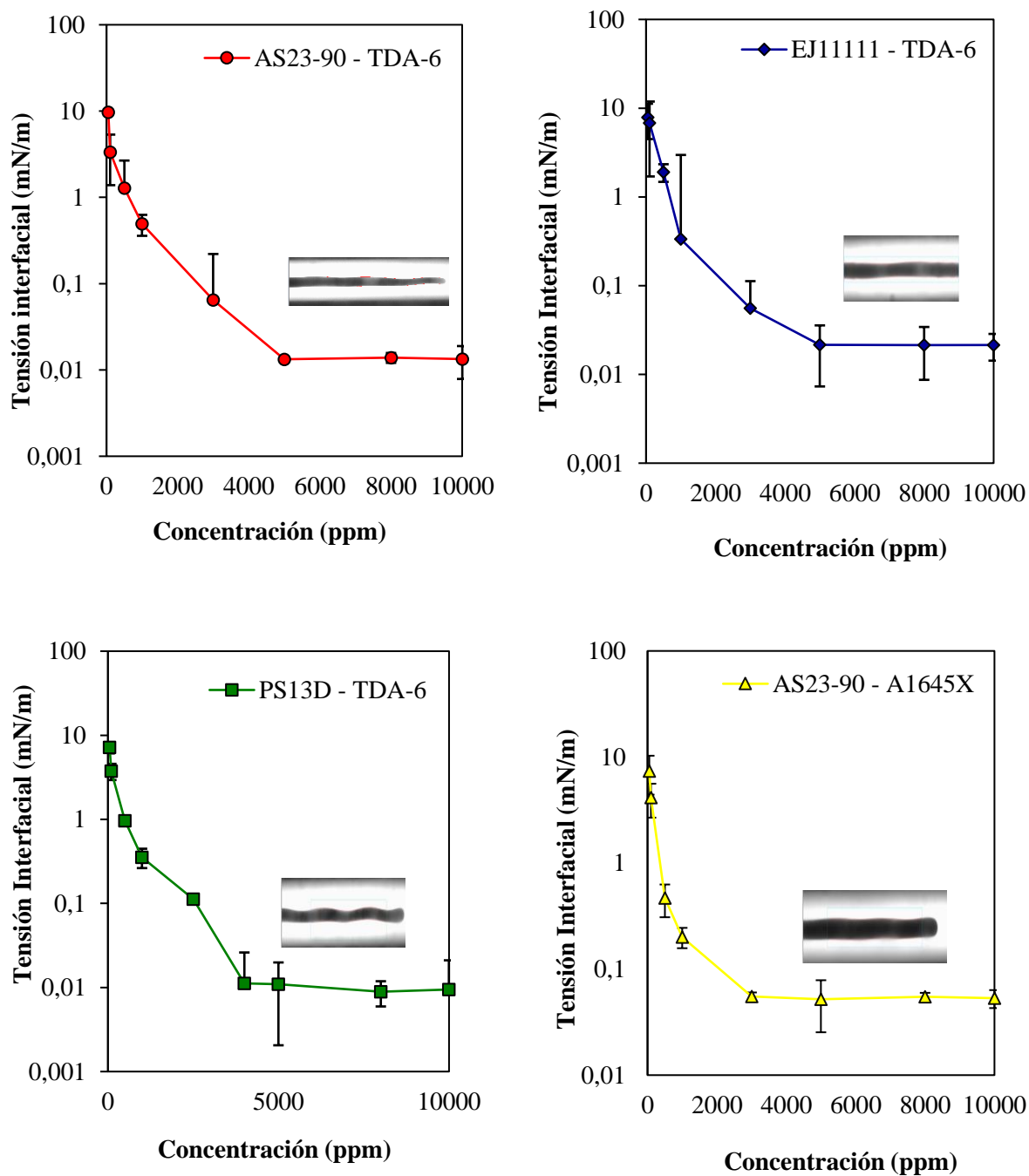
Por otro lado, la Formulación 1, compuesta por un 10 % de surfactante aniónico AS23-90 y un 90 % del surfactante no iónico TDA-6, logró reducir la TIF a 0,01 mN/m. En contraste, la Formulación 4, conformada por la mezcla AS23-90 (60%) + A1645X (40%), presentó la tensión interfacial más alta entre las mezclas evaluadas, con un valor de 0,05 mN/m. Para analizar los factores que influyeron en este comportamiento, es importante señalar que ambas formulaciones contienen el mismo surfactante aniónico (AS23-90), pero difieren tanto en la proporción de la mezcla como en el tipo de surfactante no iónico empleado. De acuerdo con Wiertel-Pochopien et al., 2021, el sinergismo en una formulación de surfactantes surge de las interacciones moleculares entre sus componentes, tanto en la fase de solución como en la interfase crudo/solución, donde ocurre una adsorción mixta. Así mismo, Guo et al., 2018 destacaron que, las propiedades interfaciales de los surfactantes no iónicos con la misma longitud de cadena de la cola están determinadas principalmente por la composición y la estructura de la cabeza hidrofílica. En este contexto, el surfactante no iónico A1645X es un alcohol etoxilado con una cadena de 14 átomos de carbono, que presenta 3 ramificaciones de grupos metilo en su cola y una cabeza hidrofílica compuesta por 2 unidades de óxido de etileno (EO). Estructuralmente, este surfactante es más lipofílico que el TDA-6, ya que presenta una menor cantidad de grupos EO, lo que reduce su solubilidad en la fase acuosa. Como consecuencia, tiende a incorporarse en la fase oleosa en lugar de ubicarse eficientemente en la interfase, limitando su efectividad en la reducción de la tensión interfacial. Sin embargo, la mayor proporción de surfactante aniónico (60%) en la Formulación 4 pudo haber contribuido a mejorar la distribución interfacial de los surfactantes, aunque sin lograr una reducción de la TIF tan significativa como en la Formulación 1.

1.1.1.3. Efecto de la Concentración de las Formulaciones sobre la Tensión Interfacial

La Figura 6 muestra la variación de la tensión interfacial en función de la concentración para las cuatro mezclas binarias de surfactante aniónico/no iónico. Se observa una reducción gradual de la tensión interfacial en el sistema solución/crudo pesado dentro del intervalo de 50 ppm a 3000 ppm, hasta alcanzar un valor estable, la cual se asocia a la Concentración Micelar Crítica del sistema crudo/salmuera (Gao & Sharma, 2013). De acuerdo con los resultados obtenidos, la mezcla AS23-90/TDA-6 logra su tensión interfacial mínima (0,01 mN/m) a partir de 3826 ppm, mientras que la mezcla EJ11111/TDA-6 alcanza su menor TIF (0,02 mN/m) a partir de 3996 ppm. Por su parte, la mezcla PS13D/TDA-6 redujo la TIF hasta 0,01 mN/m cuando la concentración llega a 3029 ppm. Finalmente, la formulación AS23-90/A1645X registra su valor mínimo de TIF (0,05 mN/m) a partir de 2281 ppm. Cabe resaltar que las concentraciones determinadas para cada formulación corresponden al mínimo recomendado para su aplicación en procesos de recuperación de crudo pesado. No obstante, para los estudios de interacción roca/fluido, se estableció una concentración estándar superior de 5000 ppm con el objetivo de maximizar la fracción de monómeros de surfactante, reducir la tensión interfacial y compensar las pérdidas de surfactante por la adsorción (Maia et al., 2024).

Figura 6

Tensión interfacial vs Concentración de las formulaciones óptimas



Nota. El gráfico muestra que las barras de error fueron ampliadas x5 para una mejor visualización

1.2. Conclusiones

El HLB óptimo de la mezcla es de 5,29 e indica que, bajo las condiciones de salinidad, temperatura y tipo de crudo evaluados, se requiere una formulación con un carácter hidrofóbico. Asimismo, el número de carbonos equivalentes en cadena (EACN) del crudo pesado, estimado mediante la ecuación HLD, fue de 31,7, reflejando las propiedades del crudo y su influencia en la formulación de sistemas surfactantes.

Los ensayos de comportamiento de fase relevaron que la mayoría de los surfactantes comerciales evaluados presentan un carácter predominantemente hidrofílico, lo que favorece la formación de microemulsiones de Winsor Tipo I. En cuanto a la reducción de la tensión interfacial, las mezclas de surfactantes aniónico/aniónico no exhibieron una sinergia significativa en la reducción de la tensión interfacial, debido a la repulsión electrostática entre los surfactantes en la interfase crudo/salmuera, influenciada por la baja salinidad de la fase acuosa. En contraste, las combinaciones aniónico/no iónico como AS23-90 / TDA-6 (10:90), EJ11111 / TDA-6 (10:90), PS13D / TDA-6 (20:80) y AS23-90 / A1645X (60:40) demostraron resultados considerablemente superiores, logrando tensiones interfaciales bajas entre 0,01-0,05 mN/m. En particular, la Formulación 1 AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%) y la Formulación 3 PS13D (20%) + TDA-6 (80%) alcanzaron las menores TIF (0,01 mN/m), atribuido a su mayor contenido de grupos PO y longitud de sus cadenas hidrofóbicas, lo que favoreció un mejor empaquetamiento molecular y mayor afinidad con el crudo pesado.

El estudio de la variación de la tensión interfacial en función de la concentración para las formulaciones aniónico/no iónico reveló que 5000 ppm es la concentración óptima para evaluar su desempeño en la recuperación de crudo pesado. Con este propósito, las

formulaciones seleccionadas fueron sometidas a pruebas experimentales de adsorción estática, ángulo de contacto, imbibición espontánea y desplazamiento en modalidad cíclica.

2. CAPITULO II

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN DE LAS FORMULACIONES

2.1. Introducción

La adsorción de los surfactantes en la roca del yacimiento es uno de los parámetros más importantes a considerar en los procesos CEOR (Chemical Enhanced Oil Recovery, por sus siglas en inglés), debido a que una elevada adsorción del surfactante sobre el medio poroso podría afectar la eficiencia y la viabilidad económica del proceso. Sin embargo, si bien es posible minimizar la adsorción de surfactante, esta no puede eliminarse por completo (Kamal et al., 2017). Además, según Sheng, 2020, una alta adsorción no siempre es perjudicial, ya que puede favorecer la modificación de las propiedades superficiales de la formación, como la mojabilidad, contribuyendo así a la optimización del proceso de recuperación de petróleo.

La adsorción es un proceso fisicoquímico en el que los surfactantes, conocidos como adsorbatos, se unen a una superficie sólida denominada adsorbente (Kamal et al., 2017). La adsorción es un fenómeno con alta complejidad, el cual está directamente relacionado con la naturaleza de los surfactantes (es decir, su estructura química), la caracterización de la roca, por ejemplo, el tipo de minerales y la distribución de las cargas en las interfases sólido/fluido. La carga de una superficie mineral puede ser positiva o negativa dependiendo del comportamiento de disociación de los constituyentes minerales o por la adsorción de iones y el pH del medio acuoso. Los surfactantes pueden adsorberse en una superficie sólida mediante atracción mutua o por múltiples mecanismos como: interacciones electrostáticas (intercambio/puenteo de iones), interacciones de Van der Waals (fuerzas de dispersión de London), interacciones ácido-base (puentes de hidrógeno, reacciones ácido-base de Lewis),

interacciones hidrofóbicas, polarizaciones de π electrones, enlaces covalentes, solvatación y el efecto salting out.

El comportamiento de la adsorción estática se estudia a través de las isothermas de adsorción, las cuales representan la relación entre la cantidad de surfactante adsorbido y su concentración en equilibrio. Estas graficas son herramientas clave para comprender los mecanismos de adsorción y las interacciones de los surfactantes con los sustratos sólidos. Además, permiten obtener información relevante sobre la adsorción selectiva en sistemas donde coexisten dos o más componentes absorbibles (Paternina et al., 2020). Las mezclas binarias de surfactantes presentan propiedades fisicoquímicas mejoradas, lo que les permite ser empleadas en un rango más amplio de condiciones experimentales en comparación con aquellas que contienen un solo surfactante, incluyendo sistemas con alta presión, temperatura y distintas concentraciones de salinidad. No obstante, la adsorción de estos compuestos puede verse considerablemente afectada por las interacciones entre los surfactantes dentro la mezcla. De acuerdo con Wolanin et al., 2021, las combinaciones de surfactantes aniónicos y no iónicos genera un efecto sinérgico en la adsorción superficial. El aumento de la adsorción se atribuye a la disminución de las repulsiones electrostáticas entre las cabezas cargadas negativamente del surfactante aniónico, facilitada por la incorporación del surfactante no iónico en la mezcla. Sin embargo, Kesarwani et al., 2021 observaron un comportamiento diferente al evaluar la adsorción de una mezcla compuesta por un surfactante aniónico dodecilsulfato sódico (SDS) y un surfactante no iónico Tween 20 sobre partículas de arena compuestas por cuarzo. En su estudio, se evidenció que la incorporación de apenas 40 ppm del surfactante no iónico a la solución condujo a una reducción de hasta un 63% en la adsorción, favoreciendo la formación de micelas a menores concentraciones. Esta aparente discrepancia sugiere que la adsorción

de mezclas de surfactantes es un fenómeno que depende de múltiples factores, incluyendo la estructura molecular de los componentes, las proporciones de mezcla y las condiciones fisicoquímicas del sistema.

En este capítulo se abordará el análisis de la adsorción de las cuatro mezclas binarias de surfactantes formuladas en el Capítulo I sobre un sustrato sólido proveniente de las arenas basales de la Formación Carbonera, en los Llanos Orientales. El objetivo es comprender las interacciones entre los surfactantes e identificar los mecanismos de adsorción involucrados en el proceso. Además, considerando que en campo se tiene previsto implementar la inyección cíclica de estas formulaciones, el estudio de la adsorción estática resulta esencial, ya que permite simular condiciones similares a las de un yacimiento petrolero y proporcionar información clave para optimizar su desempeño.

2.2. Materiales y Métodos

- **Formulaciones de surfactante**

La Tabla 12 presenta las mezclas binarias de surfactantes aniónico/no iónico empleadas en las pruebas de interacción roca/fluido, las cuales se derivaron del proceso de formulación desarrollado en el Capítulo I. Cabe resaltar que estas formulaciones lograron disminuir la tensión interfacial en dos órdenes de magnitud. A su vez, se muestra la CMC determinada mediante el método de tensión superficial, cuyos resultados se detallarán más adelante. Para la preparación de las formulaciones, cada surfactante fue disuelto individualmente en salmuera sintética (1039 ppm) a una concentración de 5000 ppm y, posteriormente, se combinaron en las proporciones indicadas.

Tabla 12*Formulaciones derivadas del proceso de formulación*

Formulación	Mezclas binarias	Proporciones de mezcla	CMC
1	AS23-90 + TDA-6	10:90	91,2
2	EJ11111 + TDA-6	10:90	87,4
3	PS13D + TDA-6	20:80	89,1
4	AS23-90 + A1645X	60:40	330,1

Nota. La CMC detallada corresponde a la determinada mediante tensión superficial

- **Sustrato mineral**

El sustrato utilizado está compuesto por muestras de ripios extraídas de las arenas basales de la Formación Carbonera de un campo de crudo pesado ubicado en los Llanos Orientales. En la Tabla 13 se presenta su caracterización, la cual incluye la medición del área superficial mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno, potencial Z utilizando un DLS Litesizer 700 (Anton Paar) y la identificación de los componentes mineralógicos a través de Difracción de Rayos X (DRX). Este análisis incluyó el método (BULK, separación por decantación: normal, etilenglicol para verificar de materiales expansibles, calcinados a 550 °C) y mediciones realizadas con un difractor de polvo modelo BRUKER D8 ADVANCE con DaVinci Geometry.

Tabla 13*Caracterización del sustrato sólido proveniente del campo de estudio*

Prueba	Valor	
Área superficial (m ² /g)	0,238	
Potencial Z (mV)	-30,46	
Composición Mineral (%)	Cuarzo	76
	Arcillas	21
	Feldespatos	2
	Siderita	1

2.2.1. Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC) de las Formulaciones

La Concentración Micelar Crítica (CMC) en el sistema salmuera/aire de las formulaciones, se determinó a través del método de tensión superficial, utilizando un tensiómetro de gota colgante OCA 15EC (Dataphysics). La determinación de este parámetro es importante para la interpretación de las isothermas de adsorción, ya que indica si las moléculas de surfactante se asocian o permanecen dispersas en la fase acuosa. Resulta fundamental aclarar que, aunque el mecanismo de reducción de la tensión interfacial con surfactante es similar al de los cambios de tensión superficial. La diferencia es que, en las pruebas de tensión interfacial, la fase oleosa sustituye a la fase gaseosa (aire). Como resultado, los valores de CMC obtenidos a partir de las mediciones de tensión superficial tienden a ser inferiores (Nowrouzi et al., 2021). Las mezclas binarias se prepararon en salmuera sintética (1039 ppm) a concentraciones entre 5 a 5000 ppm. Las gráficas de tensión superficial en función de la concentración de las formulaciones se presentan en el Apéndice A.

2.2.2. Cuantificación de los Surfactantes en las Mezclas

La concentración de los surfactantes aniónicos se determinó mediante el método colorimétrico de azul de metileno, conforme a la norma ASTM 5540C. El método se fundamenta en la ejecución de dos extracciones sucesivas de un medio acuoso ácido con un exceso de azul de metileno (Fisher Chemical) en cloroformo (CHCl_3) (Merck). Posteriormente, se llevó a cabo un lavado acuoso con dihidrógeno fosfato de sodio monohidratado (Merck) y ácido sulfúrico (20% óleum de Honewell). Finalmente, la medición del color azul en el CHCl_3 se realizó por espectrofotometría a una longitud de onda de 652 nm, empleando un espectrofotómetro UV-visible (Quimicompany). Por otro lado, la determinación de los surfactantes no iónicos se llevó a cabo mediante mediciones de nefelometría utilizando una solución de ácido tánico con NaCl en exceso. Para ello, se empleó un turbidímetro Thermo Scientific (Orion™ AQUAfast AQ3010) (Nuysink & Koopal, 1982). Las curvas de calibración correspondientes a cada surfactante se presentan en el Apéndice B.

2.2.3. Estimación del Tiempo de Equilibrio en el Proceso de Adsorción

La prueba de cinética de adsorción se realizó con el propósito de determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en las pruebas de adsorción estática. Para ello, se agregó 1 g de sustrato y 10 ml de la solución de surfactante no iónico TDA-6 en tubos de zanahoria. Es importante destacar que, se utilizó este surfactante debido a su similitud estructural con los otros surfactantes comerciales, además de que es la molécula que se encuentra en mayor proporción en la mayoría de las formulaciones. A continuación, las muestras se sometieron a agitación en un agitador de rodillos (Thermo Scientific™) ubicado dentro de un horno de

mesa digital 21-250ER a una temperatura de 65 °C. A intervalos específicos, cada sistema fue retirado del horno, se decantó el sobrenadante y se centrifugó durante 20 minutos a 3400 rpm. Posteriormente, se midió la turbidez empleando un turbidímetro Orion AQ3010 (Thermo Scientific™). Los resultados, que se detallan en el Apéndice C, mostraron que el sistema alcanzaba el equilibrio adsorptivo a los 120 minutos.

2.2.4. Protocolo Experimental de las Pruebas de Adsorción Estática

Las formulaciones se prepararon en salmuera sintética (1039 ppm), abarcando un rango de concentraciones entre 40 ppm hasta 6000 ppm. Luego, se colocó en contacto el sustrato representativo del yacimiento con cada formulación, utilizando una proporción de 1 g:10 ml en tubos de zanahoria. A continuación, las muestras se ubicaron en un agitador de rodillos de la empresa Thermo Scientific™, el cual estaba dentro del horno de mesa digital 21-250ER a una temperatura de 65 °C durante 150 minutos. Cabe destacar que, se estableció un tiempo superior al de equilibrio para garantizar una adsorción adecuada. Completado el tiempo estipulado, se tomó el sobrenadante y se centrifugó en una centrifuga de mesa (DAIHAN Scientific) durante 20 minutos a 3400 rpm con el propósito de separar los sólidos suspendidos en la solución acuosa. A continuación, se tomó una alícuota de aproximadamente 6.25 ml para cuantificar el surfactante aniónico mediante el método colorimétrico de azul de metileno, mientras que para determinar la concentración de surfactante no iónico mediante turbidimetría se extrajo 1 ml.

La cantidad de surfactante adsorbido, expresada en mg, se determinó mediante un balance de materia, considerando la diferencia entre la concentración inicial y la concentración

al equilibrio del surfactante en solución, antes y después del contacto con el sólido. Posteriormente, las isotermas de adsorción, representadas en (mg de surfactante adsorbido/g de sólido), se obtuvieron dividiendo la cantidad de surfactante adsorbido (en mg) entre la masa de sólido utilizada, aproximadamente 1 g. Para garantizar la reproducibilidad de los resultados, todas las pruebas fueron realizadas por triplicado bajo las mismas condiciones experimentales.

