

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE Y EL TAMAÑO DEL  
BACHE INYECTADO SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN  
SURFACTANTE**

**IVÁN ARIZA CORTÉS  
LIZETH DAYANA BAUTISTA RICO**

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

**2017**

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE Y EL TAMAÑO DEL  
BACHE INYECTADO SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN  
SURFACTANTE**

**IVÁN ARIZA CORTÉS  
LIZETH DAYANA BAUTISTA RICO**

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

**INGENIERO DE PETRÓLEOS**

Director:

**Samuel Fernando Muñoz Navarro**

M.Sc en Ingeniería de Hidrocarburos

Co-directores:

**Miguel José Rondón Antón**

Ph.D en Ingeniería Química

**María Paula Espinosa Quintero**

Ingeniera de Petróleos

**Jesús Alberto Botett Cervantes**

Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*A Dios por ser mi mayor fortaleza, por no dejarme desfallecer en los momentos difíciles, por ser mi guía en el caminar de la vida, por enseñarme que no hay cargas que no podamos sobrellevar, por la salud, por la vida y por mi familia.*

*A mis padres, Alirio Bautista y Nancy Rico, por ser mi apoyo incondicional, mi motor y mi fuerza durante todo este tiempo, gracias a ellos pude sobrepasar cada obstáculo que se presentaba en el camino y hoy se ven los frutos del esfuerzo. Son la razón de mi vida, mi ejemplo a seguir. Gracias por su dedicación, su amor y por la hermosa familia que somos. Este logro es para ustedes, los mejores padres que Dios me pudo dar. Los amo.*

*A mis abuelos, Rosa y Vicente, por la confianza y el amor que me han brindado, a mis tías, Ludy, Flor Alba y Subsy, por su compañía y sus palabras de aliento, a mis primos, Steven, Walter, Sebastián, Felipe, Santiago y Jose, por alegrarme la vida con sus ocurrencias. A todos gracias porque siempre han estado conmigo apoyándome. Están presentes en mi vida y en mi corazón.*

*A mis amigos, Ingrid, Karen, María, Laura, Francisco, Daniel, Alejandra, Duvan y Mariam, gracias por ser esa voz de aliento en los momentos difíciles, por su compañía, su comprensión, su aprecio y por los bellos e inolvidables momentos compartidos.*

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

***Lizeth Dayana Bautista Rico***

## DEDICATORIA

*A Dios. Por permitirme llegar... , a pesar de todo. Por regalarme tan maravillosas oportunidades. Por las grandes bendiciones que día a día me concede. Por darme fuerzas. Por ser mi guía. Por darme la mano cuando pensaba que no podía. Por demostrarme una y otra vez que sus propósitos son perfectos. Por su infinita bondad, poder y misericordia. Por todo... Gracias.*

*A mi familia. Por ser mi más grande motivación.*

*A mis padres: Ofelia y Artemio. Por su entrega incondicional. Por enseñarme, con su ejemplo, a dar todo de mí. Por sus valiosos consejos. Por su sabio vivir. Por inspirarme a seguir. Por ser la mejor mamá, el mejor papá... lo son todo para mí... Gracias.*

*A Yami. Por ser más que una hermana. Por acompañarme y animarme desde el principio. Por su apoyo constante. Por sus instrucciones diarias. Por su cariño y afecto. Por querer lo mejor para mí. Por su confianza... Gracias.*

*A Lizardo. Por ser mi gran ejemplo a seguir. Por motivarme a continuar y ser mejor cada vez. Por enseñarme que sí se puede. Por recordarme mis cualidades. Porque compartimos la filosofía de Jela y Temín. Por sus consejos fraternos. Por ser más que mi hermano mayor... Gracias.*

*A Edi, José, Roci y Andrés. Porque de cada uno de ustedes obtengo grandes enseñanzas. Por el apoyo desinteresado. Por sus consejos. Porque confiaron en mí. Por el cariño y ayuda recibidos, de ustedes y de sus familias (Angela, Vanesa, Camilo, Yeison). Porque tengo la fortuna de ser su hermano... Gracias.*

*A mis sobrinos: Tatis, Camilín, Julianita, Lauris, Santis, Alexa, Juanca y Cristian. Porque me motivan a lograr mis metas y ser su ejemplo a seguir... Gracias.*

*A todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a que esto fuera posible... A todos aquellos que me brindaron su amistad, confianza y afecto durante mi estadía en la Universidad, mi segunda casa. Esta hoja se queda corta para nombrarlos a todos... Gracias.*

***Iván Ariza Cortés***

## **AGRADECIMIENTOS**

A los ingenieros Jesús Alberto Botett y María Paula Espinosa, quienes además de su valiosa colaboración durante el desarrollo de este trabajo, nos brindaron su amistad y apoyo incondicional; por orientarnos en el proceso de la Investigación y hacer amena esta tarea.

Al Doctor Miguel José Rondón Antón, por su disposición, acompañamiento y asistencia para el desarrollo de este proyecto de grado.

Al profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro, por su exigencia y confianza. Por los conocimientos y enseñanzas transmitidos durante nuestra estancia en el Grupo de Investigación Recobro Mejorado.

Al Instituto Colombiano del Petróleo, y en especial a M.Sc. Álvaro Villar y a M.Sc. Zarith Pachón, por su disposición para que pudiéramos llevar a feliz término esta tesis.

A Juliana Carolina Vidal, Alejandro Ríos, Ronald Mercado y demás personal de la Alianza UIS-ICP, por su ayuda, orientación y apoyo durante la realización de este proyecto.

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado, por darnos la oportunidad de desarrollarnos en el ámbito personal y académico durante estos años; y a cada uno de sus integrantes, por los conocimientos brindados y los agradables e inolvidables momentos compartidos.

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

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

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>20</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>22</b>
1.1 GENERALIDADES.....	22
1.1.1 RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO .....	22
1.1.2 RECOBRO QUÍMICO .....	23
1.1.3 TENSIÓN INTERFACIAL.....	25
1.2 INYECCIÓN DE SURFACTANTES.....	26
1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA.....	26
1.2.2 SURFACTANTES EMPLEADOS .....	28
1.2.2.1 Surfactantes aniónicos.....	28
1.2.2.2 Surfactantes no iónicos.....	29
1.2.2.3 Surfactantes catiónicos .....	29
1.2.2.4 Surfactantes anfóteros .....	30
1.2.3 PROBLEMAS COMUNES.....	30
1.3 ADSORCIÓN DE SURFACTANTES .....	31
1.3.1 DEFINICIÓN DE ADSORCIÓN.....	31
1.3.2 UNIDADES DE LA ADSORCIÓN .....	31
1.3.3 MECANISMOS QUE OCASIONAN ADSORCIÓN.....	32
1.3.4 TEORÍA DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.....	33
1.3.5 FACTORES QUE GOBIERNAN LA ADSORCIÓN .....	33
1.3.5.1 Mineralogía, pH y tipo de surfactante .....	34
1.3.5.2 Temperatura .....	38

1.3.5.3 Área superficial .....	39
1.3.5.4 Concentración de cationes.....	39
1.3.5.5 Salinidad.....	40
1.3.5.6 Tasa de inyección .....	40
1.3.5.7 Concentración de surfactante en el equilibrio .....	40
1.3.6 CUANTIFICACIÓN DE LA ADSORCIÓN EN LABORATORIO.....	42
1.3.7 AVANCES Y SOLUCIONES PARA MITIGAR LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES.....	45
1.4 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN .....	48
<b>2 METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
2.1 MATERIALES .....	57
2.1.1 QUÍMICOS .....	57
2.1.2 MEDIOS POROSOS .....	59
2.1.3 SISTEMA DE INYECCIÓN.....	59
2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL.....	59
2.3 METODOLOGÍA .....	60
2.3.1 FABRICACIÓN Y EMPAQUETAMIENTO DEL MEDIO POROSO.....	62
2.3.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS .....	62
2.3.3 INYECCIÓN DE TRAZADOR Y SALMUERA DE PREFLUJO.....	64
2.3.4 INYECCIÓN DE LA FORMULACIÓN QUÍMICA A EVALUAR .....	65
2.3.5 INYECCIÓN DE SALMUERA DE POSTFLUJO .....	70
2.3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES .....	70
<b>3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>76</b>
3.1 MISMO TAMAÑO DE BACHE INYECTADO, DIFERENTE CONCENTRACIÓN .....	76
3.1.1 INYECCIÓN DE 25% DEL VOLUMEN POROSO .....	76
3.1.2 INYECCIÓN DE 50% DEL VOLUMEN POROSO .....	79

3.1.3 INYECCIÓN DE 1 VOLUMEN POROSO.....	80
3.2 MISMA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE, DIFERENTE TAMAÑO DE BACHE INYECTADO.....	84
3.2.1 INYECCIÓN DE SURFACTANTE AL 0.25%.....	84
3.2.2 INYECCIÓN DE SURFACTANTE AL 0.5%.....	86
3.2.3 INYECCIÓN DE SURFACTANTE AL 1%.....	90
3.3 MISMA CANTIDAD TOTAL INYECTADA.....	93
3.3.1 INYECCIÓN DE 12.5% Cs*PV DE SURFACTANTE.....	93
3.3.2 INYECCIÓN DE 25% Cs*PV DE SURFACTANTE.....	95
3.3.3 INYECCIÓN DE 50% Cs*PV DE SURFACTANTE.....	98
<b>4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>102</b>
<b>5 RECOMENDACIONES.....</b>	<b>104</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>114</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Factor de recobro terciario en función del número capilar. ....	24
Figura 2. Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.....	25
Figura 3. Proceso de inyección de surfactantes. ....	27
Figura 4. Doble capa eléctrica. ....	34
Figura 5. Isotherma de adsorción de Somasundaran-Fuerstenau. ....	42
Figura 6. Perfiles típicos de surfactante y trazador en los efluentes. ....	44
Figura 7. Comparación entre adsorción estática y adsorción dinámica. ....	45
Figura 8. Relación entre la cantidad total de surfactante inyectada, el factor de recobro incremental y los costos del surfactante. ....	47
Figura 9. Comparación entre el recobro de petróleo para un bache pequeño concentrado (Esq. 3) y un bache grande diluido (Esq. 1). ....	49
Figura 10. Factor de recobro incremental en función de la cantidad de surfactante inyectado para un bache pequeño y un bache grande. ....	50
Figura 11. Adsorción de surfactante en función del tamaño del bache inyectado. ....	50
Figura 12. Retención de surfactante en función del tamaño del bache de surfactante inyectado. ....	52
Figura 13. Efecto de la concentración de surfactante sobre el factor de recobro. ....	53
Figura 14. Turbidez en función de la concentración de surfactante. ....	58
Figura 15. Esquema del montaje experimental. ....	60
Figura 16. Procedimiento para las pruebas de adsorción dinámica. ....	61
Figura 17. Índice de refracción normalizado en función de los volúmenes porosos inyectados. ....	65
Figura 18. Valores de concentración de surfactante reportados en la literatura. ....	66

Figura 19. Valores de tamaño de bache de surfactante inyectado reportados en la literatura.....	67
Figura 20. Valores de cantidad total inyectada de surfactante inyectado reportados en la literatura. ....	67
Figura 21. Representación esquemática de la matriz experimental.....	69
Figura 22. Fundamento de los métodos de titulación potenciométrica y sustancias activas al azul de metileno. ....	72
Figura 23. Valores de adsorción de surfactante reportados en la literatura. ....	73
Figura 24. Perfil de surfactante y trazador en los efluentes para calcular la adsorción máxima. ....	75
Figura 25. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para un tamaño de bache de 0.25 PV. ....	77
Figura 26. Adsorción de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 0.25 PV. ....	78
Figura 27. Adsorción de Surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 0.5 PV. ....	80
Figura 28. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para un tamaño de bache de 1 PV. ....	81
Figura 29. Adsorción de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 1 PV. ....	82
Figura 30. Comparación de la adsorción en función de la concentración para los tamaños de bache estudiados. ....	83
Figura 31. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 0.25% de surfactante inyectado.....	85
Figura 32. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 0.25%. ....	86
Figura 33. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 0.5% de surfactante inyectado.....	87
Figura 34. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 0.5%. ....	89

Figura 35. Tiempo de ruptura del bache de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para una concentración de 0.5%. .....	89
Figura 36. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 1% de surfactante inyectado.....	90
Figura 37. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 1%. .....	91
Figura 38. Variación de la adsorción con el tamaño del bache para las diferentes concentraciones de surfactante estudiadas. ....	92
Figura 39. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 12.5% Cs*PV. ....	94
Figura 40. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 12.5% Cs*PV.....	95
Figura 41. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 25% Cs*PV. ....	96
Figura 42. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 25% Cs*PV.....	97
Figura 43. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 50% Cs*PV. ....	98
Figura 44. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 50% Cs*PV.....	99
Figura 45. Comparación entre la adsorción y la concentración para los diferentes escenarios en los que se mantuvo constante la cantidad total inyectada de surfactante. ....	101

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Resumen antecedentes de la investigación.....	56
Tabla 2. Descripción de los experimentos desarrollados.....	68

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Estudios de adsorción dinámica de surfactantes reportados en literatura. .....	114
Anexo B. Procedimiento de construcción de los medios porosos modelos (empaques de arena/arcilla). .....	133
Anexo C. Procedimiento para determinar concentración de surfactante por el método de sustancias activas al azul de metileno. ....	136
Anexo D. Procedimiento para determinar concentración de surfactante por el método de titulación potenciométrica.....	139

## NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

<b>C</b>	:	Concentración en los efluentes
<b>CMC</b>	:	Concentración micelar crítica
<b>Co</b>	:	Concentración en el puerto de inyección
<b>Cs</b>	:	Concentración de surfactante
<b>Ds</b>	:	Factor de retardo
<b>FR</b>	:	Factor de recobro de petróleo
<b>K</b>	:	Permeabilidad
<b>Nc</b>	:	Número capilar
<b>pH</b>	:	Potencia de hidrógeno
<b>ppm</b>	:	Partes por millón (mg/L)
<b>PV</b>	:	Fracción del volumen poroso
<b>TDS</b>	:	Sólidos totales disueltos
<b>UV</b>	:	Ultravioleta
<b>Vp</b>	:	Volumen poroso
<b>Vt</b>	:	Volumen total del empaque

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE Y EL TAMAÑO DEL BACHE INYECTADO SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN SURFACTANTE\*.

**AUTORES:** Iván Ariza Cortés

Lizeth Dayana Bautista Rico\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Adsorción dinámica, Inyección de surfactantes, Recobro mejorado, Adsorción de surfactantes, Concentración de surfactante, Tamaño de bache.

### DESCRIPCIÓN:

En un proceso de inyección de surfactantes como método de recobro mejorado de petróleo, se busca que el surfactante se ubique en la interfaz agua-aceite y movilice el petróleo que se encuentra atrapado por fuerzas capilares. No obstante, gran parte del surfactante inyectado es retenido en la roca por mecanismos como la adsorción, disminuyendo así la eficiencia del proceso.

En este trabajo se llevaron a cabo pruebas de desplazamiento unidimensional para estudiar el efecto de la concentración de surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la adsorción dinámica de un surfactante aniónico comercial. Los desplazamientos fueron desarrollados en empaques de arena/arcilla no consolidados en ausencia de la fase aceite y a salinidad constante. Las concentraciones y tamaños de bache que conformaron la matriz experimental estuvieron entre 0.1 y 2.5%, y 0.1 y 2.5 PV, respectivamente, cubriendo de esta forma el espectro de valores de estas variables reportados en literatura para el proceso de inyección de surfactantes. Los efluentes de cada prueba fueron recolectados en intervalos de 0.25 volúmenes porosos, y luego analizados para determinar la concentración de surfactante. La adsorción dinámica fue calculada realizando un balance de masa entre el surfactante inyectado y el surfactante recuperado en los efluentes.

Los resultados muestran que, a un tamaño de bache constante, disminuir la concentración de surfactante conduce a una adsorción menor. De la misma forma, a una concentración de surfactante constante, cuanto menor es el tamaño del bache inyectado, menor es la adsorción. Por otra parte, cuando la cantidad total inyectada permanece constante, aumentar la concentración o disminuir el tamaño del bache, conduce a una reducción en la adsorción; por esta razón, para el sistema roca-fluido bajo estudio sería más conveniente, en términos de la menor adsorción, inyectar un bache pequeño y concentrado, en lugar de un bache grande y diluido.

---

\* Trabajo de grado

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

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECT OF SURFACTANT CONCENTRATION AND INJECTED SLUG SIZE ON A SURFACTANT'S DYNAMIC ADSORPTION\*.

**AUTORES:** Iván Ariza Cortés

Lizeth Dayana Bautista Rico\*\*

**KEYWORDS:** Dynamic Adsorption, Surfactant Flooding, Enhanced Oil Recovery, Surfactant Adsorption, Surfactant Concentration, Slug Size.

### DESCRIPTION:

In a surfactant flooding, as an enhanced oil recovery method, it is expected that surfactant molecules go to the water-oil interface and mobilizes the oil that is trapped by capillary forces; however, a huge amount of the injected surfactant is retained onto the rock by mechanisms such as adsorption, decreasing the process' efficiency.

In this thesis, one-dimensional displacement tests were carried out, in order to study the effect of the surfactant concentration and the injected slug size on the dynamic adsorption of a commercial anionic surfactant (Petrostep S13D). The displacements were developed using unconsolidated sand/clay packs, without the oil phase, keeping constant the salinity and the temperature of the system. The surfactant concentrations and the slug sizes that took part of the experimental matrix were between 0.1 and 2.5%, and between 0.1 and 2.5 PV, respectively, covering the values of these variables that are reported in the literature for the surfactant flooding process. The effluents of each test, were collected in 0.25 PV intervals, and then were analyzed to determine the surfactant concentration. The dynamic adsorption was calculated by doing a mass balance between the injected surfactant and the recovered surfactant in the effluents.

The results show that, when the slug size is kept constant, a decrease in the surfactant concentration gives lesser adsorption. In the same way, when the surfactant concentration is kept constant, the adsorption is lesser. On the other hand, when the total amount injected is kept constant, an increase in the surfactant concentration or a decrease in the slug size, yields to a reduction in surfactant adsorption; for this reason, for the rock-fluid system studied, it is better, in terms of less adsorption, the injection of a small and concentrated slug, instead of a large and diluted slug.

---

\* Bachelor Thesis

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

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, dentro de los procesos de recobro mejorado de petróleo (EOR), la inyección de surfactantes se convierte en una alternativa atractiva para incrementar la vida productiva de yacimientos que han estado sometidos a inyección de agua convencional y en donde aún queda sin desplazar cerca del 50 al 75% del petróleo original en sitio<sup>1</sup>. Este petróleo remanente, se encuentra atrapado por fuerzas capilares que el agua por sí sola no puede vencer. La adición de surfactantes al agua de inyección tiene como propósito principal reducir la tensión interfacial y por lo tanto incrementar el número capilar, con lo cual se logra un aumento significativo en el factor de recobro.

La efectividad de esta técnica radica en la capacidad del surfactante para ubicarse en la interfaz agua-aceite y reducir la tensión interfacial. No obstante, esta efectividad se ve reducida debido a que gran parte del surfactante inyectado es retenido en el medio poroso debido a la acción de diferentes mecanismos, como son: precipitación de surfactante, entrapamiento de fase, y especialmente la adsorción de los monómeros de surfactante en la superficie de los granos de la roca. Con esto se perjudica económicamente el proceso, haciendo que muchas veces, aunque se considere una técnica con un alto potencial de recuperación de petróleo, no sea considerada para una aplicación a escala de campo.

En una inyección de surfactante típica, usualmente el costo de los químicos representa la mitad o más del costo total del proyecto<sup>2</sup>; además, cuanto mayor es la adsorción de surfactante, menor es el factor de recobro de petróleo alcanzado<sup>3</sup>. Por esto, el control de la adsorción de surfactante es uno de los factores más

---

<sup>1</sup> FLAATEN, A. An integrated approach to chemical EOR opportunity valuation: Technical, economic, and risk considerations for Project development scenarios and final decision. Ph.D Thesis. Faculty of the graduate school. The University of Texas at Austin. Austin. 2012

<sup>2</sup> SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

<sup>3</sup> MALMBERG, E., SMITH, L. The adsorption losses of surfactants in tertiary recovery systems. En: Science Direct, Academic Press, Inc. 1977.

importantes que determinan el éxito o fracaso de un proyecto. Con base en esto, el presente trabajo de grado se enfocó en investigar experimentalmente si existe una relación entre parámetros clave tales como la concentración de surfactante y el tamaño del bache inyectado, tal que permita minimizar la adsorción dinámica de este componente en el medio poroso, y con esto contribuir a la optimización de este tipo de procesos<sup>4</sup>.

Para dar cumplimiento al objetivo principal del trabajo de grado, se siguió un proceso sistemático que comenzó con la revisión bibliográfica; pasando por la definición y puesta en marcha de la metodología y el diseño experimental; y finalizando con el análisis y discusión de resultados. Con base en esto, el contenido del presente estudio está distribuido en 3 capítulos. En el primer capítulo se detalla el marco de referencia, en el cual se presenta de manera sintetizada los conceptos y la fundamentación teórica necesaria para comprender los resultados obtenidos, además de presentar el estado del arte de la investigación. En el capítulo 2, se describe de manera detallada el procedimiento llevado a cabo para la realización de las pruebas de adsorción dinámica, desarrolladas en empaques de arena/arcilla. Finalmente, en el capítulo 3, se discuten, analizan y comparan los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción dinámica.

---

<sup>4</sup> GOGARTY, W. Status of surfactant or micellar methods. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-5559. 1976.

# 1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

## 1.1 GENERALIDADES

**1.1.1 Recuperación mejorada de petróleo.** Los procesos de recuperación mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR, por sus siglas en inglés), son técnicas que alteran las propiedades físico químicas del sistema roca fluido. El objetivo que persiguen estos procesos es movilizar el petróleo remanente en el yacimiento, cuando los métodos de producción natural, o las técnicas de recobro secundario, tales como la inyección de agua y la inyección de gas hidrocarburo, dejan de ser eficientes desde el punto de vista técnico.

Con frecuencia, estos métodos de recobro mejorado se clasifican en procesos térmicos, químicos y miscibles, en función de las características de la energía inyectada al yacimiento. La cantidad de petróleo producido por uno de estos procesos, en relación con el petróleo original en sitio, se expresa como porcentaje, y se conoce como factor de recuperación, factor de recobro o eficiencia de recobro; este parámetro es función de la eficiencia de barrido de petróleo, tanto a nivel macroscópico como a nivel microscópico. La eficiencia de barrido macroscópico es también conocida como eficiencia volumétrica, y tiene dos componentes, el barrido areal y el barrido vertical. Por su parte, la eficiencia microscópica es una medida de la facilidad con que el petróleo que es contactado por el fluido de inyección, se desplaza hacia los pozos productores, por lo que comúnmente se conoce como eficiencia de desplazamiento.

**1.1.2 Recobro químico.** Los métodos de recobro químico utilizan álcalis, surfactantes, polímeros y otros aditivos, con el propósito de aumentar el número capilar, el cual se define como la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares, es decir:

$$N_c = \frac{\text{Fuerzas viscosas}}{\text{Fuerzas capilares}} = \frac{v * \mu}{\sigma} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$v$ , es la velocidad del fluido de desplazamiento

$\mu$ , es la viscosidad del fluido de inyección

$\sigma$ , es la tensión interfacial entre el petróleo y el agua

Se ha encontrado que un aumento en el número capilar conduce a un incremento en el factor de recobro. Así, cuando se habla de recobro terciario, si el número capilar es inferior a  $10^{-6}$ , el recobro de petróleo es 0%, pero si se logra aumentar el número capilar hasta  $10^{-3}$ , el recobro es cercano al 100% (Figura 1)<sup>5</sup>. Es por esto que el proceso de inyección de surfactantes representa un potencial interesante para el recobro de petróleo en yacimientos que previamente estuvieron sometidos a inyección de agua, donde los factores de recobro típicos no superan el 50%.

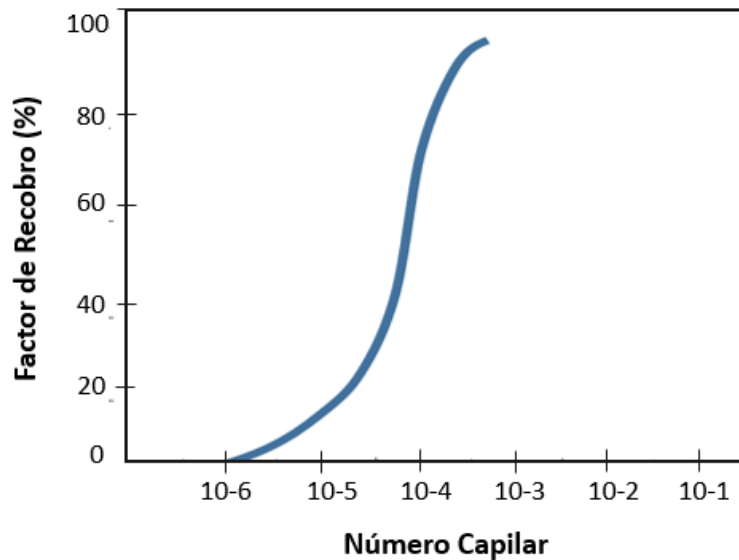
De acuerdo con la ecuación 1, hay tres formas de elevar el número capilar:

---

<sup>5</sup> SHENG, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and practice. Elsevier. 2011.

- 1) Incrementar la velocidad de desplazamiento, lo cual está limitado por la presión de fractura y los costos de inyección.
- 2) Aumentar la viscosidad del fluido de inyección, lo cual se logra con el empleo de polímeros.
- 3) Disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, lo cual se logra con el uso de álcalis y surfactantes.

**Figura 1. Factor de recobro terciario en función del número capilar.**

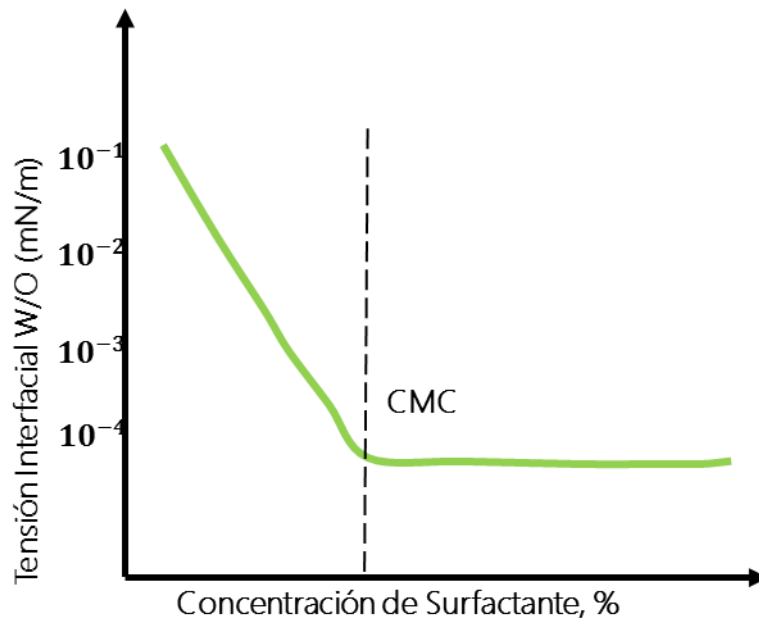


Fuente: Modificado de SHENG, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and practice. Elsevier. 2011.

**1.1.3 Tensión interfacial.** La tensión interfacial es definida como la fuerza por unidad de longitud en la interfaz entre dos fluidos inmiscibles. Esta surge por un desequilibrio en las fuerzas intermoleculares que actúan en la superficie.

Tal como se ilustra en la Figura 2, con un aumento en la concentración de surfactante, la tensión interfacial entre el agua y el petróleo se reduce, hasta que se alcanza la concentración micelar crítica, CMC. Para concentraciones mayores a la CMC, se favorece la formación de agregados de monómeros de surfactante, conocidos como micelas, y la tensión interfacial permanece relativamente constante.

**Figura 2. Tensión interfacial en función de la concentración de surfactante.**



Fuente: Modificado de SHENG, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and practice. Elsevier. 2011.

## 1.2 INYECCIÓN DE SURFACTANTES

**1.2.1 Descripción de la técnica.** El proceso de inyección de surfactantes, se fundamenta en la adición de sustancias de superficie activa (surfactantes) al agua de inyección. Esto se hace con el objetivo de disminuir la tensión interfacial entre el agua y el petróleo presentes en la formación productora, hasta alcanzar valores ultra bajos (0,0001 mN/m), a los cuales, teóricamente, es desplazado todo el petróleo que se encuentra atrapado por fuerzas capilares. Los valores ultra bajos de tensión interfacial son alcanzados cuando hay un equilibrio exacto de las afinidades entre el surfactante, el petróleo y el agua (formulación óptima), condición a la cual, el número capilar es lo suficientemente alto para promover la movilización del petróleo residual atrapado a escala de poro<sup>6</sup>.

Dado que el factor de recobro de petróleo es función no solo de la eficiencia de desplazamiento sino también de la eficiencia volumétrica, en la práctica es común agregar polímero a la formulación química inyectada, principalmente para incrementar la viscosidad de la solución y de esta forma tener un control de movilidad adecuado. Con una combinación surfactante-polímero apropiada, se logra mejorar tanto la eficiencia de desplazamiento microscópico (con el surfactante) como la eficiencia de barrido volumétrico (con el polímero). Esta combinación tiene el potencial para remover gran parte del petróleo remanente después de un proceso de inyección de agua convencional, y por lo tanto, de alcanzar eficiencias de recobro considerables<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> ROMERO, L & KITTISRISAWAI, S. Evaluation of a surfactant carrier for the effective propagation and target release of surfactants within porous media during enhanced oil recovery. Part I: Dynamic adsorption study. *En: Elsevier, Fuel*. 2015.

<sup>7</sup> SANDERSEN, S. Enhanced oil recovery with surfactant flooding. Ph.D Thesis. Center for Energy Resources Engineering. Department of chemical and biochemical engineering. Technical university of Denmark. Denmark, 2012.

El esquema típico en un proceso de inyección de surfactantes se presenta en la Figura 3. El primer paso consiste en inyectar un preflujo de agua fresca para acondicionar el yacimiento, reduciendo el contenido de sales disueltas que pueden afectar negativamente el proceso. Posteriormente, se procede con la inyección del bache principal de surfactante, para reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, con lo cual se logra formar un banco de petróleo. El bache de surfactante es seguido por un bache de postflujo, que puede ser una solución polimérica o salmuera; en el caso de inyectar polímero, este va precedido de un bache de agua. La solución polimérica tiene la ventaja de reducir la digitación viscosa, con lo cual se incrementa la eficiencia del proceso<sup>8</sup>.

**Figura 3. Proceso de inyección de surfactantes.**



Fuente: Modificado de KANICKY, J *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry, Center for surface science and engineering, Department of chemical engineering. University of Florida, USA. 2001.