2.3. Resultados y Discusión

Las isotermas obtenidas permiten analizar la relación entre la cantidad de surfactante adsorbido y su concentración en equilibrio, proporcionando información esencial para comprender los mecanismos de adsorción y las interacciones que ocurren sobre superficies sólidas (Paternina et al., 2020). A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de adsorción estática realizadas para las cuatro mezclas binarias de surfactantes. Los valores obtenidos, junto con sus respectivas desviaciones estándar, se encuentran en el Apéndice D.

2.3.1. Isotherma de Adsorción de la Formulación 1: AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%)

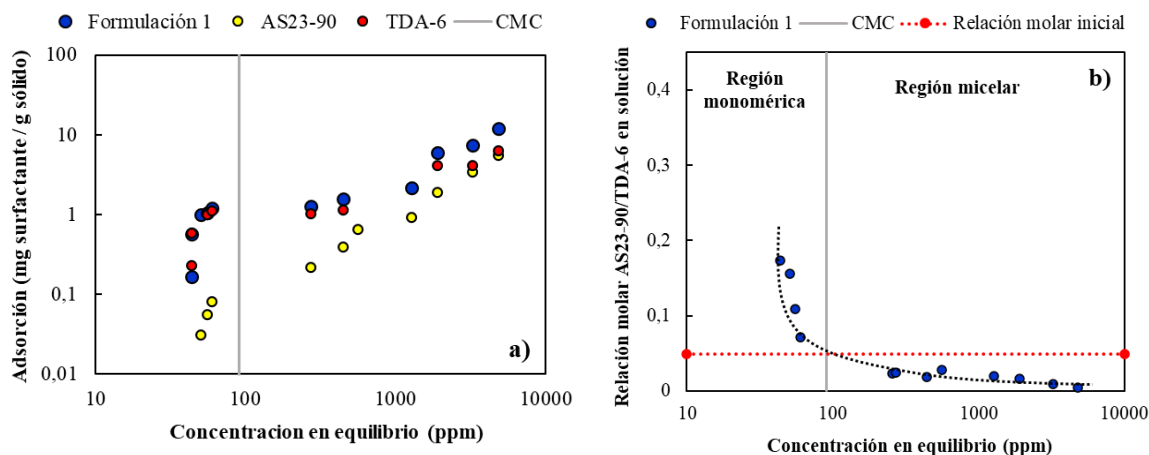
La Figura 7a presenta la isoterma de adsorción correspondiente a la mezcla del surfactante aniónico AS23-90 y el surfactante no iónico TDA-6 en una proporción 10:90. Se puede observar que la adsorción, considerando ambas moléculas (círculos azules), aumentó progresivamente tanto antes como después de alcanzar la CMC (91,2 ppm). Para comprender mejor este comportamiento, es necesario analizar los surfactantes de manera individual. Según Muherei et al., 2009, los surfactantes aniónicos se caracterizan principalmente por sus

interacciones electrostáticas. Debido a que muchas superficies naturales presentan carga negativa en condiciones naturales, la adsorción de estos surfactantes suele ser limitada en comparación con los no iónicos, ya que experimentan repulsión electrostática con el sustrato (Somasundaran & Zhang, 2006). En contraste, los surfactantes no iónicos se adsorben principalmente por interacciones hidrofóbicas y la formación de puentes de hidrógeno. En la isoterma de adsorción, se evidencia que el surfactante no iónico (TDA-6, círculos rojos) se adsorbe más que el aniónico (AS23-90, círculos amarillos). Este comportamiento puede atribuirse, en primera instancia, a la alta proporción del TDA-6 en la mezcla (90%), a su menor afinidad por el agua y a la inexistencia de repulsiones electrostáticas con el sólido.

La Figura 7b muestra cómo cambia la relación molar entre el surfactante aniónico y el no iónico en solución a medida que aumenta la concentración de la mezcla. La línea negra punteada representa la distribución de los surfactantes en solución, mientras que la línea roja señala la relación molar inicial. Se observa que dicha relación comienza a desviarse a concentraciones bajas, dentro de la región monomérica, antes de alcanzar la CMC. El surfactante aniónico, debido a su mayor afinidad por la fase acuosa, tiende a permanecer en solución en lugar de adsorberse sobre la superficie sólida. En contraste, el surfactante no iónico TDA-6, que contiene grupos etoxilados polares en su cabeza, probablemente forma puentes de hidrógeno (enlace débil) con los grupos hidroxilo (SiOH) del sustrato (Atkin et al., 2003).

Figura 7

Isoterma de adsorción de la Formulación 1. a) Isoterma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución



Después de la CMC, la adsorción tiende a estabilizarse, lo que podría asociarse con la saturación de la superficie sólida. Según la composición mineralógica del sustrato, descrita en la Tabla 13, este está compuesto por un 76% por cuarzo (carga superficial negativa) y un 21% por arcillas (carga superficial positiva). En este contexto, la molécula aniónica comienza a adsorberse al ocupar los sitios con carga positiva disponibles, mediante interacciones electrostáticas. En paralelo, el surfactante no iónico TDA-6 se adsorbe a través de fuerzas hidrofóbicas (Azam et al., 2013). A medida que la concentración de surfactante aumenta, estas interacciones favorecen un incremento en la adsorción y la formación de hemimicelas. En esta etapa, las moléculas empiezan a agruparse a través de sus colas hidrófobas, lo que promueve la organización en bicapas. Finalmente, cuando la concentración supera los 1000 ppm, la adsorción experimenta un incremento significativo, lo que indica la posible formación de múltiples capas sobre la superficie del sustrato.

2.3.2. Isotherma de Adsorción de la Formulación 2: EJ11111 (10%) + TDA-6 (90%)

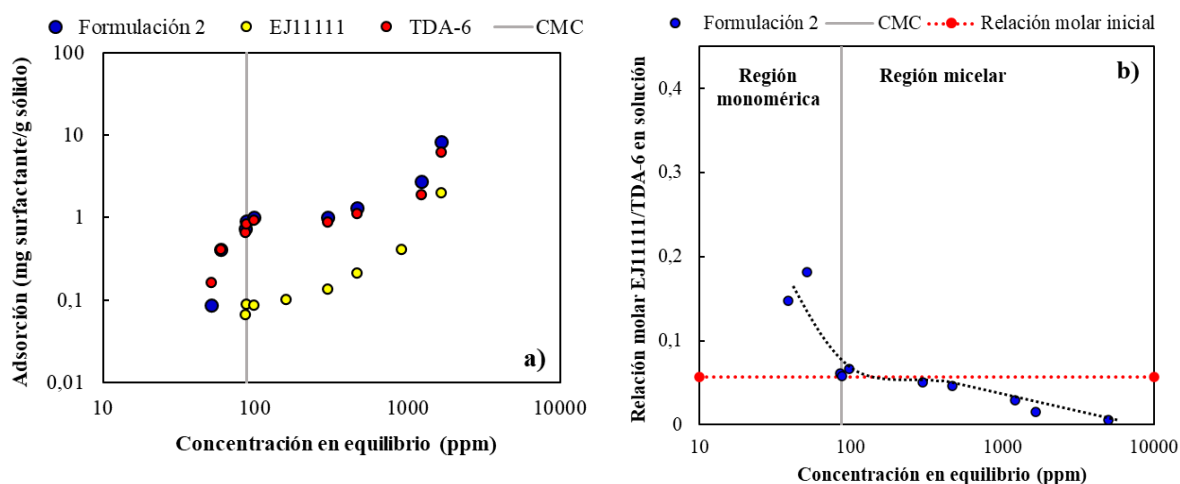
La Figura 8a muestra la isoterma de adsorción de la mezcla compuesta por el surfactante aniónico EJ11111 y el surfactante no iónico TDA-6 en una proporción 10:90 (círculos azules). Su comportamiento de adsorción sigue una tendencia similar a la observada en la Formulación 1, con un aumento continuo de la adsorción antes de la CMC (87,4 ppm). Posteriormente, se evidencia una ligera meseta, lo que sugiere una posible saturación del sólido; sin embargo, la adsorción vuelve a incrementarse. Al analizar la adsorción de los surfactantes individualmente, se observa que antes de alcanzar la CMC, la adsorción del surfactante no iónico TDA-6 (círculos rojos) es mayor a la del surfactante aniónico AS23-90 (círculos amarillos). Este comportamiento se atribuye a la alta proporción del TDA-6 en la mezcla (90%) y a su menor afinidad con la fase acuosa. Además, su adsorción está influenciada por la formación de puentes de hidrógeno con la superficie sólida (D. Nguyen et al., 2017). La Figura 8b muestra la variación de la relación molar entre el surfactante aniónico y el no iónico en solución conforme aumenta la concentración de la mezcla. Como se observa, el surfactante aniónico, en la región monomérica, permanece en la fase acuosa debido a su afinidad por el agua.

Después de la CMC, se esperaba que la adsorción se estabilizara, pero a partir de 500 ppm, se registró un aumento significativo en la adsorción. Considerando lo expuesto por Amirmoshiri et al., 2020, la adsorción de surfactantes aniónicos en minerales de sílice (SiO_2) está condicionada por dos factores principales: su carga negativa en condiciones de pH superiores a 3 y su baja área superficial. En contraste, los minerales de arcilla, al tener un área superficial considerablemente mayor y bordes con posible carga positiva, ofrecen sitios más

favorables para la adsorción de estos surfactantes. En este contexto, debido a que el sustrato utilizado está compuesto principalmente por cuarzo (carga negativa), el surfactante aniónico enfrenta dificultades para adsorberse por la repulsión electrostática. Sin embargo, la presencia de un 21% de arcillas permite que eventualmente se produzca la adsorción del surfactante sobre la superficie.

Figura 8

Isoterma de adsorción de la Formulación 2. a) Isoterma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución



Según Paria & Khilar, 2004 las mezclas de surfactantes aniónicos/no iónicos, generalmente no se adsorben de manera independiente, sino que se coadsorben en presencia del otro. Es decir, al agregar el surfactante no iónico, la adsorción se facilita a través de la formación de hemimicelas, por la interacción de las colas hidrófobas de los surfactantes en solución con los surfactantes previamente adsorbidos, lo que reduce la repulsión y promueve una mayor interacción con la superficie. Finalmente, a concentraciones altas, la adsorción

sinérgica se debe a la interacción hidrofóbica (cola / cola) entre los dos surfactantes, lo que lleva a la formación de múltiples capas.

2.3.3. Isotherma de adsorción de la Formulación 3: PS13D (20%) + TDA-6 (80%)

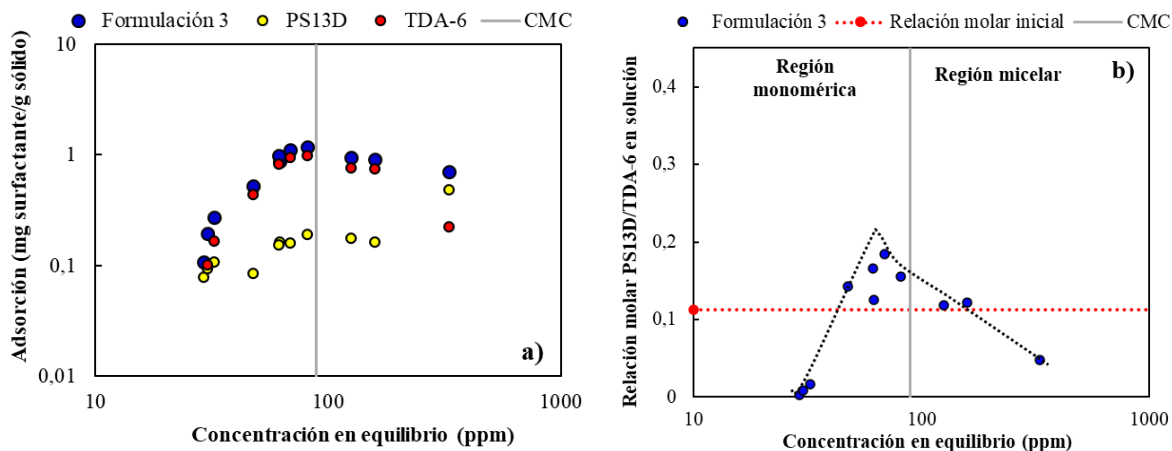
La Figura 9a muestra la isoterma de adsorción correspondiente a la mezcla del surfactante aniónico PS13D y el surfactante no iónico TDA-6 en una proporción 20:80 (círculos azules). Como se puede observar, antes de alcanzar la CMC (89,1 ppm), la adsorción incrementó considerablemente. No obstante, después de la CMC, se experimentó una leve estabilización. Para comprender mejor este fenómeno, resulta fundamental analizar por separado cada surfactante. Adicionalmente, la Figura 9b ilustra cómo cambia la relación molar entre el surfactante aniónico y el no iónico en solución a medida que aumenta la concentración de la mezcla. Antes de la CMC, a concentraciones muy bajas (29 - 32 ppm), la relación molar en solución es inferior a la inicial, lo que sugiere que el surfactante aniónico se adsorbió un poco más que el TDA-6. Sin embargo, conforme la concentración aumenta, la adsorción del surfactante no iónico TDA-6 (círculos rojos) se intensificó, probablemente debido a su mayor proporción en la mezcla (80%). La adsorción del surfactante no iónico puede atribuirse a la formación de puentes de hidrógeno entre su grupo polar y sus grupos hidroxilo presentes en la superficie, así como por las interacciones hidrofóbicas laterales entre sus cadenas hidrofóbicas. Paralelamente, el surfactante aniónico se adsorbe debido a la atracción electrostática con los sitios cargados positivamente de la superficie (Park et al., 2015). A medida que la concentración continúa en aumento, la relación molar en solución alcanza un máximo antes de la CMC, lo que sugiere una desorción parcial del surfactante aniónico

(PS13D). Posteriormente, una vez superada la CMC, se observa una disminución progresiva de la adsorción del surfactante no iónico TDA-6 (círculos rojos), mientras que la del surfactante aniónico PS13D (círculos amarillo) aumenta. Esto sugiere un mecanismo de reemplazo, en el cual las moléculas de TDA-6 desorbidas son sustituidas por las de PS13D en la interfase sólido/líquido. En términos fisicoquímicos, el surfactante no iónico deja de formar hemimicelas en la superficie y comienza a generar micelas en solución, permitiendo la adsorción del surfactante aniónico a través de interacciones hidrofóbicas entre sus cadenas alquílicas, promoviendo la formación de agregados denominados hemimicelas (Budhathoki et al., 2016). Por encima de 500 ppm, la relación molar cae por debajo de la inicial, evidenciando una mayor adsorción del surfactante PS13D y una mayor permanencia del TDA-6 en solución.

El comportamiento de adsorción de la Formulación 3 muestra una desviación respecto a la tendencia esperada. A diferencia de las Formulaciones 1 y 2 que contienen el mismo surfactante no iónico (TDA-6) en una proporción del 90%, esta formulación exhibe un patrón de adsorción distinto. Esta variación podría estar asociada con el mayor contenido de surfactante aniónico en la Formulación 3 (20%), lo que intensifica la competencia por los sitios de adsorción en la superficie. A bajas concentraciones, el no iónico se adsorbe por puentes de hidrógeno o por interacciones hidrofóbicas; sin embargo, al aumentar la concentración del aniónico, pueden producirse interacciones que alteren el equilibrio de adsorción, favoreciendo la adsorción del aniónico y la desorción progresiva del no iónico. Finalmente, es importante destacar que mantener una relación molar equilibrada en la interfase es clave para optimizar la reducción eficiente de la tensión interfacial. La variación observada en la Figura 9b indica que, en ciertas concentraciones, dicho equilibrio se ve alterado, lo que podría influir en la capacidad de los surfactantes para estabilizar la interfase agua/crudo.

Figura 9

Isoterma de adsorción de la Formulación 3. a) Isoterma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución



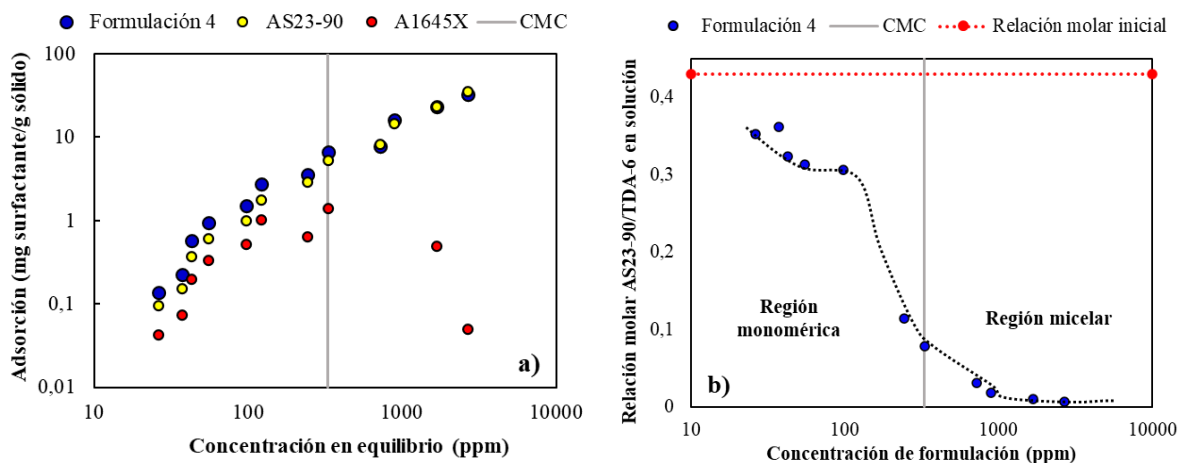
2.3.4. Isoterma de Adsorción de la Formulación 4: AS23-90 (60%) + A1645X (40%)

La Figura 10a presenta la isoterma de adsorción de la mezcla entre el surfactante aniónico AS23-90 y el surfactante no iónico A1645X en una proporción 60:40. En comparación con la Formulación 1, la Formulación 4 presenta una adsorción similar antes de alcanzar la CMC (330,1 ppm). Sin embargo, una vez superada la CMC, la adsorción aumenta progresivamente conforme se incrementa la concentración. Antes de la CMC, ambos surfactantes muestran un incremento en su adsorción. Sin embargo, la molécula no iónica A1645X (círculos rojos) tiende a adsorberse en menor cantidad que la aniónica AS23-90 (círculos amarillos), lo cual puede explicarse por su menor concentración en la mezcla original (40%). Esta tendencia también se refleja en la Figura 10b, donde se observa la variación de la relación molar entre el surfactante aniónico y el no iónico en solución conforme se aumenta

la concentración de la formulación. La relación molar en solución es menor que la inicial (línea roja), lo que indica una mayor adsorción del surfactante aniónico AS23-90 en comparación con el no iónico TDA-6. Después de la CMC, conforme la concentración aumenta, la relación molar sigue disminuyendo progresivamente, lo que sugiere que el aniónico presenta una mayor afinidad por la superficie sólida, mientras que el no iónico comienza a desorberse. Este fenómeno sugiere que las moléculas no iónicas, inicialmente organizadas en bicapa o hemimicelas, migran nuevamente a la solución para formar micelas y son reemplazadas por las moléculas aniónicas, formando múltiples capas sobre la superficie debido a las interacciones hidrofóbicas (Curbelo et al., 2007). En términos generales, la tendencia observada implica que la proporción efectiva de surfactantes en solución cambia significativamente respecto a la proporción inicial, lo que podría tener implicaciones en la reducción de la tensión interfacial y la estabilidad de la formulación.

Figura 10

Isoterma de adsorción de la Formulación 4. a) Isoterma de adsorción con los surfactantes individuales, b) Relación molar de los surfactantes en solución

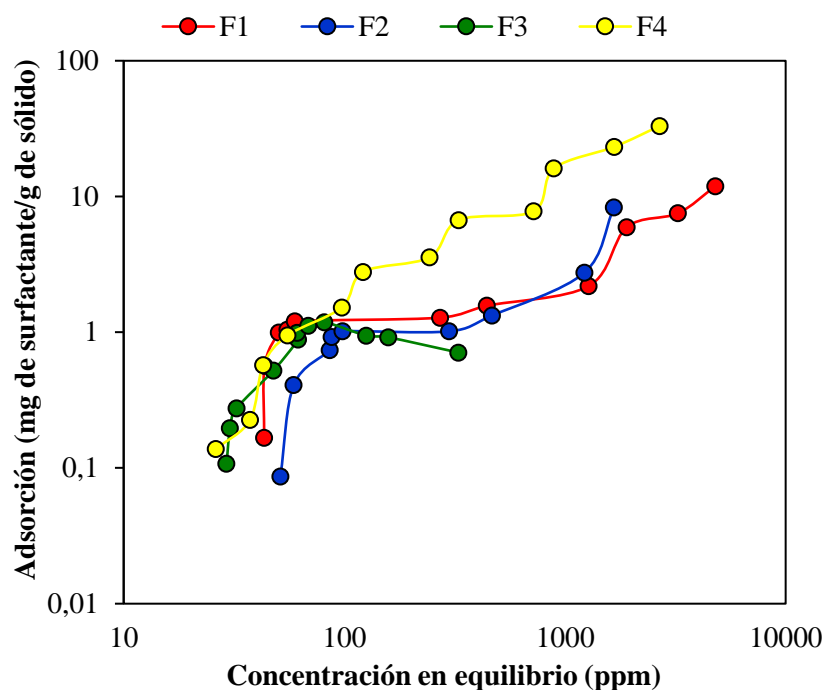


La Figura 11 presenta la adsorción de las mezclas binarias óptimas obtenidas en el proceso de formulación en función de la concentración en equilibrio. En general, todas las formulaciones muestran una tendencia creciente con el aumento de la concentración. A bajas concentraciones, la adsorción es atribuida a las interacciones electrostáticas entre los surfactantes aniónicos y los sitios cargados positivamente en la superficie, mientras que los surfactantes no iónicos establecen enlaces de hidrógeno con la matriz superficial, predominantemente compuesta por cuarzo. A concentraciones más elevadas, la saturación del sustrato favorece la formación de estructuras organizadas, como hemimicelas y múltiples capas de surfactantes. En este contexto, la Formulación 4, compuesta por un 60% de surfactante aniónico y un 40% de surfactante no iónico, exhibe la mayor adsorción en todo el rango de concentraciones evaluado. Este comportamiento sugiere una mayor capacidad de los surfactantes en esta formulación para formar estructuras ordenadas en la interfase sólido/solución.

Por otro lado, las Formulación 1 (AS23-90 10% + TDA-6 90%) y Formulación 2 (EJ11111 10% + TDA-6 90%) presentan valores de adsorción similares, aunque la Formulación 1 muestra una adsorción ligeramente superior a la Formulación 2 en concentraciones más altas. Finalmente, la Formulación 3, compuesta por un 20% de surfactante aniónico y un 80% de surfactante no iónico, exhibe la menor adsorción en comparación con el resto de las formulaciones, lo que podría indicar una menor afinidad por la superficie sólida y una preferencia por permanecer en solución.

Figura 11

Comportamiento de adsorción de las formulaciones



2.4. Conclusiones

El análisis de las isotermas de adsorción de las formulaciones permitió evidenciar que la retención de los surfactantes en la superficie sólida está influenciada tanto por su composición química como por su proporción en la mezcla. Dado que las cuatro formulaciones evaluadas contienen un surfactante aniónico y uno no iónico, se observó que todas presentaron mecanismos de adsorción similares en las primeras etapas del proceso. Antes de alcanzar la CMC, la adsorción de ambos surfactantes mostró un aumento progresivo, atribuible a interacciones electrostáticas con sitios cargados positivamente en el caso del aniónico, y a la formación de puentes de hidrógeno en el caso del no iónico. No obstante, tras superar la CMC,

se evidenció la formación de múltiples capas, producto de interacciones entre las colas hidrofóbicas de los surfactantes. Por otro lado, las Formulaciones 3 y 4 exhibieron un comportamiento distinto, en el cual el surfactante no iónico comenzó a desorberse del sustrato, mientras que el aniónico continuó adsorbiéndose en los sitios disponibles, lo que sugiere un posible mecanismo competitivo de adsorción entre ambos compuestos.

Las Formulaciones 1, 2 y 3, caracterizadas por un menor contenido de surfactante aniónico, mostraron una adsorción más baja, lo que indica una interacción limitada con la superficie del sustrato y una mayor tendencia a permanecer en solución. En contraste, la Formulación 4, con una composición del 60% de surfactante aniónico y 40% de no iónico, presentó la mayor adsorción, lo que sugiere una mayor organización molecular en la interfase sólido/solución. Este comportamiento favorece la estructuración ordenada de los surfactantes en la superficie, promoviendo la formación de bicapas bien definidas. A pesar de la mayor adsorción de esta formulación, su comportamiento resulta beneficioso para la aplicación prevista, ya que potencia una modificación más significativa de la mojabilidad del sustrato, facilitando su transición hacia una condición mojada por agua. No obstante, la formulación 4 mostró una alta variabilidad en la proporción molar de los surfactantes en solución, lo que indica que la tensión interfacial mínima podría no permanecer estable a lo largo del proceso, comprometiendo así su eficiencia.

3. CAPITULO III

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DETERGENCIA DE LAS FORMULACIONES

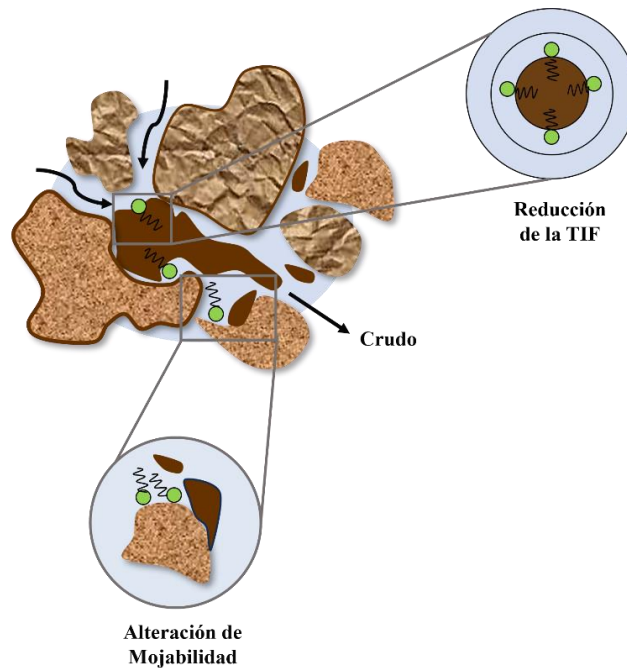
3.1. Introducción

Las moléculas de surfactante en un sistema acuoso tienden a concentrarse en las interfases, orientando las cabezas hidrofílicas hacia la fase polar y las colas hidrofóbicas hacia la fase no polar. Esta organización facilita la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el petróleo, además de modificar la mojabilidad a través de la adsorción de los surfactantes en la superficie de la roca (Milne et al., 2015). Como consecuencia, la fase acuosa imbebe espontáneamente la roca, expulsando el petróleo atrapado en los poros (Alvarez et al., 2014), como se ilustra en la Figura 12.

En cuanto a los mecanismos involucrados en la recuperación de crudos pesados mediante surfactantes, diversos investigadores han planteado perspectivas diversas. De acuerdo con Ko et al., 2014, la reducción de la tensión interfacial no es suficiente para lograr el desplazamiento de crudo pesado. En este contexto, la emulsificación espontánea o microemulsificación del petróleo, junto con la alteración de la mojabilidad, se destacan como los principales mecanismos para optimizar la recuperación. Por otro lado, Pratama & Babadagli, 2022 señalaron que los surfactantes tienen la capacidad de movilizar el petróleo pesado en medios porosos al modificar la interacción roca/fluido, facilitando su desplazamiento mediante la reducción de la viscosidad y el efecto de detergencia.

Figura 12

Esquema ilustrativo de la reducción de la tensión interfacial y la modificación de la mojabilidad en el proceso de recuperación con surfactantes.



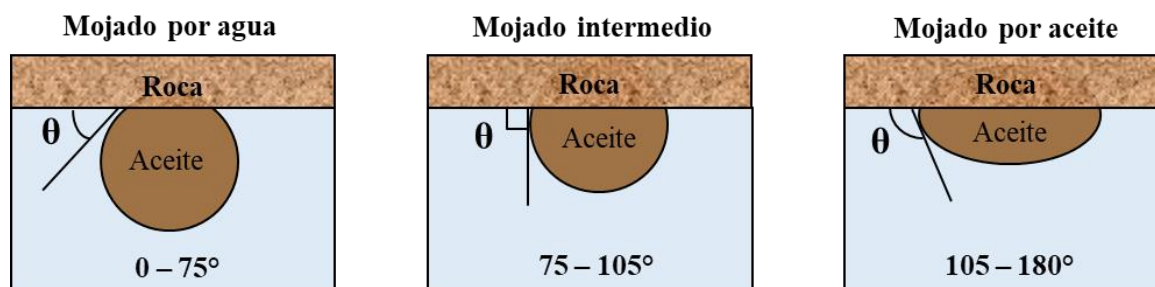
La mojabilidad hace referencia a la adherencia y propagación preferente de un fluido a la superficie cuando entra en contacto con fluidos inmiscibles y suele estar controlada por fuerzas adhesivas y cohesivas (Gbadamosi et al., 2019). En el caso de los sistemas petrolíferos, la mojabilidad representa la tendencia de la salmuera o el petróleo a extenderse por la superficie de la roca. La fase mojante está relacionada con el fluido con mayor afinidad por la roca y la fase no mojante con el otro fluido (Alvarez & Schechter, 2017). Según Yao et al., 2021 en un sistema mojado por agua, la solución tensoactiva puede imbibirse de manera más fácil en el núcleo logrando desplazar el petróleo acumulado. Por otro lado, Mohammed & Babadagli, 2015 observaron que la imbibición capilar puede aumentar a temperatura elevada debido a la reducción de la viscosidad. La mojabilidad de las rocas de los yacimientos se

evalúa frecuentemente a través de las mediciones del ángulo de contacto superficie/fluido, así como mediante las pruebas de imbibición espontánea de fluidos en muestras de roca (Siddiqui et al., 2018).

El ángulo de contacto se define como la intersección entre las interfases del crudo y el agua sobre la superficie de la roca, lo que permite evaluar la alteración de la mojabilidad mediante la medición de los cambios en la afinidad de la superficie hacia cada fluido (León-Pabón et al., 2014). Sin embargo, no existe un consenso sobre si la medición debe realizarse en placas minerales o rocas porosas. Para representar las areniscas, se emplean mica y sílice (vidrio), mientras que para carbonatos se utilizan mármol y calcita. Aunque las rocas porosas ofrecen una representación más fiel del entorno geológico, su heterogeneidad puede comprometer la precisión de los resultados. Por otro lado, la medición en minerales puros puede introducir sesgos, dado que no reflejan con exactitud la mineralogía de la roca natural (Mohammed & Babadagli, 2015). La Figura 13 relaciona el cambio en la mojabilidad de un sistema crudo/superficie/solución.

Figura 13

Condiciones de mojabilidad de un sistema roca/salmuera/aceite en función del ángulo de contacto externo formado



Los surfactantes tienen la capacidad de recuperar petróleo mediante el mecanismo de detergencia, que consiste en desorber la capa de crudo y modificar la mojabilidad de la superficie, favoreciendo la afinidad por el agua (S. Kumar et al., 2017). La eficiencia de este proceso, que abarca tanto la recuperación final de petróleo como la velocidad de imbibición, está determinada por diversas características de la roca y los fluidos, tales como la porosidad, la permeabilidad, el régimen de flujo, las viscosidades de los fluidos y las tensiones interfaciales (H. Li et al., 2015). Dado que la mojabilidad afecta directamente la distribución de fluidos en el medio poroso, la movilidad del crudo y la fracción de petróleo atrapado en el yacimiento, su análisis a través de estudios de imbibición espontánea resulta esencial para optimizar la eficiencia del proceso.

Las pruebas de imbibición espontánea se realizan en celdas de Amott, dispositivos diseñados para evaluar la capacidad de un fluido de desplazar otro dentro de un medio poroso sin la aplicación de presión externa. Estas celdas permiten monitorear la recuperación del petróleo en función del tiempo, proporcionando información sobre la dinámica del proceso. Durante la prueba, un núcleo saturado con crudo se sumerge en la fase acuosa, y se cuantifica el volumen de petróleo liberado, lo que permite caracterizar la cinética y el mecanismo de imbibición, ya sea a contracorriente o co-corriente, según las condiciones del sistema (X. Han et al., 2024). Bajo este contexto, Babadagli, 2005 señaló que, en medios porosos con alta afinidad por el agua, la interacción entre la solución y la matriz se desarrolla principalmente bajo un régimen de imbibición a contracorriente, donde el desplazamiento del fluido es dominado por las fuerzas capilares. En este escenario, el frente de imbibición progresa de manera homogénea hacia el interior del núcleo desde todas sus superficies y se produce la

liberación del crudo gracias a los efectos sinérgicos de la reducción de la TIF y el mejoramiento de la mojabilidad hacia el agua.

En cuanto al uso de mezclas de surfactantes, Singh & Miller, 2020 enfocaron su investigación en mezclas de surfactantes orientadas a la alteración de la mojabilidad en yacimientos no convencionales con el objetivo de optimizar la recuperación de petróleo. A través de pruebas de ángulo de contacto, demostraron que estas mezclas pueden inducir un cambio en la mojabilidad desde condiciones de mojado por aceite a mojado por agua, superando incluso la eficacia de los surfactantes utilizados de forma individual. Asimismo, destacaron que dicho cambio depende en gran medida de una adecuada selección de la proporción entre los componentes de la mezcla. Por otro lado Kesarwani et al., 2021 estacaron que la combinación de surfactantes aniónico y no iónico mostró una mayor eficacia en la alteración de la mojabilidad en comparación con el uso individual de cada componente. Este comportamiento sinérgico se atribuye a la integración de características complementarias entre ambos tipos de surfactantes, lo que favorece una organización más eficiente en la interfase y una mejor adsorción sobre las superficies del medio poroso.

Con base en lo previamente expuesto, es relevante señalar que la mojabilidad del yacimiento en estudio es de carácter mixto, con una mayor predisposición hacia la mojabilidad por agua. En este contexto, el propósito de este capítulo es evaluar la eficiencia de cuatro mezclas binarias de surfactantes, formuladas en etapas previas, para optimizar la mojabilidad del sistema en favor de la fase acuosa. Para ello, se analizará el desempeño de dichas formulaciones mediante pruebas de ángulo de contacto y de imbibición espontánea, con el fin de determinar su impacto en el factor de desplazamiento de crudo pesado.

3.2. Materiales y Métodos

Para llevar a cabo las pruebas de interacción roca/fluido, las cuatro mezclas binarias resultantes del proceso de formulación (Ver Tabla 12, Capítulo II) se prepararon en salmuera sintética (1039 ppm) a una concentración de 5000 ppm. De acuerdo con lo establecido en el capítulo I, esta concentración fue determinada como la óptima, ya que permite maximizar la disponibilidad de moléculas de surfactante en solución, favoreciendo una mayor reducción de la tensión interfacial y minimizando la adsorción en el medio poroso. La fase oleosa correspondió a un crudo pesado con una gravedad API de 12, extraído de un campo ubicado en los Llanos Orientales, cuya caracterización se presenta en la Tabla 4 (Capítulo I). En cuanto al sustrato sólido, para las pruebas de ángulo de contacto se emplearon cubreobjetos, mientras que para las pruebas de imbibición espontánea se utilizaron las arenas basales de la Formación Carbonera, cuya caracterización se encuentra en la Tabla 13 (Capítulo II).

3.2.1. Pruebas de Ángulo de Contacto

Las pruebas de ángulo de contacto son fundamentales para evaluar los cambios en la mojabilidad de un sustrato sólido en condiciones estáticas antes y después de la aplicación de las formulaciones de surfactante. Las pruebas de ángulo de contacto se llevaron a cabo en un tensiómetro de gota colgante OCA 15EC (Dataphysics) mediante el método de la gota cautiva. Es importante destacar que, se seleccionó este método ya que la densidad del crudo es inferior a la de la solución evaluada. Con el objetivo de establecer comparaciones, se llevaron a cabo mediciones del ángulo de contacto empleando salmuera sintética como caso base. Además, se evaluaron las cuatro mezclas binarias a 5000 ppm y en un rango de concentraciones entre 50 a 5000 ppm.

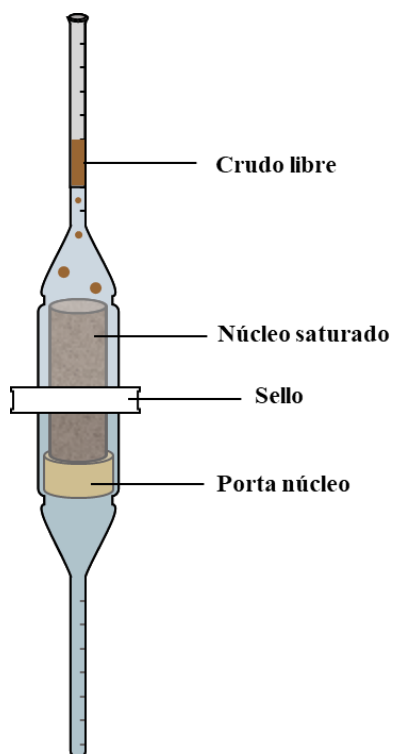
Inicialmente, se agregó una gota de crudo pesado (API 12) en un cubreobjetos y se ubicó dentro del horno HERATHERM (Thermo Scientific) a una temperatura de 65 °C durante una hora. Posteriormente, para la medición de cada sistema, se vertieron 20 cm³ de la solución de surfactante en una celda de vidrio. A continuación, se colocó la placa invertida para que la gota entrara en contacto con la solución y alcanzara el equilibrio durante 1 hora. Después, la celda se introdujo en el tensiómetro para que el sistema llegara a la temperatura de yacimiento (65 °C) durante 15 minutos. El ángulo de contacto externo (Ver Figura 13) para los sistemas solución de surfactante/superficie de vidrio/crudo pesado fue determinado mediante el software dpiMAX, el cual digitalizó la imagen de la gota. Las mediciones se realizaron por duplicado con la finalidad de garantizar repetibilidad.

3.2.2. Pruebas de Imbibición Espontánea

El rendimiento de recuperación de petróleo de cada formulación de surfactante se evaluó mediante los experimentos de imbibición espontánea en celdas de Amott. La celda de Amott consta de un cuerpo de vidrio transparente dividida en dos partes, la parte superior es un tubo de medición capilar calibrado y la parte inferior contiene el núcleo saturado con los fluidos del yacimiento. Este diseño especial permite capturar y cuantificar cualquier recuperación en la porción del cuello de la celda debido a la diferencia de densidad entre las fases (Tu & Sheng, 2020). La Figura 14 explica el mecanismo de la celda de Amott tradicional.

Figura 14

Montaje de la celda de Amott



Debido a que el núcleo extraído de la Formación Carbonera no era consolidado, se hizo necesario construir los medios porosos a partir de su material disgregado. Para la construcción, se mezcló el sustrato sólido con los fluidos del yacimiento. Las proporciones de sustrato sólido, crudo pesado y salmuera sintética se determinaron a partir de las propiedades petrofísicas del yacimiento, con el propósito de representar las condiciones del mismo. Inicialmente, se establecieron las dimensiones de cada núcleo, con un diámetro de 3,5 cm y una longitud de 7 cm. Luego, la cantidad de sustrato se calculó considerando una porosidad de 0,306, mientras que los volúmenes de salmuera sintética y crudo pesado se definieron en función de una saturación de agua irreducible (S_{wirr}) de 0,21 y una saturación máxima de crudo (S_{Omax}) de 0,79.

Los núcleos compactados se colocaron dentro de las celdas de Amott, donde se les añadió salmuera sintética con salinidad de 1039 ppm. Estas celdas se ubicaron en un horno de mesa digital 21-250ER a una temperatura de 65 °C, durante 7 días. El objetivo de esta etapa inicial era evaluar la capacidad de la salmuera para desplazar el crudo. Posteriormente, a cada celda se le agregó la formulación de surfactante con una concentración de 5000 ppm y se almacenaron durante 21 días en el horno. Durante este tiempo, la fase acuosa penetró en los núcleos y desplazó el petróleo gracias a la presión capilar. El volumen de petróleo libre se monitoreó a lo largo del tiempo. Es importante destacar que, al finalizar el periodo de exposición de las celdas, se cuantificó el crudo solubilizado en la fase acuosa y se sumó al volumen de crudo libre, determinando así el volumen total de crudo desplazado. La Ecuación 7 permitió determinar el factor de desplazamiento, que establece la relación entre el volumen de crudo desplazado y el volumen inicial de petróleo en el núcleo (J. Zhang et al., 2023).

$$FD = \frac{V_{\text{petróleo desplazado}}}{V_{\text{petróleo inicial}}} \quad (7)$$

3.3. Resultados y Discusión

El objetivo de esta investigación es evaluar y comparar la eficiencia de las 4 mezclas binarias en la recuperación de crudo pesado por imbibición espontánea. Para ello, se analizó el efecto de las interacciones fluido/fluido a través de la tensión interfacial y fluido/roca mediante la modificación de la mojabilidad, determinada por el ángulo de contacto.