<sup>8</sup> KANICKY, J *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry, Center for surface science and engineering, Department of chemical engineering. University of Florida, USA. 2001.

**1.2.2 Surfactantes empleados.** Los surfactantes, también conocidos como agentes tensoactivos, son moléculas que presentan en su estructura un segmento lipofílico (afín con el aceite) y una cabeza hidrofílica (afín con el agua). Estos agentes químicos se caracterizan por su actividad superficial y la capacidad para disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite.

Los surfactantes empleados en recobro químico forman simultáneamente tres fases líquidas cuando son mezclados con petróleo y agua dentro de un intervalo de salinidad y temperatura bien definido. La fase intermedia, la cual contiene la mayor concentración de surfactante, es llamada una microemulsión. Teóricamente, una microemulsión tiene la capacidad de reducir la tensión interfacial entre el agua y el petróleo por cerca de tres o cuatro órdenes de magnitud<sup>9</sup>. Los surfactantes suelen clasificarse de acuerdo a la naturaleza iónica de sus cabezas o grupos polares en: no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros. A continuación, se da una descripción más detallada de cada uno de los tipos de surfactante que han sido empleados en aplicaciones de recobro mejorado de petróleo.

**1.2.2.1 Surfactantes aniónicos.** Se caracterizan por tener en su parte hidrofílica, grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, originando iones orgánicos con carga negativa, los cuales son responsables de la actividad superficial. Contienen, por lo general, grupos solubles, sulfatos o sulfonatos de sodio. Existen varias clases de surfactantes aniónicos, algunos de ellos son: los sulfonatos de alquilbenceno lineal (LAS), alcoholes etoxisulfatos (AES), alcoholes sulfatos (AS), entre otros. Los sulfonatos de petróleo se encuentran categorizados en éste grupo; éstos son los de mayor uso; derivados del petróleo crudo obtenidos como productos de refinería, fáciles de obtener en grandes cantidades y además se caracterizan por poseer una alta actividad interfacial.

---

<sup>9</sup> SAMPATH, R *et al.* Characterization of surfactants for enhanced oil recovery. Department of Engineering, Clark Atlanta University. Atlanta, 1997.

Los sulfonatos sintéticos también hacen parte de éste grupo, ellos se obtienen de la sulfonatación de un compuesto orgánico puro, son más costosos que los anteriores, pero tienden a ser más efectivos en el desplazamiento de aceite<sup>10</sup>.

**1.2.2.2 Surfactantes no iónicos.** Están formados por una cadena hidrocarbonada larga y un grupo polar sin carga. El grupo polar debe ser lo suficientemente hidrófilo para que la molécula sea soluble en agua. Estas moléculas no producen iones en solución acuosa, razón por la cual, son compatibles con los demás tipos de surfactantes. Suelen utilizarse principalmente como co-surfactantes, debido a que sus propiedades tensoactivas en reducción de la tensión interfacial no son tan buenas, pero son bastante tolerantes a altas salinidades; con frecuencia se usan junto con otros surfactantes para fortalecerlos y brindarles resistencia a los diferentes esfuerzos a los que son sometidos en el medio poroso.

**1.2.2.3 Surfactantes catiónicos.** Se caracterizan por tener una carga positiva en su cabeza polar. Usualmente su síntesis es más costosa comparada con la de surfactantes aniónicos, razón por la cual son menos usados que los surfactantes aniónicos y no iónicos. No obstante, han sido utilizados principalmente en yacimientos carbonatados, pues se ha encontrado que tienen la capacidad de alterar la mojabilidad de estas rocas a preferencialmente mojadas por agua, lo cual favorece el proceso de imbibición<sup>11</sup>.

---

<sup>10</sup> JIMENEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (Surfactantes, Polímero y micelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.

<sup>11</sup> SANDERSEN, *Op cit.*

**1.2.2.4 Surfactantes anfóteros.** Estos surfactantes se caracterizan porque tienen dos grupos funcionales: uno aniónico y otro catiónico. El carácter iónico del grupo polar depende del pH de la solución<sup>12</sup>. Además, cerca del punto isoeléctrico, presentan una mínima actividad superficial<sup>13</sup>.

**1.2.3 Problemas comunes.** Dentro de los problemas relacionados con la inyección de surfactantes reportados en la literatura, se destaca la retención del surfactante en el medio poroso. Esta hace referencia a la cantidad total de surfactante que se queda en el yacimiento como resultado de la acción de mecanismos como la precipitación, la adsorción y el entrapamiento de fase.

La precipitación es el resultado de la interacción química entre las moléculas de surfactante y los iones disociados en el agua de formación. El entrapamiento de fase se da ante un flujo multifásico que favorece el entrapamiento mecánico o hidrodinámico de las moléculas de surfactante, como mecanismo ligado a los tipos de microemulsiones formadas y al menor diámetro de los poros presentes en la formación productora. Por su parte, la adsorción de surfactantes y sus mezclas en la interfaz sólido-líquido es un proceso complejo. La fuerza conductora para la adsorción es una combinación de la interacción electrostática, la interacción química, la interacción asociativa cadena-cadena lateral, puentes de hidrógeno y la disolución de especies del adsorbato<sup>14</sup>. Dado que en una inyección de surfactante, el costo de los químicos representa la mitad o más del costo total del proyecto<sup>15</sup>, el control de la retención de surfactante es uno de los factores más importantes que determinan el éxito o fracaso del mismo.

---

<sup>12</sup> SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge university press. First published. Reino Unido. 2000.

<sup>13</sup> SALAGER, L & FERNANDEZ, A. Surfactantes: V. Surfactantes catiónicos, VI. Otros surfactantes. Cuaderno FIRP S 304-PP. Venezuela. 2004.

<sup>14</sup> SOMASUNDARAN, P & ZHANG, Rui. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. En: Elsevier, Advances in colloid and interface science. 2006.

<sup>15</sup> SHENG, *Op cit.*

### 1.3 ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

Dentro de los mecanismos responsables de la retención (precipitación, entrapamiento de fase y adsorción), por lo general, la adsorción es el mecanismo de mayor importancia<sup>16</sup>. A continuación se presentan diferentes aspectos del proceso de adsorción en la interfaz sólido-líquido.

**1.3.1 Definición de adsorción.** En términos generales, la adsorción es un proceso donde una sustancia se adhiere (se acumula) sobre una determinada superficie, en un intento por neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en la superficie o en la interfaz, cuyo resultado es la formación de una película líquida o gaseosa. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción<sup>17</sup>. La adsorción es un fenómeno bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional; se caracteriza por ser un proceso altamente selectivo, rápido, exotérmico y espontáneo<sup>18</sup>.

**1.3.2 Unidades de la adsorción.** Las unidades de la adsorción de surfactante empleadas en laboratorio pueden ser masa de surfactante adsorbido por unidad de masa de roca (mg/g roca), masa por unidad de volumen poroso (mg/mL de PV), moles por unidad de área superficial ( $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ), y moles por unidad de masa de roca ( $\mu\text{eq}/\text{g}$  roca); mientras que las unidades usadas en aplicaciones de campo pueden ser volumen de surfactante adsorbido por unidad de volumen poroso (mL/mL PV) o

---

<sup>16</sup> PARIÁ, S. Studies on surfactant adsorption at the Cellulose-Water interface. Ph.D Thesis. Department of Chemical Engineering. Indian institute of technology. Bombay. 2003.

<sup>17</sup> AVENDAÑO, J. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Trabajo de grado (Magister Scientiae en Ingeniería Química). Universidad de Los Andes. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida, 2008.

<sup>18</sup> PARIÁ, S & KHILAR, K. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. En: Elsevier, Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 75-95.

masa por unidad de volumen poroso (mg/mL de PV) <sup>19</sup>. En el presente estudio se emplea “mg/g” como unidades para la adsorción.

**1.3.3 Mecanismos que ocasionan adsorción.** La adsorción se puede generar a partir de varios mecanismos, los cuales involucran iones simples más que micelas. Estos mecanismos han sido clasificados como<sup>20</sup>:

**Intercambio iónico:** La sustitución de los contra iones absorbidos en los sustratos por surfactantes cargados similarmente.

**Emparejamiento iónico:** La adsorción de surfactantes en sitios de carga opuesta, en donde los espacios no se encuentran ocupados por los contra iones, lo cual será descrito en la siguiente sección.

**Puente de hidrógeno:** Proceso clásico de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie o viceversa. La adsorción por éste mecanismo ocurre cuando hay una atracción entre un grupo hidrofóbico de la molécula adsorbida y una molécula presente en la solución.

**Polarización de electrones Pi:** Cuando los surfactantes contienen núcleos aromáticos ricos en electrones, y el sólido adsorbente tiene sitios cargados positivamente, la atracción entre los núcleos aromáticos ricos en electrones del adsorbato y los sitios positivos del adsorbente resultan en adsorción.

**Fuerzas de dispersión:** Se producen entre el sustrato y las moléculas no polares, son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión porque la frecuencia de oscilación de los electrones que son los responsables de estas fuerzas, está relacionada con el índice de refracción del medio.

---

<sup>19</sup> SHENG, *Op cit.*

<sup>20</sup> WEIFENG, Lv *et al.* Static and dynamic adsorption of anionic amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.

**1.3.4 Teoría de la doble capa eléctrica.** La doble capa eléctrica en las interfaces sólido-líquido, es un fenómeno importante a considerar para la adsorción de surfactantes iónicos<sup>21</sup>. En la fase líquida pueden existir iones con carga contraria a la de la superficie de la roca para mantener la electroneutralidad, llamados contra-iones, pero también pueden existir iones del mismo signo, llamados co-iones. Durante el proceso de adsorción, una capa líquida rodea la superficie, la cual se divide en dos partes que están en equilibrio: una región donde los iones están unidos fuertemente a la superficie, conocida como capa de Stern, y una donde los iones no están tan unidos, llamada capa difusa.

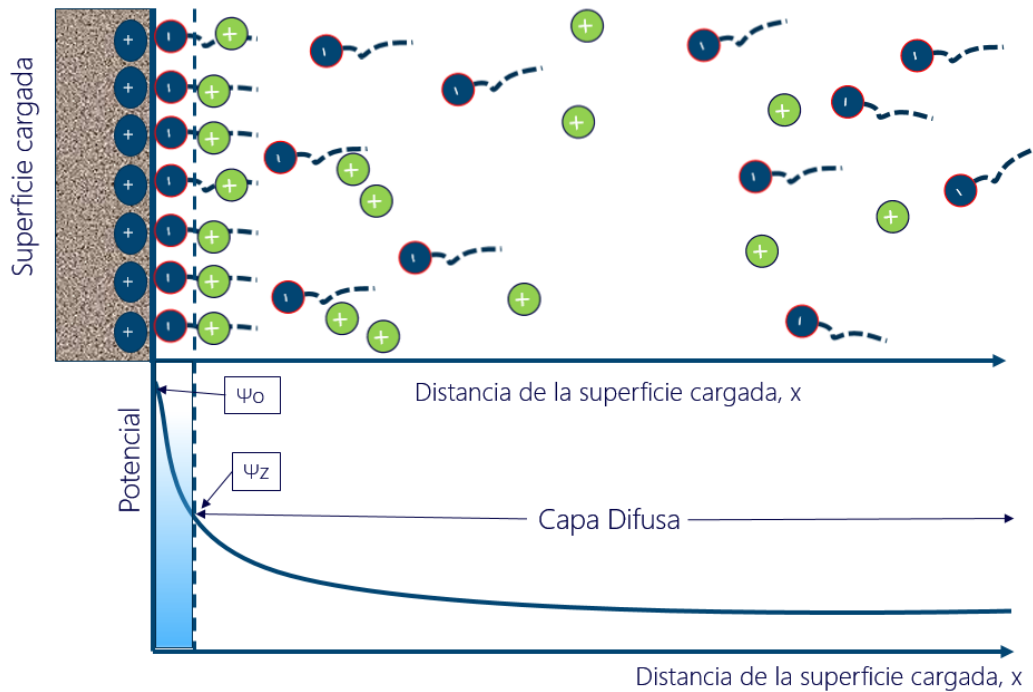
Tal como se aprecia en la Figura 4, en la capa de Stern, el potencial varía considerablemente, dependiendo de la concentración de electrolitos; mientras que en la capa difusa, el potencial disminuye hasta cero, a medida que la distancia a la superficie cargada aumenta. Dentro de la capa difusa, hay un límite teórico dentro del cual los iones forman agregados estables. El potencial que existe en este límite es conocido como potencial zeta, cuya magnitud es indicativa de la estabilidad del sistema coloidal.

**1.3.5 Factores que gobiernan la adsorción.** La adsorción dinámica de surfactantes en medios porosos depende de diversos factores, entre los cuales se destacan: el tipo de surfactante, la mineralogía de las rocas, el pH, la temperatura, el área superficial, la concentración de cationes divalentes, la salinidad, la tasa de inyección, entre otros. A continuación, se da información detallada de estos factores.

---

<sup>21</sup> PARIA (2003), *Op cit.*

Figura 4. Doble capa eléctrica.



Fuente: Modificado de: PARIA, S & KHILAR, K. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. En: Elsevier, Advances in Colloid and Interface Science. 2004.

**1.3.5.1 Mineralogía, pH y tipo de surfactante.** La carga de la superficie de las rocas depende en gran medida del pH de la solución acuosa. Así, para las rocas más comunes en los yacimientos, se tiene:

- En las areniscas, cuyo mineral predominante es sílice, por encima de un pH de 3 su carga superficial cambia de positiva a negativa<sup>22</sup>.
- Para el caso de los carbonatos, un incremento en el pH por encima de 10, conduce a que su superficie se cargue negativamente.

<sup>22</sup> SCHRAMM, *Op cit.*

- Las arcillas, a pH neutral, tienen una carga negativa sobre las caras y una carga positiva en los bordes. Además, los bordes exhiben características de carga dependientes del pH; por lo cual, se espera que cuando los valores de pH se encuentren cercanos a 9 cambien su carga<sup>23</sup>.

A continuación se describe el comportamiento de la adsorción, dependiendo del tipo de surfactante.

- **Surfactantes aniónicos.** Debido a que estos surfactantes están cargados negativamente, es de esperarse que se adsorban preferencialmente sobre superficies con carga positiva. De esta forma, a las condiciones predominantes en la mayoría de los yacimientos, los surfactantes aniónicos presentan alta adsorción en carbonatos, mientras que en areniscas la adsorción es menor, debido a que se generan fuerzas de repulsión con las cargas negativas de los grupos polares de los surfactantes. No obstante, a bajo pH, las areniscas exhiben alta adsorción. Por su parte, en las arcillas, la adsorción de surfactantes aniónicos es moderada<sup>24</sup>.
  
- **Surfactantes no iónicos.** A bajo pH, los surfactantes no iónicos se adsorben sobre sílice debido a la ausencia de repulsión electrostática. La magnitud de esta adsorción aumenta con la cantidad de minerales arcillosos presentes en los adsorbentes; así mismo, la amplitud de este efecto varía dependiendo del tipo de arcilla: la montmorillonita adsorbe más que la illita y esta última adsorbe más que la caolinita<sup>25</sup>. De acuerdo con Ahmed<sup>26</sup>, los surfactantes no iónicos tienden a ser fuertemente adsorbidos sobre el *shale*, comparado con la arenisca; el

---

<sup>23</sup> SHENG, *Op cit.*

<sup>24</sup> BERA, A *et al.* Adsorption of surfactants on sand Surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. En: Elsevier, Applied surface science. 2013.

<sup>25</sup> AMIRIANSHOJA, Tahmineh. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. En: Elsevier, Journal of petroleum science and engineering. 2013.

<sup>26</sup> AHMED, M. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, noionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. En: Modern applied science, vol 3, No. 2, 2009.

posible mecanismo de sorción para surfactantes no iónicos es la adsorción por puentes de hidrógeno y parece mostrar fuerte correlación con minerales arcillosos. Por otro lado, se considera que la adsorción de surfactantes no iónicos sobre la superficie de carbonatos es despreciable<sup>27</sup>.

Un hecho interesante tiene que ver con la relación entre la adsorción y el peso molecular del surfactante. Según Trogus *et al*<sup>28</sup>, la adsorción disminuye con el incremento en el peso molecular para surfactantes no iónicos, mientras que esta aumenta para el caso de los surfactantes aniónicos.

- **Surfactantes catiónicos.** Debido a que los surfactantes catiónicos están cargados positivamente, estos se adsorben preferencialmente sobre superficies con carga negativa. Así, a las condiciones predominantes en la mayoría de los yacimientos, los surfactantes catiónicos presentan alta adsorción en areniscas, mientras que en carbonatos la adsorción es menor, debido a que se generan fuerzas de repulsión con las cargas positivas de los grupos polares de los surfactantes.
  
- **Surfactantes anfóteros.** Según Mannhardt *et al*, los surfactantes anfóteros exhiben un comportamiento de adsorción complejo, pues cuando predominan las fuerzas electrostáticas, estos se comportan como cationes en algunas situaciones y como aniones en otras. La adsorción de estos surfactantes sobre núcleos Berea, toma lugar principalmente por el grupo amonio cuaternario, mientras que en carbonatos puede ocurrir la adsorción tanto por el grupo amonio cuaternario como por el grupo carboxilo. Además, la presencia de iones calcio,

---

<sup>27</sup> SHENG, *Op cit.*

<sup>28</sup> TROGUS, F, et al. Static and dynamic adsorption of anionic and nonionic surfactants. SPE. Texas. 1977.

ya sea en solución o en la superficie del sólido, favorece la adsorción por el grupo carboxilo, posiblemente a través de formación de complejos<sup>29</sup>.

Por otra parte, de acuerdo con resultados de adsorción estática, Weifeng reporta que los surfactantes anfóteros se adsorben sobre la caolinita a una tasa mayor que los surfactantes aniónicos, lo cual se atribuye a la fuerte atracción electrostática entre la carga negativa en la superficie de la caolinita y la carga catiónica en la cabeza de una molécula de surfactante anfótero<sup>30</sup>.

- **Mezclas de surfactantes.** De acuerdo con los resultados obtenidos en un estudio realizado por Ahmed, para la adsorción de mezclas de surfactantes, es necesario tomar en cuenta los cambios en la concentración micelar crítica (CMC) con cambios en la composición<sup>31</sup>. Para la adsorción de mezclas de surfactantes con propiedades similares, donde la CMC es la misma que en mezclas ideales, la cantidad adsorbida de las mezclas cae entre las cantidades adsorbidas de los surfactantes individuales. En contraste, la adsorción de mezclas de surfactantes que exhiben sinergismo en la CMC (la CMC es más baja que en las mezclas ideales), puede mostrar incluso menores tendencias de adsorción, lo cual se relaciona con el menor potencial químico de los monómeros de surfactante en solución.

Somasundaran y colaboradores<sup>32</sup>, encontraron que para una mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos en sílice:

1. La adsorción del surfactante aniónico es baja.
2. La adsorción del surfactante no iónico es moderada.

---

<sup>29</sup> MANNHARDT, K, *et al.* Effect of rock type and brine composition on adsorption of two foam-forming surfactants. SPE Advanced technology series, vol 1. 1993.

<sup>30</sup> WEIFENG, *Op cit.*

<sup>31</sup> AHMED, *Op cit.*

<sup>32</sup> SOMASUNDARAN, *Op cit.*

3. La presencia del surfactante aniónico incrementa la adsorción del surfactante no iónico en la región pre micelar.
4. La adsorción del surfactante aniónico es incrementada notoriamente por la presencia de surfactante no iónico.

Similarmente, Azam *et al* reportan que los surfactantes aniónicos en presencia de surfactantes no iónicos, presentan adsorción por la interacción de sus cadenas hidrocarbonadas (colas) <sup>33</sup>. Así mismo, Hirasaki *et al*<sup>34</sup> y Wang<sup>35</sup> también reportan que la adsorción de surfactantes sobre areniscas depende más de la superficie de las arcillas que de la superficie del cuarzo.

**1.3.5.2 Temperatura.** Se ha observado que al incrementar la temperatura, se genera una disminución considerable en la cantidad máxima de surfactantes iónicos absorbidos. Pavan *et al*<sup>36</sup>, estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de un surfactante aniónico en arcillas, y observaron que la disminución en la adsorción máxima a altas temperaturas es debida a un incremento de la energía cinética de los monómeros de surfactante, lo cual conlleva a un incremento en la entropía del sistema, y resulta finalmente en una disminución en la organización de los agregados en la superficie del adsorbente<sup>37</sup>.

---

<sup>33</sup> AZAM, Muhammad, *et al*. Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea Sandstone. En: J Petrol Explor Prod Technol (2013) 3: 195-201.

<sup>34</sup> HIRASAKI, G *et al*. Recent advances in surfactant EOR. En: SPE International, Conference Paper 115386-MS. 2008.

<sup>35</sup> WANG, F.H.L. Effects of reservoir anaerobic, reducing conditions on surfactant retention in chemical flooding. En: SPE International, Paper 22648-PA. 1993.

<sup>36</sup> PAVAN, P *et al*. Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. En: Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229 (2), 346-352.

<sup>37</sup> PARIA (2003), *Op cit*.

**1.3.5.3 Área superficial.** El área del medio poroso tiene un efecto considerable en la adsorción del surfactante. En general, una mayor área superficial proporciona mayor interacción entre las interfaces y por tanto, una mayor adsorción<sup>38</sup>. Esto se explica porque, a mayor área superficial, hay una mayor cantidad de sitios disponibles en la roca para la adsorción de surfactantes. De esta forma, por ejemplo, una roca cuyo tamaño de granos sea pequeño, tendrá un área superficial mayor, comparada con una con granos más grandes. Similarmente, cuanto mayor sea la permeabilidad y la porosidad efectiva de una roca, mayor será su área superficial.

**1.3.5.4 Concentración de cationes.** La presencia de cationes divalentes influencia la cantidad de surfactante adsorbido principalmente cuando se trata de surfactantes tradicionales tales como sulfonatos de petróleo. De acuerdo con Solairaj<sup>39</sup>, un incremento en la concentración de cationes divalentes conduce a un incremento en la adsorción de surfactante. Además, según Alagic *et al*<sup>40</sup> con esto se promueve la alteración de la mojabilidad a altas temperaturas, debido a que los iones calcio y magnesio ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) pueden ubicarse entre las superficies negativas de las arcillas y grupos cargados negativamente presentes en la interfaz agua aceite. En presencia de iones multivalentes, estos se adsorben específicamente en los sitios cuyas cargas son opuestas, y lo que hacen es invertir el signo de la carga de la superficie de los minerales, afectando directamente la adsorción de los surfactantes iónicos<sup>41</sup>.

---

<sup>38</sup> AMIRIANSHOJA, *Op cit.*

<sup>39</sup> SOLAIRAJ, *Op cit.*

<sup>40</sup> ALAGIC, E *et al.* Effect of crude oil ageing on low salinity surfactant flooding. *En*: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.

<sup>41</sup> AZAM, *Op cit.*

**1.3.5.5 Salinidad.** En términos generales, la adsorción aumenta con el aumento en la salinidad, pero este es un proceso reversible<sup>42</sup>. Esto se puede explicar ya que con el aumento en la salinidad, disminuye la solubilidad del surfactante en la fase acuosa, lo cual ocasiona la movilización del surfactante directamente a la interfaz o puede disminuir la repulsión electrostática entre los grupos polares del surfactante en las capas adsorbidas. Además, para el caso de los surfactantes aniónicos, la doble capa eléctrica puede ser comprimida fuertemente al incrementar la concentración de sal.

**1.3.5.6 Tasa de inyección.** Según Kwok *et al* (1994), cuanto mayor es la tasa de inyección, y especialmente, la velocidad de flujo radial, mayor es la tasa de adsorción, lo cual se explica por un aumento en la concentración de monómeros de surfactante en la solución o una disminución en la resistencia a la transferencia de masa cerca de la superficie. Así mismo, Kwok *et al* reportan que la mayor tasa de adsorción ocurre cerca del punto de inyección, lo cual resulta en una disminución abrupta de la concentración de surfactante<sup>43</sup>.

**1.3.5.7 Concentración de surfactante en el equilibrio.** A temperatura constante y por debajo de la concentración micelar crítica, CMC, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato; la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de la disolución en el equilibrio, se conoce como isoterma de adsorción<sup>44</sup>. La naturaleza de la isoterma de adsorción depende del tipo de surfactante que es usado, las características morfológicas y mineralógicas de la roca, el tipo de electrolitos presentes en la solución, y la presencia de co-surfactantes y alcoholes<sup>45</sup>.

---

<sup>42</sup> SOMASUNDARAN, *Op cit.*

<sup>43</sup> KWOK, W *et al.* Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. *En: Elsevier, Chemical Engineering Science, Vol 50. No 5. Pp 769-783, 1995.*

<sup>44</sup> AVENDAÑO, *Op cit.*

<sup>45</sup> AMIRIANSHOJA, *Op cit.*

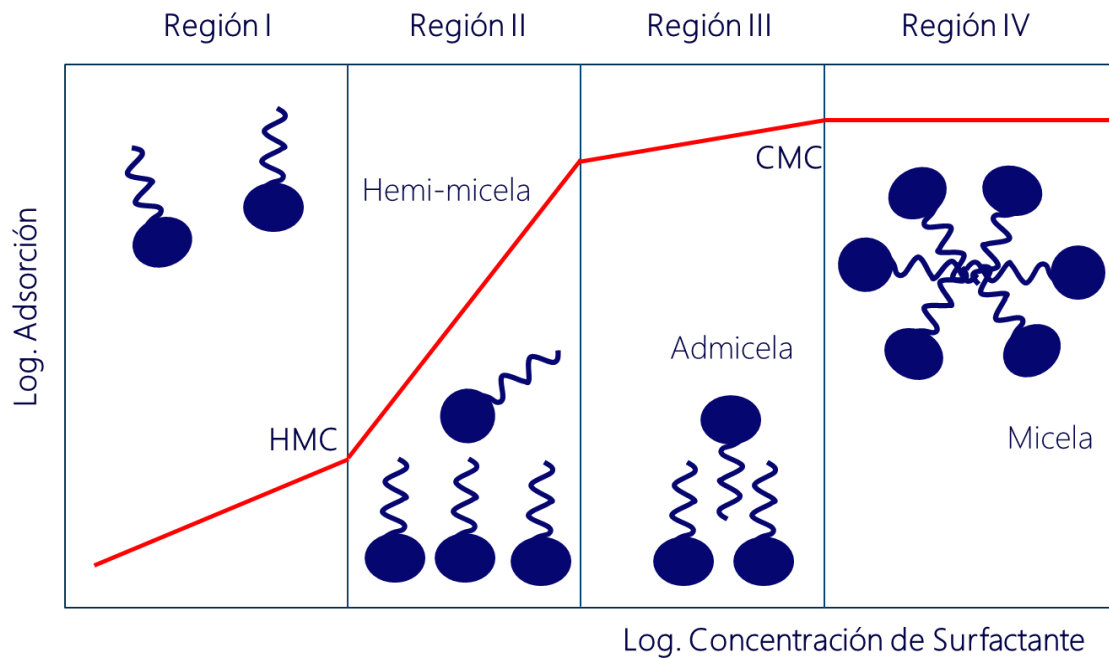
La isoterma de adsorción de un surfactante aniónico, usualmente sigue el tipo Somasundaran-Fuerstenau (Figura 5). Este es un modelo en un gráfico log-log, caracterizado por un mecanismo de cuatro etapas o regiones, que son<sup>46</sup>:

- **Región I:** La adsorción obedece la ley de Henry, la adsorción incrementa linealmente con la concentración y la pendiente de la curva es aproximadamente 1. La región I ocurre a bajas concentraciones de surfactante y los monómeros son adsorbidos por las fuerzas electrostáticas entre la carga del grupo polar del surfactante y la carga neta de la superficie de los minerales.
  
- **Región II:** En ésta región se observa un repentino incremento de la adsorción debido principalmente a las interacciones laterales entre los monómeros adsorbidos, resultando en la formación de agregados denominados hemimicelas.
  
- **Región III:** En ésta región, se observa una tasa de adsorción más baja que la de la región II, puesto que en esta región, la superficie sólida se encuentra eléctricamente neutralizada por los monómeros de surfactantes adsorbidos y la adsorción que toma lugar es debido exclusivamente a las interacciones laterales.
  
- **Región IV:** Se observa un *plateau* por encima de la concentración micelar crítica. Cualquier incremento en la concentración del surfactante favorece la formación de micelas en solución y por ello la adsorción es constante.

---

<sup>46</sup> SOMASUNDARAN, *Op cit.*

**Figura 5. Isotherma de adsorción de Somasundaran-Fuerstenau.**



Fuente: Modificado de: SOMASUNDARAN, P & ZHANG, R. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. En: Elsevier, Advances in colloid and interface science. 2006.

**1.3.6 Cuantificación de la adsorción en laboratorio.** La adsorción de surfactante puede ser estimada por pruebas estáticas (pruebas de equilibrio *batch* sobre granos de roca disgregados) y/o pruebas dinámicas (desplazamientos) en el laboratorio<sup>47</sup>. Las pruebas estáticas se realizan con granos disgregados, por lo cual el área superficial es mayor comparada con el área de la roca no disgregada, razón por la cual, los valores de adsorción obtenidos de mediciones estáticas son mayores que los obtenidos de mediciones dinámicas.

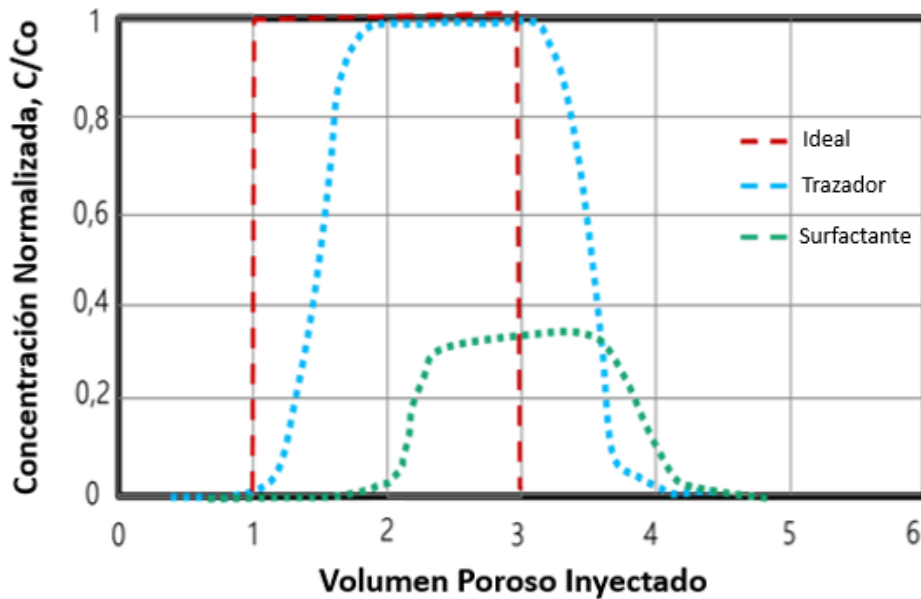
<sup>47</sup> SHENG, *Op cit.*

Las pruebas de adsorción dinámica, consisten en la inyección de una formulación química en un núcleo de la formación, un empaque o *plug* sintético, además de la inyección de una sustancia que no se adsorbe sobre la superficie de la roca, conocida comúnmente como trazador. Durante la prueba, los efluentes son monitoreados frecuentemente, para determinar la concentración de surfactante y de trazador.