3.3.1. Determinación del Cambio en la Mojabilidad del Sustrato de Vidrio

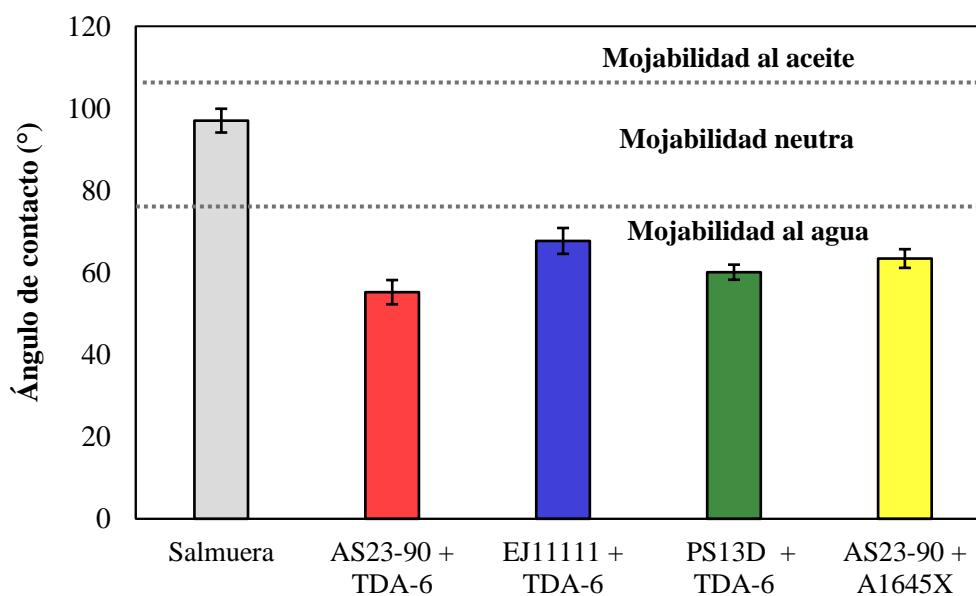
La medición del ángulo de contacto se llevó a cabo en una superficie de referencia (cubreobjetos), la cual no representa con exactitud la variación de mojabilidad en el medio poroso real, debido a las heterogeneidades inherentes al sustrato del yacimiento. Sin embargo, estos ensayos proporcionan una aproximación a la capacidad de las formulaciones para inducir a un mejoramiento o cambio en la mojabilidad a través del análisis de la forma de la gota. La cuantificación del ángulo de contacto es un método ampliamente empleado para la selección de surfactantes, ya que su reducción incrementa la eficiencia de la imbibición y, en consecuencia, mejora la recuperación de crudo. De acuerdo con W. Chen et al., 2022, incluso en yacimientos que inicialmente presentan una mojabilidad hacia el agua, un aumento en la afinidad por el agua puede favorecer una mayor producción de crudo.

La Figura 15 exhibe los resultados de la modificación en la mojabilidad, determinados mediante la medición del ángulo de contacto para la salmuera sintética y para las cuatro mezclas binarias a 5000 ppm. El análisis se fundamenta en la clasificación propuesta por (Treiber et al., 1972). Según su estudio, un ángulo de contacto externo inferior a 75° indica mojabilidad por agua, un ángulo entre 75° y 105° se asocia a una mojabilidad neutra, y un ángulo de contacto entre 105° y 180° indica mojabilidad por aceite. El sistema con salmuera sintética alcanzó un ángulo de contacto de $97,1^\circ$, lo que indica una naturaleza de mojabilidad neutra. Tras evaluar las formulaciones, se observó un efecto sinérgico en la reducción del ángulo de contacto ya que se obtuvieron valores inferiores a 75° , lo cual indica una mojabilidad de la superficie hacia el agua. Aunque las variaciones del ángulo de contacto fueron sutiles, es relevante considerar que el sustrato empleado fue una placa de vidrio (cubreobjetos), la cual es intrínsecamente hidrófila. Esto implica que la mojabilidad al crudo

es termodinámicamente inestable, permitiendo que el aceite se desprenda con facilidad incluso en ausencia de surfactantes. No obstante, la adición de las mezclas binarias facilitó aún más el desprendimiento de las gotas de aceite, resultando en ángulos de contacto externos más bajos (Q. Liu et al., 2012).

Figura 15

Clasificación de la mojabilidad del sistema con salmuera y las formulaciones



Ahora, analizando el efecto de la concentración en el cambio del ángulo de contacto, Yao et al., 2021, señalaron que la modificación de la mojabilidad está directamente relacionado a la concentración de los surfactantes. Inicialmente, al incrementar dicha concentración se observa una reducción del ángulo de contacto, lo que mejora la afinidad de la superficie con el agua. Sin embargo, a partir de una concentración específica, el ángulo se estabiliza, lo que indica que un aumento adicional en la concentración no genera cambios significativos en la mojabilidad. Basado en esto, a continuación, se presenta la variación del ángulo de contacto

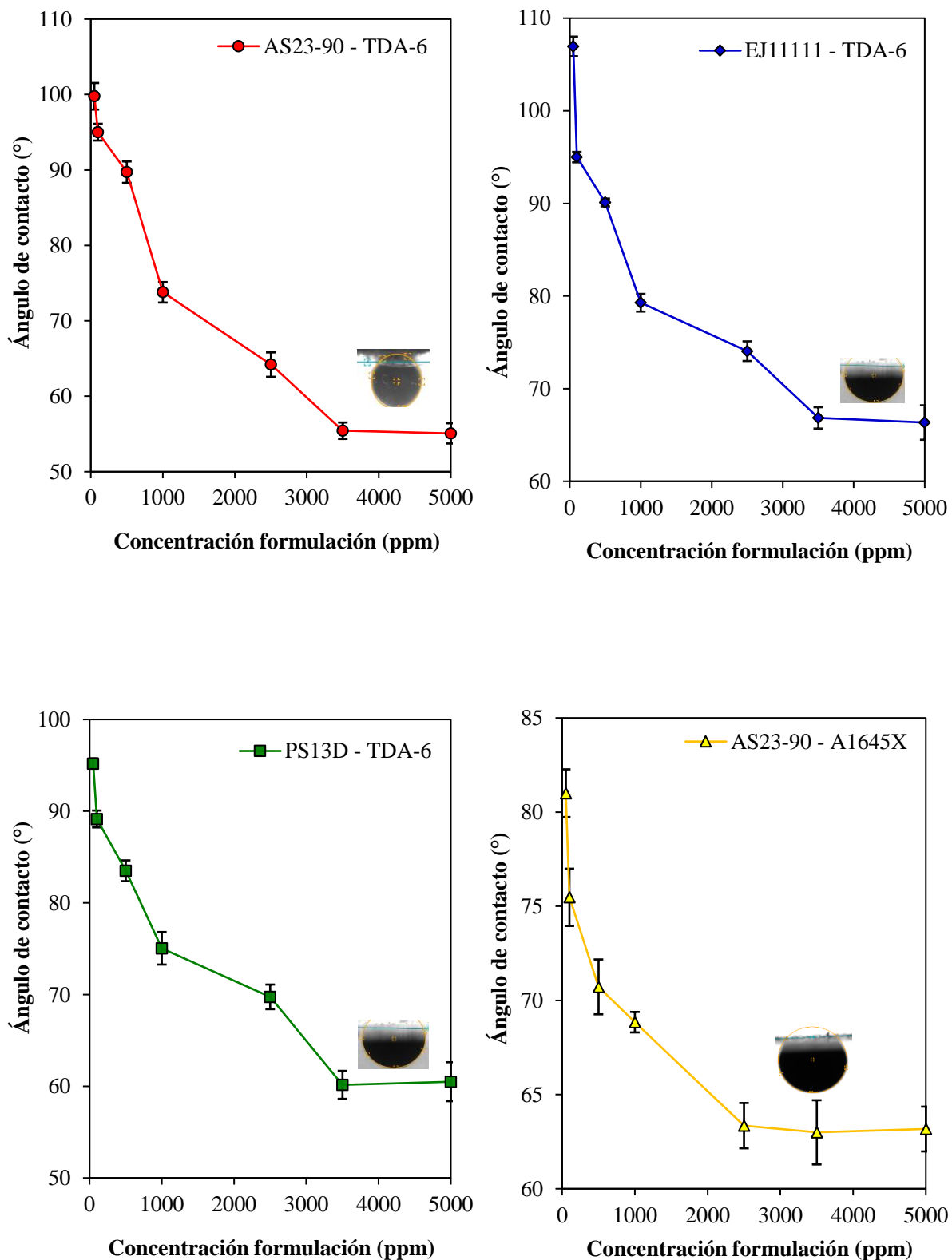
solución/superficie/crudo pesado en función de la concentración para las mezclas binarias de surfactantes aniónico/no iónico. En la Figura 16a se presenta la mezcla AS23-90/TDA-6, donde se observa que el ángulo de contacto alcanza un valor mínimo de 55° a partir de una concentración de 2787 ppm. De manera similar, la Figura 16b muestra la mezcla EJ11111/TDA-6, donde se observa que la disminución mínima del ángulo de contacto (67°) se obtiene a partir de 2706 ppm. Por su parte, en la Figura 16c se presenta la mezcla conformada por los surfactantes PS13D/TDA-6, donde se observa que el menor ángulo de contacto alcanzado (60°) es a partir de la concentración 2649 ppm. Finalmente, en la Figura 16d se presenta la reducción del ángulo de contacto en relación con la concentración para la mezcla AS23-90/ A1645X. Se observa que, a partir de una concentración de 2298 ppm, el ángulo de contacto alcanza su valor mínimo (63°). Estos resultados demuestran que, si bien la reducción del ángulo de contacto depende de la concentración de surfactantes, cada formulación posee un umbral específico para optimizar esta reducción. La variabilidad en las concentraciones entre las distintas mezclas sugiere que las interacciones moleculares entre los surfactantes, el crudo y la superficie influyen en la capacidad de desprender la gota de crudo de la superficie.

Con base en lo anterior, se analizarán las posibles interacciones entre los componentes del sistema. Inicialmente, la gota de crudo se adhiere a la superficie de los cubreobjetos debido a la formación de pares de iones de los componentes con carga positiva del crudo y los sitios con carga negativa en la superficie. Al introducir los surfactantes al sistema, su comportamiento depende de su afinidad por las distintas fases. Los surfactantes aniónicos, a bajas concentraciones, permanecen predominantemente en la fase acuosa, mientras que los surfactantes no iónicos, debido a su mayor carácter hidrofóbico, tienden a ubicarse en la

interfase agua/crudo a través de la interacción hidrofóbica de sus colas con los componentes polares adsorbidos del petróleo crudo, como bases orgánicas y ácidos carboxílicos orgánicos. A medida que la concentración de surfactantes aumenta, los aniónicos comienzan a incorporarse en la interfase agua/crudo, mientras que los no iónicos se empiezan a adsorber en la interfase sólido/líquido. En este proceso, sus cabezas hidrofílicas, que contienen grupos etoxilados, establecen puentes de hidrógeno con los grupos OH del vidrio, formando una monocapa en la superficie con las colas hidrofóbicas orientadas hacia la fase acuosa. Cuando esta monocapa alcanza su capacidad máxima, es decir, cuando no hay espacio para más moléculas en la superficie, comienza la generación de una segunda capa. Con el incremento continuo de la concentración, se generan múltiples capas debido a la interacción entre las colas lipofílicas de ambos surfactantes, lo que facilita el desprendimiento de la gota de crudo y, en consecuencia, altera la mojabilidad de la superficie hacia el agua (Alvarez & Schechter, 2016).

Figura 16

Ángulo de contacto vs Concentración de las formulaciones óptimas


















3.3.2. Eficiencia de Desplazamiento de las Formulaciones

Las pruebas de imbibición espontánea permitieron evaluar la capacidad de detergencia de las formulaciones bajo condiciones experimentales más realistas, es decir, su efectividad para desplazar el crudo adherido del medio poroso al favorecer la mojabilidad del sustrato hacia el agua y la solubilización/emulsificación del crudo. La Tabla 14 presenta el registro fotográfico de las celdas de Amott con salmuera sintética y las mezclas binarias de surfactantes en los días 0, 12 y 21. Como se puede observar, la salmuera sintética a una concentración de 1039 ppm no logró desplazar crudo durante los 21 días de prueba. Esto se debe a su alta tensión interfacial (12,3 mN/m) y su incapacidad para modificar la mojabilidad del medio, lo cual impidió la liberación del crudo atrapado en los poros de la roca (X. Zhang et al., 2023).

Respecto al comportamiento de las formulaciones, se observa que, con el transcurso de los días, la fase acuosa adquirió un tono café, lo cual se atribuye a la solubilización de crudo en dicha fase. Según Hezave et al., 2013, la determinación de la CMC de una formulación sirve como referencia para comparar su capacidad de detergencia. La formación de micelas facilita la emulsificación, solubilización y dispersión de compuestos inmiscibles, como el petróleo. En este contexto, todas las formulaciones se evaluaron a una concentración de 5000 ppm, es decir, por encima de sus CMC, lo que favoreció el proceso de solubilización/emulsificación espontánea del petróleo pesado. Con base a lo anterior, la recuperación total se determinó considerando tanto el crudo en fase libre como el crudo solubilizado/emulsificado en la fase acuosa. Para este último, al finalizar cada experimento, se llevó a cabo la separación de las soluciones micelares y emulsiones formadas mediante la técnica de evaporación.

Tabla 14

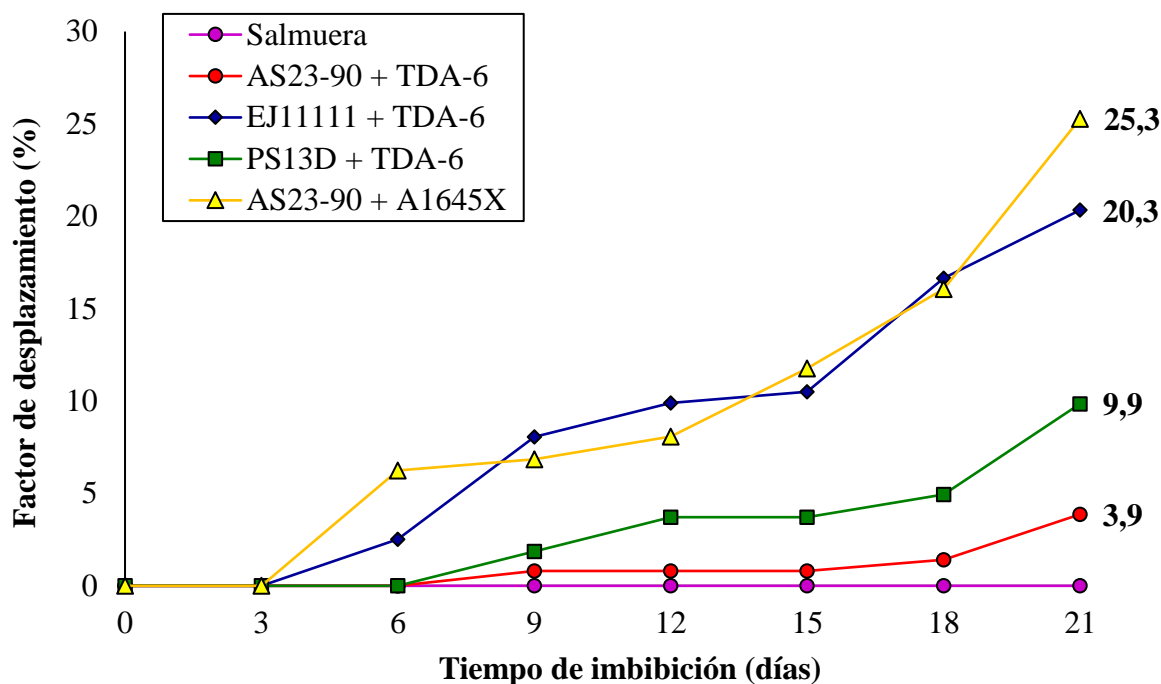
Proceso de imbibición espontánea de las formulaciones

Día	Salmuera	AS23-90 + TDA-6	EJ1111 + TDA-6	PS13D + TDA-6	AS23-90 + A1645X
0					
12					
21					

La Figura 17 muestra la evolución del factor de desplazamiento de crudo pesado obtenido con cada formulación y la salmuera sintética a lo largo del tiempo. La Formulación 1 compuesta por un 10% de surfactante aniónico AS23-90 y un 90 % de surfactante no iónico TDA-6 exhibió una capacidad limitada para desplazar crudo, alcanzando un factor de desplazamiento del 3,9 %, solo después del día 18, lo que evidencia una baja eficiencia en la imbibición espontánea del medio poroso. En contraste, la Formulación 2 conformada por un 10 % de surfactante aniónico EJ11111 y un 90 % de surfactante no iónico TDA-6, comenzó a liberar crudo a partir del día 6. En los días posteriores, se registró un incremento en la pendiente, indicando una recuperación progresiva del crudo hasta alcanzar un factor de desplazamiento del 20,3%. Este resultado refleja la eficacia de la formulación para obtener una recuperación considerable en un periodo relativamente corto, lo que representa una ventaja en los procesos de extracción de petróleo. Por su parte, la Formulación 3, compuesta por la mezcla de 20% de surfactante aniónico PS13D y un 80 % de surfactante no iónico, inició la movilización de crudo desde el medio poroso a partir del día 9. Luego, la producción de petróleo se estabilizó hasta el día 18, momento en el cual se observó un nuevo incremento, alcanzando finalmente un factor de desplazamiento del 9,9 %. Finalmente, la Formulación 4 conformada por un 60% de surfactante aniónico AS23-90 y un 40 % de surfactante no iónico A1645X, comenzó a desplazar crudo desde el día 6, de manera similar a la Formulación 2. Sin embargo, el volumen de petróleo recuperado por esta formulación fue considerablemente mayor, alcanzando un factor de desplazamiento del 25,3 %. Como se puede apreciar, cada formulación mostró una eficiencia distinta en la recuperación de crudo. Por ello, a continuación, se analizan los posibles mecanismos que estuvieron involucrados en el proceso de imbibición.

Figura 17

Evolución del factor de desplazamiento en función del tiempo de imbibición



De acuerdo con Zhao et al., 2020, la interacción entre las moléculas de surfactante con el crudo y la superficie sólida afectan tanto la velocidad de imbibición como la eficiencia de recuperación. La reducción de la tensión interfacial desempeña un papel fundamental en este proceso, ya que facilita la entrada del fluido en el medio poroso y optimiza la movilización de los hidrocarburos atrapados. No obstante, los resultados obtenidos indican que la variabilidad en la eficiencia de recuperación no está directamente relacionada con la magnitud de la reducción de la TIF, dado que las formulaciones evaluadas lograron reducirla hasta valores del orden de 1×10^{-2} mN/m. De hecho, la Formulación 1 AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%) y la Formulación 3 PS13D (20%) + TDA-6 (80%) alcanzaron las TIF más bajas, con valores de 0,01 mN/m; sin embargo, exhibieron factores de desplazamiento inferiores al 10 %. Esto sugiere que otros mecanismos, además de la reducción de la TIF, influyen en la eficiencia de

la imbibición y recuperación de crudo. En este sentido Weirong & Zhenzhen, 2019, reportaron que los surfactantes pueden reducir la tensión interfacial agua/petróleo en varios órdenes de magnitud sin provocar cambios significativos en la mojabilidad del medio. Con base en esta premisa, se puede inferir que las diferencias en la eficiencia de recuperación podrían estar más relacionadas con la modificación de la mojabilidad del sistema hacia condiciones más hidrofílicas que con la disminución de la TIF. Esta hipótesis es respaldada por Yao et al., 2023, quienes señalan que la imbibición espontánea es un proceso complejo, influenciado por la adsorción del surfactante en la superficie rocosa. De manera similar, A. Kumar & Mandal, 2019 señalaron que las moléculas de surfactante que se adsorben en la roca interactúan con las moléculas de petróleo presentes en la misma superficie, lo que provoca una modificación en la mojabilidad.

Analizando el comportamiento de adsorción de las formulaciones en la Figura 11 (Capítulo II), se evidencia que la Formulación 4 presentó la mayor adsorción sobre el sustrato. Este fenómeno puede atribuirse a diversos factores, entre ellos, una proporción más equilibrada de surfactantes en la mezcla, con un 60% de surfactante aniónico y un 40% de no iónico. A su vez, una vez superada la CMC, el surfactante no iónico (mayormente hidrofóbico) comienza a desorberse, mientras que el aniónico continúa adsorbiéndose, favoreciendo la formación de múltiples capas. Como resultado, la superficie se vuelve aún más hidrofílica, debido a que la superficie queda cargada negativamente al quedar expuestas las cabezas de los surfactantes hacia la fase acuosa. En cuanto a la Formulación 2, que también mostró una alta capacidad de movilizar crudo, su adsorción fue menor que la de la Formulación 4. Sin embargo, se destacó debido a su potencial para mantener la relación molar de ambos surfactantes en solución, lo que le permite conservar una baja tensión interfacial durante el

proceso de imbibición. Esto contribuye a reducir la adherencia del crudo a los poros de la roca, facilitando su liberación y desplazamiento (Tian et al., 2020). Por último, la Formulación 1 y la Formulación 3 presentaron la recuperación de petróleo más baja, lo que se atribuye a su menor adsorción en el sustrato, lo cual impidió una modificación significativa de la mojabilidad hacia el agua, reduciendo así su efectividad en la movilización del crudo.