Es común analizar los resultados de estas pruebas en gráficas de concentración normalizada, en función del volumen poroso inyectado (perfil del surfactante/trazador). La concentración normalizada, se define como el cociente entre la concentración del surfactante (o trazador) en los efluentes y la concentración de surfactante (o trazador) en el puerto de inyección. La Figura 6, muestra los perfiles típicos de una sustancia ideal, de un trazador y de un surfactante.

En un desplazamiento totalmente uniforme, donde la sustancia inyectada no exhibe dispersión ni difusión, el perfil en los efluentes sería como la curva roja de la Figura 6, denotado como el caso ideal. Cuando el desplazamiento es uniforme, pero se presenta dispersión y/o difusión, el perfil será como el de la curva azul, correspondiente al perfil de un trazador típico. Finalmente, cuando además de dispersión y difusión, la sustancia se adsorbe en el medio poroso (como los surfactantes), el perfil será como el de la curva verde. Este perfil está caracterizado por un tiempo de irrupción que no necesariamente es 1, y cuya concentración normalizada máxima, en la mayoría de los casos, es menor a 1 (debido a la adsorción).

Figura 6. Perfiles típicos de surfactante y trazador en los efluentes.



Para medir la adsorción, se puede hacer un balance de masa entre el surfactante inyectado y el surfactante recolectado en los efluentes<sup>48</sup>, así como también, se puede calcular comparando el área bajo la curva del surfactante y del trazador.

De acuerdo con Weifeng<sup>49</sup>, el método dinámico describe mejor el proceso de adsorción y el resultado es más confiable. Además, tal como se ilustra en la Figura 7, las tendencias de los resultados del método dinámico corresponden a los mismos obtenidos con el método estático<sup>50</sup>.

De acuerdo con Somasundaran *et al*<sup>51</sup>, si las pruebas dinámicas son llevadas a cabo sin la fase aceite y en la ausencia de precipitación (salinidad constante), la retención de surfactante en el medio poroso es atribuida principalmente a la adsorción. Por

<sup>48</sup> SHAMSIJAZEVI, H *et al.* Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. *En*: Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014.

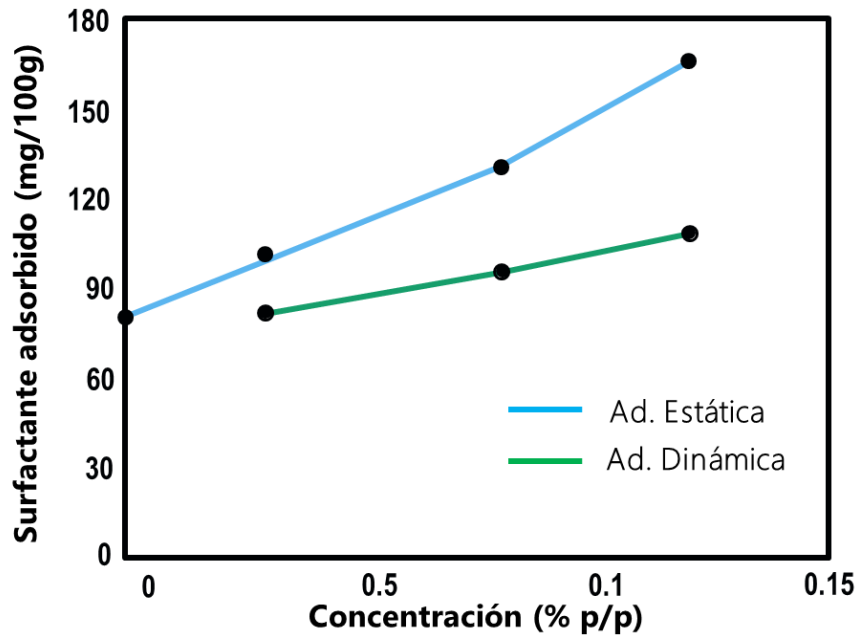
<sup>49</sup> WEIFENG, *Op cit.*

<sup>50</sup> KWOK, *Op cit.*

<sup>51</sup> SUMASUNDARAN, P., *et al.* The role of surfactant precipitation and redissolution in the adsorption of sulfonate on minerals. SPEJ 24 (2): 233-239. 1984.

esta razón, en el presente trabajo de grado se habla de adsorción y no de retención de surfactante.

**Figura 7. Comparación entre adsorción estática y adsorción dinámica.**



Fuente: Modificado de: KWOK, W *et al.* Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone. En: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1993.

**1.3.7 Avances y soluciones para mitigar la adsorción de surfactantes.** El enfoque tradicional para reducir la adsorción de surfactantes en un medio poroso consiste en inyectar químicos conocidos como agentes de sacrificio. Los agentes de sacrificio más utilizados han sido los álcalis; no obstante, de acuerdo con los estudios de adsorción estática y dinámica realizados por Shamzizazevy<sup>52</sup>, el uso de

<sup>52</sup> SHAMSIJAZEVI, *Op cit.*

poliacrilato de sodio como agente de sacrificio, tiene un desempeño superior, comparado con el uso de álcali, especialmente en la presencia de anhídrita. De acuerdo con Austad<sup>53</sup>, el polímero en la formulación química de inyección también actúa como agente de sacrificio, causando una disminución en la adsorción del surfactante cercana al 20%, pero solo en el caso de concentraciones por debajo de la CMC; para concentraciones de surfactante por encima de la CMC, la adsorción de surfactante no fue afectada significativamente por la presencia de polímero. Otra alternativa para mitigar la adsorción de surfactante, consiste en emplear un gradiente de salinidad, una vez que inicia el proceso de inyección de surfactantes, con el cual se busca optimizar la relación entre la salinidad del agua de formación, del preflujo, del bache de surfactante y del postflujo<sup>54</sup>.

El enfoque presentado en el presente trabajo de grado se fundamenta en el diseño de un bache cuyo tamaño y concentración minimicen la adsorción del surfactante en el medio poroso, sin la necesidad de utilizar otros químicos que añadan costo y complejidad a un proyecto determinado. Para esto, es importante resaltar la relación existente entre la cantidad total de surfactante inyectado, la adsorción de surfactante, el factor de recobro de petróleo resultante y el costo asociado del surfactante empleado (Figura 8), teniendo en cuenta que, como se verá más adelante, el análisis más importante del presente estudio se centra en la comparación de la adsorción para diferentes escenarios de inyección, manteniendo constante la cantidad de surfactante inyectada. Tal como se ve en esta figura, en general, cuanto mayor es la cantidad de surfactante inyectada, mayor es el porcentaje de recobro incremental, pero, el costo al que se incurre con el surfactante

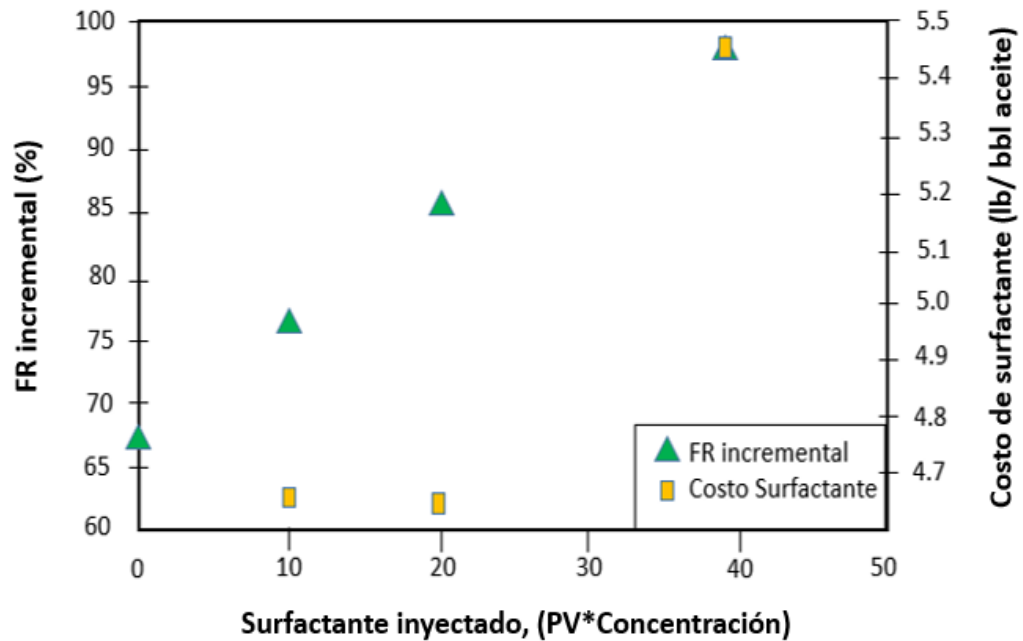
---

<sup>53</sup> AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. *En: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 127 (1997) 69-82.

<sup>54</sup> HIRASAKI, G et al. Evaluation of the salinity gradient concept in surfactant flooding. *En: Society of Petroleum Engineers, SPE-8825-PA*. 1983.

empleado para recuperar ese petróleo, también es mayor, en parte porque la adsorción de surfactante resultante también es mayor<sup>55</sup>.

**Figura 8. Relación entre la cantidad total de surfactante inyectada, el factor de recobro incremental y los costos del surfactante.**



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

Adicional a los tópicos que se abordaron anteriormente, en el anexo A, se presenta un resumen de los estudios de adsorción dinámica reportados en la literatura, a partir de los cuales, se estableció la metodología empleada en este trabajo.

<sup>55</sup> MALMBERG, *Op cit.*

## 1.4 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se describe brevemente el enfoque de algunos estudios, que presentan información relevante, relacionada con el tema central de la presente investigación; es decir, el efecto de la concentración y el tamaño del bache de surfactante inyectado sobre el desempeño del proceso de inyección de surfactantes.

El primero de estos estudios data del año 1976. En este, Gogarty<sup>56</sup> analiza resultados de laboratorio y proyectos de campo relacionados con el proceso de inyección de surfactantes, para definir una metodología que permite diseñar proyectos de inyección de surfactantes económicamente rentables. Para esto, se estudiaron dos conceptos de diseño: 1) la inyección de baches grandes (15-60% PV) con poca concentración de surfactante, y 2) la inyección de baches pequeños (2-15% PV) de una mayor concentración de surfactante. Los resultados (Figura 9), muestran que se obtiene un mayor factor de recobro para el caso de un bache pequeño y concentrado (Esq. 3); mientras que para el caso de un bache grande de baja concentración (Esq. 1), la producción de petróleo se mantiene por un mayor periodo de tiempo que con el caso de alta concentración de surfactante.

El siguiente estudio corresponde al trabajo realizado por Todd *et al*<sup>57</sup>. En este artículo, se realiza un análisis de los resultados de pruebas de laboratorio con núcleos y de simulación numérica en el campo Bell Creek, estudiando los mismos dos esquemas de diseño que en el trabajo de Gogarty. Para las condiciones específicas del campo bajo estudio, el diseño de un bache pequeño con alta concentración de surfactante obtuvo los mejores resultados en cuanto al factor de

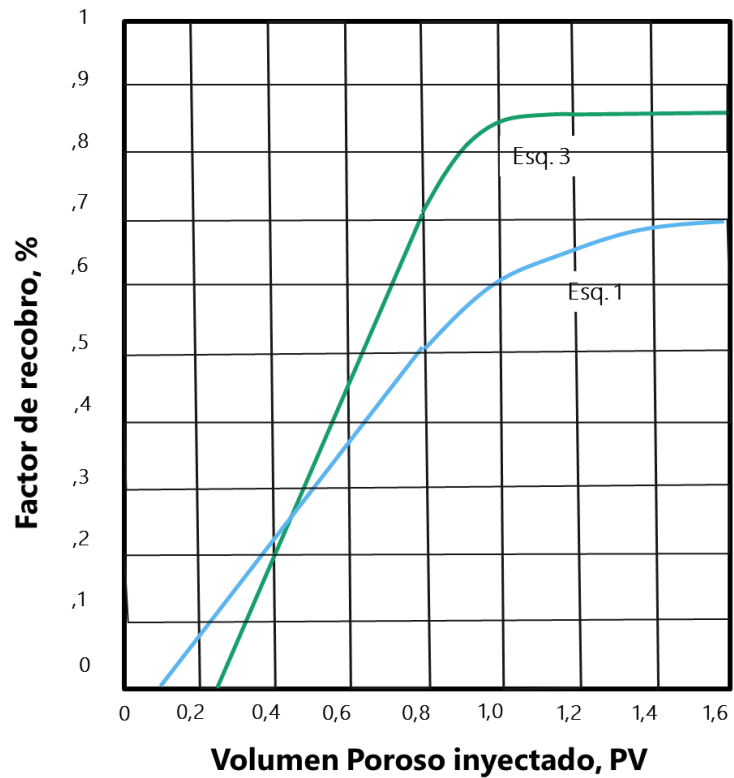
---

<sup>56</sup> GOGARTY, W. Status of surfactant or micellar methods. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-5559. 1976.

<sup>57</sup> TODD, M *et al*. Numerical simulation of competing chemical flood designs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-7077. 1978.

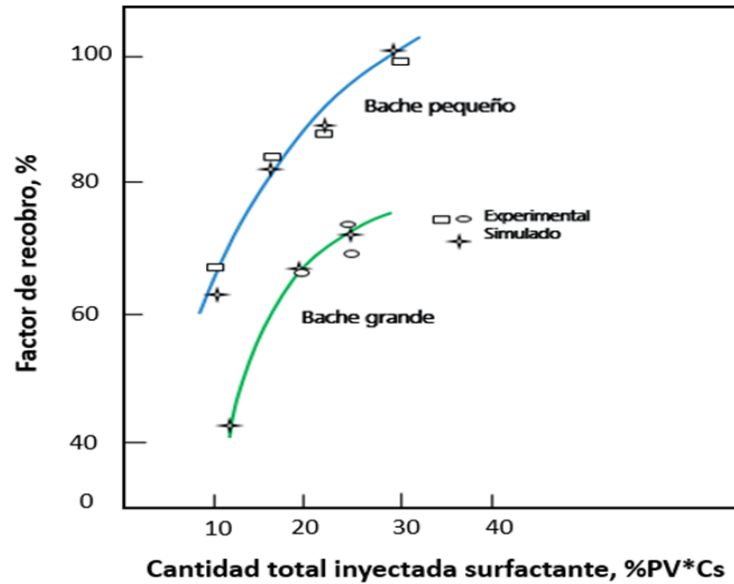
recobro (Figura 10) y la evaluación económica. Así mismo, se encontró que cuanto menor es el tamaño de bache inyectado, menor es la adsorción (Figura 11).

**Figura 9. Comparación entre el recobro de petróleo para un bache pequeño concentrado (Esq. 3) y un bache grande diluido (Esq. 1).**



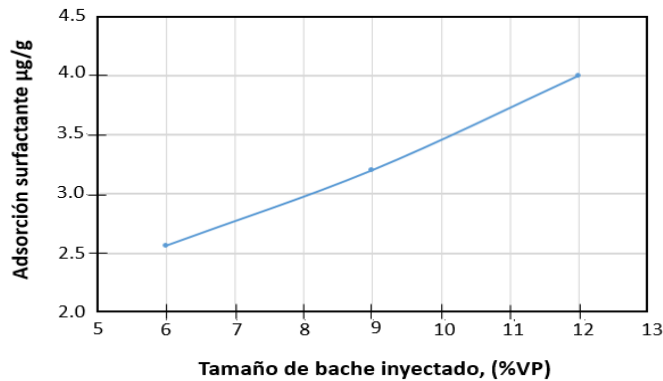
Fuente: GOGARTY, W. Status of surfactant or micellar methods. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-5559. 1976.

**Figura 10. Factor de recobro incremental en función de la cantidad de surfactante inyectado para un bache pequeño y un bache grande.**



Fuente: TODD, M *et al.* Numerical simulation of competing chemical flood designs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-7077. 1978.

**Figura 11. Adsorción de surfactante en función del tamaño del bache inyectado.**



Fuente: TODD, M *et al.* Numerical simulation of competing chemical flood designs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-7077. 1978.

Posterior al estudio de Todd *et al*, aparece el trabajo de Meyers<sup>58</sup>. En este, inicialmente se realizaron mediciones de adsorción estática de sulfonatos de petróleo en arenas Berea y Bell Creek usando fluidos con la misma concentración de surfactante activo pero variando la relación salmuera/aceite; con esto se encontró que la adsorción del surfactante es independiente de la estructura y composición de los fluidos. Seguidamente, se realizaron una serie de pruebas de desplazamiento de aceite en núcleos, los cuales fueron previamente tratados para remover iones divalentes. La concentración de surfactante (5 wt%), la tasa de avance frontal (1 ft/día) y la salinidad de todas las salmueras empleadas (0,9 wt% de NaCl) se mantuvieron constantes, mientras que el tamaño de los baches de microemulsión inyectados osciló entre 0 y 146% PV, variando también la relación salmuera/aceite. Con estas últimas pruebas, se encontró que la retención total de surfactante para este sistema, es independiente de la relación salmuera/aceite. Además, para los experimentos de bache largo, donde se inyectó entre 72 y 146% PV de microemulsión, la retención de surfactante fue 3,3 mg/ml PV; mientras que en los experimentos de bache corto, donde se inyectó entre 0 y 15% PV, la retención fue menor (Figura 12), probablemente porque estos son consumidos rápidamente por el núcleo.

Posteriormente, Murtada<sup>59</sup> realizó experimentos de inyección en empaques de arena, para optimizar el proceso de inyección de surfactantes en un campo de Alemania. Las pruebas iniciales fueron llevadas a cabo inyectando surfactante de manera continua, con el objetivo de caracterizar el proceso en condiciones dinámicas. Posteriormente, y con la información del paso anterior, se estudiaron dos criterios de optimización: 1) minimizar el tamaño de bache y 2) minimizar la cantidad total de surfactante inyectado, expresada como el producto entre la concentración y el volumen poroso inyectado. De los resultados, se encontró que elevar la

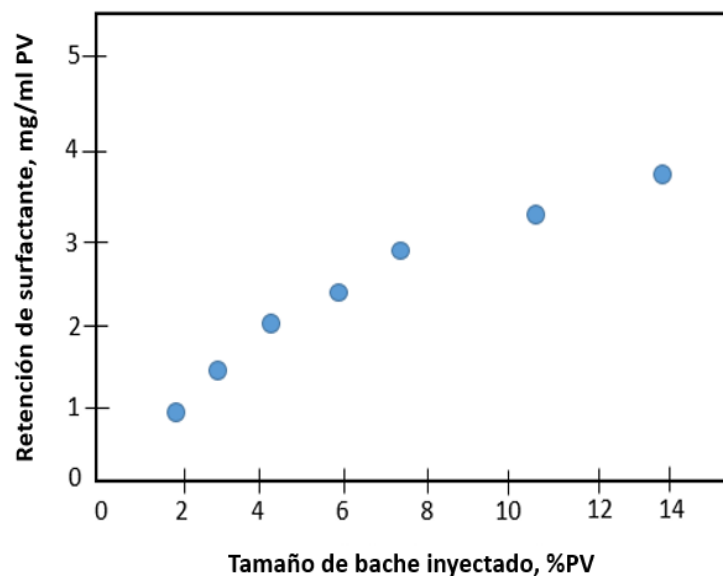
---

<sup>58</sup> MEYERS, K & SALTER, S. The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. Society of Petroleum Engineers of AIME. 1981.

<sup>59</sup> MURTADA, H & MARX, C. Evaluation of the low tension flood process for high-salinity reservoirs-laboratory investigation under reservoir conditions. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.

concentración conduce a un leve incremento en el factor de recobro (Figura 13); además, una reducción en la concentración no puede ser compensada por un aumento en el tamaño del bache, ni un incremento en la concentración puede ser compensada por una reducción en el tamaño del bache.

**Figura 12. Retención de surfactante en función del tamaño del bache de surfactante inyectado.**



Fuente: MEYERS, K & SALTER, S. the effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. Society of Petroleum Engineers of AIME. 1981.

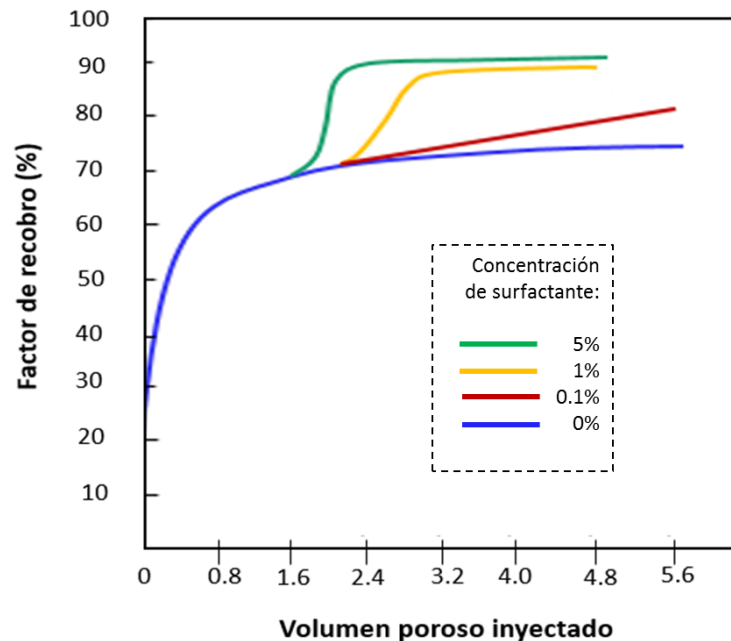
Un enfoque similar al de Murtada fue realizado por Wu *et al*<sup>60</sup>. En este caso, se utilizó el simulador UTCHEM y un modelo económico basado en la simulación Monte Carlo, para optimizar el diseño del proceso de inyección de surfactantes en un yacimiento candidato a recobro químico. El diseño óptimo se determinó así: 1)

---

<sup>60</sup> Wu, W *et al*. Design and optimization of low-cost chemical flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-35355. 1996.

determinar el mejor tamaño de bache, conservando la concentración de surfactante constante; 2) realizar el mismo procedimiento del paso 1 para varias concentraciones, hasta encontrar la concentración óptima. Para las condiciones estudiadas, y con base en el análisis económico, el caso en el que se inyectó 1 volumen poroso de solución de surfactante a una concentración de 0,1% resultó ser el diseño óptimo, es decir, un bache largo, de baja concentración, en lugar de un bache pequeño (20% del volumen poroso) de alta concentración.

**Figura 13. Efecto de la concentración de surfactante sobre el factor de recobro.**



Fuente: MURTADA, H & MARX, C. Evaluation of the low tension flood process for high-salinity reservoirs-laboratory investigation under reservoir conditions. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.

Por su parte, Solairaj<sup>61</sup> afirma que es mejor usar un esquema con un bache pequeño de mayor concentración que un bache de surfactante diluido, incluso cuando se inyecta la misma cantidad de surfactante. Para explicar esto, Solairaj se basa en la teoría de flujo fraccional aplicada a recobro mejorado, la cual fue desarrollada por Pope<sup>62</sup>. Además, asume que se alcanzan valores ultra bajos de tensión interfacial y que se tiene un control de movilidad perfecto. A continuación, se describe el enfoque de Solairaj:

En ausencia de adsorción, una solución de surfactante de concentración  $w_s$  haría ruptura cuando se ha inyectado 1 volumen poroso. Si la adsorción está presente, el surfactante es retardado por un factor  $D_s$ , llamado factor de retardo y dado por la siguiente expresión:

$$D_s = \frac{(1 - \varphi)\rho_g\Gamma_s}{\varphi\rho_s w_s} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

$\varphi$  : Porosidad

$\rho_g$ : Densidad de la matriz de la roca

$\rho_s$ : Densidad de la solución de surfactante

$\Gamma_s$ : Adsorción del surfactante por unidad de masa de roca

$w_s$ : Concentración de surfactante

---

<sup>61</sup> SOLAIRAJ, *Op cit.*

<sup>62</sup> POPE, G. The application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery. En: SPE International, Paper 7660-PA. 1980.

De esta ecuación, se puede ver que para un valor dado de adsorción de surfactante, a medida que la concentración de surfactante disminuye, el factor de retardo incrementa, con lo cual se retrasa la ruptura de surfactante y la tasa de producción de aceite. Es decir que un bache de menor concentración de surfactante será más retardado, hecho que también fue reportado por Alagic y colaboradores<sup>63</sup>.

En la tabla 1, se presenta un resumen de los 6 trabajos descritos anteriormente. Ninguno de ellos ha estudiado el efecto de la concentración de surfactante sobre la adsorción dinámica de surfactantes. Tan solo dos de ellos (Todd, 1978; Meyers, 1981) estudiaron el efecto del tamaño del bache inyectado sobre la adsorción; sin embargo, el trabajo de Meyers estudió la retención en general, y no solo el mecanismo de adsorción. Ambos trabajos coinciden que cuanto menor es el tamaño del bache inyectado, menor es la adsorción de surfactante. Por su parte, a excepción de Meyers, los demás autores estudiaron la influencia de la concentración y el tamaño de bache de surfactante, sobre el factor de recobro. Wu (1996) afirma que el mejor escenario corresponde a la inyección de un bache largo y diluido, mientras que para los demás investigadores, con la inyección de un bache pequeño y concentrado se obtiene un mejor desempeño del proceso; no obstante, se debe tener en cuenta que 4 de los trabajos presentados se basan en tan solo dos escenarios de comparación, por lo que no se pueden generalizar estos resultados.

---

<sup>63</sup> ALAGIC, *Op cit.*

**Tabla 1. Resumen antecedentes de la investigación.**

<b>Estudio</b>	<b>Influencia de la concentración de surfactante en la adsorción</b>	<b>Influencia del tamaño del bache en la adsorción</b>	<b>Influencia sobre</b>	<b>Mejor escenario</b>	<b># Puntos experimentales</b>
Gogarty, 1976	No	No	Factor de recobro	Bache pequeño	2
Todd, 1978	No	Sí	Factor de recobro, adsorción	Bache pequeño	2
Meyers, 1981	No	Sí	Retención	Bache pequeño	7
Murtada, 1982	No	No	Factor de recobro	Bache pequeño	7
Wu, 1996	No	No	Factor de recobro	Bache grande	2
Solairaj, 2012	No	No	Factor de recobro	Bache pequeño	2

## 2 METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con base en la revisión bibliográfica y la consolidación del estado del arte de la investigación, se planteó una metodología que permitiera estudiar el efecto de la concentración y el tamaño de bache de surfactante inyectado, sobre la adsorción dinámica de un surfactante, buscando representar de manera adecuada y a pequeña escala, un proceso de inyección de surfactantes como método de recobro mejorado de petróleo. A continuación, se presentan los materiales, métodos y procedimientos empleados durante el desarrollo experimental de las pruebas de adsorción dinámica.

### 2.1 MATERIALES

**2.1.1 Químicos.** El tensoactivo utilizado fue un surfactante aniónico, de nombre comercial Petrostep S-13D LA. Este es un alcohol propoxi sulfato (APS, por sus siglas en inglés)<sup>64</sup>, con fórmula química  $C_{16-17}-PO_{13}-SO_4$ <sup>65</sup> y peso molecular de aproximadamente 975 g/gmol, cuyo potencial para recobro químico ha sido probado extensivamente (Levitt *et al.*, 2006; Flaaten *et al.*, 2008). La solución madre estuvo conformada por 5% en peso de materia activa de surfactante, preparada en agua destilada.

Para caracterizar el surfactante, se determinó la concentración micelar crítica del mismo. Este parámetro es muy importante en el proceso de inyección de surfactantes y puede ser obtenido por diferentes métodos, tales como espectroscopía UV, tensión superficial, calorimetría, conductividad, turbidimetría, entre otros. El método empleado en este estudio fue el turbidimétrico. Para esto, se

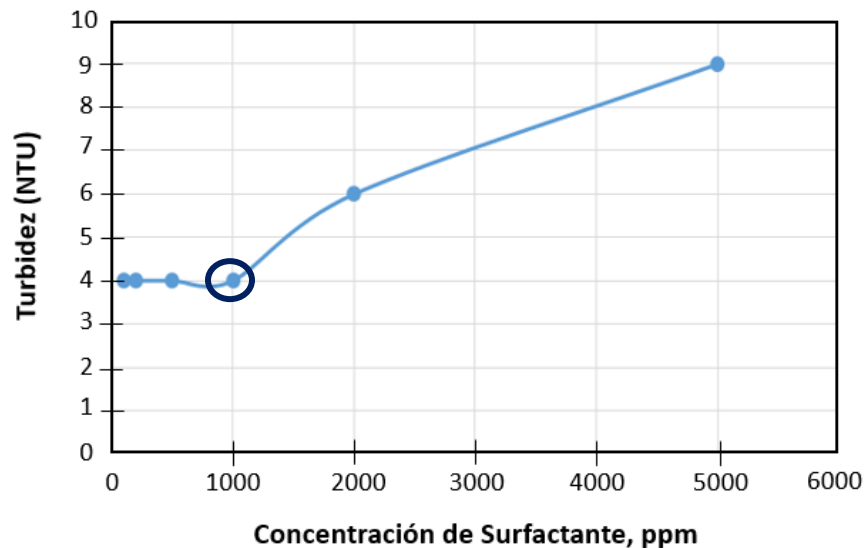
---

<sup>64</sup> JIKICH, S. Designing chemical floods for Kansas reservoirs. US Department of Energy/National Energy Technology Laboratory (NETL). 2013.

<sup>65</sup> PACHÓN, *et al.* Petroleum sulfonates preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in colombian oil fields. Revista Ciencia, Tecnología y Futuro, CT&F. Vol 5, Num 5. 2014.

prepararon 6 soluciones acuosas a una salinidad constante de 0,8% TDS, variando la concentración de surfactante entre 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000 ppm. Con la ayuda de un turbidímetro Hach, se determinó el nivel de turbidez de cada una de las soluciones preparadas, a una temperatura de 22° C. Los resultados se observan en la Figura 14. La CMC corresponde a la concentración a la cual ocurre el cambio de pendiente que se muestra en la Figura 14, en este caso, a una concentración de 1000 ppm (0,1%) de surfactante.

**Figura 14. Turbidez en función de la concentración de surfactante.**



Como agua de preflujo y postflujo, se empleó una salmuera sintética con una salinidad total de 0,8% p/p de sólidos totales disueltos (TDS), la cual consistió de una mezcla de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (CaCl<sub>2</sub>). La concentración de NaCl en la solución fue de 6612 ppm (0.6612%), y la de CaCl<sub>2</sub> fue de 1388 ppm (0.1388%).