3.4. Conclusiones

La medición del ángulo de contacto para las 4 formulaciones óptimas reveló que, en términos generales, todas lograron mejorar la mojabilidad de la placa de vidrio hacia al agua, gracias al efecto sinérgico generado por la combinación de los surfactantes aniónicos/no iónicos. Sin embargo, es importante destacar que la Formulación 4, que consiste en (AS23-90 (60%) + A1645X (40%)), alcanzó su menor ángulo de contacto (63°) a una concentración más baja (2226 ppm), lo que representa una ventaja en términos de viabilidad económica y optimización del proceso de inyección.

Las pruebas de imbibición espontánea en las celdas de Amott evidenciaron diferencias significativas en la eficiencia de recuperación de crudo pesado en función de la formulación utilizada. Las Formulaciones 1 y 3 mostraron una recuperación limitada ($<10\%$), lo que sugiere una baja adsorción de los surfactantes y, en consecuencia, una modificación insuficiente de la mojabilidad del medio. En contraste, la Formulación 4 registró la mayor eficiencia de recuperación ($25,3\%$) atribuida a una proporción equilibrada de surfactantes que promovió una adsorción más efectiva y un incremento en la hidrofiliidad de la superficie. Por su parte, la Formulación 2 logró una recuperación intermedia ($20,3\%$), destacándose por su

capacidad para mantener una baja tensión interfacial (TIF) durante el proceso de imbibición. Estos hallazgos refuerzan la importancia de la adsorción de surfactantes en los procesos de recuperación mejorada de petróleo. Aunque la reducción de la TIF es un factor clave en la movilización del crudo, la alteración de la mojabilidad del medio poroso puede ser un mecanismo igualmente determinante. En particular, en procesos de inyección cíclica a través de un pozo inyector/productor, la adsorción controlada de surfactantes en la matriz rocosa puede favorecer un cambio de mojabilidad hacia condiciones más hidrofílicas, facilitando la liberación del crudo atrapado y optimizando la eficiencia del proceso de recuperación.

4. CAPITULO IV

INYECCIÓN CÍCLICA DE FORMULACIONES: EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA EN LA RECUPERACIÓN DE CRUDO PESADO

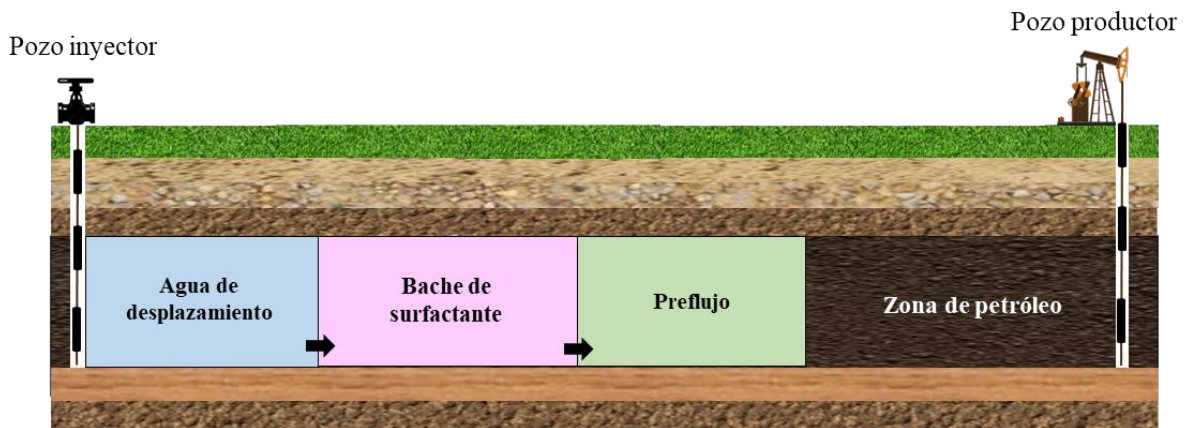
4.1. Introducción

El crudo pesado se caracteriza por tener una baja gravedad API, una viscosidad elevada y una alta concentración de asfáltenos. Los asfáltenos son compuestos del petróleo que dificultan la producción y recuperación del petróleo (Moud, 2022). Además, es importante destacar que los yacimientos que albergan este tipo de crudo se caracterizan por una compleja heterogeneidad de la formación (Ando et al., 2012). En consecuencia, la recuperación de crudo pesado se convierte en un proceso costoso y complicado, lo cual hace que su producción mediante métodos convencionales sea ineficiente desde el punto de vista económico (Heydari & Peyvandi, 2019). A raíz de esto, el uso de compuestos químicos, como los surfactantes, ha sido ampliamente estudiado como una alternativa viable.

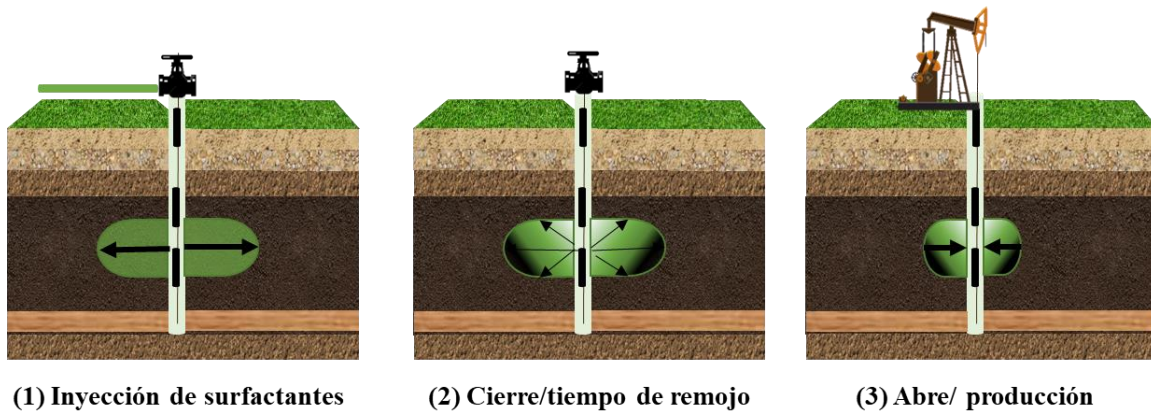
En yacimientos de crudos livianos y medianos, los surfactantes se emplean en procesos de desplazamiento inmisible para reducir la tensión interfacial entre el agua inyectada y el petróleo en el yacimiento. La técnica consiste en la inyección de un bache de surfactante, el cual es precedido por un preflujo para acondicionar el yacimiento y seguido por el agua de desplazamiento, como se ilustra en la Figura 18. No obstante, en crudos pesados, la inyección de surfactantes puede resultar ineficiente debido a la digitación viscosa, causada por la gran diferencia de viscosidades entre el agua y el crudo (Ceballos, 2023). Ante esta limitación, la inyección cíclica de surfactantes se plantea como una tecnología que, a diferencia de la inyección continua, donde el mecanismo principal es el empuje, se fundamenta en la imbibición capilar.

Figura 18

Proceso de inyección continua de surfactantes



El proceso de inyección cíclica de surfactantes tiene como objetivo mejorar el proceso de producción del crudo adherido a la roca a través de la reducción de su viscosidad por la formación de microemulsiones o emulsiones, reducción de la tensión interfacial y la modificación de la mojabilidad. Como se observa en la Figura 19, el proceso inicia con la inyección del surfactante al sistema durante un tiempo definido. Posteriormente, se cierra el pozo para permitir la interacción entre la formulación química y el petróleo pesado. Durante el periodo de remojo, la eficiencia de recuperación por imbibición se ve mejorada por cambios favorables en los fenómenos capilares. Por último, el mismo pozo de inyección se convierte en pozo de producción y se genera el petróleo. (Shuler et al., 2016).

Figura 19*Proceso de inyección cíclica de surfactantes*

La inyección cíclica de surfactantes constituye una tecnología novedosa y, debido a su reciente desarrollo, la información disponible sobre los mecanismos de recuperación es bastante limitada. Sin embargo, Thomas et al., 2001 llevaron a cabo diversos experimentos de inyección cíclica de surfactantes empleando crudo pesado a temperatura ambiente. Las pruebas se llevaron a cabo en empaques de arena de 5 cm de diámetro y 61 cm de longitud, utilizando arena representativa del yacimiento de estudio. El procedimiento consistió en la inyección de un volumen determinado de solución de surfactante en un extremo del empaque de arena, seguido de un periodo de remojo. Posteriormente, se reabrió el sistema para recolectar el fluido producido en viales, repitiendo este ciclo varias veces. Las principales variables de este proceso fueron la velocidad de inyección ($11 \text{ cm}^3/\text{min}$), la concentración de surfactante (1.000 y 2.000 ppm) y el tiempo de remojo (de uno a siete días). En total, realizaron 8 experimentos cuyos resultados indicaron que, en un solo ciclo, la recuperación máxima alcanzó el 8,1 % del crudo residual, mientras que, con dos ciclos, la recuperación aumentó hasta un 12,2 %.

Años más tarde Maurich, 2019, estudió la combinación en serie del método de inyección continua y la estimulación cíclica de surfactante como solución viable para la recuperación de petróleo residual en un yacimiento inundado de agua mediante un modelo físico 3D. Durante la investigación, realizaron en total tres ciclos de estimulación con surfactante. En el primer ciclo, se inyectaron 0,2 VP de surfactante a una concentración de 20000 ppm. Tras detener la inyección, se cerró el pozo inyector y se dejó el surfactante en remojo durante 24 horas. Como resultado, se recuperó un 6,8 % del aceite original (Original Oil in Place, OOIP) . En el segundo ciclo, se reinyectó 0,2 VP de surfactante a la misma concentración. Tras 24 horas de remojo, los hidrocarburos residuales se convirtieron en móviles y se recuperaron 6,9% OOIP de petróleo adicional a los procesos anteriores. Después de estos ciclos, la cantidad de petróleo en los espacios microscópicos de los poros seguía siendo importante, por tanto, se llevó a cabo un tercer ciclo de estimulación con surfactantes. La cantidad de surfactante y su concentración fueron similares a las etapas anteriores; sin embargo, el tiempo de remojo se prolongó hasta 84 horas. Este proceso aportó un 7% OOIP de recuperación adicional de petróleo. Del estudio se concluyó que la inyección continua de surfactante, alternando con la estimulación, mejora el factor de recuperación total de petróleo.

Por otro lado, recientemente, Cao et al., 2021 en una red de fracturas complejas para un pozo, llevaron a cabo una investigación que involucró experimentos de inyección cíclica con agentes tensoactivos a diferentes presiones de inyección y tiempos de remojo con la finalidad de analizar los mecanismos de recuperación a escala de poros. Concluyeron que el desplazamiento del petróleo está directamente relacionado con el periodo de inyección, mientras que la fuerza capilar está asociada con el periodo de remojo. Asimismo, señalaron que la incorporación de surfactantes favorece la formación de emulsiones y contribuye a una

mayor afinidad del núcleo por el agua, lo cual facilita la liberación del petróleo atrapado, reduce la resistencia al flujo y mejora la eficiencia del proceso de recuperación.

La inyección cíclica de surfactantes es una tecnología emergente en el ámbito del recobro mejorado de hidrocarburos, cuyo estudio en condiciones de laboratorio ha sido limitado. Hasta la fecha, no se han realizado investigaciones en equipos de desplazamiento que reproduzcan de manera realista las condiciones de un yacimiento, lo que deja un vacío en la comprensión de su eficiencia y mecanismos de recuperación en medios porosos. En este contexto, el presente capítulo abordará la evaluación experimental de la inyección cíclica utilizando las dos formulaciones más prometedoras, seleccionadas con base en los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. Las pruebas de desplazamiento se llevaron a cabo en el equipo STEAM LDE del Grupo de Recobro mejorado (GRM) bajo condiciones representativas de yacimiento. Esta investigación representa un avance significativo, al ser pionera en la evaluación de esta técnica bajo condiciones controladas de laboratorio que simulan de manera más fiel el entorno del yacimiento, proporcionando información clave para su futura implementación a escala de campo.

4.2. Materiales y Métodos

La Tabla 15 muestra las formulaciones empleadas en las pruebas de desplazamiento en modalidad cíclica, indicando las proporciones de mezcla óptimas, las tensiones interfaciales medidas a 5000 ppm y el factor de desplazamiento mediante imbibición espontánea luego de 21 días. Las mezclas binarias evaluadas se destacaron por sus bajas de tensiones interfaciales

(TIF < 0,1 mN/m) y su alta capacidad de detergencia, lo que favoreció una mayor recuperación de crudo pesado.

Tabla 15

Formulaciones evaluadas en las pruebas de desplazamiento

Formulación	Mezcla binaria	Proporción de mezcla (%v/v)	TIF (mN/m)	Factor de desplazamiento (%)
2	EJ11111 + TDA-6	10:90	0,02	20,3
4	AS23-90 + A1645X	60:40	0,05	25,3

El petróleo empleado corresponde a un crudo pesado extraído de un campo ubicado en los Llanos Orientales y sus propiedades se detallan en la Tabla 4 (Capítulo I) . Por otro lado, para la construcción del medio poroso, se empleó material disgregado de un núcleo de la Formación Carbonera, cuya caracterización se presenta en la Tabla 13 (Capítulo II).

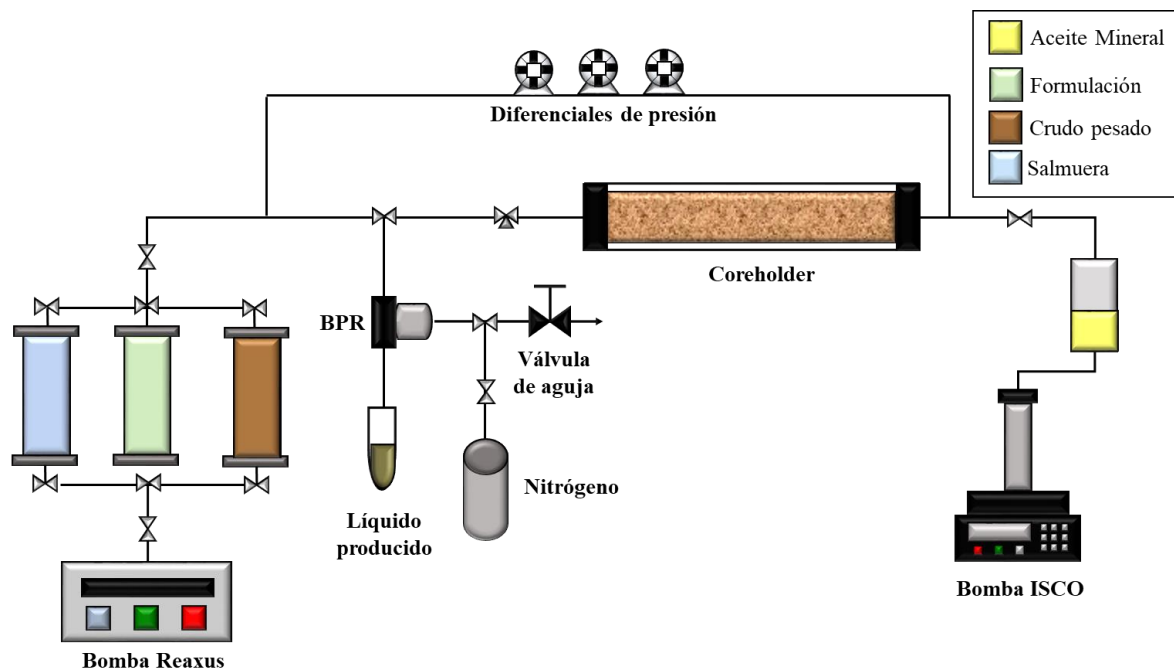
4.2.1. Protocolo de la Prueba de Desplazamiento en Modalidad Cíclica a Condiciones Representativas de Yacimiento

Debido a que las investigaciones sobre la inyección cíclica de químicos en el laboratorio son limitadas y no reproducen con precisión las condiciones de yacimiento, el Grupo de Investigación de Recobro Mejorado (GRM) desarrolló un protocolo basado en la metodología propuesta por Sandoval M et al., 2023, que se enfoca en la inyección de vapor asistida por flue gas. La Figura 20 presenta el montaje experimental diseñado para simular la inyección cíclica de surfactantes en el equipo STEAM LDE. Es importante señalar que,

inicialmente, se midieron las propiedades petrofísicas en el equipo de desplazamiento operando de forma continua, es decir, inyectando los fluidos por un extremo del coreholder y recolectando los efluentes por el otro. Más adelante, se configuró el sistema para simular la inyección cíclica de las formulaciones.

Figura 20

Esquema del montaje experimental de inyección cíclica



4.2.1.1. Medición de las Propiedades Petrofísicas del Medio Poroso

La prueba de desplazamiento comenzó preparando un empaque de arena con una longitud de 29,4 cm de longitud y un diámetro interno de 3,75 cm dentro de una manga viton. Con el objetivo de lograr una distribución homogénea de los granos, se aplicó vibración mecánica. A continuación, el empaque de arena se ubicó en el coreholder y se inyectó salmuera

sintética (1039 ppm) para determinar la porosidad y la permeabilidad. La porosidad se calculó mediante un balance de masa, restando al volumen inyectado el volumen producido y el volumen muerto. En cuanto a la permeabilidad absoluta, se determinó inyectando salmuera en el sistema a diferentes caudales 1,5, 2 y 2,5 cm³/min; registrando los diferenciales de presión proporcionados por el manómetro y aplicando la Ecuación 8 (Darcy).

$$Q = \frac{K \cdot A_T \cdot \Delta P}{245 \cdot \mu \cdot L} \quad (8)$$

Donde Q es el caudal (cm³/min), K es la permeabilidad (mD), ΔP es el diferencial de presión (psi), A_T es el área transversal de flujo (cm²), μ es la viscosidad del fluido (cP), L es la longitud del medio (cm), y el 245 es un factor de conversión para ajustar las unidades mencionadas. Reorganizando la ecuación de Darcy, es posible expresar $\frac{245Q}{A_T}$ como la variable dependiente en el eje (Y) y $\frac{\Delta P}{\mu L}$ como la variable independiente en el eje (X), de tal forma que la pendiente de la recta resultante corresponde a la permeabilidad del medio poroso.

Posteriormente, la temperatura del sistema se aumentó a 65 °C (temperatura del yacimiento) durante 24 h para alcanzar una condición estable. Luego, se inyectó el petróleo pesado en el empaque de arena a una tasa constante de 0,5 cm³/min con el fin de desplazar la salmuera del sistema y alcanzar la saturación de agua irreducible (Swirr). La saturación máxima de petróleo se determinó realizando balances de materia considerando los volúmenes inicial y final de salmuera en el medio poroso. Finalmente, se reinyectaron 2,5 VP de salmuera con el propósito de desplazar el crudo hasta alcanzar una saturación de aceite remanente (Soremanente), es decir, hasta que la cantidad de hidrocarburo recuperado en los efluentes sea prácticamente nula. Los efluentes se recolectaron en tubos de 50 cm³ y se analizaron mediante

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de bajo campo para cuantificar la cantidad de crudo en cada tubo.

4.2.1.2. Inyección Cíclica de las Formulaciones de Surfactantes

Una vez establecidas las condiciones de saturación de aceite remanente, se procedió a inyectar las formulaciones de surfactante en modalidad cíclica. Para determinar el tamaño de bache adecuado de la formulación, se realizaron estudios de simulación numérica en investigaciones relacionadas, concluyendo que el mejor escenario correspondía a una inyección de 0,25 VP, garantizando que la solución no alcanzara el lado productor. Durante los ciclos de inyección, el fluido (salmuera + crudo pesado) se desplazó desde el empaque de arena hacia un cilindro auxiliar, con el fin de mantener constante la presión de poro. Posteriormente, el sistema se cerró durante 24 h (etapa de remojo) para favorecer la interacción entre la formulación y el crudo a 65 °C. En la etapa de producción, el fluido desplazado al cilindro se reinyectó al empaque de arena y se produjo los efluentes por la misma línea de inyección, replicando así los límites del yacimiento y evitando la sobrepresión en el coreholder.

El control de la producción de fluidos se realizó mediante un regulador de contrapresión de domo (BPR), que aseguró una tasa de producción constante de 0,5 cm³/min. Los efluentes fueron recolectados en tubos de 15 cm³ y luego analizados con RMN de bajo campo para determinar la cantidad de crudo en cada uno. En total, se llevaron a cabo tres ciclos de inyección de formulaciones con el propósito de evaluar su eficiencia en la recuperación de crudo pesado en cada ciclo.

4.3. Resultados y Discusión

Las pruebas de desplazamiento en modalidad cíclica se llevaron a cabo con el propósito de evaluar la eficiencia de las formulaciones a base de surfactantes para incrementar el factor de recobro. Para ello, se realizaron 2 ensayos en los que se replicaron las mismas condiciones experimentales. La Prueba 1 se asocia a la Formulación 4 compuesta por AS23-90 (60%) + A1645X (40%), mientras que la Prueba 2 se relaciona a la Formulación 2, que consiste en la mezcla de EJ11111 (10%) + TDA-6 (90%).

4.3.1. Caracterización de las Propiedades Petrofísicas del Medio Poroso

Las propiedades petrofísicas determinadas en las pruebas de desplazamiento, presentadas en la Tabla 16, indican condiciones favorables para la movilidad de los fluidos dentro del empaque de arena, caracterizado por una porosidad efectiva superior al 20% y una permeabilidad absoluta mayor a 2000 mD. La alta repetibilidad observada entre ambas pruebas sugiere la estabilidad del sistema experimental, lo que permite atribuir las diferencias en la recuperación de crudo exclusivamente a las formulaciones evaluadas. Además, la saturación de agua irreducible (S_{wirr}) en las pruebas 1 y 2 fue del 26% y 23%, respectivamente, mientras que la saturación de aceite remanente al finalizar la inyección de salmuera alcanzó valores de 25% y 24%, lo que confirma condiciones iniciales similares. Finalmente, la inyección de salmuera fue detenida tras evidenciarse una producción insignificante de crudo en los últimos tubos recolectados, lo que sugiere la proximidad al máximo recobro posible bajo las condiciones establecidas.

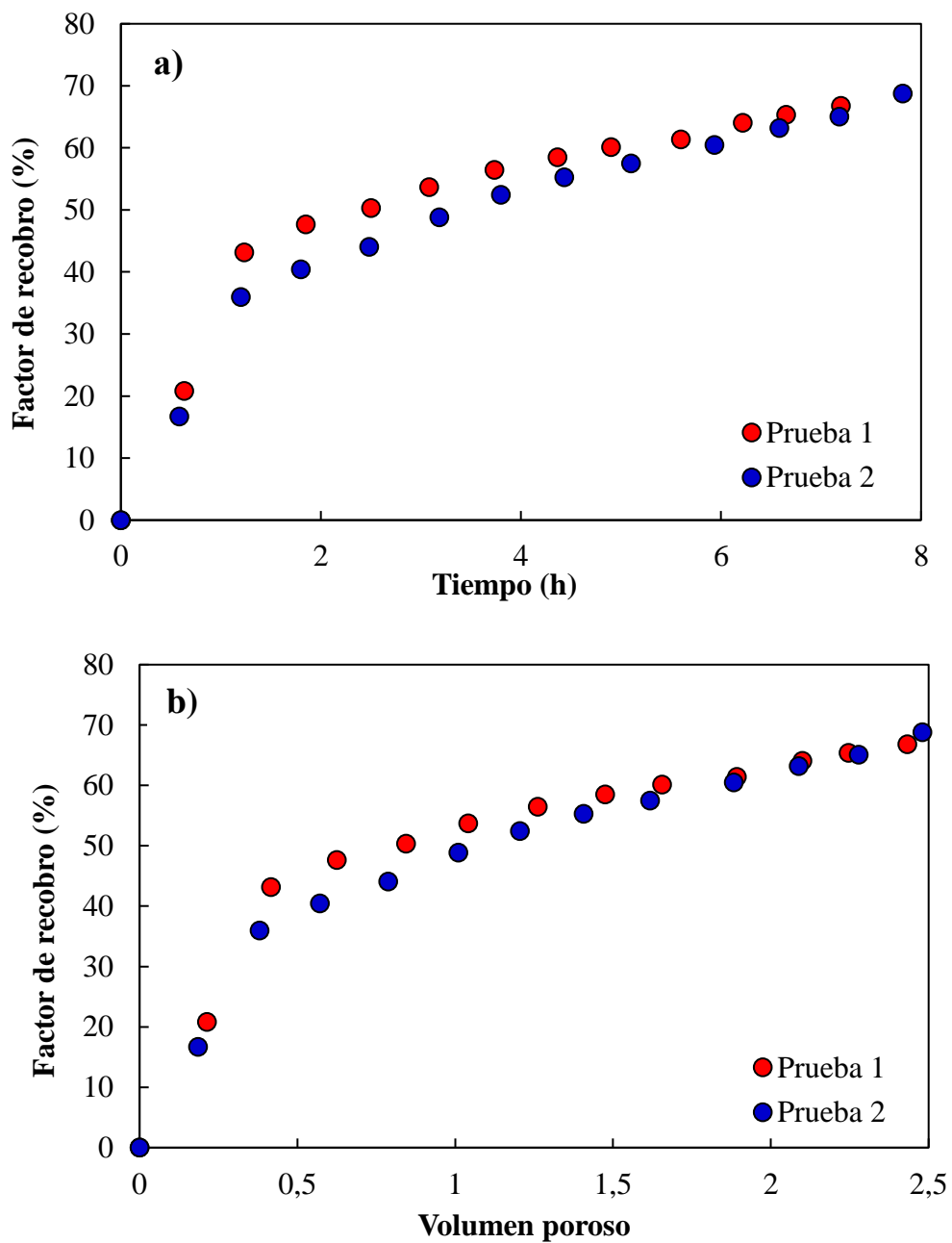
Tabla 16*Propiedades petrofísicas del medio poroso para las pruebas realizadas*

Parámetros	Prueba 1	Prueba 2
Volumen poroso (cm ³)	88,8	94,6
Porosidad efectiva (%)	25,8	27,6
Permeabilidad absoluta (mD)	5227	5101
Swirr	0,26	0,23
Somax	0,74	0,77
Soremanente	0,25	0,24

La Figura 21 muestra la evolución del factor de recobro tras la inyección de salmuera sintética en el sistema saturado de crudo, representada en función del tiempo transcurrido (Figura 21a) y del volumen poroso inyectado (Figura 21b). Los resultados muestran que, al finalizar la inyección, se alcanzaron factores de recobro del 67% en la prueba 1 y 69% en la prueba 2, lo que evidencia una recuperación significativa del crudo pesado en ambos ensayos. Dado que el crudo desplazado es pesado, estos niveles de recobro pueden considerarse elevados, lo que sugiere que la alta permeabilidad absoluta del medio poroso favoreció la eficiencia del proceso de desplazamiento. A pesar de la viscosidad elevada del petróleo, la inyección de salmuera generó un gradiente de presión suficiente para movilizar una fracción significativa del fluido. Esto resalta la influencia de las propiedades petrofísicas del sistema en la dinámica del proceso de recuperación.

Figura 21

Evolución del factor de recobro en la inyección de salmuera sintética a) En función del tiempo, b) En función del volumen poroso

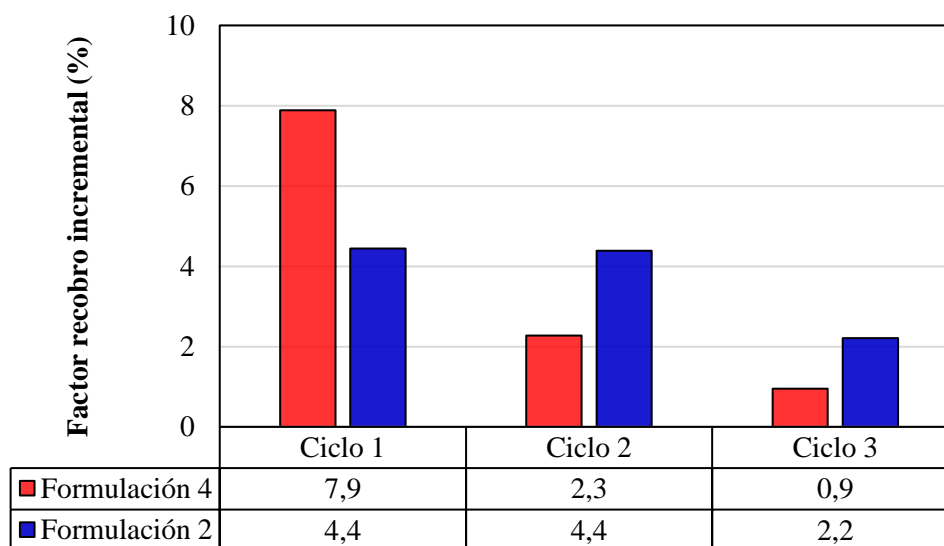


4.3.2. Inyección Cíclica de las Formulaciones de Surfactantes

La Figura 22 compara el factor de recobro incremental por ciclo para las dos formulaciones evaluadas en las pruebas de desplazamiento. Al evaluar el impacto de la inyección cíclica de las formulaciones de surfactantes, se evidencia un comportamiento diferenciado entre las mezclas.

Figura 22

Factor de recobro incremental por ciclo para la Formulación 4 (prueba 1) y la Formulación 2 (prueba 2)



La Formulación 4 (60 % surfactante aniónico AS23-90 y 40 % no iónico A1645X) presentó un incremento inicial del 7,9 % en el primer ciclo, alcanzando un factor de recobro total del 74,7 %. Sin embargo, en los ciclos posteriores, la eficiencia del proceso se redujo significativamente, con incrementos del 2,3 % en el segundo ciclo y 0,9 % en el tercero, alcanzando un recobro final de 77,9 %. Este comportamiento sugiere que la formulación exhibe una alta efectividad inicial, pero su impacto disminuye conforme avanza el proceso de







imbibición. En contraste, la Formulación 2 (10 % surfactante aniónico EJ11111 y 90 % no iónico TDA-6) mostró un comportamiento más estable, con incrementos de 4,4 % en el primer y segundo ciclo, logrando un factor de recobro acumulado del 78,3 % tras 24 horas de remojo. En el tercer ciclo, se observó un aumento adicional del 2,2 %, lo que resultó en un recobro total del 80,5 %. Este desempeño evidencia una mayor sostenibilidad en la movilización del crudo, lo que podría atribuirse a una mejor interacción entre los surfactantes y el sistema poroso, favoreciendo un desplazamiento más uniforme en el tiempo.

El comportamiento de recuperación observado para la Formulación 4 puede estar asociado a su elevada adsorción sobre el sustrato (Ver Figura 11 en el Capítulo II). Inicialmente, su efectividad fue impulsada por un cambio abrupto en la mojabilidad del medio poroso de la zona inundada, lo que favoreció la movilización del crudo y resultó en un alto factor de recobro en el primer ciclo (7,9 %). No obstante, la alta adsorción pudo haber generado una retención significativa del surfactante en la matriz rocosa, limitando su disponibilidad en solución para ciclos posteriores. Este efecto podría explicar la disminución pronunciada en el rendimiento de recuperación observada en los Ciclos 2 y 3. En contraste, como se observa en la Figura 8b (Capítulo II), la Formulación 2 (Prueba 2) exhibió una mayor estabilidad en la relación aniónico/no iónico en solución durante el proceso de adsorción, en comparación con la Formulación 4. Esta característica le permitió mantener una tensión interfacial más baja en el sistema, favoreciendo un recobro más uniforme de 4,4 % en los ciclos 1 y 2. La menor adsorción de esta formulación sugiere que una mayor fracción del surfactante permaneció en solución, prolongando su efecto en la reducción de la tensión interfacial y en la modificación de la mojabilidad. La Tabla 17 presenta los tres primeros

sistemas obtenidos en cada ciclo tras el periodo de remojo, evidenciando diferencias en la recuperación del crudo.

Tabla 17

Efluentes iniciales recolectados en cada ciclo de la prueba de inyección.

Sistema	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Formulación 4			
Formulación 2			

El análisis visual indica que la Formulación 4 favoreció la producción de una mayor cantidad de crudo libre, mientras que la Formulación 2 generó una fracción significativa de crudo microemulsionado o emulsionado, lo que se refleja en una tonalidad más oscura del efluente. Este comportamiento puede atribuirse, al menos en parte, a la menor tensión interfacial de la Formulación 2 (0,02 mN/m), lo que promueve la solubilización del crudo en la fase acuosa. En consecuencia, la diferencia en la tensión interfacial entre las dos

formulaciones influye significativamente en la distribución del crudo entre sus fases, lo que tiene implicaciones críticas para la eficiencia global del proceso de recuperación. Una mayor concentración de crudo disuelto podría limitar la separación y la extracción eficiente del petróleo, sugiriendo la necesidad de optimizar el procesamiento en las estaciones de flujo.

4.4. Conclusiones

Las pruebas de desplazamiento en modalidad cíclica confirmaron la eficacia de ambas formulaciones, evidenciando que los sistemas evaluados presentaban condiciones petrofísicas comparables antes de la inyección. Durante el proceso, se observó un incremento progresivo en el factor de recobro global a lo largo de los ciclos, validando la correcta aplicación de la tecnología. Sin embargo, el análisis de la eficiencia de recuperación reveló diferencias significativas en el desempeño de cada formulación. La Formulación 4 mostró una alta efectividad inicial, logrando una recuperación considerable en el primer ciclo, pero con una reducción abrupta en los ciclos posteriores, lo que sugiere una rápida pérdida de eficiencia. En contraste, la Formulación 2 presentó un comportamiento más estable, manteniendo su eficiencia en los dos primeros ciclos y mostrando una disminución menos pronunciada en el tercero. A pesar de estas variaciones, ambas formulaciones alcanzaron factores de recobro totales similares, con valores de 11,1 % para la Formulación 4 y 11,0 % para la Formulación 2. Estos resultados sugieren que la Formulación 4 es más adecuada para aplicaciones donde se requiera una recuperación rápida y eficiente en un corto periodo de tiempo, mientras que la Formulación 2 representa una mejor alternativa para procesos que demandan estabilidad y rendimiento sostenido en múltiples ciclos.

Conclusiones Generales

Las formulaciones compuestas por mezclas de surfactantes aniónico/no iónico demostraron una mayor eficacia en la reducción de la tensión interfacial en comparación con las combinaciones aniónico/aniónico. Este comportamiento se atribuye a un efecto sinérgico derivado de la estructura molecular de los surfactantes y sus interacciones en la interfase salmuera/crudo. En particular, las formulaciones AS23-90 / TDA-6 (10:90), EJ11111 / TDA-6 (10:90), PS13D / TDA-6 (20:80) y AS23-90 / A1645X (60:40) lograron tensiones interfaciales del orden de 1×10^{-2} mN/m, evidenciando su potencial para aplicaciones de recobro mejorado.

Las isotermas de adsorción revelaron que la Formulación 4 presentó una mayor adsorción sobre el sustrato debido a su alto contenido de surfactante aniónico en la mezcla (60%). Este fenómeno propició la formación de múltiples capas sobre la superficie del sustrato, incremento su hidrofiliidad. En contraste, la Formulación 2 mostró una menor adsorción, pero los surfactantes en la mezcla mantenían un equilibrio adecuado en solución. Esta característica permitió una distribución más homogénea de las moléculas en el sistema, favoreciendo una interacción eficiente en las interfases sin generar una acumulación excesiva sobre el sustrato.

Las pruebas experimentales de ángulo de contacto demostraron ser una técnica eficiente para analizar la interacción en la interfase formulación/superficie de vidrio/crudo pesado. Los resultados obtenidos indicaron que todas las formulaciones evaluadas contribuyeron a mejorar la mojabilidad de la superficie hacia el agua, reflejado en la obtención de ángulos de contacto inferiores a 75° . Estos hallazgos sugieren que las mezclas de surfactantes empleadas podrían modificar la mojabilidad del sistema, lo que podría favorecer

la eficiencia en procesos de recuperación mejorada de crudo pesado, optimizando el desplazamiento del hidrocarburo en medios porosos.

Las pruebas realizadas en las celdas de Amott permitieron evaluar preliminarmente la eficiencia de las formulaciones en la recuperación de crudo pesado basada en la imbibición capilar. Durante el proceso, la Formulación 4 alcanzó un factor de desplazamiento del 25,3 %, mientras que la Formulación 2 logró un 20,3 %, lo que evidencia su efectividad en la movilización del petróleo. Estos resultados se atribuyen a la adsorción de los surfactantes tanto en la interfase salmuera/crudo, permitiendo bajas tensiones interfaciales, como en la interfase sólido/salmuera, induciendo a un mejoramiento en la mojabilidad del sustrato hacia el agua.

Las pruebas de desplazamiento en modalidad cíclica evidenciaron que la Formulación 4 tuvo un mejor desempeño inicial, logrando un incremento del 7,9 % en el factor de recuperación durante el primer ciclo; sin embargo, su eficacia disminuyó notablemente en los ciclos posteriores. En contraste, la Formulación 2 mostró una recuperación más estable, con aumentos constantes en los primeros dos ciclos (4,4 %) y una menor caída en el tercero, alcanzando una recuperación total del 80,5 %, frente al 77,9 % obtenido con la Formulación 4. Estos resultados indican que, aunque una formulación pueda ofrecer una alta eficiencia inicial, su desempeño a lo largo de múltiples ciclos puede verse afectado por la adsorción del surfactante en el sustrato. Por lo tanto, para optimizar la recuperación de crudo pesado, resulta fundamental lograr un equilibrio entre la adsorción del surfactante y su disponibilidad en solución, asegurando así una reducción significativa de la tensión interfacial y una mayor eficiencia en la movilización del petróleo durante el proceso.

Recomendaciones

Para estudios posteriores, se recomienda analizar el efecto de establecer un estado estacionario uniforme de aceite residual con salmuera antes de iniciar las pruebas cíclicas, con el objetivo de profundizar en la comprensión del comportamiento de las formulaciones en la movilización del crudo. Asimismo, se sugiere implementar ensayos de inyección cíclica utilizando formulaciones con tiempos de remojo más prolongados, lo cual favorecería una mayor interacción entre los surfactantes y los fluidos del yacimiento. Esta interacción prolongada podría potenciar los mecanismos de reducción de la tensión interfacial y alteración de la mojabilidad, traduciéndose en una mayor eficiencia en el desplazamiento del petróleo y, por ende, en una mejora del proceso de recuperación mejorada.

Referencias Bibliográficas

- Abbas, A. H., Moslemizadeh, A., Wan Sulaiman, W. R., Jaafar, M. Z., & Agi, A. (2020). An insight into a di-chain surfactant adsorption onto sandstone minerals under different salinity-temperature conditions: Chemical EOR applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 657–665.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.021>
- Abbott, S. (2015). *Surfactant Science: Principles and Practice*. www.stevenabbott.co.uk
- Abbott, S. (2020). *Cc Values*. Prof Steven Abbott.
<https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cc.php>
- Acipet, A. C. de I. de P., CPIP, C. P. de I. de P., & Marco Nacional de Cualificaciones. (2021). *Caracterización del Sector Catálogo de Cualificaciones Extracción de Petróleo y Gas*.
- Alsabagh, A. M., Aboulrous, A. A., Abdelhamid, M. M., Mahmoud, T., Haddad, A. S., & Rafati, R. (2021). Improvement of Heavy Oil Recovery by Nonionic Surfactant/Alcohol Flooding in Light of the Alkane Carbon Number and Interfacial Tension Properties. *ACS Omega*, 6(29), 18668–18683.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01373>
- Alvarez, J. O., Neog, A., Jais, A., & Schechter, D. S. (2014). Impact of Surfactants for Wettability Alteration in Stimulation Fluids and the Potential for Surfactant EOR in Unconventional Liquid Reservoirs. *SPE International*, 1–3.