Adicionalmente, con el fin de caracterizar la dispersión del medio poroso, se utilizó un trazador salino, consistente de una salinidad de 1,6% TDS, con 13224 ppm de NaCl y 2776 ppm de CaCl<sub>2</sub>.

**2.1.2 Medios porosos.** Un medio poroso es un arreglo de granos (de origen natural o sintético) con unas propiedades petrofísicas particulares<sup>66</sup>. En este estudio se emplearon empaques de arena no consolidados, conformados por una mezcla de arena de referencia Ottawa malla 80/100 y arcilla (caolín), en una proporción de 95% y 5% en peso, respectivamente. Los empaques fueron construidos utilizando tubo PVC de 3,03 cm de diámetro interno y 10 cm de longitud.

**2.1.3 Sistema de inyección.** El sistema de inyección consistió de una Bomba Quizix QX PUMP 6000, de alta precisión, con capacidad para manejar presiones de hasta 6000 psi, y tasas de flujo desde 0,001 hasta 50 mililitros por minuto<sup>67</sup>. La tubería de inyección consistió de un *tubing* de 1/8 de pulgada de diámetro externo y 1/16 de pulgada de diámetro interno, constituido principalmente por plástico flexible. Para recolectar los efluentes de las pruebas de desplazamiento, se utilizaron viales de vidrio, con capacidad de 6 ml cada uno.

## 2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

Con los materiales descritos anteriormente, se realizó el montaje presentado en la Figura 15. Cada uno de los empaques fue ubicado en posición horizontal y conectado a la Bomba Quizix por uno de sus extremos. La bomba, a su vez, se conectó a los recipientes contenedores de la formulación de surfactante, agua de inyección y/o trazador. Por el otro extremo del empaque, fueron recolectados los efluentes de las pruebas de desplazamiento, en intervalos de 0.25 volúmenes

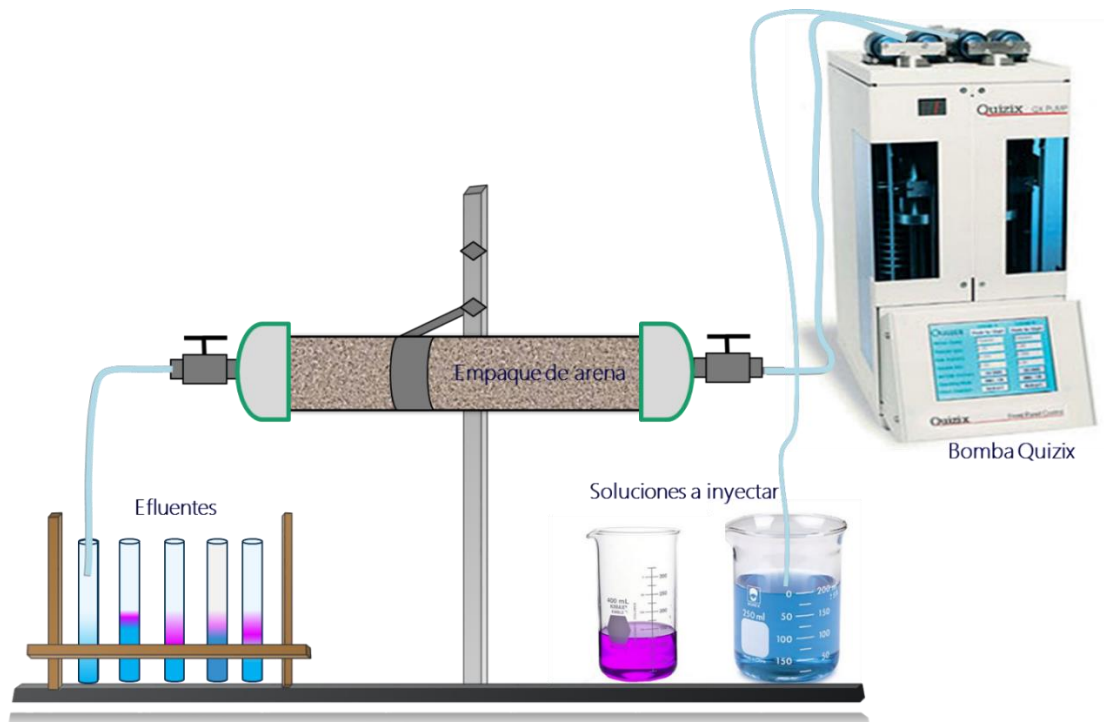
---

<sup>66</sup> VIDAL, J. Factibilidad del uso de álcalis orgánicos como sustitutos de álcalis inorgánicos para recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco. Tesis de maestría en ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. 2014.

<sup>67</sup> Chandler Engineering Company L.L.C. Quizix QX Series Pump System User's Manual. Tulsa, Oklahoma. 2012.

porosos. Los efluentes fueron analizados para determinar las concentraciones de surfactante y/o trazador, y de esta forma cuantificar la adsorción de surfactante.

**Figura 15. Esquema del montaje experimental.**



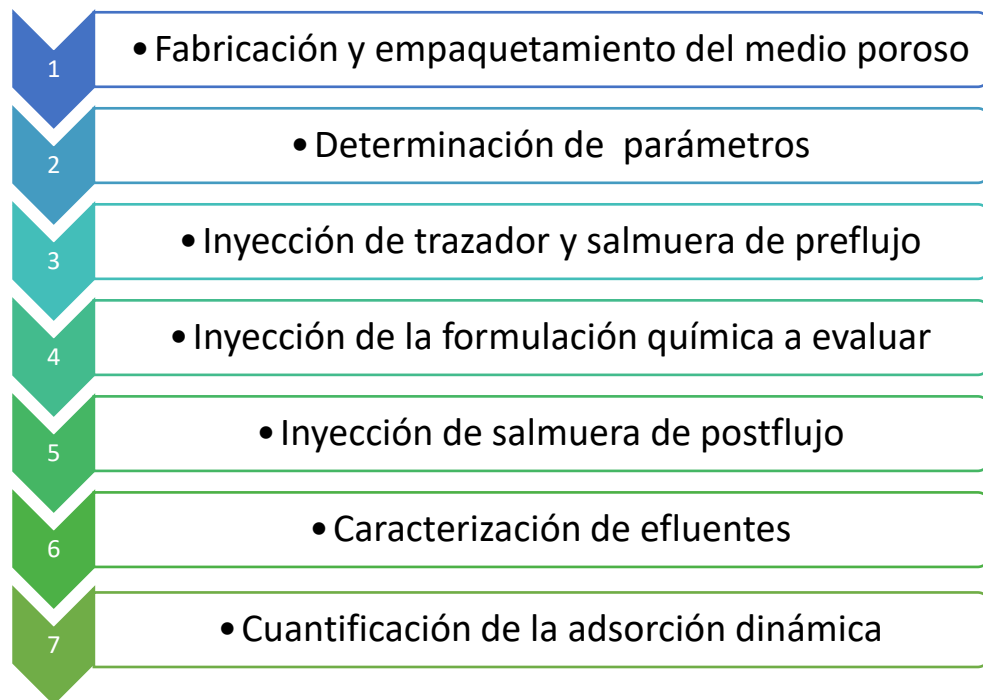
### 2.3 METODOLOGÍA

Todas las pruebas de desplazamiento fueron desarrolladas a temperatura del laboratorio (22°C) y a una presión de inyección definida por la presión en el puerto de producción (presión atmosférica). La tasa de inyección para la saturación inicial de cada empaque de arena/arcilla, fue de 0.5 mL/min (equivalente a una velocidad de avance de 3 pie/día), mientras que durante la inyección de la salmuera de preflujo, del bache de surfactante y de la salmuera de postflujo, se mantuvo una tasa constante de 2 mL/min para todos los experimentos. Estos valores para la tasa

de flujo fueron definidos para asegurar que los experimentos sean representativos de las condiciones del yacimiento<sup>68</sup> y para reducir el tiempo de duración de las pruebas de adsorción dinámica conservando el orden de magnitud característico (se asume que la velocidad promedio del frente de avance de la solución inyectada en un yacimiento es de 1ft/día; sin embargo, todo depende de la tortuosidad del medio, la densidad de la solución, la presión a la cual se inyecta el fluido, entre otras cosas).

El procedimiento que se llevó a cabo durante los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena se esquematiza en la Figura 16, y se describe a continuación.

**Figura 16. Procedimiento para las pruebas de adsorción dinámica.**



<sup>68</sup> MALMBERG, *Op cit.*

**2.3.1 Fabricación y empaquetamiento del medio poroso.** El procedimiento para la construcción de los empaques de arena/arcilla se describe en el anexo B.

**2.3.2 Determinación de parámetros.** Para la caracterización petrofísica de los empaques de arena, se determinó la porosidad y la permeabilidad. Para el caso de la porosidad, se determinó el volumen poroso y el volumen total (poros + granos) de cada empaque de arena. El volumen total fue el mismo para todos los medios porosos; éste se calculó con base en el diámetro interno y la longitud del empaque, teniendo en cuenta la forma cilíndrica del mismo:

$$V_t = \frac{\pi * ID^2 * L}{4} = \frac{\pi * 3,03^2 * 10}{4} = 72,1 \text{ mL} \quad \text{Ecuación 3}$$

Por su parte, el volumen poroso se calculó comparando el peso del medio poroso sin saturar, y luego de ser saturado con salmuera sintética, así:

$$V_p = \frac{M_s - M_{ss}}{\rho} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$V_p$ , es el volumen poroso ( $\text{cm}^3$ )

$M_s$ , es el peso del empaque saturado con salmuera (g)

$M_{ss}$ , es el peso del empaque sin saturar con salmuera (g)

$\rho$ , es la densidad de la salmuera (1 g/mL)

Para el cálculo de la permeabilidad, se procedió a saturar el medio poroso con salmuera de 0,8% TDS, a tres tasas de inyección diferentes, y a aplicar la ley de Darcy, así:

$$K = \frac{1000 * Q * \mu * L}{0,068046 * \Delta P * A} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

Q, es la tasa de inyección (cm<sup>3</sup>/s)

$\mu$ , es la viscosidad de la salmuera (cP)

L, es la longitud del empaque (cm)

$\Delta P$ , es el diferencial de presión entre el puerto de inyección y el de producción (psi)

A, es el área transversal del empaque (cm<sup>2</sup>)

Según la norma API RP 40, las constantes que aparecen en la ecuación 5, ayudan a que la ecuación sea dimensionalmente consistente.

Los valores promedio del volumen poroso, la porosidad y la permeabilidad de los empaques construidos, fue de 18 mL, 25% y 1200 mD, respectivamente. Cabe resaltar que para la porosidad, se tomó un error permisible del 5% (23,75%-26,25%), mientras que para la permeabilidad, se aceptaban valores con una desviación respecto a la media del 10% (1080 mD-1320 mD). Los empaques cuyos valores de porosidad y permeabilidad no se ajustaban a estos intervalos, fueron descartados.

**2.3.3 Inyección de trazador y salmuera de preflujo.** Conocida la porosidad y la permeabilidad del empaque de arena, se inyectó un trazador salino<sup>69</sup>, consistente de una salmuera con salinidad igual a dos veces la salinidad del preflujo, es decir, 1,6% TDS, a una tasa de inyección de 0,5 mL/min. Los efluentes fueron colectados cada 0,25 volúmenes porosos inyectados, en recipientes de vidrio (viales). Cada uno de estos efluentes fue analizado, calculando el índice de refracción en un refractómetro portátil Mettler Toledo Refracto 30P (1,32-1,50 nD). Los resultados se muestran en la Figura 17. De esta figura, se puede apreciar que la irrupción del trazador ocurre en algún momento entre 0.75 y 1 PV, es decir, hace irrupción antes de haber inyectado 1 volumen poroso, lo cual puede indicar que el barrido del medio poroso no es del todo uniforme, a pesar de las bajas tasas de inyección que se manejaron, y que el trazador exhibe difusión en el medio. Además, se ve que este alcanza la condición de equilibrio (concentración normalizada=1) cuando se han inyectado 1,25 volúmenes porosos. El frente del trazador se alcanzó a 1 volumen poroso (como se observa en la figura, donde el índice de refracción normalizado es igual a 50%, punto en el cual, el perfil del trazador es simétrico), lo que indica que la propagación del trazador en este medio poroso es controlado por los procesos de advección<sup>70</sup> y dispersión<sup>71</sup>.

Luego de esto, se procedió a inyectar 2 volúmenes porosos de solución salina de 0,8% TDS, a una tasa de 0,5 mL/min, para simular una inyección de agua convencional, y para asegurar que la salinidad del agua que sature el empaque corresponda a 0,8% TDS, y no queden rastros del trazador, cuya salinidad es mayor (1,6% TDS).

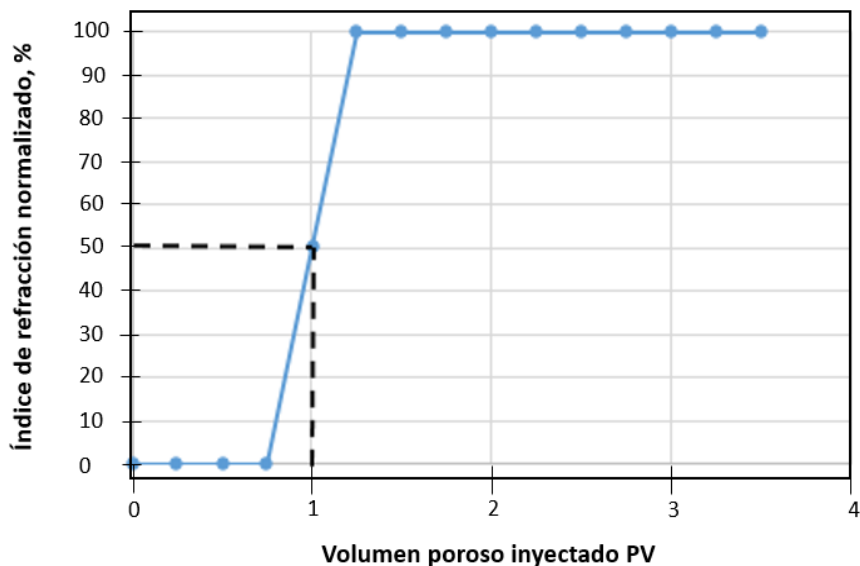
---

<sup>69</sup> SOLAIRAJ, *Op cit.*

<sup>70</sup> La advección es el arrastre del surfactante por el agua. Si sólo existiera este proceso, el surfactante viajaría a la misma velocidad que el agua y la extensión ocupada por el surfactante sería constante.

<sup>71</sup> KWOK, W et al. Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone. En: Elsevier, *Colloids and surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects* 78. 1993.

**Figura 17. Índice de refracción normalizado en función de los volúmenes porosos inyectados.**

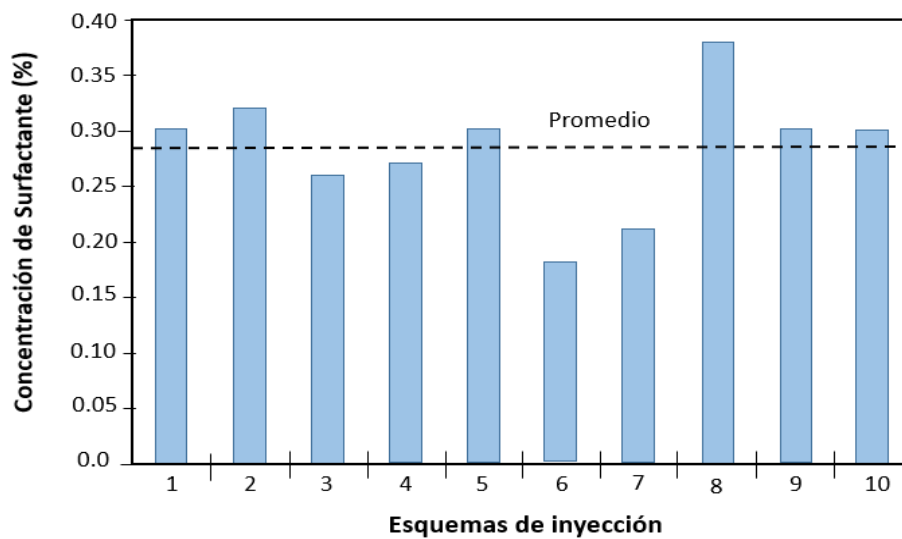


**2.3.4 Inyección de la formulación química a evaluar.** Posterior al paso anterior, se procedió a inyectar las soluciones de surfactante, y en este mismo instante se empezó la recolección de efluentes. Todos los desplazamientos de formulación de surfactante fueron realizados a una tasa de inyección de 2 mL/min. Este paso del procedimiento está condicionado por la concentración y el tamaño de bache de surfactante, parámetros que varían en los diferentes desplazamientos realizados.

Las concentraciones, tamaños de bache y cantidades totales inyectadas de surfactante usadas en los experimentos, fueron seleccionados de acuerdo con los valores reportados en la literatura (Figuras 18-20), además se escogieron otros valores por fuera de estos intervalos para ampliar el rango de estudio.

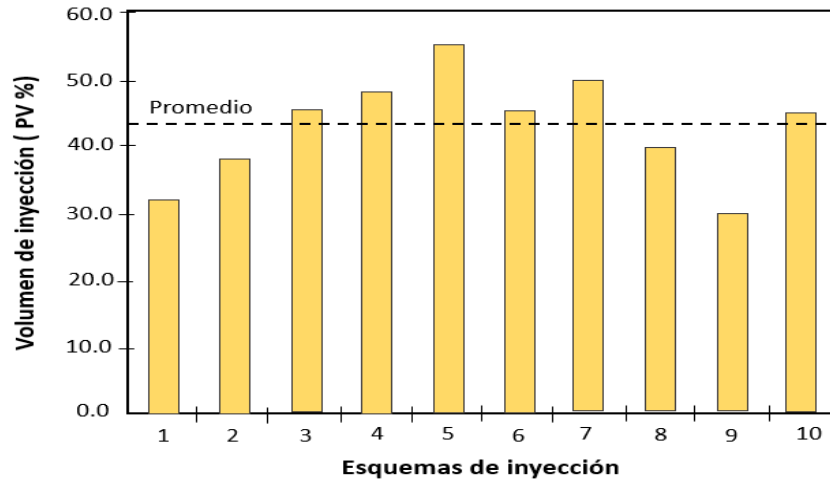
Todas las soluciones de surfactante empleadas en los experimentos, fueron preparadas diluyendo la solución madre (5% de surfactante), en salmuera de 0,8% TDS, para asegurar la salinidad constante en los diferentes baches que se inyectan en cada prueba, y de esta manera, evitar la retención asociada al mecanismo de precipitación de surfactante.

**Figura 18. Valores de concentración de surfactante reportados en la literatura.**



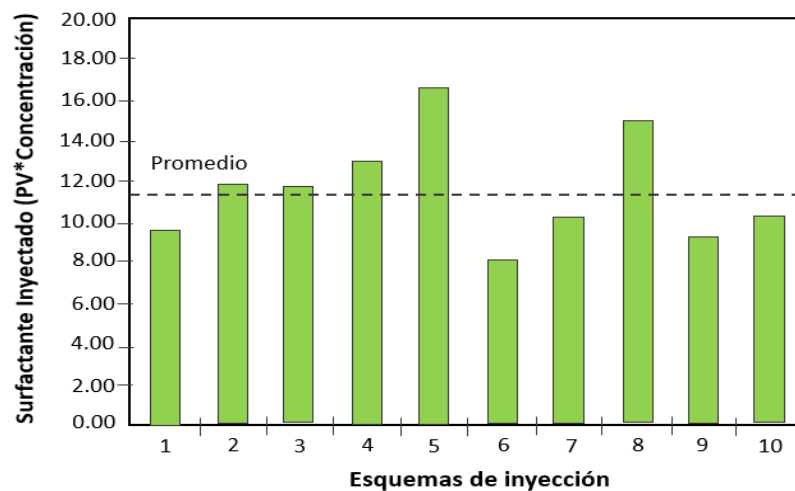
Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

**Figura 19. Valores de tamaño de bache de surfactante inyectado reportados en la literatura.**



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

**Figura 20. Valores de cantidad total inyectada de surfactante inyectado reportados en la literatura.**



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

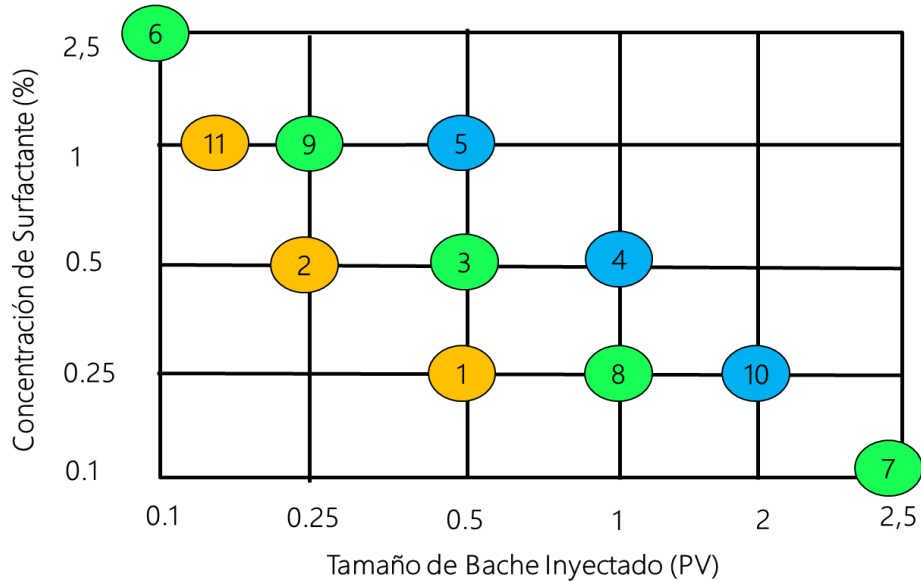
En la tabla 2, se presenta la información referente a las características del bache de surfactante inyectado, enumeradas en el orden en que se realizaron los experimentos.

**Tabla 2. Descripción de los experimentos desarrollados.**

<b>Experimento No.</b>	<b>Tamaño de bache inyectado, % PVI</b>	<b>Concentración de surfactante, Cs (% p/p)</b>	<b>Cantidad total inyectada (%Cs*PV)</b>
<b>1</b>	50	0,25	12,5
<b>2</b>	25	0,5	12,5
<b>3</b>	50	0,5	25
<b>4</b>	100	0,5	50
<b>5</b>	50	1	50
<b>6</b>	10	2,5	25
<b>7</b>	250	0,1	25
<b>8</b>	100	0,25	25
<b>9</b>	25	1	25
<b>10</b>	200	0,25	50
<b>11</b>	12,5	1	12,5

Así mismo, en la Figura 21, se presenta esquemáticamente las concentraciones y tamaños de bache seleccionados para cada uno de los experimentos.

**Figura 21. Representación esquemática de la matriz experimental.**



Para la posterior discusión de los resultados de las pruebas de adsorción dinámica, se presentan 3 esquemas de análisis. Uno de estos esquemas corresponde a la inyección del mismo tamaño de bache inyectado, variando la concentración de surfactante (experimentos 1, 3 y 5; experimentos 2 y 9; experimentos 4 y 8); otro consiste en mantener constante la concentración de surfactante y variar el tamaño del bache inyectado (experimentos 1, 8 y 10; experimentos 2, 3 y 4; experimentos 5, 9 y 11); y el último es el esquema en el que la cantidad total de surfactante inyectado permanece constante (experimentos 1, 2 y 11; experimentos 3, 6, 7, 8 y 9; experimentos 4, 5 y 10).

**2.3.5 Inyección de salmuera de postflujo.** Posterior a la inyección de surfactante, de acuerdo con la matriz experimental presentada, se procedió a inyectar una solución salina de 0,8% TDS, con el objetivo de barrer el medio poroso y desplazar el surfactante hacia el puerto de producción.

En todos los experimentos se inyectó salmuera de postflujo, de tal manera que se completaran 4 o 5 volúmenes porosos inyectados al final de cada prueba. De esta forma, en cada prueba se recolectaron entre 16 y 20 efluentes (viales), los cuales fueron analizados para determinar la concentración de surfactante en cada uno de ellos.

**2.3.6 Caracterización de los efluentes.** En la literatura referente al análisis de los efluentes de pruebas de adsorción dinámica de surfactantes, se reportan la cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), analizador de carbono orgánico total (TOC), sustancias activas al azul de metileno y titulación potenciométrica, como métodos para cuantificar la concentración de surfactante.

El método HPLC es apropiado para analizar mezclas de surfactantes y consiste en la generación de un espectro HPLC, de acuerdo al tiempo de retención en la columna del equipo<sup>72</sup>. El método de carbono orgánico total, es una medida de la cantidad de materia orgánica, el cual se ha utilizado principalmente en procesos surfactante-polímero (SP), para determinar la concentración total de polímero más surfactante, por lo cual, para determinar la concentración de surfactante es necesario emplear otro método<sup>73</sup>.

En el presente estudio, se emplearon los dos últimos métodos, es decir, el de titulación potenciométrica y el de sustancias activas al azul de metileno. El método de titulación potenciométrica consiste en medir el potencial (voltaje) en una solución por medio de un electrodo, como función de volumen de agente titulante. La ventaja

---

<sup>72</sup> PARIÁ (2003), *Op cit.*

<sup>73</sup> WANG (2015), *Op cit.*

de medir potencial es que éste se cuantifica por medio de un electrodo que es selectivo a la especie o analito que se quiere determinar, y por tanto este voltaje es representativo de la concentración de la especie en solución, en este caso, el surfactante inyectado<sup>74</sup>. Este método es especialmente útil para concentraciones de surfactante elevadas (mayores a 500 ppm). Por su parte, el método de sustancias activas al azul de metileno<sup>75</sup>, también conocido como titulación colorimétrica en dos fases, permite la determinación de bajas concentraciones de surfactante (0,025 a 2 ppm)<sup>76</sup> en un medio consistente de una fase acuosa (H<sub>2</sub>O) y una fase orgánica (cloroformo, CHCl<sub>3</sub>)<sup>77</sup>.

Tanto el método de titulación potenciométrica, como el método de sustancias activas al azul de metileno, se basan en la formación de un complejo entre las cabezas del surfactante aniónico y un catión (Tegotrants® y azul de metileno, respectivamente), el cual al precipitar, permite la determinación cuantitativa del surfactante a analizar; en el caso de la titulación potenciométrica, estos precipitados conducen a un incremento en la turbidez de la muestra y a un cambio de potencial; mientras que en el método colorimétrico en dos fases, los precipitados están directamente relacionados con la intensidad del color azul de la fase orgánica, la cual es medida con espectrofotometría UV<sup>78</sup>. La formación de estos complejos se esquematiza en la Figura 22.

El procedimiento seguido para cuantificar la concentración de surfactante en los efluentes con estos dos métodos se describe en los anexos C y D.

---

<sup>74</sup> MARTÍNEZ, R. Titulación potenciométrica. Universidad de Puerto Rico-Humacao. Departamento de química. 2014.

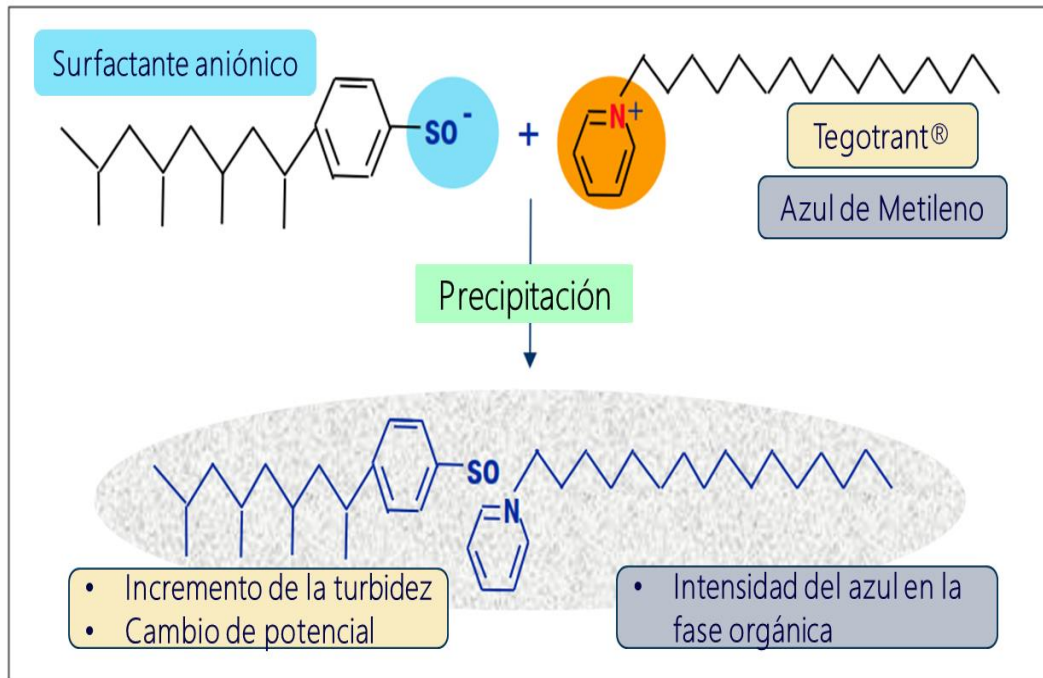
<sup>75</sup> CHITIKELA, S., DENTEL, S & ALLEN, H. Modified method for the analysis of anionic surfactants as methylene blue active substances. The Analyst Journal. Newar, USA. 1995.

<sup>76</sup> VIDAL, Op cit.

<sup>77</sup> MUHR, H & ROHNER, R. Good titration practice™ in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.

<sup>78</sup> Ibid.

**Figura 22. Fundamento de los métodos de titulación potenciométrica y sustancias activas al azul de metileno.**

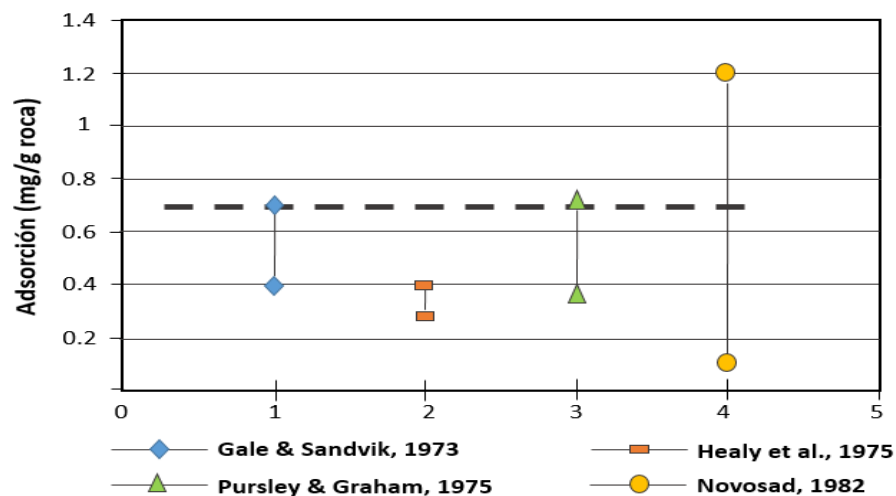


Fuente: Modificado de: MUHR, H & ROHNER, R. Good titration practice™ in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.