- Alvarez, J. O., & Schechter, D. S. (2016). Altering Wettability in Bakken Shale by Surfactant Additives and Potential of Improving Oil Recovery During Injection of Completion Fluids. *Society of Petroleum Engineers*, 11–13.
- Alvarez, J. O., & Schechter, D. S. (2017). Wettability alteration and spontaneous imbibition in unconventional liquid reservoirs by surfactant additives. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 20(1), 107–117. <https://doi.org/10.2118/177057-PA>
- Alzahid, Y. A., Mostaghimi, P., Walsh, S. D. C., & Armstrong, R. T. (2019). Flow regimes during surfactant flooding: The influence of phase behaviour. *Fuel*, 236, 851–860. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.086>
- Amirmoshiri, M., Zhang, L., Puerto, M. C., Tewari, R. D., Bahrim, R. Z. B. K., Farajzadeh, R., Hirasaki, G. J., & Biswal, S. L. (2020). Role of Wettability on the Adsorption of an Anionic Surfactant on Sandstone Cores. *Langmuir*, 36(36), 10725–10738. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01521>
- Ando, N., Kuwabara, Y., & Mori, Y. H. (2012). Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and micelle-forming surfactants. *Chemical Engineering Science*, 73, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.038>
- Atkin, R., Craig, V. S. J., Wanless, E. J., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 103, Issue 3, pp. 219–304). [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00002-2)

- Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195–201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>
- Babadagli, T. (2005). Analysis of Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Surfactant Solution. In *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP* (Vol. 60, Issue 4).
- Bashir, A., Sharifi Haddad, A., & Rafati, R. (2022). A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes: Analyses of key influencing factors. In *Petroleum Science* (Vol. 19, Issue 3, pp. 1211–1235). China University of Petroleum Beijing. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.021>
- Budhathoki, M., Barnee, S. H. R., Shiau, B. J., & Harwell, J. H. (2016). Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 498, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.012>
- Bullón, J., Molina, J., Márquez, R., Véjar, F., Scorzza, C., & Forgiarini, A. (2007). Nano-emulsification of triglyceride oils for parenteral use by mean of a low-energy emulsification method. In *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* (Vol. 30, Issue 1).
- Cao, B., Wei, P., Tian, F., Yan, Y., Xie, K., Cao, W., Liu, X., Lu, X., Li, Y., & Li, H. (2021). Experimental Investigation on Cyclic Huff-n-Puff with Surfactants Based on Complex Fracture Networks in Water-Wet Oil Reservoirs with Extralow Permeability. *Geofluids*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6898581>

- Cao, H., Li, Y., Gao, W., Cao, J., Sun, B., & Zhang, J. (2023). Experimental investigation on the effect of interfacial properties of chemical flooding for enhanced heavy oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 677. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132335>
- Carr, K. (2016). *USE OF THE HLD EQUATION TO DETERMINE SURFACTANT ADSORPTION AT SOLID SURFACES*. University of Oklahoma.
- Ceballos, J. D. (2023). *Evaluación técnico-financiera de un proceso de inyección cíclica de surfactantes en crudos*. Universidad Industrial de Santander.
- Chen, C., Shen, H., Harwell, J. H., & Shiau, B. J. (2022). Characterizing oil mixture and surfactant mixture via hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) principle: An insight in consumer products development. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127599>
- Chen, C., Wang, S., Tian, W., Wang, S., Shiau, B. J., & Harwell, J. H. (2018). Micellar interaction of binary mixtures of alpha olefin sulfonate and nonylphenol polyethylene glycol ethers: Length effects of ethylene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 542, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.036>
- Chen, W., Geng, X., Liu, W., Ding, B., Xiong, C., Sun, J., Wang, C., & Jiang, K. (2022). A Comprehensive Review on Screening, Application, and Perspectives of Surfactant-Based Chemical-Enhanced Oil Recovery Methods in Unconventional Oil Reservoirs. In *Energy and Fuels*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03612>

- Chen, W., & Schechter, D. S. (2021). Surfactant selection for enhanced oil recovery based on surfactant molecular structure in unconventional liquid reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107702>
- Chung, J., Boudouris, B. W., & Franses, E. I. (2018). Surface tension behavior of aqueous solutions of a propoxylated surfactant and interfacial tension behavior against a crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.011>
- Curbelo, F. D. S., Santanna, V. C., Neto, E. L. B., Dutra, T. V., Dantas, T. N. C., Neto, A. A. D., & Garnica, A. I. C. (2007). Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293(1–3), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.038>
- Duan, M., Wang, C., Song, X., Fang, S., Ma, Y., & Tao, T. (2016). A block polyether designed quantitatively by HLD concept for recovering oil from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 302, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.036>
- Gao, B., & Sharma, M. M. (2013). A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water-oil interfacial tension reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.066>
- Gbadamosi, A. O., Junin, R., Manan, M. A., Agi, A., & Yusuff, A. S. (2019). An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. *International Nano Letters*, 9(3), 171–202. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>

- Green, D. W., & Willhite, G. P. (2018). *Enhanced Oil Recovery* (Second Edition). Society Of Petroleum Engineers.
- Griffin, W. C. (1949). Hydrophilic-Lipophilic Balance. *J Soc Cosmet Chem*, *1*, 311–326.
- Han, X., Yu, H., Tang, H., Song, P., Huang, T., Liu, C., & Wang, Y. (2024). Investigation on oil recovery and countercurrent imbibition distance coupling carbonated water with surfactant in shale oil reservoirs. *Fuel*, *374*.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132409>
- Han, Z., Yang, X., Liu, Y., Wang, J., & Gao, Y. (2015). Physicochemical Properties and Phase Behavior of Didecyldimethylammonium Chloride/Alkyl Polyglycoside Surfactant Mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents*, *18*(4), 641–649.
<https://doi.org/10.1007/s11743-015-1679-5>
- Heydari, A., & Peyvandi, K. (2019). Role of metallic porous media and surfactant on kinetics of methane hydrate formation and capacity of gas storage. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *181*.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106235>
- Hezave, A. Z., Dorostkar, S., Ayatollahi, S., Nabipour, M., & Hemmateenejad, B. (2013). Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl] + distilled or saline water/heavy crude oil)) as a new surfactant. *Journal of Molecular Liquids*, *187*, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.05.007>

- Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). A review on surfactant retention on rocks: mechanisms, measurements, and influencing factors. *Fuel*, 293. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120459>
- Kamal, M. S., Hussein, I. A., & Sultan, A. S. (2017). Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. In *Energy and Fuels* (Vol. 31, Issue 8, pp. 7701–7720). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353>
- Kamal, M. S., Sultan, A. S., & Hussein, I. A. (2015). Screening of amphoteric and anionic surfactants for cEOR applications using a novel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 476, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.023>
- Kaur, G., & Mehta, S. K. (2017). Developments of Polysorbate (Tween) based microemulsions: Preclinical drug delivery, toxicity and antimicrobial applications. In *International Journal of Pharmaceutics* (Vol. 529, Issues 1–2, pp. 134–160). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.059>
- Kesarwani, H., Saxena, A., Mandal, A., & Sharma, S. (2021). Anionic/nonionic surfactant mixture for enhanced oil recovery through the investigation of adsorption, interfacial, rheological, and rock wetting characteristics. *Energy and Fuels*, 35(4), 3065–3078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03767>
- Kiran, S. K., & Acosta, E. J. (2015). HLD-NAC and the Formation and Stability of Emulsions Near the Phase Inversion Point. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(25), 6467–6479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00382>

- Ko, K. M., Chon, B. H., Jang, S. B., & Jang, H. Y. (2014). Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.043>
- Kumar, A., & Mandal, A. (2019). Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies. *Chemical Engineering Science*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115222>
- Kumar, S., Kumar, A., & Mandal, A. (2017). Characterizations of surfactant synthesized from Jatropha oil and its application in enhanced oil recovery. *AIChE Journal*, 63(7), 2731–2741. <https://doi.org/10.1002/aic.15651>
- León-Pabón, J.-A., Mejía-Pilonieta, T.-J., Carrillo-Moreno, L.-F., Buendía-Lombana, H., Zapata, J.-F., & Díaz-Prada, C.-A. (2014). EXPERIMENTAL COMPARISON FOR THE CALCULATION OF ROCK WETTABILITY USING THE AMOTT-HARVEY METHOD AND A NEW VISUAL METHOD. *Ciencia, Tecnología y Futuro Ct&f*, 5, 5–22.
- Li, H., Dawson, M., & Standnes, D. C. (2015). Multi-Scale Rock Characterization and Modeling for Surfactant EOR in the Bakken. *Society of Petroleum Engineers*, 20–22.
- Li, Y., Puerto, M., Bao, X., Zhang, W., Jin, J., Su, Z., Shen, S., Hirasaki, G., & Miller, C. (2017). Synergism and Performance for Systems Containing Binary Mixtures of

- Anionic/Cationic Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(1), 21–34. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1892-x>
- Liu, J., Liu, S., Zhong, L., Wang, P., Gao, P., & Guo, Q. (2023). Ultra-low interfacial tension Anionic/Cationic surfactants system with excellent emulsification ability for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121989>
- Liu, J., Zhong, L., Hao, T., Liu, Y., & Zhang, S. (2022). Pore-scale dynamic behavior and displacement mechanisms of surfactant flooding for heavy oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 349. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118207>
- Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E. J. R. (2021). Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 294). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467>
- Lv, M., Luo, C., Yang, J., Zhou, Y., Liu, C., & Xu, B. (2019). Effect of number of oxypropylene on dynamic interfacial tensions of extended surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.054>
- Ma, H., Ranimol, S., & Cameron, A. (2022). Synergetic System of Zwitterionic/Anionic Surfactants with Ultralow Interfacial Tension and High Salt Resistance for Enhancing Heavy Oil Recovery. *Energy and Fuels*, 36(15), 8216–8223. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01762>

- Magzymov, D., Qiao, C., & Johns, R. T. (2016). Impact of Surfactant Mixtures on Microemulsion Phase Behavior. *Society of Petroleum Engineers*, 26–28. <http://onepetro.org/SPEATCE/proceedings-pdf/16ATCE/1-16ATCE/D011S018R003/1368293/spe-181651-ms.pdf/1>
- Mahmood, M., & Al-Koofee, D. (2013). Effect of temperature changes on critical micelle concentration for tween series surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*, 13(4). <https://www.researchgate.net/publication/284330840>
- Maia, K. C. B., Densy dos Santos Francisco, A., Moreira, M. P., Nascimento, R. S. V., & Grasseschi, D. (2024). Advancements in Surfactant Carriers for Enhanced Oil Recovery: Mechanisms, Challenges, and Opportunities. In *ACS Omega* (Vol. 9, Issue 35, pp. 36874–36903). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04058>
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., & Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 285, pp. 419–435). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009>
- Mariyate, J., & Bera, A. (2022). A critical review on selection of microemulsions or nanoemulsions for enhanced oil recovery. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 353). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118791>
- Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. In *Energy Reports* (Vol. 6, pp. 3150–3178). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>

- Maurich, D. (2019). Experimental Study of the Effect of Continuous Surfactant Injection Alternating Cyclic Huff & Puff Stimulation on Oil Efficiency Recovery in A 3D Reservoir Physical Model. *JAPPS Journal of Applied Science*, *1*(2), 2656–7288.
- Medina Casas, M. P., Gutiérrez Ramírez, A. M., Amorín Figueroa, M. P., Escobar Macualo, F. H., & Guerrero Martin, C. A. (2019). Selección de campos para la implementación de solar EOR como proceso térmico de recobro mejorado en Colombia. *El Reventón Energético*, *17*(2), 19–25. <https://doi.org/10.18273/REVFUE.V17N2-2019003>
- Mercado, R., Martinez, R., & Rondón, M. (2023). Rheological demonstration of micellization changes of internal olefin sulfonate and alcohol alkoxy sulfate commercial surfactants upon interactions with inorganic salts. *Results in Engineering*, *17*. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100792>
- Michor, E. L., & Berg, J. C. (2015). Temperature Effects on Micelle Formation and Particle Charging with Span Surfactants in Apolar Media. *Langmuir*, *31*(35), 9602–9607. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02711>
- Milne, A. J. B., Elliott, J. A. W., & Amirfazli, A. (2015). Contact angles of surfactant solutions on heterogeneous surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(8), 5574–5585. <https://doi.org/10.1039/c4cp03760j>
- Mirchi, V., Saraji, S., Goual, L., & Piri, M. (2015). Dynamic interfacial tension and wettability of shale in the presence of surfactants at reservoir conditions. *Fuel*, *148*, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.077>

- Mohammed, M., & Babadagli, T. (2015). Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 220, pp. 54–77). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.02.006>
- Moud, A. A. (2022). Asphaltene induced changes in rheological properties: A review. In *Fuel* (Vol. 316). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123372>
- Muherei, M. A., Junin, R., & Bin Merdhah, A. B. (2009). Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: A comparative study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 67(3–4), 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.05.006>
- Nadir, N., Shahrudin, S., & Othman, J. (2022). Surfactant evaluation for enhanced oil recovery: Phase behavior and interfacial tension. *Open Chemistry*, 20(1), 1110–1120. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0115>
- Nguyen, D., Phan, T., Hsu, T. P., & Phan, J. (2017). Adhesion and surface energy of shale rocks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 712–721. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.029>
- Nguyen, T. T., Morgan, C., Poindexter, L., & Fernandez, J. (2019). Application of the Hydrophilic–Lipophilic Deviation Concept to Surfactant Characterization and Surfactant Selection for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22(5), 983–999. <https://doi.org/10.1002/jsde.12305>
- Nowrouzi, I., Mohammadi, A. H., & Khaksar Manshad, A. (2021). Double-Chain Single-Head modification of extracted saponin from *Anabasis Setifera* plant and its effects

on chemical enhanced oil recovery process by surfactant-alkali slug injection into carbonate oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108438>

Nuysink, J., & Koopal, L. K. (1982). *THE EFFECT OF POLYETHYLENE OXIDE MOLECULAR WEIGHT ON DETERMINATION OF ITS CONCENTRATION IN AQUEOUS SOLUTIONS* (Vol. 29).

Paria, S., & Khilar, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 110, Issue 3, pp. 75–95). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.03.001>

Park, S., Lee, E. S., & Sulaiman, W. R. W. (2015). Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1239–1245. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.040>

Pratama, R. A., & Babadagli, T. (2022). A review of the mechanics of heavy-oil recovery by steam injection with chemical additives. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 208). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109717>

Qiao, W., Li, J., Zhu, Y., & Cai, H. (2012a). Interfacial tension behavior of double long-chain 1,3,5-triazine surfactants for enhanced oil recovery. *Fuel*, 96, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.014>

Qiao, W., Li, J., Zhu, Y., & Cai, H. (2012b). Interfacial tension behavior of double long-chain 1,3,5-triazine surfactants for enhanced oil recovery. *Fuel*, 96, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.014>

- Rongsayamanont, W., Soonglerdsongpha, S., Khondee, N., Pinyakong, O., Tongcumpou, C., Sabatini, D. A., & Luepromchai, E. (2017). Formulation of crude oil spill dispersants based on the HLD concept and using a lipopeptide biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, *334*, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.005>
- Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade Members, W. H., & Vasquez, S.-A. E. (1979). *Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior ABSTRACT*.
- Sandoval M, M. I., Martínez J, H. J., Muñoz N, S. F., & Molina V, D. R. (2023). Experimental investigation of EOR mechanisms for cyclic steam injection assisted by flue gas. *Geoenergy Science and Engineering*, *221*. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2022.211354>
- Saw, R. K., Sinojiya, D., Pillai, P., Prakash, S., & Mandal, A. (2023). Experimental Investigation of the Synergistic Effect of Two Nonionic Surfactants on Interfacial Properties and Their Application in Enhanced Oil Recovery. *ACS Omega*, *8*(13), 12445–12455. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00401>
- Saxena, N., Goswami, A., Dhodapkar, P. K., Nihalani, M. C., & Mandal, A. (2019). Bio-based surfactant for enhanced oil recovery: Interfacial properties, emulsification and rock-fluid interactions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *176*, 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.052>
- Sheng, S. S., Cao, X. L., Zhu, Y. W., Jin, Z. Q., Zhang, L., Zhu, Y., & Zhang, L. (2020). Structure-activity relationship of anionic-nonionic surfactant for reducing

interfacial tension of crude oil. *Journal of Molecular Liquids*, 313.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112772>

Shuler, P. J., Lu, Z., & Ma, Q. (2016). Surfactant Huff-n-Puff Application Potentials for Unconventional Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, 11–13.

[http://onepetro.org/SPEIOR/proceedings-pdf/16IOR/All-16IOR/SPE-179667-](http://onepetro.org/SPEIOR/proceedings-pdf/16IOR/All-16IOR/SPE-179667-MS/1398662/spe-179667-ms.pdf/1)

[MS/1398662/spe-179667-ms.pdf/1](http://onepetro.org/SPEIOR/proceedings-pdf/16IOR/All-16IOR/SPE-179667-MS/1398662/spe-179667-ms.pdf/1)

Si, Y., Zhu, Y., Liu, T., Xu, X., & Yang, J. (2023). Synthesis of a novel borate ester Anion-Nonionic surfactant and its application in viscosity reduction and emulsification of heavy crude oil. *Fuel*, 333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126453>

Siddiqui, M. A. Q., Ali, S., Fei, H., & Roshan, H. (2018). Current understanding of shale wettability: A review on contact angle measurements. In *Earth-Science Reviews*

(Vol. 181, pp. 1–11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.04.002>

Sigma-Aldrich. (2022a). *Safety Data Sheet Span 80*.

Sigma-Aldrich. (2022b). *Safety Data Sheet Tween 20*.

Singh, R., & Miller, J. (2020). *Synergistic Surfactant Blends for Wettability Alteration in Wolfcamp and Eagle Ford Shale for Improved Oil Recovery*.

Somasundaran, P., & Zhang, L. (2006). Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52(1–4), 198–212.

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.03.022>

- Strelets, L. A., & Ilyin, S. O. (2021). Effect of enhanced oil recovery on the composition and rheological properties of heavy crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>
- Tafur, N., Somoza, A., & Soto, A. (2022). Evaluation of surfactant blends for enhanced oil recovery through activity maps. *Journal of Molecular Liquids*, 364. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119984>
- Thomas, S., Farouq Ali, S. M., Scoular, J. R., & Verkoczy, B. (2001). Chemical Methods for Heavy Oil Recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 40.
- Tian, F., Zhao, Y., Yan, Y., Gou, X., Shi, L., Qin, F., Shi, J., Lv, J., Cao, B., Li, Y., & Lu, X. (2020). Analysis of the Static and Dynamic Imbibition Effect of Surfactants and the Relative Mechanism in Low-Permeability Reservoirs. *ACS Omega*, 5(28), 17442–17449. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01888>
- Tovar, M. A., Benítez, N., Quintero, D., Gaviria, M. R., Díaz, E., & Chacón, C. (2018). *Improvements in the dehydration process of heavy crude oil, using CFD. Case study campo Quifa-Colombia*. <https://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org>
- Treiber, L. E., Archer, D., & Owens, W. W. (1972). A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*.
- Tu, J., & Sheng, J. J. (2020). Experimental and numerical study of surfactant solution spontaneous imbibition in shale oil reservoirs. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106, 169–182. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.11.003>
- Unidad de Planeación Minero Energética. (2018). *Informe de Gestión*. www.upme.gov.co

- Wan, W., Zhao, J., Harwell, J. H., & Shiau, B. J. (2016). Characterization of Crude Oil Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) for Surfactant Flooding Design. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(2), 280–287. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.950739>
- Wang, Z., Dai, C., Liu, J., Dong, Y., Liu, J., Sun, N., & Li, L. (2023). Anionic-nonionic and nonionic mixed surfactant systems for oil displacement: Impact of ethoxylate chain lengths on the synergistic effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 678. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132436>
- Wang, Z. S., Zhou, Z. H., Han, L., Chen, X., He, H. J., Zhang, Q., Xu, Z. cheng, Gong, Q. tao, Zhang, L., Ma, G. Y., & Zhang, L. (2022). The mechanism for lowering interfacial tension by extended surfactant containing ethylene oxide and propylene oxide groups. *Journal of Molecular Liquids*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119364>
- Weirong, L., & Zhenzhen, D. (2019). *The Study of Surfactant Huff and Puff of Horizontal Well with SRV in Tight Oil Reservoirs*. <http://onepetro.org/IPTCONF/proceedings-pdf/19IPTC/2-19IPTC/D021S025R006/1126729/iptc-19151-ms.pdf/1>
- Wiertel-Pochopien, A., Batys, P., Zawala, J., & Kowalczyk, P. B. (2021). Synergistic Effect of Binary Surfactant Mixtures in Two-Phase and Three-Phase Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(15), 3855–3866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00664>

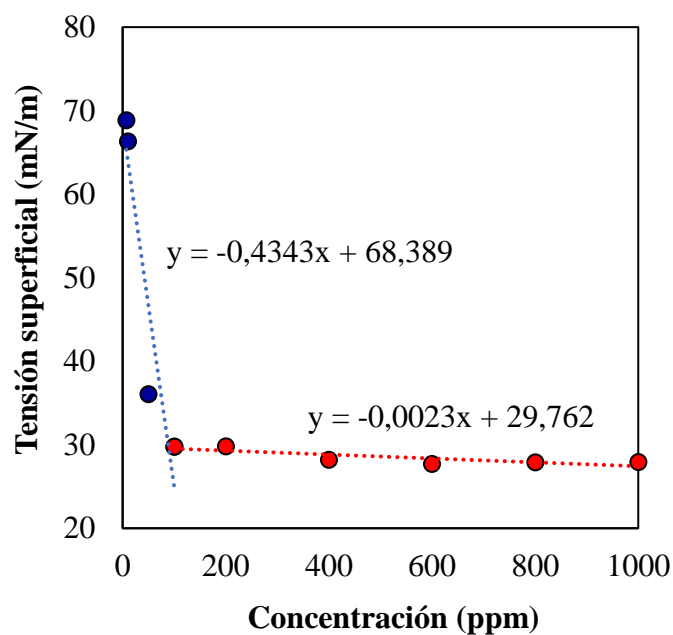
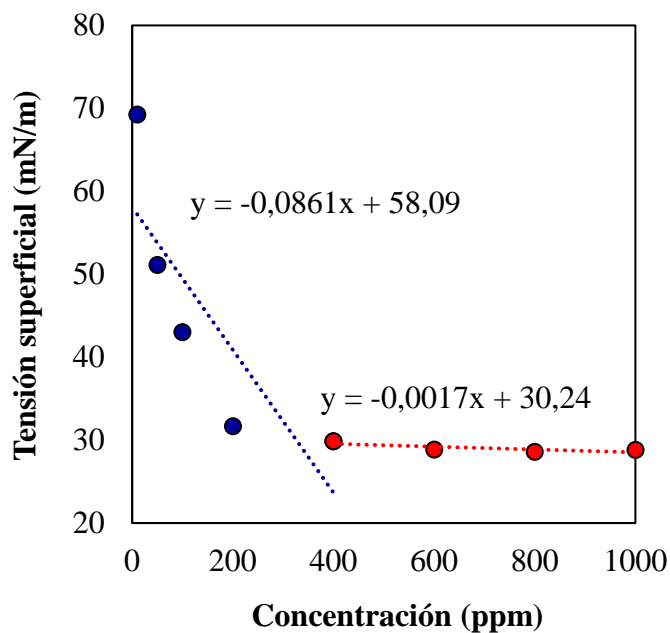
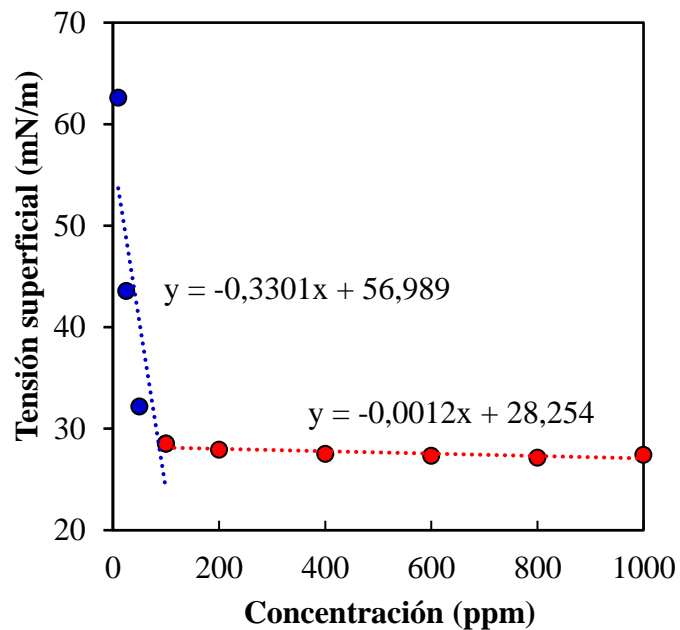
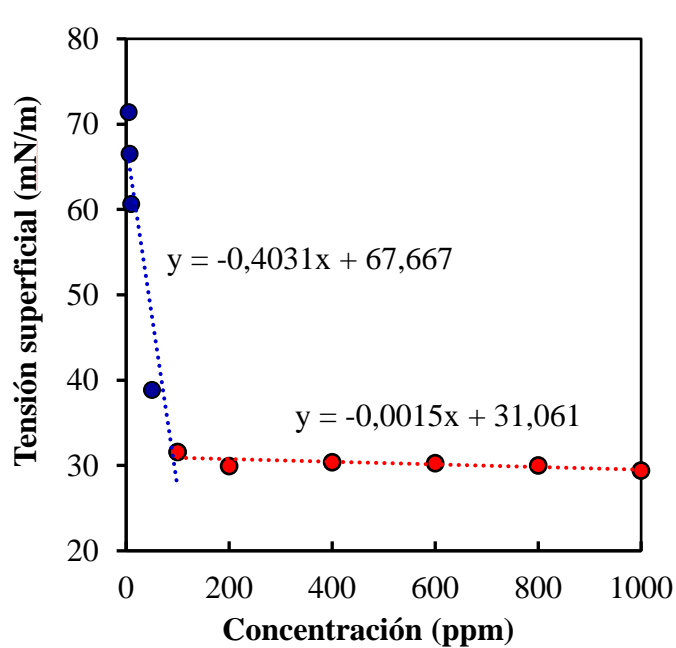
- Wilson, D., Poindexter, L., & Nguyen, T. (2019). Role of Surfactant Structures on Surfactant-Rock Adsorption in Various Rock Types. *Society of Petroleum Engineers*.
- Wolanin, J., Barré, L., Dalmazzone, C., & Bauer, D. (2021). Investigation of the adsorption of a mixture of two anionic surfactants, AOT and SDBS, on silica at ambient temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126098>
- Wu, J., Yan, F., Jia, Q., & Wang, Q. (2021a). QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125812>
- Wu, J., Yan, F., Jia, Q., & Wang, Q. (2021b). QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125812>
- Xu, D., Bai, B., Wu, H., Hou, J., Meng, Z., Sun, R., Li, Z., Lu, Y., & Kang, W. (2019). Mechanisms of imbibition enhanced oil recovery in low permeability reservoirs: Effect of IFT reduction and wettability alteration. *Fuel*, 244, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.118>
- Yao, Y., Qiu, Y., Cui, Y., Wei, M., & Bai, B. (2023). Insights to surfactant huff-puff design in carbonate reservoirs based on machine learning modeling. *Chemical Engineering Journal*, 451. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138022>

- Yao, Y., Wei, M., & Kang, W. (2021). A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 294). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102477>
- Zamora, J., Zuleta, L., Bitar, A., Niño, A., Escobar, J., & Álvarez, C. (2021). *Informe de gestión*. www.anh.gov.co
- Zarate-Muñoz, S., Texeira De Vasconcelos, F., Myint-Myat, K., Minchom, J., & Acosta, E. (2016). A Simplified Methodology to Measure the Characteristic Curvature (Cc) of Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(2), 249–263. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1787-x>
- Zhang, J., Ataceri, I., Gildin, E., Schechter, D., & Nasrabadi, H. (2023). From Laboratory to Field: Simulation of a Surfactant Huff-n-Puff Pilot in the Eagle Ford. *Society of Petroleum Engineers - SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, URTC 2023*. <https://doi.org/10.15530/urtec-2023-3867529>
- Zhang, L., Cao, Y., Zhao, R. H., Zhang, L., Xu, Z. C., Jin, Z. Q., Luo, L., & Zhao, S. (2012). Effect of electrolyte and temperature on interfacial tensions of alkylbenzene sulfonate solutions. *Energy and Fuels*, 26(4), 2175–2181. <https://doi.org/10.1021/ef201982s>
- Zhang, L., Liu, Z. Y., Li, Z. Q., Song, X. W., Zhang, J. C., Zhang, L., & Zhao, S. (2014). Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces. *Fuel*, 135, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.031>

- Zhang, X. J., Zhou, Z. H., Han, L., Zhang, Y. Q., Zhang, Q., Ma, D. S., Ma, W. J., Zhang, L., & Zhang, L. (2022). Mechanism responsible for the reduction of interfacial tension by extended surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128013>
- Zhang, X., Ye, Q., Deng, J., Zhu, W., Tian, W., & Kuang, S. (2023). Experimental study and mechanism analysis of spontaneous imbibition of surfactants in tight oil sandstone. *Capillarity*, 7(1), 1–12. <https://doi.org/10.46690/capi.2023.04.01>
- Zhao, H., Kang, W., Yang, H., Zhang, H., Zhu, T., Wang, F., Li, X., Zhou, B., Sarsenbekuly, B., Aidarova, S., & Ibrashev, K. (2020). Imbibition enhancing oil recovery mechanism of the two surfactants. *Physics of Fluids*, 32(4). <https://doi.org/10.1063/5.0005106>

Apéndices

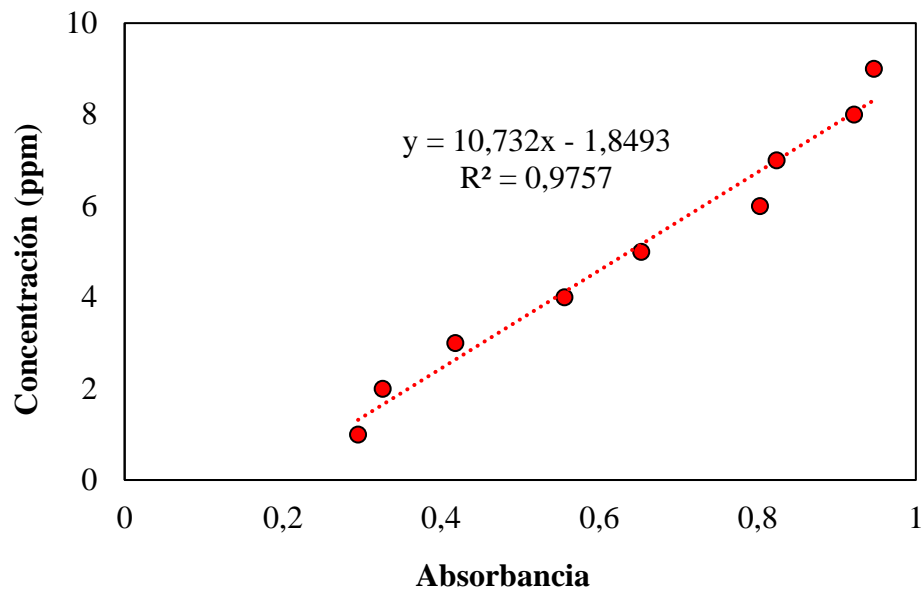
Apéndice A . Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC)



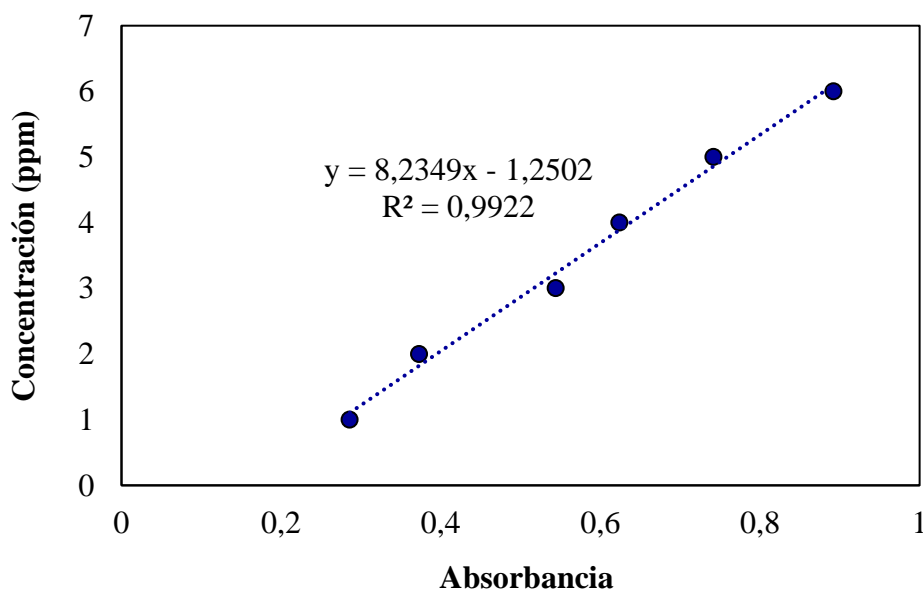
Apéndice B Curvas de calibración de los surfactantes

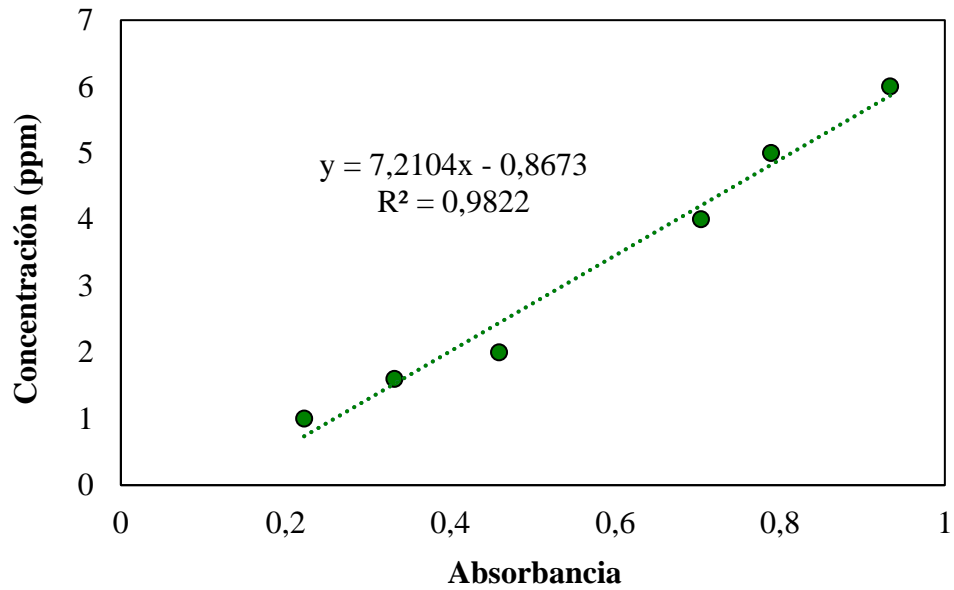
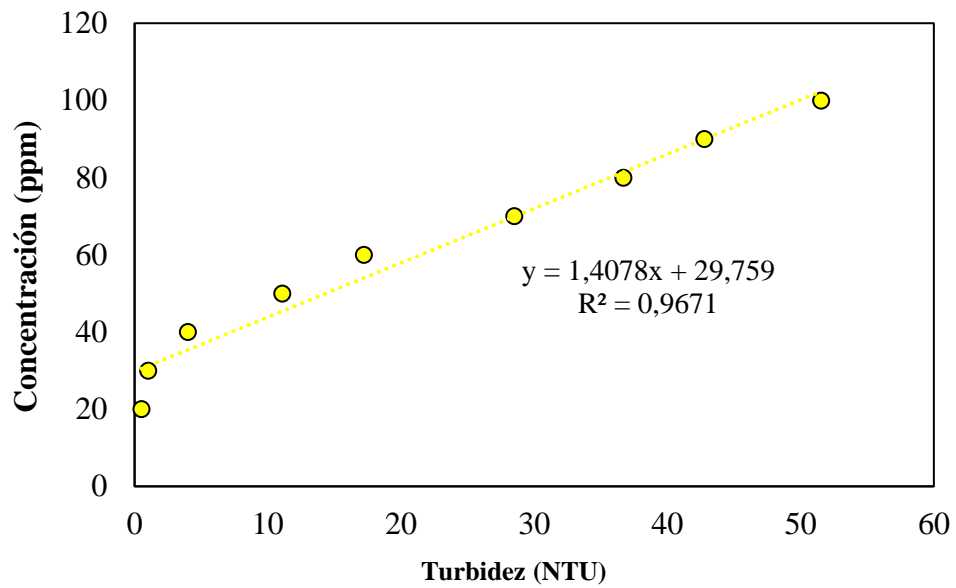
Surfactantes aniónicos

AS23-90

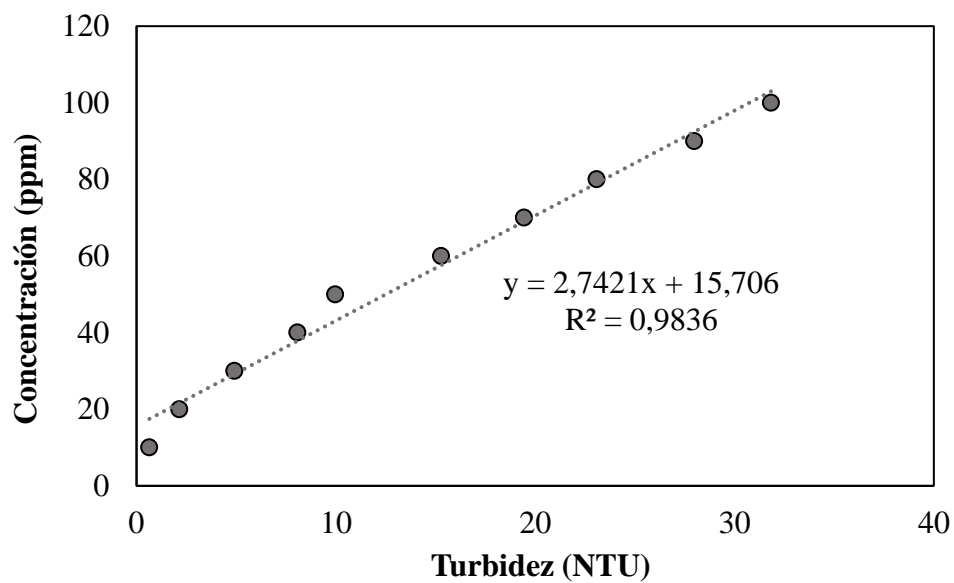


EJ11111

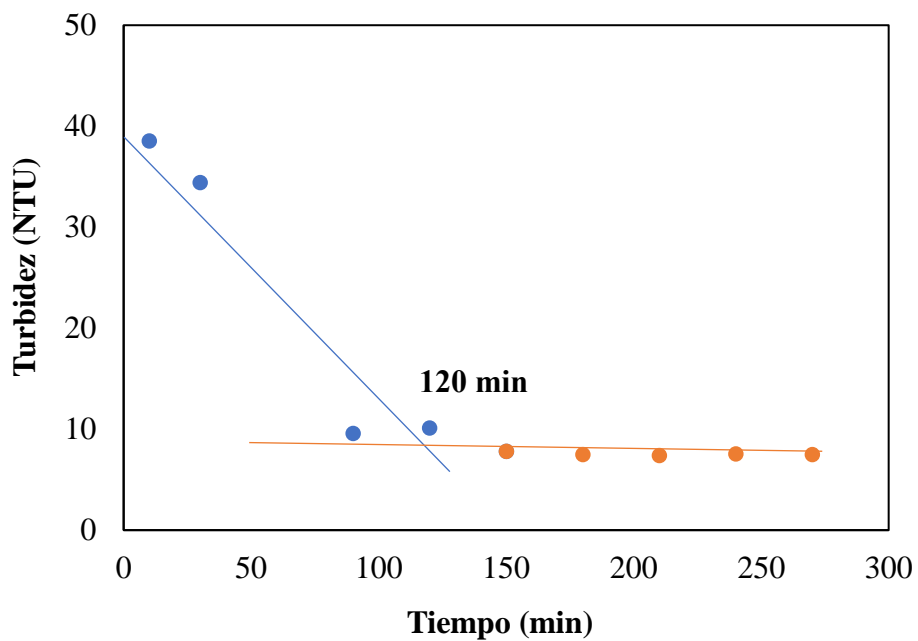


PS13D**Surfactantes no iónicos****TDA-6**

A1645X



Apéndice C Cinética de adsorción



Apéndice D Datos de las isothermas de adsorción de las formulaciones con la desviación estándar

Formulación 1: AS23-90 (10%) + TDA-6 (90%)

Cinicial (ppm)	Cequilibrio (ppm)	Adsorción (mg surfactante/g sólido)	Desviación estándar
60	43,3	0,2	0,02
100	43,5	0,6	0,08
150	50,6	1,0	0,12
160	55,2	1,0	0,19
180	59,8	1,2	0,15
400	272,0	1,3	0,24
600	443,3	1,6	0,31
1500	1281,2	2,2	0,32
2500	1906,7	5,9	7,71
4000	3247,7	7,5	1,11
6000	4809,1	11,9	3,50

Formulación 2: EJ11111 (10%) + TDA-6 (90%)

Cinicial (ppm)	Cequilibrio (ppm)	Adsorción (mg surfactante/g sólido)	Desviación estándar
40	39,0	0,0	0,04
60	51,3	0,1	0,02
100	59,0	0,4	0,30
160	86,1	0,7	0,21
180	87,7	0,9	0,05
200	98,4	1,0	0,17
400	298,5	1,0	1,07
600	467,3	1,3	0,45
1500	1225,1	2,7	0,73
2500	1668,2	8,3	2,42

Formulación 3: PS13D (20%) + TDA-6 (80%)

Cinicial (ppm)	Cequilibrio (ppm)	Adsorción (mg surfactante/g sólido)	Desviación estándar
40	29,3	0,1	0,004
50	30,3	0,2	0,02
60	32,5	0,3	0,01
100	47,8	0,5	0,01
150	61,7	0,9	0,13
160	61,2	1,0	0,01
180	68,7	1,1	0,00
200	81,3	1,2	0,03
220	125,7	0,9	0,02
250	158,4	0,9	0,04
400	329,2	0,71	0,03

Formulación 4: AS23-90 (60%) + A1645X (40%)

Cinicial (ppm)	Cequilibrio (ppm)	Adsorción (mg surfactante/g sólido)	Desviación estándar
40	26,2	0,1	0,01
60	37,4	0,2	0,01
100	42,9	0,6	0,06
150	55,3	0,9	0,01
250	97,6	1,5	0,17
400	121,8	2,8	0,11
600	243,5	3,6	0,69
1000	329,9	6,7	0,45
1500	721,3	7,8	0,19
2500	891,4	16,1	1,39
4000	1675,1	23,2	0,26
6000	2690,0	33,1	0,13