Una vez cuantificadas las concentraciones de surfactante, se procedió a realizar la gráfica del perfil de surfactante en los efluentes, para cada una de las pruebas. En estas gráficas, aparece la concentración normalizada en el eje de las ordenadas y los volúmenes porosos inyectados en el eje de las abscisas, empezando desde el momento en que inicia la inyección de la formulación de surfactante y finalizando cuando se han inyectado 4 o 5 volúmenes porosos.

**2.3.7 Cuantificación de la adsorción dinámica.** La cantidad de surfactante adsorbido en miligramos, se determinó por medio de un balance de masa, correspondiente a la diferencia entre la cantidad de surfactante en el puerto de inyección y en los efluentes. La cantidad total de surfactante en los efluentes, en miligramos, se calculó sumando las cantidades de surfactante en cada vial recolectado, la cual a su vez, se calculó multiplicando la concentración de surfactante medida (en ppm) por el volumen del efluente presente en cada vial. Finalmente, para obtener el valor de la adsorción en unidades prácticas (mg/g), se dividió la cantidad de surfactante adsorbido, en miligramos, entre el peso de la mezcla de arena y arcilla, expresada en gramos. Los valores de adsorción obtenidos de las pruebas de adsorción dinámica fueron validados y comparados con los valores reportados en la literatura. Así por ejemplo, de acuerdo con Sheng (2011), los valores de adsorción de surfactante en aplicaciones típicas, varían entre 0.1 mg/g y 1.2 mg/g, con un valor promedio de 0.7 mg/g (Figura 23).

**Figura 23. Valores de adsorción de surfactante reportados en la literatura.**



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

Adicional al procedimiento descrito para las 11 pruebas de inyección a baches, se realizó un experimento en el cual se inyectó surfactante continuamente, con el objetivo de calcular la máxima adsorción de surfactante que puede alcanzar el sistema surfactante-medio poroso bajo estudio. Este desplazamiento fue realizado a una tasa de inyección de 0,5 mL/min (la misma utilizada para la inyección del trazador, para que los resultados sean comparables<sup>79</sup>), siendo esta relativamente baja, con el propósito de alcanzar las condiciones de equilibrio de la adsorción sobre la superficie sólida. Dado que el tiempo requerido para alcanzar este equilibrio incrementa a menores concentraciones de surfactante<sup>80</sup>, se utilizó una concentración alta (2,5%), con el objetivo de reducir el tiempo de la prueba.

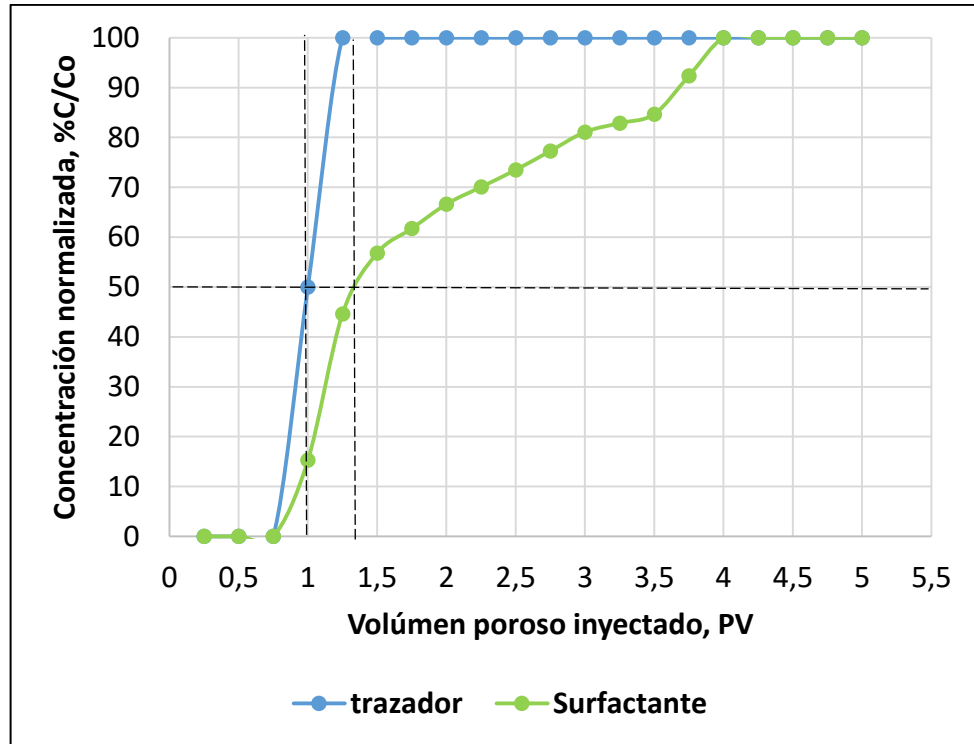
La Figura 24, muestra el perfil de surfactante y trazador en los efluentes para este experimento. Se puede observar que el surfactante alcanzó la condición de equilibrio (concentración en los efluentes = concentración de inyección, o lo que es lo mismo, concentración normalizada = 1) cuando se habían inyectado 4 volúmenes porosos; mientras que el trazador lo hizo a 1,25 volúmenes porosos. Además, a 1 volumen poroso inyectado, el trazador alcanzó el 50% de su concentración inicial, siendo esto lo esperado en un trazador típico; mientras que para que el surfactante alcanzara el 50% de su concentración inicial, se tuvieron que inyectar 1,3 volúmenes porosos. Esta diferencia en volúmenes porosos ( $1,3-1=0,3$  PV) permite estimar la máxima adsorción, siendo para este caso de 1,71 mg/g.

---

<sup>79</sup> KWOK (1993), *Op cit.*

<sup>80</sup> ALAGIC, *Op cit.*

Figura 24. Perfil de surfactante y trazador en los efluentes para calcular la adsorción máxima.



### 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presenta la explicación y análisis de los tres esquemas mencionados previamente en la metodología: mismo tamaño de bache, diferente concentración; misma concentración, diferente tamaño de bache; y misma cantidad total inyectada.

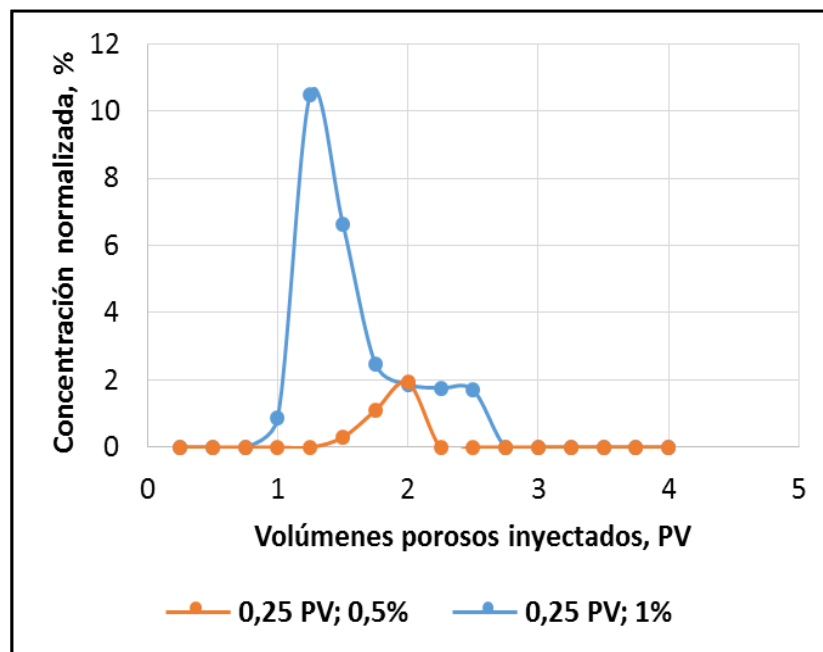
#### 3.1 MISMO TAMAÑO DE BACHE INYECTADO, DIFERENTE CONCENTRACIÓN

En estas pruebas, se evaluaron 3 tamaños de bache diferentes: 25, 50 y 100% del volumen poroso. Para el caso de la inyección de 25% del volumen poroso, se estudiaron concentraciones de surfactante de 0.5 y 1%; para el caso de 50% del volumen poroso, se probaron concentraciones de 0.25, 0.5 y 1%; y para el caso donde se inyectó 1 volumen poroso, se emplearon concentraciones de 0.25 y 0.5%. A continuación, se explican con detalle los resultados de cada uno de los escenarios en los que se mantuvo constante el tamaño del bache de surfactante inyectado.

**3.1.1 Inyección de 25% del volumen poroso.** En la Figura 25, se observa el perfil del surfactante en los efluentes para el caso de la inyección de 25% del volumen poroso, para concentraciones de surfactante de 0.5 y 1% (correspondientes a los experimentos 2 y 9, respectivamente). De esta figura, se pueden observar varias cosas interesantes. En primer lugar, se ve que el caso de mayor concentración (1%), presenta un pico más alto de concentración normalizada de surfactante en los efluentes, y un área bajo la curva mayor que para el caso de menor concentración (0.5%). Esto puede explicarse por el hecho de que, como el tamaño de bache es constante, en el caso de la concentración de 1%, se está inyectando una mayor cantidad total de surfactante que para el caso de 0.5% de concentración.

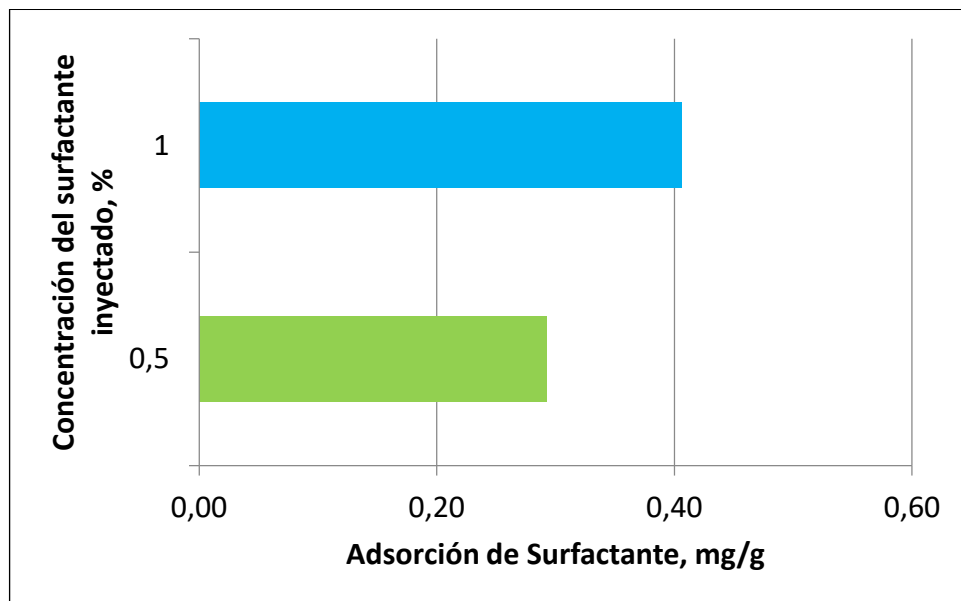
En segundo lugar, se puede apreciar que cuanto mayor es la concentración de surfactante, más disperso (mayor amplitud) es el perfil de surfactante recuperado en los efluentes, lo cual puede explicarse porque al haber mayor concentración, hay lugar para que los monómeros de surfactante interactúen más con los sitios disponibles para la adsorción en la superficie de los granos, con lo cual, el perfil de surfactante se extiende por un mayor tiempo. Finalmente, se puede ver que cuanto menor es la concentración, el frente de surfactante hace irrupción a un tiempo posterior al caso de una mayor concentración, dado que, a bajas concentraciones, éste frente es más susceptible de quedar adsorbido en la superficie de los granos, pues hay mayor posibilidad de que la concentración esté por debajo de la concentración micelar crítica.

**Figura 25. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para un tamaño de bache de 0.25 PV.**



La figura 26, presenta una comparación entre los valores de adsorción obtenidos para los experimentos 2 y 9, es decir, aquellos donde se mantuvo constante el tamaño de bache inyectado en 0.25 PV, y se varió la concentración en 0.5 y 1%, respectivamente. Esta muestra que el caso que proporcionó la menor adsorción corresponde al de menor concentración de surfactante (0.29 mg/g para 0.5%, versus 0.41 mg/g para 1%); lo que equivale a una reducción en la adsorción del 29%, al pasar de una concentración de 1% a 0.5%, cuando el tamaño del bache es 0.25 PV. Esto puede explicarse si se hace una analogía con la isoterma de adsorción presentada en el capítulo 1, la cual dice que, la adsorción y la concentración son directamente proporcionales.

**Figura 26. Adsorción de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 0.25 PV.**

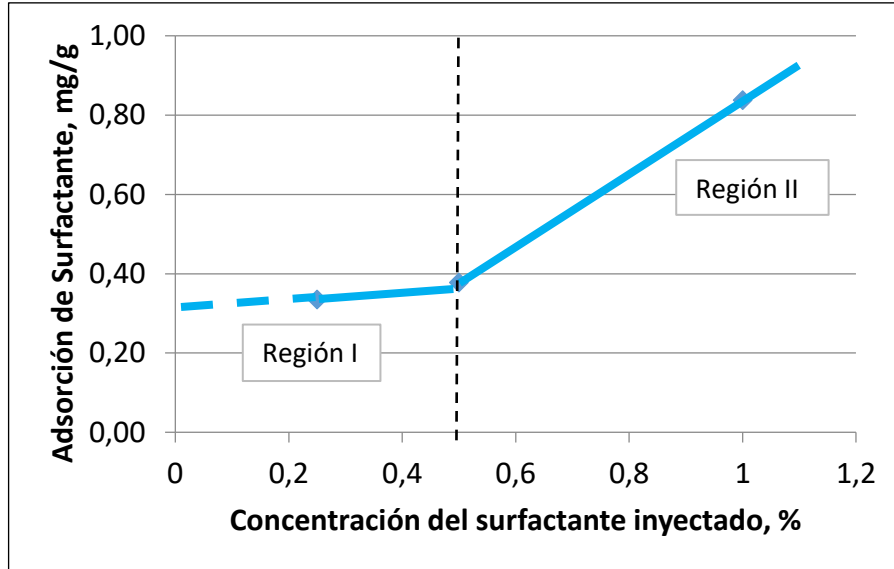


**3.1.2 Inyección de 50% del volumen poroso.** En la Figura 27, se muestra la adsorción en función de la concentración, para cuando se inyectó 50% del volumen poroso, utilizando 3 concentraciones diferentes (0.25, 0.5 y 1%). De esta figura, y al igual que para el caso de un tamaño de bache de 25% PV descrito anteriormente, se puede observar que cuanto mayor es la concentración de surfactante inyectado, mayor es la adsorción. Esto en parte se explica por el hecho de que cuanto mayor es la concentración, mayor es la cantidad de surfactante que se está inyectando (pues el volumen poroso es constante), y por tanto mayor adsorción<sup>81</sup>. En esta figura, se pueden distinguir dos regiones que describen el comportamiento de la adsorción: para concentraciones por debajo de 0.5%, la tasa de adsorción (la pendiente de la gráfica) es menor comparada con la que se obtiene a concentraciones mayores a 0.5% de surfactante. Estas regiones podrían estar relacionadas con las regiones de adsorción planteadas en la isoterma de Somasundaran-Fuerstenau, donde en la región II, el cambio de la adsorción con la concentración es más pronunciado, dado que además de las interacciones electrostáticas de la región I, también se presentan asociaciones laterales entre la parte apolar de los monómeros de surfactante. Así, para este caso, con una reducción en la concentración de surfactante de 1% a 0.5% (región II), se consigue una disminución en la adsorción de 37.7%; mientras que una reducción en la concentración de 0.5% a 0.25% (región I), conlleva a una reducción en la adsorción de solo 10,5%. De esta figura, también se puede rescatar que, si se extrapola la tendencia de la gráfica en la región I, hasta el eje Y, se obtiene un valor de 0.3 mg/g de surfactante adsorbido, lo que quiere decir que por muy pequeña que sea la concentración de surfactante, a un tamaño de bache constante, la adsorción no será cero, sino que tendrá un mínimo, que para este caso es de 0.3 mg/g.

---

<sup>81</sup> MALMBERG, *Op cit.*

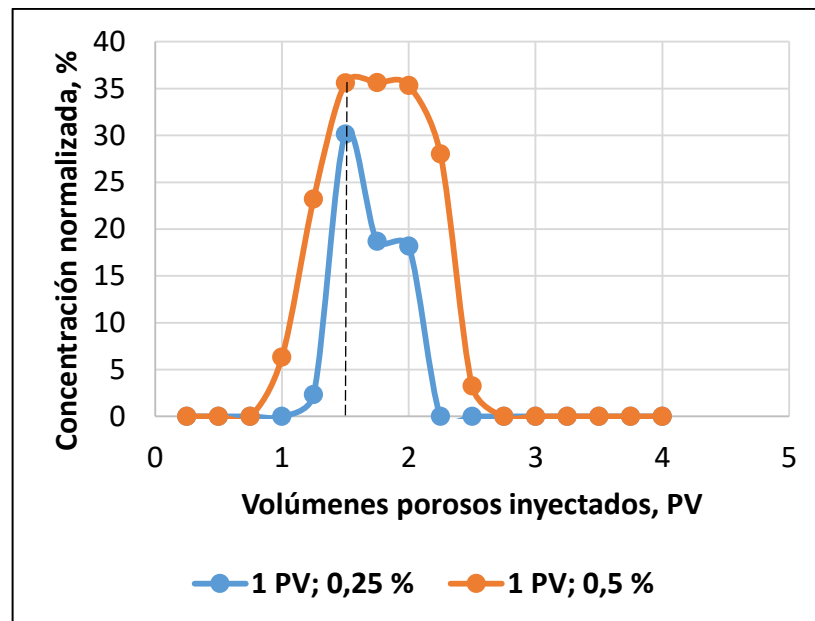
**Figura 27. Adsorción de Surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 0.5 PV.**



**3.1.3 Inyección de 1 volumen poroso.** En la Figura 28, se observa el perfil del surfactante en los efluentes para el caso de la inyección de 1 volumen poroso, para concentraciones de 0.25 y 0.5% de surfactante (correspondientes a los experimentos 8 y 4, respectivamente). Se puede apreciar que, al igual que en los tamaños de bache analizados previamente, el caso de la mayor concentración (0.5%) presenta un pico de concentración normalizada de surfactante en los efluentes más elevado (36%), comparado con el caso de una menor concentración (0.25%), cuyo pico es de aproximadamente 30%. Además, el experimento con la mayor concentración de surfactante, mostró un tiempo de ruptura menor y una amplitud más grande. El mayor tiempo de ruptura del bache de menor concentración, se explica por el hecho de que a menores concentraciones, el surfactante va ocupando, a menor velocidad, los sitios disponibles para adsorción, a medida que va viajando desde el puerto de inyección hasta el puerto de producción.

Así mismo, la menor amplitud del bache de menor concentración, se explica porque, en este caso se está inyectando menos masa de surfactante, y por tanto, la llegada de surfactante a los efluentes va a detenerse con mayor rapidez. Otra característica a resaltar de la Figura 28, tiene que ver con el hecho de que la máxima concentración de surfactante en los efluentes, para los dos casos, se alcanza cuando se han inyectado 1,5 volúmenes porosos.

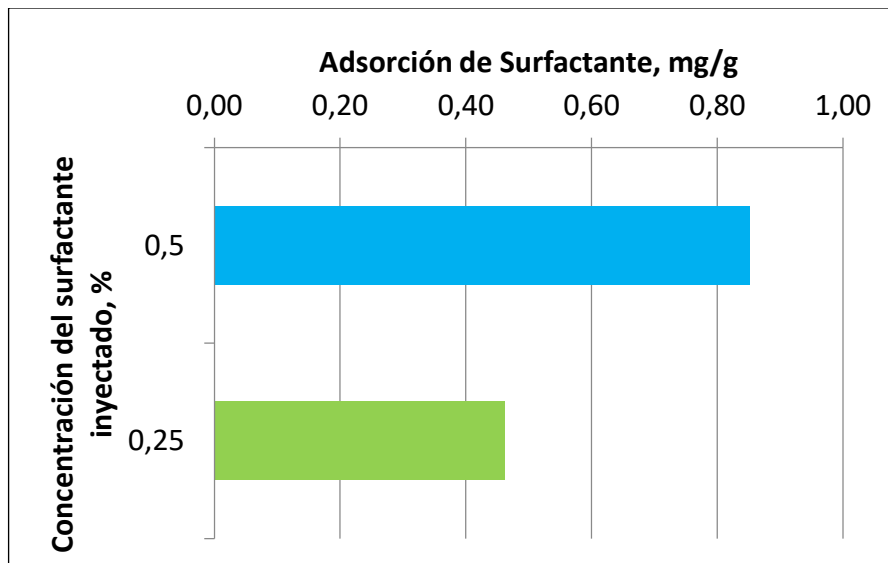
**Figura 28. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para un tamaño de bache de 1 PV.**



Por su parte, en la Figura 29, se puede apreciar la adsorción de surfactante en función de la concentración, donde se observa que se sigue la tendencia de los casos presentados anteriormente, es decir, que con una menor concentración, a un tamaño de bache constante, se consigue una menor adsorción. En otras palabras, cuanto mayor es la concentración, mayor es la adsorción de surfactante, lo cual está de acuerdo con el comportamiento de la adsorción en condiciones de equilibrio. En

este caso, pasar de una concentración de 0.5% a 0.25%, manteniendo el tamaño del bache en 1 PV, conlleva a una reducción en la adsorción del 45,9%, el cual es un valor considerable.

**Figura 29. Adsorción de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para un tamaño de bache de 1 PV.**

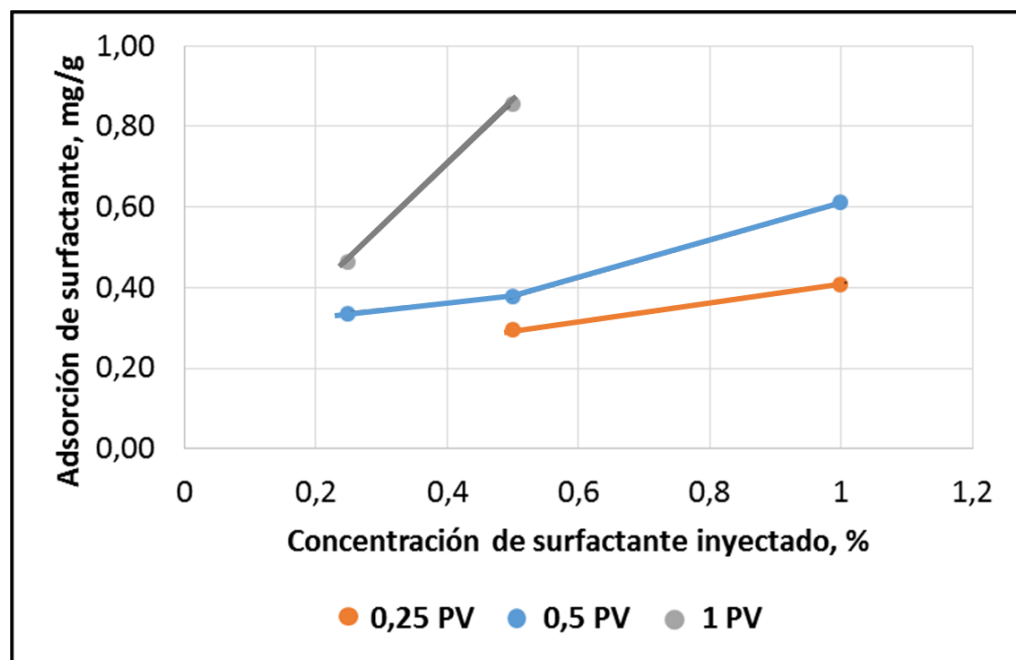


En la Figura 30 se presenta un resumen de la adsorción en función de la concentración de surfactante para los 3 tamaños de bache evaluados bajo este esquema de análisis. Se puede ver que, en general, cuando el tamaño del bache se mantiene constante, la adsorción es directamente proporcional a la concentración de surfactante, es decir, cuanto mayor es la concentración de surfactante, mayor es la adsorción. Cabe resaltar que el cambio de la adsorción con la concentración, es mayor cuanto mayor es el bache inyectado. Esto podría explicarse por el hecho de que, a un tamaño de bache constante, a medida que se incrementa la concentración, se está inyectando una mayor cantidad de surfactante,

por lo que hay una mayor cantidad de monómeros de surfactante para ocupar los sitios de la superficie de la mezcla arena/arcilla disponibles para adsorción.

Por lo tanto, a un tamaño de bache constante, el escenario que proporciona la menor adsorción es aquel en el que se utilice la menor concentración de surfactante. No obstante, si la concentración se reduce demasiado (por ejemplo, un valor muy cercano a cero), el proceso de inyección de surfactantes podría llegar a perder eficiencia (pues no se estaría proporcionando la cantidad de surfactante suficiente para reducir la tensión interfacial y movilizar el petróleo atrapado por fuerzas capilares). Por esta razón, se puede decir que existe una concentración óptima, por debajo de la cual, la reducción en la concentración no es conveniente, ya que se empezaría a tener problemas desde el punto de vista práctico del proceso. Esta concentración entonces, debería ser seleccionada con estudios de laboratorio y simulación numérica, donde además se tengan en cuenta variables económicas.

**Figura 30. Comparación de la adsorción en función de la concentración para los tamaños de bache estudiados.**



## **3.2 MISMA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE, DIFERENTE TAMAÑO DE BACHE INYECTADO**

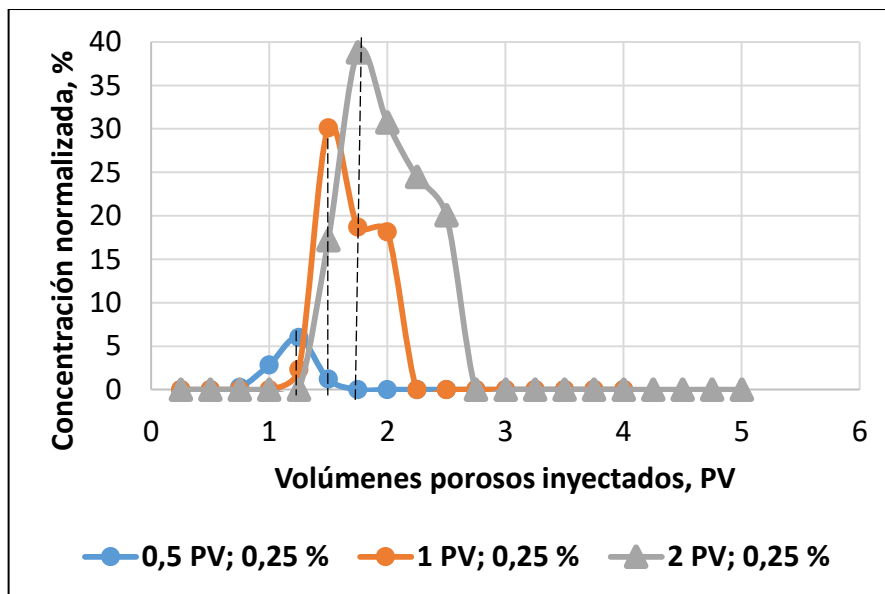
En estas pruebas, se evaluaron 3 concentraciones de surfactante diferentes: 0.25, 0.5 y 1%. Para el caso de la inyección de 0.25%, se estudiaron tamaños de bache de 0.5, 1 y 2 PV; para el caso de 0.5%, se probaron tamaños de bache de 0.25, 0.5 y 1 PV; y para el caso donde se inyectó 1%, se emplearon tamaños de bache de 0.125, 0.25 y 0.5 PV. A continuación, se detallan los resultados para cada uno de los escenarios estudiados bajo este esquema de inyección.

**3.2.1 Inyección de surfactante al 0.25%.** En la Figura 31, se muestra el perfil de surfactante en los efluentes para el escenario en el que la concentración de surfactante se mantuvo constante en 0.25%. De ésta se puede apreciar que cuanto mayor es el tamaño del bache, mayor es el área bajo la curva, así como la concentración normalizada máxima. Además, se puede ver que, cuanto mayor es el tamaño del bache, mayor es el tiempo al que hace ruptura el bache de surfactante, la amplitud del perfil y el tiempo al cual se alcanza la concentración máxima. Por su parte, en la Figura 32, se muestra el comportamiento de la adsorción en función del tamaño del bache inyectado, manteniendo constante la concentración en 0.25%. De esta se puede decir que, en general, la adsorción es directamente proporcional al tamaño de bache de surfactante inyectado; por lo tanto, cuanto menor es el tamaño del bache, menor va a ser la adsorción resultante.

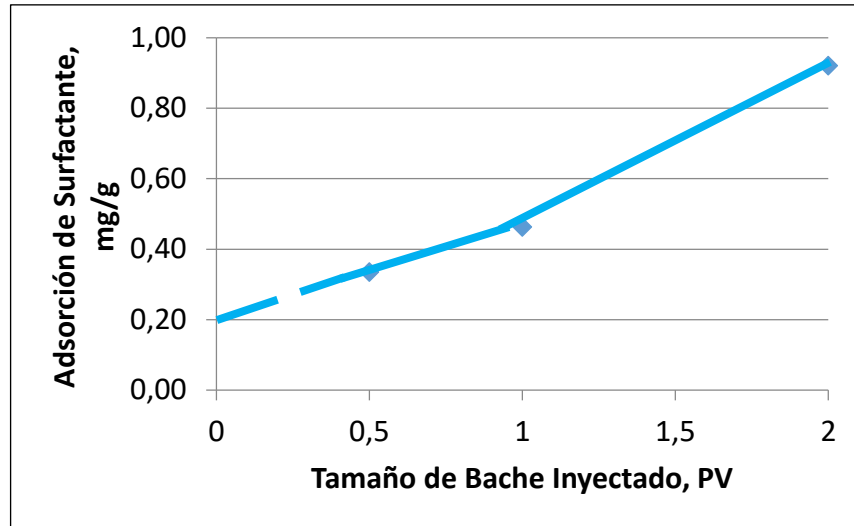
Así, por ejemplo, al pasar de un bache de 2 PV, a un bache de 0.5 PV, la adsorción se reduce en un 50%; mientras que con la reducción del tamaño del bache de 1 PV a 0.5 PV, se consigue una reducción en la adsorción de 26%, los cuales son valores significativos.

No obstante esta importante reducción en la adsorción, si se extrapola la línea de tendencia de los datos graficados hasta cortar el eje Y, se ve que, por mucho que se reduzca el tamaño de bache, la adsorción tiende a tener un valor diferente de cero (en este caso el valor es 0.2 mg/g).

**Figura 31. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 0.25% de surfactante inyectado.**

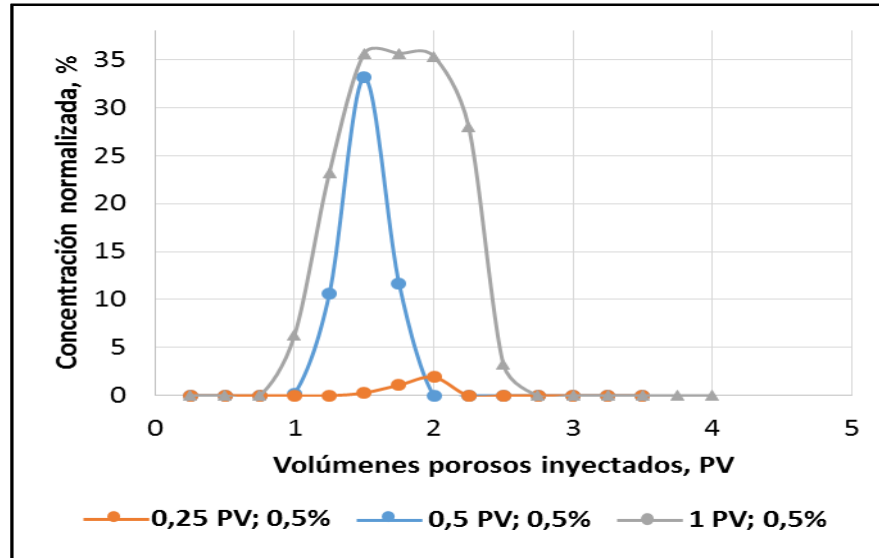


**Figura 32. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 0.25%.**



**3.2.2 Inyección de surfactante al 0.5%.** La Figura 33, presenta la comparación entre el perfil de surfactante en los efluentes, para las pruebas de adsorción dinámica correspondientes a la inyección de 0.25, 0.5 y 1 volúmenes porosos, a una concentración constante de 0.5%. Tal como se aprecia en esta figura, hay un cambio significativo en el área bajo la curva naranja (0.25 PV; 0.5%) comparada con el área bajo la curva en los otros dos casos. Esto puede explicarse por el hecho que en los casos de 0.5 y 1 PV, se está inyectando una cantidad de surfactante considerablemente mayor que para el caso de 0.25 PV. Así mismo, se puede ver que cuanto mayor es el tamaño del bache, mayor es la máxima concentración normalizada de surfactante obtenida en los efluentes, aunque la diferencia entre la curva gris (1 PV; 0.5%) y la curva azul (0.5 PV; 0.5%) no es muy notoria. También cabe resaltar que, cuanto mayor es el tamaño del bache inyectado, mayor es la amplitud del perfil de surfactante en los efluentes.

**Figura 33. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 0.5% de surfactante inyectado.**

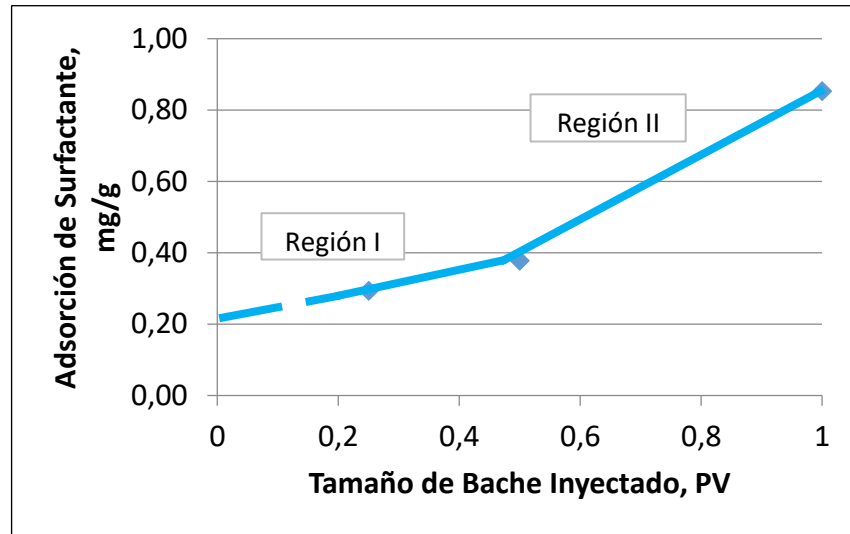


La Figura 34, muestra la relación entre el surfactante adsorbido y el tamaño de bache inyectado para este escenario. Se puede apreciar que, en general, la gráfica sigue una tendencia lineal. Este hecho se puede interpretar de dos maneras: primero, se puede mencionar que cuanto menor es el tamaño del bache inyectado, a una concentración constante, menor es la adsorción, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Todd (1978) y Meyers (1981); segundo, dado que la concentración se mantiene constante, cuanto mayor es el tamaño del bache inyectado, mayor es la cantidad total de surfactante inyectada, lo que proporciona también una mayor adsorción. Además, cabe resaltar que al igual que en el esquema donde se mantuvo un tamaño de bache constante en 0.5 volúmenes porosos y se varió la concentración, se pueden identificar dos regiones, que siguen la tendencia de la isoterma de Somasundaran-Fuerstenau, caracterizadas porque en la región I, la pendiente de la gráfica es menor que en la región II, dado que en ésta última no solo hay interacciones electrostáticas entre la parte polar de los surfactantes y la superficie de los minerales presentes en el medio poroso, sino que también hay

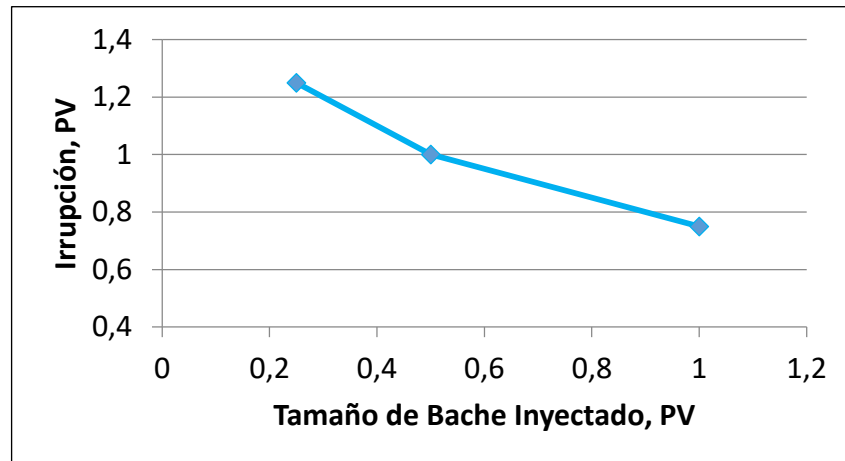
interacciones cadena-cadena, haciendo que la adsorción aumente considerablemente con una pequeña variación en la cantidad de surfactante inyectado (en este caso, debido al cambio en el volumen poroso). Otro hecho a destacar de esta gráfica es la tendencia que sigue la línea recta de la región I. Si se extrapola esta línea hasta cortar el eje de las abscisas (eje Y), nuevamente, al igual que en el esquema donde se mantuvo un tamaño de bache constante en 0.5 volúmenes porosos y se varió la concentración, se obtiene un valor mínimo de adsorción de surfactante, que en este caso es aproximadamente 0.2 mg/g. Esto quiere decir que, a una concentración de surfactante constante, por más que se reduzca el tamaño de bache inyectado, la adsorción no puede reducirse por debajo de 0.2 mg/g.

Cabe resaltar también que, tal como se aprecia en la Figura 35, existe una relación inversamente proporcional entre el tiempo de ruptura del bache de surfactante, y el tamaño de bache inyectado, es decir, cuanto mayor es el tamaño del bache, menor es el tiempo de ruptura, lo cual está de acuerdo con lo esperado en sustancias como los surfactantes, los cuales son sometidos a procesos como la difusión, la dispersión y sobre todo la adsorción, a medida que viajan a través del medio poroso.

**Figura 34. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 0.5%.**

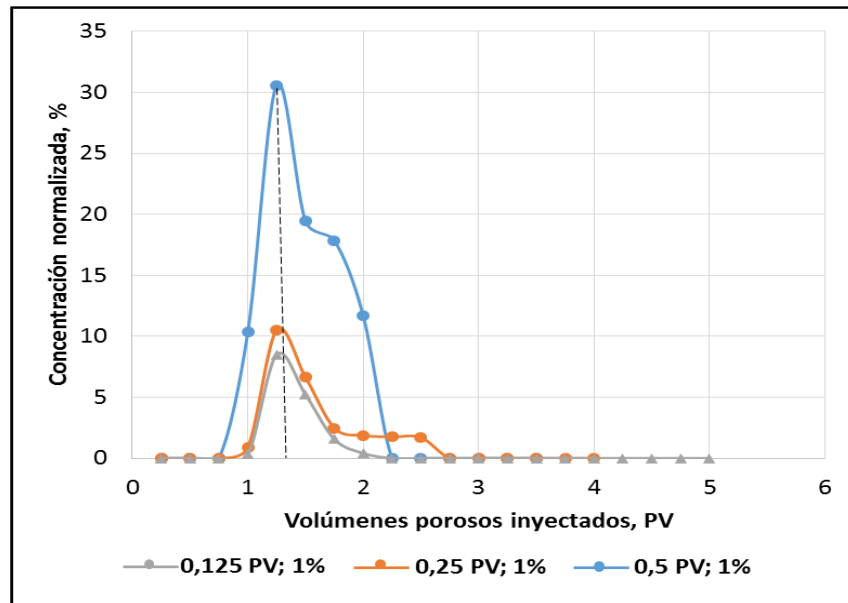


**Figura 35. Tiempo de ruptura del bache de surfactante como función de la concentración de surfactante inyectado para una concentración de 0.5%.**



**3.2.3 Inyección de surfactante al 1%.** La Figura 36, presenta los perfiles de surfactante en los efluentes para este escenario, en el que se mantiene constante la concentración de surfactante inyectado en 1%. Una vez más, cuanto mayor es el tamaño de bache inyectado, mayor es el pico de concentración en cada una de las curvas de concentración normalizada en función de los volúmenes porosos inyectados, así como el área bajo la curva, aunque esta vez, las curvas para los casos de 0.125 y 0.25 PV, fueron muy similares en su forma. Un hecho interesante a rescatar para este caso es que el pico de concentración normalizada, para los tres tamaños de bache, se alcanzó cuando se había inyectado aproximadamente 1,3 volúmenes porosos.

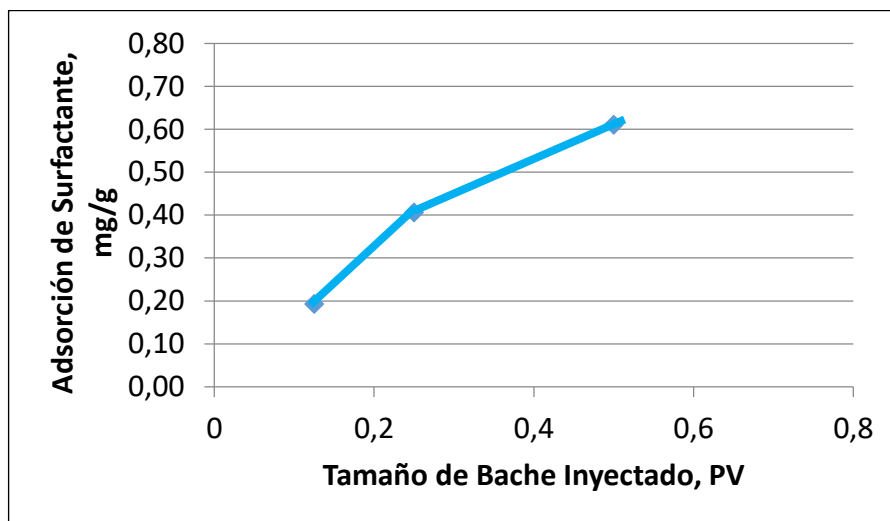
**Figura 36. Comparación del perfil del surfactante en los efluentes para una concentración de 1% de surfactante inyectado.**



Tal como se ilustra en la Figura 37, al igual que en los escenarios previos donde se mantuvo constante la concentración en 0.25 y 0.5%, la adsorción disminuye con la reducción en el tamaño del bache inyectado. En este caso, dado que se está inyectando surfactante a una mayor concentración, no se observan las mismas dos

regiones observadas para los casos donde se inyectó 0.25% y 0.5%, lo que probablemente se debe a que, en este caso, se tienen concentraciones que estarían más cerca de la CMC, en cualquier punto del medio poroso. Como en este caso se pasa de una región de mayor gradiente a uno de menor gradiente de adsorción, estas regiones podrían corresponder a las regiones II y III, de la isoterma de Somasundaran-Fernestau, respectivamente.

**Figura 37. Comparación entre la adsorción de surfactante y el tamaño del bache inyectado a una concentración de 1%.**

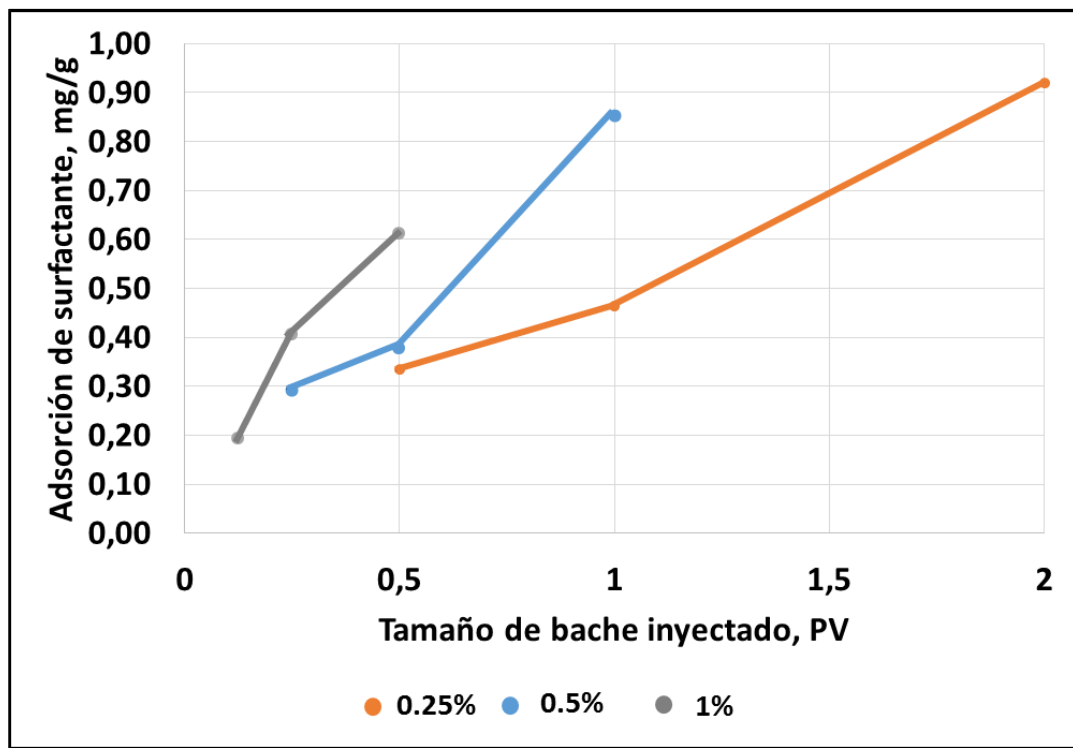


En la Figura 38, se muestra una comparación entre la adsorción en función del tamaño del bache inyectado, para las diferentes concentraciones de surfactante estudiadas bajo este esquema de análisis. Se puede apreciar que la tendencia general de las curvas resultantes es característica de una relación directamente proporcional entre las dos variables graficadas. Se podría decir entonces que, a una concentración de surfactante constante, cuanto mayor es el tamaño del bache inyectado, mayor es la adsorción resultante, lo cual, como en el esquema de tamaño de bache constante previamente discutido, puede ser explicado porque al aumentar

el tamaño de bache y permanecer constante la concentración, se está aumentando la cantidad de surfactante inyectado, permitiendo de esta forma que más monómeros de surfactante estén disponibles para ocupar la superficie de la mezcla arena/arcilla, y de esta forma proporcionar una mayor adsorción. Este comportamiento de la adsorción con el tamaño de bache, a una concentración constante, concuerda con lo reportado por diferentes autores en trabajos previos.

Por lo tanto, a una concentración de surfactante constante, el escenario que proporciona la menor adsorción, es aquel en el que se utilice el menor tamaño de bache; sin embargo, hay que tener en cuenta que inyectar un bache muy pequeño (<15 %PV) puede llegar a ser contraproducente, dado que el fluido de postflujó podría llegar a disolverlo o canalizarse a través de él con facilidad.

**Figura 38. Variación de la adsorción con el tamaño del bache para las diferentes concentraciones de surfactante estudiadas.**

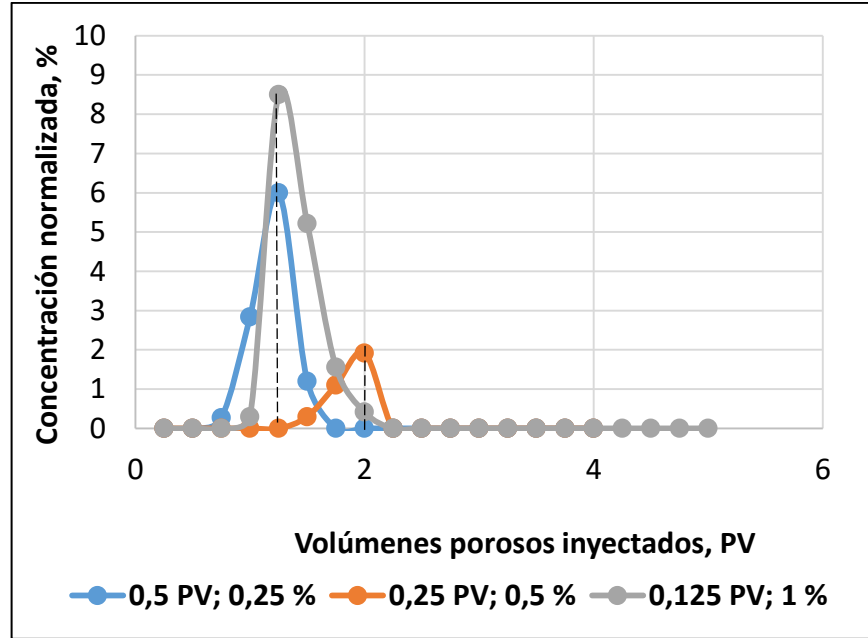


### 3.3 MISMA CANTIDAD TOTAL INYECTADA

En este esquema, se inyectaron 3 cantidades diferentes de surfactante, definidas como el producto entre el tamaño del bache inyectado (% PV) y la concentración de surfactante respectiva ( $C_s$ , %). Estas fueron 12.5, 25 y 50%  $C_s \cdot PV$ . Esta parte del estudio es quizá la más relevante en cuanto a que se pueden hacer comparaciones con gran significado práctico, ya que, a diferencia de los dos esquemas discutidos anteriormente, en este esquema se está asegurando que se está incurriendo en los mismos costos por concepto del químico inyectado (pues se está inyectando la misma masa de surfactante). A continuación, se presenta el análisis de los diferentes desplazamientos realizados, de acuerdo a la cantidad de surfactante inyectado.

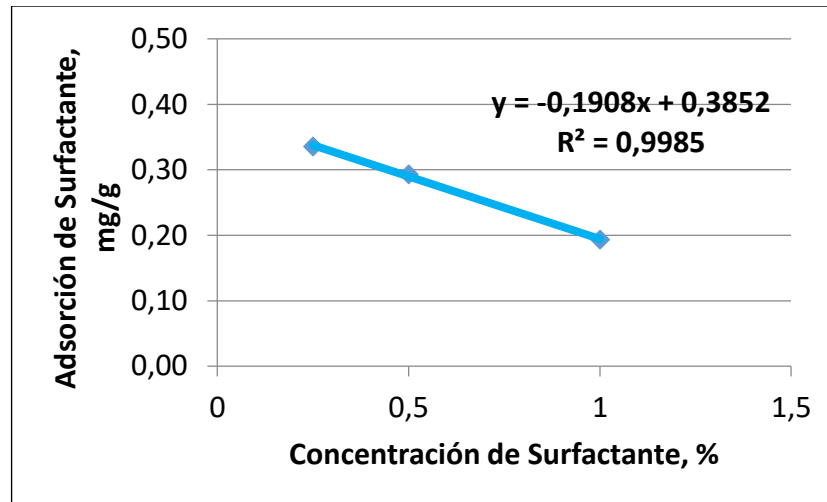
**3.3.1 Inyección de 12.5%  $C_s \cdot PV$  de surfactante.** En este caso, se realizaron tres desplazamientos: 0.5 volúmenes porosos a una concentración de surfactante de 0.25%, 0.25 volúmenes porosos de surfactante al 0.5% y 0,125 volúmenes porosos a una concentración de 1%. Los resultados del perfil de surfactante obtenido al analizar la concentración de surfactante en los efluentes se muestra en la Figura 39. En esta se puede apreciar que, en todos los experimentos se alcanzaron concentraciones normalizadas muy pequeñas (máximo 9%), lo que quiere decir que gran parte del surfactante inyectado está siendo retenido en el medio poroso, lo cual está relacionado con la baja cantidad de surfactante que está siendo inyectada en este escenario. Además, se puede apreciar que los tres perfiles son similares en su forma y amplitud, siendo simétricos con respecto a los volúmenes porosos inyectados.

**Figura 39. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 12.5% Cs\*PV.**



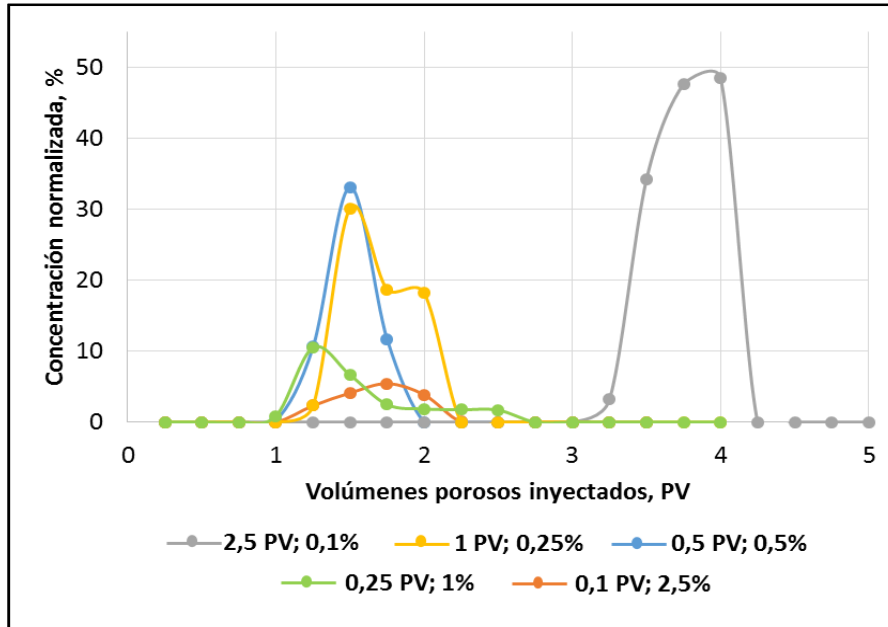
Por otra parte, en la Figura 40, se observa una comparación entre la adsorción de estos desplazamientos y la concentración. Se puede ver que cuanto mayor es la concentración de surfactante (menor tamaño de bache), menor es la adsorción de surfactante, exhibiendo una fuerte correlación lineal entre las variables, lo cual, una vez más, está en concordancia con lo reportado en la literatura. Para este caso, aumentar la concentración de 0.25% a 0.5%, conlleva a una reducción en la adsorción del 14,7%, mientras que aumentar la concentración de 0,5% a 1% implica una reducción mayor (34,5%).

**Figura 40. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 12.5% Cs\*PV.**



**3.3.2 Inyección de 25% Cs\*PV de surfactante.** La Figura 41 es una comparación del perfil de surfactante recuperado en los efluentes durante los experimentos 3, 6, 7, 8 y 9, en los cuales se mantuvo constante la cantidad de surfactante total inyectada en 25% Cs\*PV, variando el tamaño del bache y la concentración. De esta se puede ver que, a diferencia de los demás experimentos, donde el tiempo de ruptura fue de 1 PV, el caso en el que se inyectaron 2.5 volúmenes porosos, a una concentración de 0.1% (bache largo y poco concentrado), hizo irrupción a los 3 volúmenes porosos inyectados; esto puede indicar que a concentraciones muy bajas (o tamaños de bache muy grandes), predomina la adsorción multicapa, siendo esta la razón para el retraso del bache de surfactante, hecho reportado previamente por Bae (1977), Solairaj (2011) y Alagic (2011). Otra característica a destacar de esta figura es que, a excepción del experimento 3 (0.5 PV; 0.5%), cuanto mayor es el tamaño de bache inyectado, mayor es el pico de concentración de surfactante en los efluentes, y el perfil tiende a ser menos disperso.

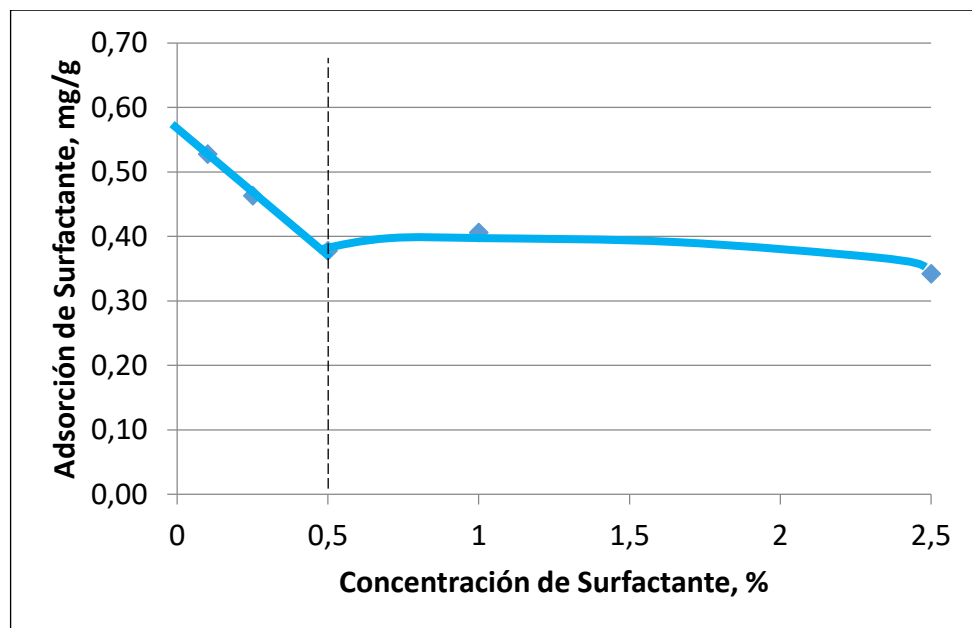
**Figura 41. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 25% Cs\*PV.**



La Figura 42 muestra el comportamiento de la adsorción con la concentración para los 5 experimentos en los que se mantuvo constante la cantidad total inyectada. En esta se pueden identificar dos regiones: para concentraciones menores a 0.5%, un pequeño aumento en la concentración, proporciona una disminución en la adsorción de magnitud considerable; mientras que para concentraciones mayores a 0.5%, incrementar la concentración no necesariamente se ve reflejado en una disminución en la adsorción, y cuando esto ocurre, el cambio en la adsorción no es muy significativo. Dentro de los 5 experimentos realizados, el que proporcionó la menor adsorción (0.34 mg/g) fue el caso en el que se inyectaron 0.1 volúmenes porosos, a una concentración de 2.5% (bache pequeño y concentrado), que comparado con el caso en el que se inyectaron 2.5 volúmenes porosos, a una concentración de 0.1% (bache grande y diluido), cuya adsorción resultante fue de 0.53 mg/g, sí representa una reducción en la adsorción significativa (del 35,8%). No obstante, con el experimento en el que se inyectaron 0.5 volúmenes porosos, a una concentración

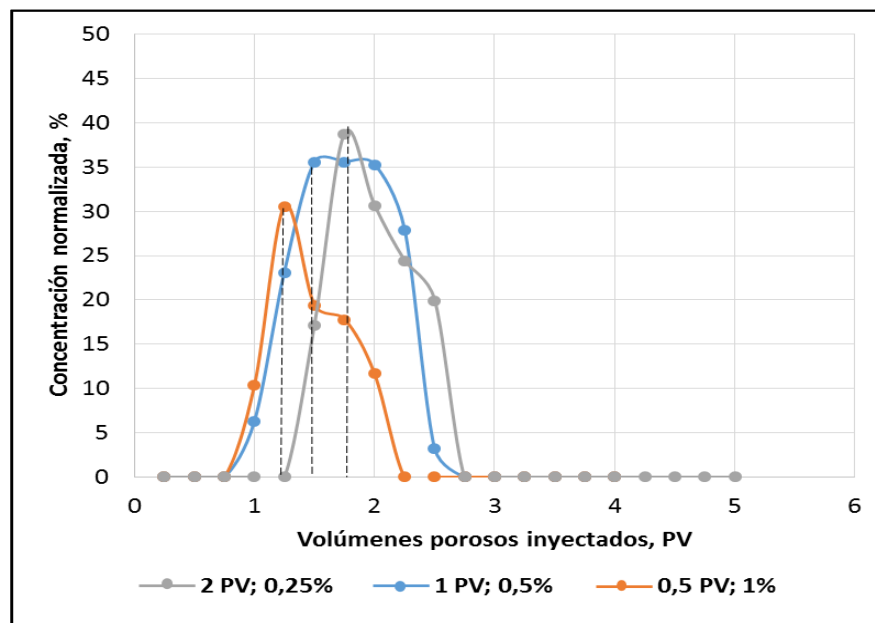
de 0.5%, se obtuvo una adsorción de 0.38 mg/g, que comparado con el caso de menor adsorción (0.34 mg/g), no representa un cambio significativo en la reducción de la adsorción (tan sólo 10,5%). En términos prácticos, aumentar la concentración de surfactante de 0.5% a 2.5%, manteniendo constante la cantidad total inyectada, significaría reducir el tamaño del bache de 0.5 PV a 0.1 PV, lo cual puede llegar a que el proceso de inyección de surfactantes pierda eficiencia, probablemente porque va a ser fácilmente disuelto o atravesado (canalizado) por el fluido de postflujo, sea este agua o solución polimérica. Es por esto que, para el sistema roca-fluido bajo estudio, el caso más favorable para el proceso de inyección de surfactantes, en términos de adsorción, corresponde al experimento 3 (0.5 PV; 0.5%), pues aunque no es el de menor adsorción, sí tiene una adsorción significativamente menor que el caso de mayor adsorción (reducción de la adsorción del 28,3%), y además proporcionaría un mejor desempeño del surfactante durante el proceso.

**Figura 42. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 25% Cs\*PV.**



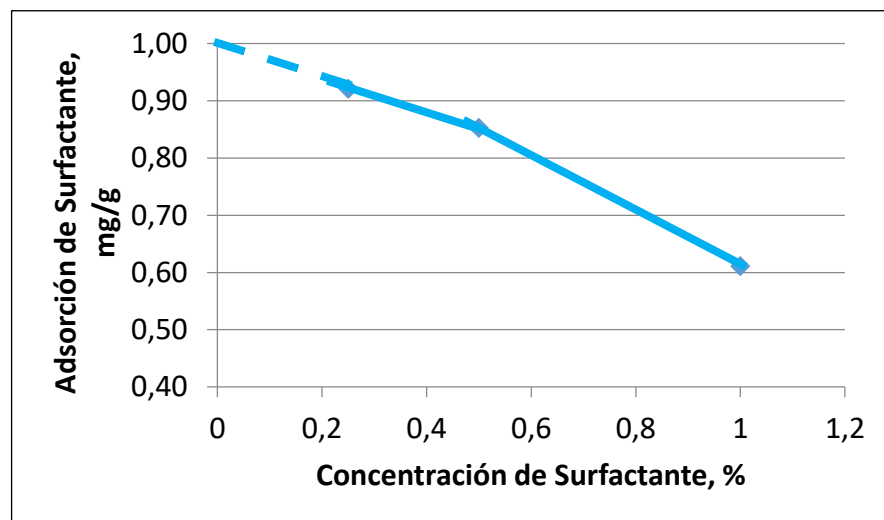
**3.3.3 Inyección de 50% Cs\*PV de surfactante.** Los desplazamientos en los que se inyectó 50% Cs\*PV, fueron los experimentos 4, 8 y 10, es decir, aquellos en los que se inyectó 1 PV a una concentración de 0,5%, 0,5 PV al 1% y 2 PV a una concentración de surfactante de 0.25%, respectivamente. El perfil del surfactante en los efluentes para estos experimentos se muestra en la Figura 43. De esta se puede ver que, cuanto menor es el tamaño de bache (mayor concentración), menor es el pico de concentración de surfactante y mayor es el tiempo de ruptura. Sin embargo, la forma del perfil, en términos de dispersión y amplitud, es similar en los tres casos. Además, se puede apreciar que, cuanto mayor es el tamaño del bache (menor concentración), mayor es el tiempo al cual se alcanza la máxima concentración normalizada de surfactante en los efluentes.

**Figura 43. Comparación del perfil de surfactante en los efluentes, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 50% Cs\*PV.**



La Figura 44 muestra la adsorción de surfactante en función de la concentración para este escenario de inyección. Se puede apreciar que, en general, cuanto mayor es la concentración de surfactante, menor es la adsorción. Además, la reducción en la adsorción con la concentración es más considerable para concentraciones por encima de 0.5%. Así, por ejemplo, aumentar la concentración desde 0.25 a 0.5%, implica una reducción en la adsorción de tan solo 7,6%, mientras que aumentarla desde 0.5% hasta 1%, conlleva a una reducción de 28,2%.

**Figura 44. Adsorción de surfactante en función de la concentración de surfactante, manteniendo constante la cantidad total inyectada en 50% Cs\*PV.**

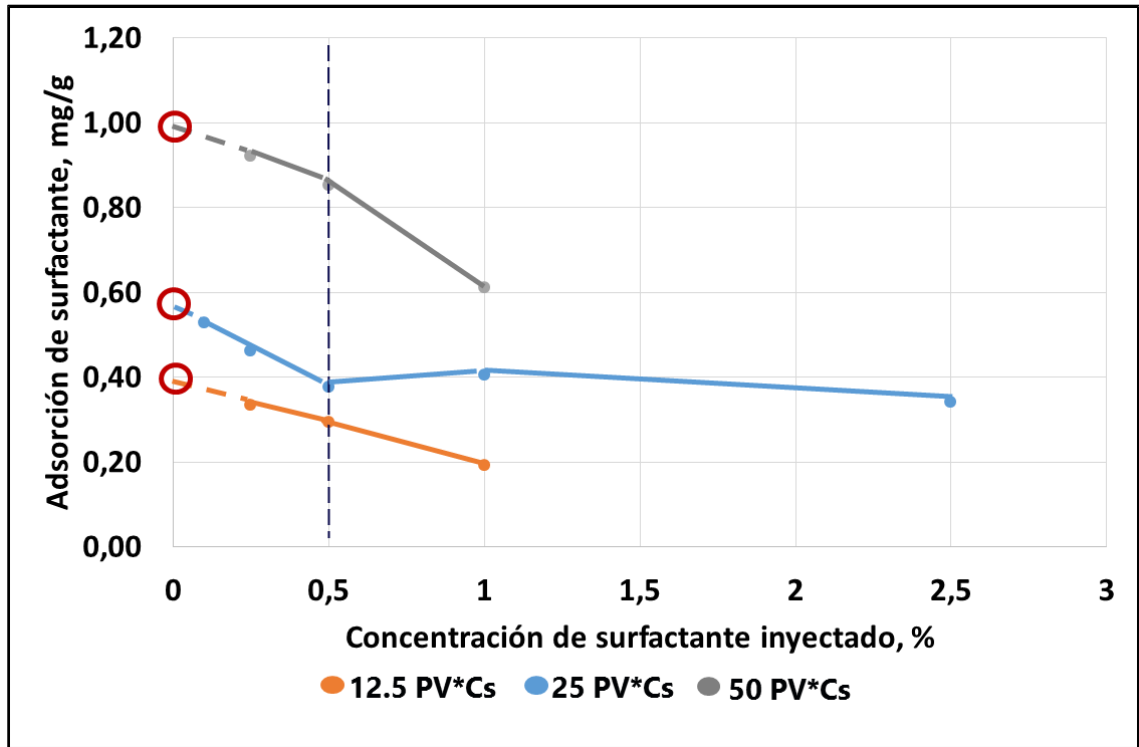


La Figura 45 presenta de manera condensada la adsorción de surfactante en función de la concentración del mismo, para los tres casos del esquema en el que se inyectó la misma cantidad total de surfactante. De esta figura se puede mencionar que, en general, cuanto mayor es la cantidad total inyectada, mayor es la adsorción de surfactante. Además, es de resaltar que, a bajas concentraciones (<0.5%), el cambio en la adsorción con la concentración (o con el tamaño del bache), es más pronunciado cuanto mayor es la cantidad de surfactante total

inyectada. De esta figura, también se puede ver que, al extrapolar la tendencia de la línea para concentraciones menores a 0.5% hasta cortar el eje Y, se obtiene un valor máximo de adsorción, el cual es mayor cuanto mayor es la cantidad total inyectada, lo cual se explica por el hecho de que cuanto mayor cantidad de surfactante inyectada, más cerca se está al punto en donde se alcanza la saturación en la adsorción, la cual, para el sistema roca fluido bajo estudio, corresponde a una adsorción de 1.71 mg de surfactante/g de roca.

De acuerdo con lo anterior, para obtener la menor adsorción con este esquema, debería inyectarse un bache pequeño con una alta concentración (porque la cantidad total inyectada debe permanecer constante), en lugar de un bache grande con una concentración de surfactante pequeña (bache diluido). Este escenario que proporciona la menor adsorción coincide con las características del bache de surfactante que, según lo reportado en la literatura por diferentes autores (Gogarty, 1976; Todd, 1978; Meyers, 1981; Murtada, 1982; Solairaj, 2012), permite obtener el mejor factor de recobro de petróleo; con esto se refuerzan los aportes de quienes afirman que el uso de un bache diluido no es viable desde el punto de vista económico. Además, con estos resultados se valida entonces, el hecho de que el esquema de un bache de surfactante pequeño y concentrado, es el que más ha sido usado en aplicaciones prácticas.

Figura 45. Comparación entre la adsorción y la concentración para los diferentes escenarios en los que se mantuvo constante la cantidad total inyectada de surfactante.



## 4 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de los desplazamientos unidimensionales llevados a cabo en empaques de arena/arcilla no consolidados, fue posible establecer el efecto de variables como la concentración de surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la adsorción dinámica de un surfactante aniónico, de acuerdo con tres esquemas de análisis: mismo tamaño de bache y diferente concentración; misma concentración y diferente tamaño de bache; y misma cantidad total inyectada. Las conclusiones obtenidas en cada esquema se presentan a continuación:

- Si se mantiene constante el tamaño de bache inyectado, cuanto menor es la concentración de surfactante, menor es la adsorción resultante. Por lo tanto, para procurar obtener la menor adsorción con este esquema se debería inyectar un bache con la menor concentración posible.
- Cuando la concentración de surfactante es mantenida constante, a mayor tamaño de bache inyectado, se obtiene una mayor adsorción. Esto sugiere que para reducir la adsorción con este esquema se debe emplear un tamaño de bache pequeño.
- Si se mantiene constante la cantidad de surfactante total inyectada, la adsorción es una función directa del tamaño de bache inyectado y una función inversa de la concentración de surfactante. En este sentido, sería más favorable para el proceso de inyección de surfactantes, desde el punto de vista de la adsorción, inyectar un bache pequeño con una alta concentración, en lugar de un bache grande con baja concentración; no obstante, al parecer existe una concentración crítica, por encima de la cual la reducción en la adsorción no es significativa; o lo que es lo mismo, un tamaño de bache crítico, por debajo del cual, no se

obtiene una variación (reducción) considerable en la adsorción. Esa combinación de concentración y tamaño de bache críticos, corresponde entonces a las características del bache de surfactante “óptimo” que proporciona la menor adsorción dinámica para el sistema bajo estudio.

- Los resultados de las pruebas de adsorción dinámica en los que se mantuvo constante el tamaño del bache inyectado, siguieron la tendencia de las isothermas empleadas para analizar la adsorción estática, con lo que se refuerza lo reportado por Kwok (1993).
- A un tamaño de bache constante, por más que se aumente la concentración, se alcanzaría un valor de adsorción mínimo, el cual es diferente de cero. Similarmente, a una concentración de surfactante constante, por más que se reduzca el tamaño del bache inyectado, se tiene un valor de adsorción diferente de cero.
- En cuanto al efecto del tamaño de bache a una concentración de surfactante constante sobre la adsorción dinámica, los resultados obtenidos refuerzan lo reportado previamente por Todd (1978) y por Meyers (1981); mientras que el estudio del efecto de la concentración sobre la adsorción dinámica a un tamaño de bache constante y manteniendo la cantidad total inyectada constante, constituye un aporte nuevo, el cual sirve para mejorar el entendimiento y optimización del proceso de inyección de surfactantes como método de recobro mejorado de petróleo.

## 5 RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados de este estudio, se recomienda que durante la fase de diseño para la implementación de un piloto de inyección de surfactante, se realicen desplazamientos de adsorción de surfactantes siguiendo la metodología desarrollada en el presente trabajo. Esto con el objetivo de encontrar la combinación entre la concentración de surfactante y el tamaño de bache a inyectar, propios del sistema roca fluido que se esté evaluando, de manera que proporcionen la menor adsorción, para garantizar la viabilidad técnica, pero principalmente económica del proceso.

Para estudios futuros se recomienda:

- Dado que los resultados obtenidos en la presente investigación, y las conclusiones obtenidas a partir de los mismos, sólo son aplicables para el caso de un desplazamiento lineal y unidimensional en laboratorio, se recomienda desarrollar trabajos con simulación numérica en modelos a escala de campo, y realizar análisis económicos, que tengan en cuenta el costo del surfactante inyectado y los ingresos obtenidos con el petróleo incremental producido.
- Teniendo en cuenta que las pruebas de laboratorio realizadas en el presente trabajo se basaron en desplazamientos lineales, se recomienda realizar los mismos experimentos en laboratorio pero en flujo radial para simular las condiciones de propagación de los surfactantes en el yacimiento.
- Reproducir la metodología presentada en el presente trabajo, para estudiar el efecto de la concentración y el tamaño de bache inyectado sobre la adsorción

dinámica de surfactantes catiónicos, no iónicos, anfóteros y mezclas de surfactantes.

- Evaluar en laboratorio la adsorción de surfactante para diferentes escenarios donde se varíe la viscosidad del fluido de postflujo, para simular el desplazamiento de la solución de surfactante con un bache de polímero.
- Realizar desplazamientos variando sistemáticamente la salinidad del preflujo, del bache de surfactante y del postflujo, con el objetivo de evaluar si con el uso de un gradiente de salinidad se logra disminuir la adsorción, o si por el contrario, este gradiente contribuye a que una mayor cantidad de surfactante sea retenido en el medio poroso, debido al mecanismo de precipitación.
- Realizar desplazamientos con surfactante, incluyendo la fase aceite, en cuyo caso se evaluaría la retención y no solo el mecanismo de la adsorción, como responsable de la pérdida de surfactante en medios porosos.

## BIBLIOGRAFÍA

- AHMADI, M & SHADIZADEH, S. Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: static and dynamic conditions. En: Elsevier, Fuel 159. 2015.
- AHMED, M. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, noionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. En: Modern applied science, vol 3, No. 2, 2009.
- ALAGIC, E *et al.* Effect of crude oil ageing on low salinity surfactant flooding. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.
- AMIRIANSHOJA, T *et al.* A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. En: Elsevier, Journal of petroleum science and engineering. 2013.
- AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. En: Elsevier, Colloids and surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects 127. 1997.
- AVENDAÑO, J. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Trabajo de grado (Magister Scientiae en Ingeniería Química). Universidad de Los Andes. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida, 2008.
- AZAM, M *et al.* Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea Sandstone. En: J Petrol Explor Prod Technol 3: 195-201. 2013.

- BERA, A *et al.* Adsorption of surfactants on sand Surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. En: Elsevier, Applied surface science. 2013.
- CHITIKELA, S., DENTEL, S & ALLEN, H. Modified method for the analysis of anionic surfactants as methylene blue active substances. The Analyst Journal. Newar, USA. 1995.
- CURBELO, F *et al.* Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. En: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 293. 2007.
- FJELDE, I., AUSTAD, T & MILTER, J. Adsorption VII. Dynamic adsorption of a dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinities. En: Elsevier, Journal of petroleum science and engineering 13. 1995.
- FLAATEN, A. An integrated approach to chemical EOR opportunity valuation: Technical, economic, and risk considerations for Project development scenarios and final decision. Ph.D Thesis. Faculty of the graduate school. The University of Texas at Austin. Austin. 2012.
- GODDARD, W. Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) via surfactant flooding. Final report. California Institute of Technology. California, 2004.
- GOGARTY, W. Status of surfactant or micellar methods. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-5559. 1976.
- GOGOI, S. Adsorption-desorption of surfactant for Enhanced Oil Recovery. En: Springer, Transport Porous Med 90. 2011.

- GUTIÉRREZ, H & SALAZAR, R. Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. McGraw Hill. México. 2012.
- HE, K *et al.* Minimizing surfactant adsorption using polyelectrolyte based sacrificial agent: a way to optimize surfactant performance in unconventional formations. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-173750-MS. 2015.
- HIRASAKI, G *et al.* Evaluation of the salinity gradient concept in surfactant flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-8825-PA. 1983.
- HIRASAKI, G *et al.* Recent advances in surfactant EOR. En: SPE International, Conference Paper 115386-MS. 2008.
- JIMENEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (Surfactantes, Polímero y micelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.
- JOHANSEN, T. Investigation of adsorption of surfactants onto Kaolinite and relations to Enhanced Oil Recovery methods. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 2014.
- KANICKY, J *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry, Center for surface science and engineering, Department of chemical engineering. University of Florida, USA. 2001.
- KRUMRINE, P., FALCONE, J & CAMPBELL, T. Surfactant flooding 1: the effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption, and recovery efficiency. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.

- KWOK, W., HAYES, R & NASR, A. Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. En: Elsevier, Chemical Engineering Science, Vol 50. No 5. Pp 769-783. 1995.
- KWOK, W *et al.* Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone. En: Elsevier, Colloids and surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects 78. 1993.
- LEWIS, S., VERKRUYSE, L & SALTER, S. Selection of nonionic surfactants for minimized adsorption and maximized solubilization. En: Society of Petroleum Engineers, SPE/DOE 14910. 1986.
- LU, J *et al.* New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2014.
- MALMBERG, E., SMITH, L. The adsorption losses of surfactants in tertiary recovery systems. En: Science Direct, Academic Press, Inc. 1977.
- MANNHARDT, K, *et al.* Effect of rock type and brine composition on adsorption of two foam-forming surfactants. En: SPE Advanced technology series, vol 1. 1993.
- MARTÍNEZ, R. Titulación potenciométrica. Universidad de Puerto Rico-Humacao. Departamento de química. 2014.
- MEYERS, K & SALTER, S. The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1981.

- MOHSENZADEH, A & HAIRI, J. Effects of concentration, salinity and injection scenario of ionic liquids analogue in heavy oil recovery enhancement. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2015.
- MURTADA, H & MARX, C. Evaluation of the low tension flood process for high-salinity reservoirs-laboratory investigation under reservoir conditions. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.
- MUHR, H & ROHNER, R. Good titration practice™ in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.
- NOLL, L., COOK, I & CASTEEK, J. Adsorption of a mixed surfactant system on silica. Status report. Annual Research Plan. National Institute for Petroleum and Energy Research. Oklahoma, 1993.
- PACHÓN, Z *et al.* Petroleum sulfonates preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in Colombian oil fields. En: Revista Ciencia, Tecnología y Futuro, CT&F. Vol 5, Num 5. 2014.
- PARIA, S. Studies on surfactant adsorption at the Cellulose-Water interface. Ph.D Thesis. Department of Chemical Engineering. Indian institute of technology. Bombay. 2003.
- PARIA, S & KHILAR, K. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. En: Elsevier, Advances in Colloid and Interface Science 110 75-95. 2004.
- PARK, S *et al.* Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2015.

- PAVAN, P *et al.* Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. En: Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science 229 (2), 346-352. 2000.
- POPE, G. The application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery. En: SPE International, Paper 7660-PA. 1980.
- ROMERO, L & KITTISRISAWAI, S. Evaluation of a surfactant carrier for the effective propagation and target release of surfactants within porous media during enhanced oil recovery. Part I: Dynamic adsorption study. En: Elsevier, Fuel. 2015.
- SALAGER, L & FERNANDEZ, A. Surfactantes: V. Surfactantes catiónicos, VI. Otros surfactantes. Cuaderno FIRP S 304-PP. Venezuela. 2004.
- SAMPATH, R *et al.* Characterization of surfactants for enhanced oil recovery. Department of Engineering, Clark Atlanta University. Atlanta, 1997.
- SANDERSEN, S. Enhanced oil recovery with surfactant flooding. Ph. D Thesis. Center for Energy Resources Engineering. Department of chemical and biochemical engineering. Technical University of Denmark. Denmark, 2012.
- SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge university press. First published. Reino Unido, 2000.
- SHAH, D., SCHECHTER, R. Improved Oil Recovery by surfactant and polymer flooding. Academic Press, Inc. 1977.
- SHAMSIJAZEVIY, H., VERDUZCO, R & HIRASAKI, G. Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part I. Competitive adsorption

mechanism. En: Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014.

- SHAMSIJAZEVIY, H., VERDUZCO, R & HIRASAKI, G. Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. En: Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014.
- SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.
- SOLAIRAJ, S. New Method of Predicting Optimum Surfactant Structure for EOR. Master Thesis. The University of Texas at Austin. Faculty of the Graduate School. Austin, 2011.
- SOLAIRAJ, S *et al.* Measurement and analysis of surfactant retention. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-154247. 2012.
- SOMASUNDARAN, P & ZHANG, R. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. En: Elsevier, Advances in colloid and interface science. 2006.
- TAY, A *et al.* Adsorption inhibitors: a new role to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-174603. 2015.
- TODD, M *et al.* Numerical simulation of competing chemical flood designs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-7077. 1978.
- TROGUS, F., SOPHANY, T & WADE, W. Static and dynamic adsorption of anionic and nonionic surfactants. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1977.

- VIDAL, J. Factibilidad del uso de álcalis orgánicos como sustitutos de álcalis inorgánicos para recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco. Tesis de maestría en ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. 2014.
- WANG, F. Effects of reservoir anaerobic, reducing conditions on surfactant retention in chemical flooding. En: SPE International, Paper 22648-PA. 1993.
- WANG, J *et al.* Surfactant adsorption in surfactant-polymer flooding for carbonate reservoirs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-172700. 2015.
- WEIFENG, L *et al.* Static and dynamic adsorption of anionic amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.
- WU, W *et al.* Design and optimization of low-cost chemical flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-35355. 1996.
- ZEIGLER, V & HANDY, L. Effect of temperature on surfactant adsorption in porous media. En: Society of Petroleum Engineers. 1980.

## ANEXOS

### Anexo A. Estudios de adsorción dinámica de surfactantes reportados en literatura.

- TROGUS, F *et al.* 1977<sup>82</sup>

En este trabajo, se estudió la adsorción de un sulfonato comercial alquil benceno, un sulfonato alquil ortoxileno y un nonil fenol polioxietileno en núcleos Berea. Un modelo de flujo que se asimila a una isoterma de Langmuir, representó los resultados de las pruebas dinámicas y predijo exitosamente las isotermas de equilibrio determinadas por las pruebas estáticas. Se encontró que tanto la adsorción como la desorción incrementan con el número de grupos óxido etileno. También se estableció que la adsorción de los surfactantes no iónicos se debe a puentes de hidrógeno y que la cantidad adsorbida por unidad de área fue proporcional al número de sustratos de óxidos metálicos. Además, la adsorción para los sulfonatos con una longitud de la cadena hidrocarbonada de 9 o menos fue considerada despreciable. Para los experimentos de adsorción dinámica se emplearon plugs de 1 [pulg] de diámetro y 1 [pul] de longitud. Previo a la inyección de surfactante, se inyectaron 100 volúmenes porosos de salmuera. Los efluentes se monitorearon con un espectrofotómetro ultravioleta hasta que la concentración de surfactante en el efluente igualara la concentración de surfactante en el punto de inyección.

---

<sup>82</sup> TROGUS, *Op cit.*

- **ZIEGLER, V & HANDY, L. 1980<sup>83</sup>**

En este artículo, se pretendía analizar el efecto de la temperatura en la adsorción de un surfactante sulfonado y un surfactante no iónico sobre arena Berea, tanto con pruebas de adsorción estática como de adsorción dinámica. Las pruebas estáticas se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 95°C, para definir la sensibilidad del sistema roca/surfactante a la temperatura y para establecer la forma de la isoterma de equilibrio. Por otra parte, las pruebas dinámicas sirvieron para reforzar los resultados obtenidos mediante las pruebas estáticas y para ampliar el rango de temperaturas para la sorción. Como resultado se obtuvo que, la adsorción de los surfactantes no iónicos disminuye con un incremento de la temperatura a bajas concentraciones, mientras que lo contrario se presenta a altas concentraciones; además, también se observó que la disolución de los minerales a elevadas temperaturas causa la precipitación del sulfonato. Los empaques empleados en este estudio presentaban las siguientes dimensiones: 1,5 [pulg] de diámetro y 6 [pulg] de longitud; fueron construidos con aproximadamente 200 [g] de arena Berea. Después de empacar con arena, el soporte del núcleo se montó en el sistema y se purgó con CO<sub>2</sub>. El empaque de arena se evacuó y se saturó con agua desaireada y destilada. Después de esto, se usaron 50 PV de 0,2 [mol/dm<sup>3</sup>] de NaCl para lavar el empaque de arena y remover el contenido de cationes divalentes. Después de alcanzar la temperatura de equilibrio, los experimentos fueron llevados a cabo con incrementos secuenciales de la concentración de surfactante. La inyección a altas concentraciones continuó hasta alcanzar el plateau en la adsorción y una vez se alcanzó la saturación en la adsorción, se iniciaron los experimentos de desorción.

---

<sup>83</sup> ZIEGLER, V & HANDY, L. Effect of temperature on surfactant adsorption in porous media. SPE. 1980.

- **KRUMRINE, P *et al.* 1982<sup>84</sup>**

En éste artículo se examina el efecto de aditivos alcalinos en sistemas de surfactantes en procesos de recobro mejorado. El estudio estuvo limitado a la determinación del efecto sobre la tensión interfacial y la adsorción de surfactante en núcleos Berea. Los químicos alcalinos estudiados fueron silicatos de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de sodio. Además, la salinidad óptima y el peso molecular equivalente de surfactante para recuperar hidrocarburo fueron determinados mediante mediciones de tensión interfacial y pruebas de desplazamiento de aceite. Los resultados muestran que los álcalis reducen la tensión interfacial así como también disminuyen la adsorción del surfactante. En todas las pruebas, se utilizaron surfactantes sulfonados de petróleo Petrostep 60% activo, manufacturados por Stepan Corp, cuyo peso molecular varía entre 420 y 465 [g/gmol]. Los núcleos Berea contaban con permeabilidades entre 200 y 500 mD, volumen poroso de 239 [ml] y porosidad promedio de 19,5%. Los experimentos fueron llevados a cabo sin la fase aceite, luego todo el surfactante retenido puede relacionarse a los mecanismos de precipitación y adsorción, y no al entrapamiento de fase.

- **LEWIS, S *et al.* 1985<sup>85</sup>**

En este artículo, se describe una relación entre la adsorción de surfactante y la diferencia entre la temperatura de la prueba y la temperatura a la cual la solución comienza a separarse en sus fases (punto de nube), la cual es aplicada a una gran

---

<sup>84</sup> KRUMRINE, P, *et al.* Surfactant flooding 1: The effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption and recovery efficiency. SPE. 1982.

<sup>85</sup> LEWIS, S *et al.* Selection of nonionic surfactants for minimized adsorption and maximized solubilization. SPE/DOE 14910. Tulsa. 1985.

variedad de concentraciones de surfactante y salinidades de la salmuera. Los experimentos fueron llevados a cabo en núcleos de 30,5 [cm] de largo y 5,1 [cm] de diámetro, con una concentración de surfactante que varía entre 0,2 y 0,5% en peso, una salmuera de 1% en peso de NaCl y tritio como trazador. Los valores de adsorción fueron determinados por la diferencia entre las áreas de los perfiles del trazador y el surfactante.

- **FJELDE, I *et al.* 1994<sup>86</sup>**

En este trabajo, se estudia la adsorción de un sistema dual de surfactantes mediante; a) adsorción estática en caolinita, b) adsorción dinámica en núcleos de yacimiento, c) adsorción dinámica en núcleos Berea. Los estudios fueron llevados a cabo a 70 °C usando salmuera sintética. El estudio de adsorción dinámica en núcleos nativos se realizó circulando la solución dual de surfactantes a través del núcleo durante 16 semanas, mientras que en el caso de adsorción dinámica en núcleos Berea, se realizó inyectando 0,5 PV de la mezcla de surfactantes seguida de una solución de goma xanthan. El volumen total inicial de solución de surfactante circulado a través del núcleo fue 93,94 [ml], el cual es 2 veces el volumen poroso del núcleo. La concentración de surfactante estuvo entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $2 \times 10^{-2}$  [M], la cual está por encima de la CMC. Los 40 primeros PV fueron inyectados a una tasa de 1 [ml/min], y luego fue ajustada a 0,5 [ml/min]. El bache de surfactante de 0,5 PV fue seguido por 0,5 PV de 500 [ppm] de Xanthan disuelto en la salmuera y no se produjo aceite del núcleo Berea de 60 [cm] de largo durante el proceso de inyección.

---

<sup>86</sup> FJELDE, I *et al.* Adsorption VII. Dynamic adsorption of a dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinities. Elsevier, Petroleum science & engineering. 1994.

- **NOLL, L & CASTEEL, J. 1994<sup>87</sup>**

En esta investigación, además de pruebas de adsorción estática, se aplicó un modelo para la propagación de mezclas de surfactantes, las cuales tienden a adsorberse y separarse cuando están viajando a través del medio poroso. Para esto, se utilizaron empaques de arena no consolidados, de 1 [ft] de longitud, conteniendo sílice cuya área superficial fue de 330 [m<sup>2</sup>/g]. Además, el pH de la mezcla de surfactante fue mantenido en 8,6 para asegurar que la sílice conservara su carga superficial negativa. También es importante resaltar que la fase aceite no estuvo presente en los experimentos de adsorción dinámica y que los empaques no tuvieron ningún contenido de arcilla. Los surfactantes utilizados fueron Stepan B-100, Sulfonato de alquil aril y Etoxilato de dinonilfenoxi con una concentración de la mezcla de 1% en peso.

- **KWOK, *et al.* 1995<sup>88</sup>**

En este trabajo, se llevó a cabo un estudio de adsorción dinámica de un surfactante aniónico en núcleos Berea con flujo radial, con el fin de simular el patrón de flujo en las cercanías del pozo inyector. Se encontró que a altas salinidades, la ecuación de transporte en flujo radial no es capaz de predecir los perfiles del trazador y del surfactante durante la inyección. Además, un incremento en la tasa de adsorción fue observada con un aumento en la tasa de inyección y se propuso que la adsorción depende fuertemente de la concentración de los monómeros de surfactante en la solución. En este estudio, los núcleos cilíndricos Berea tuvieron 88,4 [mm] de

---

<sup>87</sup> NOLL, L & CASTEEL, J. Adsorption of a mixed surfactant system on silica. Status report, Project BE4A, Milestone 4 FY93 Annual research plan. 1994.

<sup>88</sup> KWOK (1995), Op cit.

diámetro y 35 [mm] de alto. El wellbore fue simulado introduciendo un tubo de aluminio en un hueco de 3,5 [mm] perforado a través del centro del núcleo. Previo a una corrida, el núcleo fue saturado con salmuera por imbibición a través del tubo de inyección, y prelavado con 5 volúmenes porosos de salmuera. La solución de surfactante fue inyectada durante 3 volúmenes porosos, y desplazada por 5 volúmenes porosos de salmuera. Todas las soluciones usadas en cada corrida tuvieron la misma concentración de cloruro de sodio y pH. Las muestras de efluente fueron colectadas en intervalos de 0,1 volúmenes porosos para análisis de las concentraciones de surfactante y trazador. El surfactante utilizado tiene una CMC de 0,0005 y 0,00003% en peso en soluciones de 8 y 12 wt%, respectivamente. La concentración de surfactante en los efluentes fue medida usando el procedimiento de titulación en dos fases. El trazador utilizado fue agua tritiada, cuya concentración fue medida usando un contador de titulación líquido Beckman LS-100C.

- **AUSTAD, T. 1997.**<sup>89</sup>

En este estudio, se detallan experimentos para cuantificar adsorción dinámica con y sin polímero presente en la formulación química inyectada. El surfactante utilizado es un sulfato; el polímero empleado fue goma xanthan y también se utilizó un co polímero de acrilamida, crudo, n-heptano y salmuera sintética. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 50 °C y 1 atm. Los experimentos de adsorción dinámica se dividieron en dos secciones: los de bache grande, desarrollados en núcleos del Mar del Norte, en los cuales se inyectaron químicos durante varias semanas, y los de bache corto, en los cuales se inyectaron pequeños baches de concentración de surfactante constante, en empaques de arena modelo (Berea y

---

<sup>89</sup> AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. En: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 127 (1997) 69-82.

Bentheim). Los núcleos de yacimiento fueron instalados en un core holder y limpiados inyectando 33 PV de una mezcla de tolueno/metanol (1:1 en volumen), 33 PV de tetrahidrofurano, 33 PV de metanol y finalmente 33 PV de agua de mar. Además, fueron sometidos a 70°C durante 3 semanas para restablecer las condiciones de mojabilidad del yacimiento. La tasa de inyección de la solución de surfactante y de los demás químicos varió entre 0,4 y 1 [ml/min]. En todos los casos, la concentración de surfactante fue de 0,5% en peso y la concentración del polímero estuvo entre 500 [ppm] y 1000 [ppm]. De estos experimentos, se observó que la goma xanthan se comporta como un agente de sacrificio, disminuyendo la adsorción de surfactante, principalmente en los experimentos de bache corto. En esta investigación también se validó un modelo dinámico en el cual sólo los monómeros de surfactantes son activos en los procesos de adsorción, los componentes de la fase móvil pueden difundirse en la fase inmóvil y adsorberse en la superficie que se encuentra en contacto con la fase inmóvil y además, para las áreas superficiales asociadas con las fases móvil e inmóvil se tienen tasas constantes de adsorción y desorción de surfactantes.

- **CURBELO, F. 2006<sup>90</sup>**

En éste artículo, dos surfactantes no iónicos con diferentes grados de etoxilación fueron estudiados, uno con grado 9,5 (ENP95) y el otro con grado 15 (ENP150). Los experimentos se realizaron con un gradiente de presión de 30 psi. La concentración de las soluciones inyectadas fue de 30% por encima de la concentración micelar crítica, para asegurar la formación de micelas. Los resultados de los experimentos muestran que la adsorción fue más alta para ENP95 que para ENP150 porque el

---

<sup>90</sup> CURBELO, F., et al. Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. ScienceDirect, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 293. Brazil, 2006.

surfactante tiene menor grado de etoxilación, en otras palabras, una parte polar más pequeña. Los núcleos usados fueron cubiertos con resina y tuvieron las siguientes dimensiones: 3,8 [cm] de diámetro, 8,7 [cm] de longitud y una porosidad promedio de 24%. Todos los núcleos fueron puestos a 700 °C durante 18 horas, para remover la humedad e incrementar la permeabilidad. Las pruebas de adsorción dinámica fueron desarrollados en dos pasos: 1) inyección de las soluciones de surfactante hasta alcanzar la condición  $C/C_0=1$  y 2) recolección de las muestras en los efluentes, a diferentes tiempos, con el propósito de cuantificar el surfactante perdido en la roca, haciendo uso de un espectrofotómetro UV.

- **WEIFENG, L. 2011**<sup>91</sup>

En este trabajo, la adsorción de surfactantes aniónicos y surfactantes anfotéricos en caolinita, ha sido estudiada mediante pruebas de adsorción estática y dinámica. Los estudios se realizaron a 30°C y varios sistemas (metaborato de sodio, cloruro de sodio) con la misma salinidad fueron considerados. Los resultados de adsorción estática muestran que los surfactantes anfóteros se adsorben en la caolinita a una tasa más alta que los surfactantes aniónicos, lo cual es atribuido a la fuerte interacción electrostática entre la carga negativa de la superficie de la caolinita y la carga positiva en la cabeza de la molécula de surfactante anfotérico. En las pruebas de adsorción dinámica, se mantuvo una temperatura constante de 30 °C, inyectando solución química a concentración de surfactante constante de 500 [mg/L], a través de un empaque de arena de caolinita hasta que la concentración del surfactante producido alcanza un estado de equilibrio. El empaque estuvo conformado por una mezcla de arena triturada y caolinita con una relación en masa de 95:5. Para calcular el volumen poroso por el método tradicional, se midió la longitud y el

---

<sup>91</sup> WEIFENG, *Op cit.*

diámetro del empaque de arena y se pesó antes y después de empacado; subsecuentemente, se empleó la ecuación del volumen de un cilindro. Este volumen poroso también fue determinado realizando mediciones de conductividad (proporcional a la concentración) de los efluentes en el proceso de desplazamiento, encontrando resultados muy similares al método convencional.

- **GOGOI, S. 2011<sup>92</sup>**

En éste estudio, se realizaron experimentos de adsorción-desorción dinámica de un surfactante iónico sobre núcleos del campo Naharkotiya. Se encontró que luego de una inyección de surfactante, con la inyección de agua como postflujo, el surfactante se desorbe en la fase acuosa, contribuyendo así a un incremento en el factor de recobro, cercano al 13,3% del petróleo original en sitio. Las pruebas de adsorción dinámica fueron desarrolladas en núcleos con permeabilidad al aire de 81,62-98,72 mD (86,14 fue tomada para los cálculos) y la porosidad efectiva de 20,34%. Los núcleos tuvieron 5 [cm] de longitud y 2,5 [cm] de diámetro. Se inyectaron formulaciones químicas, a una tasa de 0,0043 [cc/s], con una concentración de surfactante entre 1 y 2% en peso y una concentración de salmuera de 3000 [ppm]. La adsorción fue determinada analizando las curvas que resultan al graficar la concentración normalizada de surfactante en los efluentes (NSC, por sus siglas en inglés), como una función de los volúmenes porosos de fluido producido. La NSC alcanzó máxima adsorción a 0,913 y 22 PV, y permaneció constante hasta alcanzar 32 PV. Una mono capa de adsorción de equilibrio había sido alcanzada luego la pérdida de surfactante después de 22 PV fue el resultado de adsorción multicapa.

---

<sup>92</sup> GOGOI, S. Adsorption.Desorption of surfactant for enhanced oil recovery. Springer Science+Business Media, Trans Porous Med. 2011.

La prueba se detuvo a 32 volúmenes porosos. Bajo las condiciones de prueba, la adsorción de surfactante fue de  $2,3 \times 10^{-6}$  mol/g (2,3 micro mol/g).

 **SOLAIRAJ, 2012<sup>93</sup>**

En esta investigación, se realizó un gran número de mediciones de adsorción dinámica en un amplio rango de condiciones, usando diferentes surfactantes tanto en núcleos de areniscas como de carbonatos. Esto se hizo con el objetivo de determinar una regresión multivariable que relaciona la retención de surfactante con el número ácido total (TAN) del curdo, la temperatura, mineralogía, la salinidad, el pH, la viscosidad de la microemulsión, entre otros parámetros. La metodología experimental de este estudio incluye la preparación de la muestra (efluentes) y el análisis mediante HLPC (Cromatografía líquida de alta resolución). HLPC es una técnica cromatográfica que puede separar una mezcla de componentes para identificar y cuantificar los componentes individuales de la mezcla. La muestra a ser analizada es introducida, en pequeños volúmenes, en la corriente de la fase móvil, la cual es un solvente que contiene varios líquidos orgánicos e inorgánicos. El transporte de los químicos a través de la columna depende de los químicos específicos y de las interacciones físicas de los componentes específicos en la solución con la fase estacionaria contenida dentro de la columna. El tiempo al cual cada analito específico es retenido se denomina retención o tiempo de elución. El detector proporciona una intensidad de detección para cada componente individual que eluye de la columna y lo cual es proporcional a la masa.

---

<sup>93</sup> Solairaj, 2012.

 **SHAMSIJAZEVIY, H et al, 2014<sup>94</sup>**

En éste trabajo, se investigó el efecto de la salinidad, la concentración de calcio  $\text{Ca}^{+2}$  y la temperatura en la aplicación de poliacrilato como un agente de sacrificio. Se encontró que el poliacrilato reduce la adsorción de diferentes surfactantes aniónicos en diversos minerales, incluyendo dolomita, calcita, caolinita y Berea, pero especialmente cuando hay presencia de anhidrita. Las mediciones de adsorción dinámica fueron desarrolladas inyectando formulaciones químicas a una tasa de 2,5 [ $\text{cm}^3/\text{h}$ ], correspondiente a 1 [ $\text{ft}/\text{día}$ ], con el propósito de asegurar que los resultados de adsorción dinámica están cerca al equilibrio, como es el caso con las mediciones de adsorción estática. Previo a la inyección de surfactante a una salinidad de 3,5% de NaCl, una mezcla de soluciones de NaCl y NaBr con fuerzas iónicas equivalentes a la de 3,5% de NaCl fue inyectada. El NaBr fue usado como un trazador tanto en el pre flujo como en las soluciones de surfactante. Las concentraciones de NaBr en la salmuera de preflujo y en la solución de surfactante fueron 3000 y 30000 [ppm], respectivamente. La concentración de bromuro en el efluente es medida usando un electrodo sensible al ion bromuro, ENVCO Br43-0001, y un software visor de laboratorio es usado para promediar la señal. Las muestras colectadas son analizadas manualmente para determinar la concentración de surfactante.

 **ROMERO, L & KITTISRISAWAI. 2015<sup>95</sup>**

En éste artículo, se busca evaluar una nueva aproximación para prevenir la adsorción de surfactante en arena/caolín. Inicialmente, se determinó la cinética y la

---

<sup>94</sup> SHAMSIJAZEVIY, *Op cit.*

<sup>95</sup> ROMERO, *op cit.*

formación de los complejos de surfactante mediante técnicas analíticas incluyendo microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR). Seguidamente, se evaluó la efectividad de éste método para prevenir la adsorción de surfactantes, mediante pruebas de adsorción dinámica y la técnica de micro balance de cristal de cuarzo. Los resultados experimentales demuestran la reducción significativa de la adsorción de surfactante en arena/caolín hasta de un 61%. La columna de adsorción (diámetro=3,7 [cm], altura=37 [cm]) fue empacada con 100 gramos de una mezcla de 95% arena y 5% de caolinita. La tasa de inyección fue de 1 [ml/min] a una temperatura de 25°C. La concentración real de surfactante antes y después de la adsorción se determinó empleando un analizador de carbono orgánico total TOC, realizando una corrección puesto que, basados en pruebas de referencia se encontró que los compuestos filtrados de la mezcla de arena/caolín contenían carbono.

 **AHMADI, M & SHADIZADEH, S. 2015<sup>96</sup>**

En éste artículo, se estudia el comportamiento de la adsorción tanto estática como dinámica de surfactantes naturales, los cuales se extraen de las hojas de *Zyziphus Spina Christi*, en muestras reales de yacimiento (arena-arcilla). Las pruebas de adsorción estática se realizaron para examinar el efecto del adsorbente en la eficiencia de la adsorción, mientras que los desplazamientos en núcleos se realizaron para determinar el comportamiento de la adsorción en condiciones dinámicas. Estos experimentos se realizaron a dos concentraciones de surfactante en agua (4 y 8 % en peso), a condiciones de yacimiento (T=90 °C y P=2500 psi) y a una tasa de inyección de 0,25 [cc/min].

---

<sup>96</sup> AHMADI, M & SHADIZADEH, S. Experimental investigation of a surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: static and dynamic conditions. Elsevier. Iran, 2015.

Los núcleos fueron puestos en un core holder a una presión de confinamiento de 3500 [psi] y desplazados con 2 volúmenes porosos de salmuera fresca del yacimiento. Después se inyectaron cerca de 10 volúmenes porosos de solución de surfactante natural. Los efluentes fueron colectados cada volumen poroso para analizar la concentración de surfactante.

 **HE, K *et al.* 2015<sup>97</sup>**

Este trabajo presenta resultados de pruebas de adsorción estática y dinámica para evaluar el uso de polielectrolitos (PETs) como inhibidores de adsorción de surfactante en núcleos shale de Canadá. Los resultados de laboratorio revelan que los surfactantes logran extraer o producir una mayor cantidad de aceite en presencia de PETs, además de presentar menores niveles de adsorción y servir como inhibidores de escamas. Los experimentos de adsorción dinámica fueron desarrollados inyectando soluciones de surfactante 1000 [ppm] 2500 [ppm] con o sin polielectrolitos, a una tasa de 1 [ml/min]. Los efluentes fueron recolectados por un colector de fracciones y analizados manualmente para determinar la concentración de surfactante usando espectroscopía UV.

 **TAY, F *et al.* 2015<sup>98</sup>**

En este artículo, se presenta una nueva ruta para mitigar o disminuir la retención del surfactante en proyectos EOR. Esta nueva ruta se basa en el uso de aditivos

---

<sup>97</sup> HE, K, *et al.* Minimizing surfactant adsorption using polyelectrolyte based sacrificial agent: a way to optimize surfactant performance in unconventional formations. SPE-173750-MS. 2015.

<sup>98</sup> TAY, F. *et al.* Adsorption inhibitors: a new route to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. SPE-174603-MS. 2015.

químicos que imitan el efecto del gradiente de salinidad. Los procesos resultantes, optimizados correctamente, pueden lograr rendimientos más altos en términos de recuperación de petróleo con una cantidad limitada de productos químicos inyectados. Los experimentos de adsorción dinámica fueron desarrollados en núcleos con 4 [cm] de diámetro y 10 [cm] de largo. El bache de surfactante fue inyectado a una tasa de 1 [ft/día] durante aproximadamente 15 PV seguido por un bache de polímero con o sin inhibidor de adsorción durante otros 15 PV. Los efluentes fueron colectados regularmente y la concentración de surfactante se determinó por el método de titulación potenciométrica de dos fases.

#### **WANG, J et al. 2015<sup>99</sup>**

Este artículo presenta los resultados de un estudio de laboratorio realizado para analizar el efecto del polímero en la reducción de la adsorción del surfactante en núcleos de yacimientos carbonatados. Un surfactante anfotérico y una poliacrilamida fueron usadas en tres series de pruebas de adsorción dinámica, llevadas a cabo a condiciones de yacimiento. Los resultados muestran que cuando el surfactante es inyectado sólo, la adsorción del surfactante se encuentra en un rango de 0,125 a 0,203 [mg/g roca], con un valor promedio de 0,163 [mg/g roca], mientras que cuando el surfactante fue inyectado seguido por un pre flush de polímero, la adsorción de surfactante se redujo a 0,0739 – 0,0848 [mg/g] roca. Además, si se inyecta una mezcla surfactante-polimero, los valores de adsorción oscilan entre 0,0794 y 0,0872 [mg/g] roca. Esto indica que, el surfactante y el polimero compiten por los sitios disponibles para adsorción en la superficie de la roca. En éste estudio las pruebas de adsorción dinámica fueron llevadas a cabo sin la fase aceite. El surfactante y el polímero usados para este estudio fueron

---

<sup>99</sup> WANG, *Op cit.*

seleccionados basados en una serie de pruebas de compatibilidad, incluyendo compatibilidad con la salmuera de formación. La adsorción de surfactante se estimó calculando la diferencia entre la cantidad inyectada y la cantidad producida. La cantidad de surfactante se obtuvo por el método de titulación y contenido de carbón orgánico total.

En la tabla 4 se presenta un resumen de las condiciones empleadas en cada uno de los 18 artículos presentados anteriormente.

**Tabla A-1. Resumen de los estudios de adsorción dinámica reportados en literatura.**

<b>Año</b>	<b>Autor</b>	<b>Surfactante empleado</b>	<b>Concentración de surfactante</b>	<b>Tamaño de Bache Inyectado (PV)</b>	<b>Adsorbente</b>	<b>Diámetro -longitud (in)</b>	<b>¿Fase aceite presente?</b>	<b>Máxima adsorción dinámica</b>	<b>¿Estudios de adsorción estática?</b>	<b>Método determinar concentración de surfactante/Trazador</b>	<b>Tasa de Inyección ó velocidad de flujo</b>
1977	BAE	Sulfonatos comerciales	0,01-8%		Berea	2-24			No		2-36 ft/día, promedio 13 ft/día
1977	TROGUS	Sulfonato comercial alquil benceno, Nonil fenol polioxietileno	000 micro mol/L	Hasta 100	Berea	1-1	No	1,5 micro g/g	Sí	Titulación	
1980	ZIEGLER	Sulfonato de sodio dodecilbenceno (NaDDBS), Nonil fenoxipolietanol.	64-625 micro mol/L	Hasta 32	Berea	1,5-6	No	0,7 micro mol/m2	Sí	Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)	
1981	MEYER	Sal de amonio	5 wt%	Hasta 1,46	Berea y Bell Creek	2-48	Sí	3,3 mg/ml	Sí	Titulación	1 ft/día
1982	KRUMRI NE	Sulfonatos de petróleo Petrostep	0,1-0, 5 wt%	0,5 - 1	Berea	2-155	No	0,65 g/kg	No	Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)	5-10 ft/día

1985	LEWIS	Alcoholes monodispersos, fenoles etoxilados	0,2-0,5 wt%	1	Berea	2-12	No	9,5 mg/ml	No	/Tritio como trazador	1-2 ft/día
1994	FJELDE	Sulfonato 6EO nonil fenil, Sulfonato dodecil benceno	$1 \times 10^{-3}$ y $2 \times 10^{-2}$	0,5	Núcleos del Mar del Norte, Berea	3-24	Sí	4 micro mol/m <sup>2</sup>	Sí	Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)	0,1-0,5 ml/min
1994	NOLL	Stepan B-100, Sulfonato de alquil aril, Etoxilato de dinonilfenoxi	1 wt%	2	Empaques de sílice	2-12	No	2 mg/m <sup>2</sup>	Sí	Titulación, Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)	6 ml/h
1995	KWOK	Neodol 25-3S	0,19-0,45 wt%	3	Berea	3,5-1,4	No		Sí	Titulación/Agua tritiada	20 mL/h
1997	AUSTAD	Sulfato alquil propoxietoxi	0-2%	0,5	Núcleos del Mar del Norte, Berea y Bentheim	1,5-3, 12 y 24	Sí	80 mg/g	No	Titulación	0,4-1 mL/min
2006	CURBEL O	Oxietilenos nonil fenol (iónico)	0,00533 mol/L (30%>CMC)	25	Núcleos de Arenisca Acu de Brasil	1,5-3,4	No	13,15 mg/g	No	Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)	

2011	WEIFEN G	Sulfonato de alquil benceno y Sulfonato dodecilbenceno (iónicos), alquil betaina (anfótero)	500 mg/L	55	Caolinita y arena (5:95)	0,78-3,2	No	3 mg/g	Sí	Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)	10 cm <sup>3</sup> /h
2011	GOGOI	Lignosulfonato de sodio (iónico)	0,1-0,2 wt%	1,5-2,5	Núcleos del campo Naharkotiya	0,98-1,96	Sí	2,3 micro mol/g	No	Titulación	0,0043 cc/s
2012	SOLAIRA J	Mezclas de diferentes surfactantes iónicos (sulfonatos de olefina interna IOS, sulfatos de propoxi alcohol APS, sulfonatos de alquil benceno ABS, sulfatos de alcoxi Guerbet GAS y carboxilatos de alcoxi Guerbet GAC)	0,1-0,5 wt%	1-2	Núcleos de areniscas y carbonatos, Berea		No	0,4 mg/g	No	Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)	
2014	SHAMSIJ AZEVI	Petrostep S13B, Neodol-67	0,5 wt%		Caliza de Indiana, Berea		No	mg/g	Sí	Titulación/NaBr	2,5 cm <sup>3</sup> /h (1ft/d)

2015	ROMERO	Sulfatos de propoxi alcohol mono alquil (iónicos)	40 ppm>CMC		Caolín y arena (5:95)	1,5-14,6	No	2 mg/m <sup>2</sup>	No	Analizador de carbono orgánico total TOC	1 ml/min
2015	AHMADI	Zyziphus Spina Christi	4,8 wt% (CMC=3,4 wt%)	10	Núcleos de arena-shale	1,5-3,7	No	6,88 mg/g	Sí		0,25 cc/min
2015	HE	Surfactante comercial común	1000 ppm	100	Núcleos del shale Rainbow Canda		Sí		Sí	Espectrofotometría de UV visible (absorbancia)/litio	1 ml/min
2015	TAY	Sulfonato de olefina OS, sulfonato de éter alquil gliceril AGES, sulfato de éter alquil (aniónicos)	4-8 g/L	15	Núcleos de areniscas y carbonatos	1,6-3,9	Sí	4 mg/g	Sí	Titulación potenciométrica	1 ft/día
2015	WANG	Surfactante anfótero tipo betaina	2000 mg/L	5	Núcleos de carbonatos	1,5-1,9	No	03 mg/g	No	Titulación, Analizador de carbono orgánico total TOC	0,5 cm <sup>3</sup> /min

## **Anexo B. Procedimiento de construcción de los medios porosos modelos (empaques de arena/arcilla).**

**Materiales:** Arena de referencia Ottawa malla 80/100 (arena que pasa por la malla 80 (aberturas de 180 micrómetros) y se queda en la malla 100 (aberturas de 150 micrómetros)), caolín, espátula, balanza Ohaus Explorer EX2202 (Capacidad 2200 g, resolución 0.01 g), vaso de precipitado plástico, conectores Swagelok, macilla, adaptadores macho, tubo PVC, malla, empaques de caucho (O-ring).

**Procedimiento:** La fabricación de los empaques se divide en tres etapas, las cuales se describen a continuación:

1. Construcción del contenedor de la mezcla arena/arcilla.

El contenedor del empaque de arena consistió en un tubo PVC (diámetro interno 3.03 cm, longitud 10 cm). Inicialmente, los adaptadores macho fueron perforados en un extremo con la ayuda de un taladro. Estas perforaciones fueron acondicionadas para asegurar que los conectores Swagelok de 1/8 de pulgada, ubicados en los mismos, pudieran roscarse. Luego de esto, la parte inferior de los adaptadores fue rellena con macilla, de tal forma que el espacio poroso corresponda solamente a la parte de los tubos, cuya longitud es conocida (10 cm). El tubo central fue ajustado con pegante a los dos adaptadores de los extremos. Se colocaron mallas y un empaque en la parte interior de los adaptadores, para evitar desplazamiento (migración) de finos y fugas, respectivamente. Finalmente, se acopló el adaptador inferior con la parte central del empaque. A continuación, se presentan esquemáticamente los pasos descritos anteriormente:

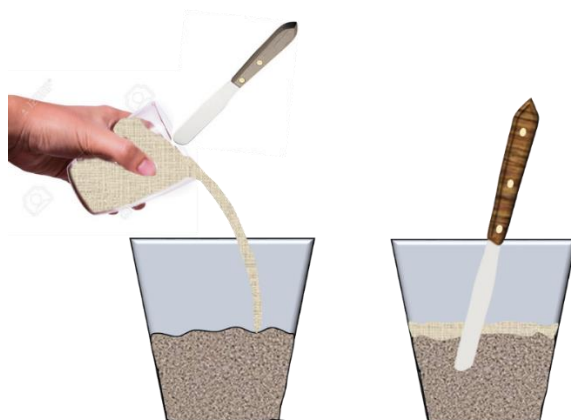
**Figura B-1. Construcción del contenedor de la mezcla arena/arcilla**



## 2. Preparación de la mezcla arena/arcilla.

El material con el cual se construyó el medio poroso consistió en una mezcla de arena de referencia Ottawa malla 80/100, y caolinita (caolín) en una proporción 95:5 en peso. Luego de medir la masa de arena y arcilla y establecer la proporción mencionada, la mezcla se homogenizó en un vaso de precipitado de plástico, tal como se ilustra a continuación:

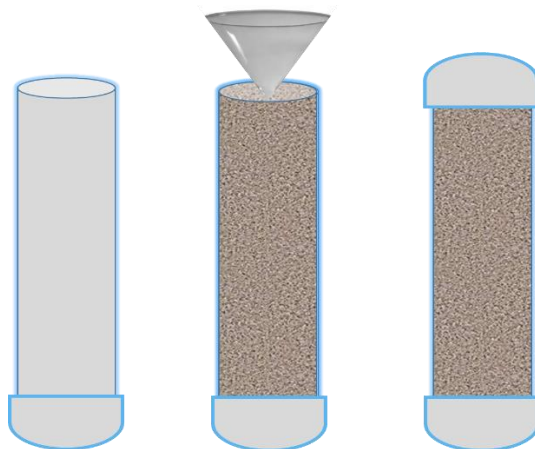
**Figura B-2. Preparación de la mezcla arena/arcilla**



**3. Empaquetamiento de la mezcla arena/arcilla.**

El contenedor de la arena se ubicó en forma vertical, con el extremo superior abierto. Con la ayuda de un embudo, se transfirió lentamente la mezcla arena/arcilla, asegurándose de compactarla periódicamente. Finalmente, se selló el empaque en la parte superior, con el adaptador previamente ensamblado, y se verificó la hermeticidad del mismo con aire comprimido.

**Figura B-3. Empaquetamiento de la mezcla arena/arcilla**



## **Anexo C. Procedimiento para determinar concentración de surfactante por el método de sustancias activas al azul de metileno<sup>100</sup>.**

### **Equipos y materiales**

- Frascos de vidrio de cierre hermético de 25 mL
- Balones aforados de 50, 100, 200, 500 y 1000 mL
- Espectrofotómetro Hach (2100 o 2500) con capacidad de medición en la región visible
- Micro pipetas de diferentes capacidades

### **Reactivos**

- Solución de fenolftaleína
- Solución de hidróxido de sodio 1 N
- Ácido sulfúrico 1 N
- Agua destilada
- Cloroformo
- Solución de azul de metileno
- Solución lavadora: solución de ácido sulfúrico y fosfato de sodio monobásico mono hidratado

### **Procedimiento**

- Tomar 25 mL de la muestra a la cual se le quiere medir la concentración

---

<sup>100</sup> VIDAL, Op cit.

- Adicionar 1 gota de fenolftaleína, para comprobar que se tiene un medio alcalino (donde la fenolftaleína se torna de color rosado). Si la muestra no se torna de color rosado, agregar 1 o 2 gotas de hidróxido de sodio 1 N, para aumentar el pH y garantizar el medio básico para que actúe la fenolftaleína.
- Adicionar ácido sulfúrico 1 N, gota a gota, hasta neutralizar la fenolftaleína, lo cual ocurre cuando la solución se torna transparente.
- Adicionar 7 ml de solución de azul de metileno y 15 ml de cloroformo.
- Agitar vigorosamente 30 segundos y dejar que las fases se separen durante por lo menos 2 minutos, para permitir que la fase orgánica (cloroformo) arrastre las moléculas de surfactante hasta el fondo del recipiente (la fase agua queda en la parte superior). El punto de equivalencia (EQP, por sus siglas en inglés) de la titulación se indica por un cambio de color de la solución indicadora en la fase orgánica, de rosado a azul, y corresponde a la concentración de surfactante bajo análisis.
- Extraer y descartar la fase acuosa.
- Adicionar 25 mL de solución lavadora y agitar vigorosamente durante 30 segundos y nuevamente permitir la separación de las fases.
- Extraer el cloroformo que contiene al surfactante con la ayuda de una micropipeta, evitando succionar gotas de la fase acuosa.
- Llevar la muestra de cloroformo al espectrofotómetro Hach (2100 o 2500), con capacidad para medir en la región visible. Medir absorbancia a una longitud de onda de 652 nm, usando como blanco el cloroformo puro. Esta magnitud es un indicativo de la concentración de surfactante en la muestra.

Previo a este procedimiento de medición, se debe realizar una curva de calibración en el espectrofotómetro, siguiendo los mismos pasos presentados, con la diferencia que se utilizan muestras estándar, es decir, a las cuales ya se les conoce la concentración de surfactante.

Para la construcción de la curva de calibración del surfactante Petrostep S13D, empleado en este estudio, se prepararon 5 soluciones conteniendo 0.4, 0.8, 1.2, 1.6

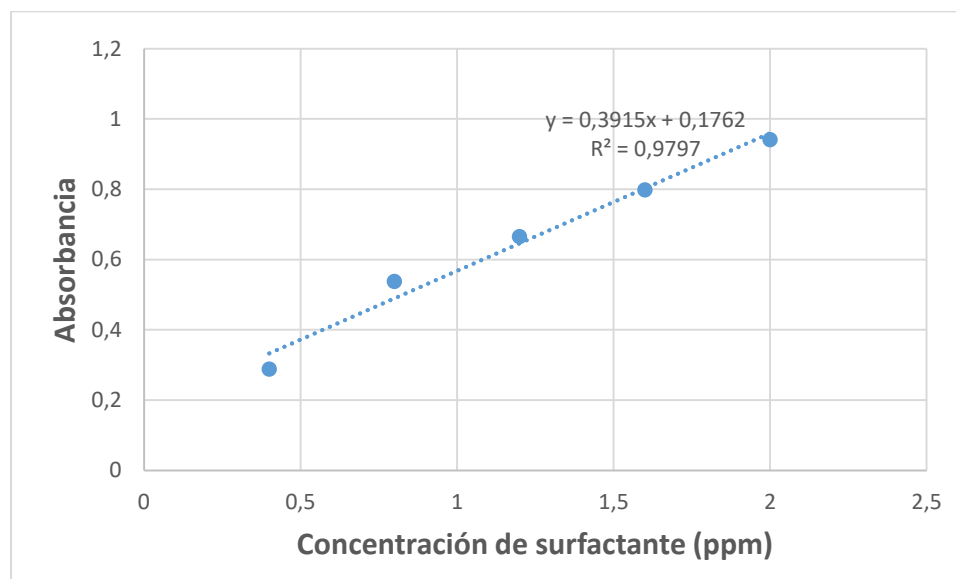
y 2 ppm de surfactante. Los resultados de medición de absorbancia se muestran en la tabla.

**Tabla C-1. Datos para la construcción de la curva de calibración.**

<b>Concentración de surfactante, ppm</b>	<b>Absorbancia</b>
<b>0,4</b>	0,288
<b>0,8</b>	0,538
<b>1,2</b>	0,665
<b>1,6</b>	0,798
<b>2</b>	0,941

Con estos datos se construyó la curva de calibración que se muestra en la Figura

**Figura C-1. Absorbancia en función de la concentración de surfactante.**



## **Anexo D. Procedimiento para determinar concentración de surfactante por el método de titulación potenciométrica.**

### **Equipos y materiales**

- Vasos de precipitado con capacidad de 50 mL
- Titulador potenciométrico 848 Titrino Plus (Metrohm)
- Micro pipetas de diferentes capacidades

### **Reactivos**

- Solución de ácido clorhídrico, HCl 0.005 M
- Solución de agente titulante: TEGOTrant® 0.004 M.
- Metanol

### **Procedimiento**

- Agregar la cantidad de muestra necesaria para que se requieran al menos 10 mL de solución de agente titulante
- Adicionar 40 mL de agua destilada
- Agregar 1 mL de HCl
- Adicionar metanol para evitar formación de espuma
- Realizar la medición y registrar los valores obtenidos