

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

**Evaluación de la adsorción estática de un surfactante aniónico sobre una roca carbonatada
en presencia de agentes de sacrificio**

Mary Ellen Del Carmen Gutiérrez Rengifo

Silvia Juliana Gaona Osorio

Trabajo de grado presentado para optar por el título de Ingeniero de Petróleos

Director

M. Sc. Fernando Enrique Calvete González

Co-Director

Ph.D. Jean Vicente Ferrari

Co-Director

M.Sc. Jesús Alberto Botett Cervantes

Universidad industrial de Santander

Facultad de ingenierías Físico-Químicas

Escuela de ingeniería de petróleos

Bucaramanga

2018

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Dedicatoria

Al ingeniero por excelencia, Dios. A él por ser mi todo, por su infinito amor, por hacer realidad cada cosa que anhelo y demostrarme que todos los esfuerzos realizados durante estos años valieron la pena.

A la santísima virgen, por los milagros concedidos e interceder por mí ante su hijo.

A mis padres, Eduardo Gutiérrez Ortiz y Damaris Rengifo Castilla, mis grandes amores, personas maravillosas y luchadoras, a quienes les debo todo lo que soy. Ustedes siempre serán inspiración y fuerza para lograr mis metas, espero ser motivo de orgullo y satisfacción siempre. ¡Lo logramos!, Los amo demasiado.

A mi futura geóloga, por ayudarme a seguir luchando, el deseo de ser un gran ejemplo para ti me llenaba de fuerzas cuando sentía que no podía estar lejos. Espero que algún día leamos registro de pozos juntas.

A la memoria de mi Jota, quien desde el cielo me acompaña y cuida mis pasos; tu recuerdo sigue vivo en mí. Te amaré siempre lelita.

A mi abuela Elvira, por su amor, su alcahuetería y alegrarme la vida con sus ocurrencias.

A mi abuelo Eduardo y mis tías, Carmen, Ale, Elvi y Made, a ustedes por sus oraciones, por creer en mí y complacerme siempre.

A mis amigas del colegio, por la incondicionalidad.

A mi compañera de tesis y amiga Silvia Juliana, por las enseñanzas y tu comprensión. Gracias por ser un ángel en la ciudad bonita, por escucharme siempre que lo necesité, por los abrazos, los consejos, por abrirme las puertas de tu casa y principalmente por confiar ciegamente en mí.

A Angie, José, Edna y Luis ca, por aportar alegrías durante estos años.

A los ingenieritos de petróleo, por los momentos compartidos, los cuales siempre guardaré en mi corazón con gran cariño. Les deseo lo mejor en cada proyecto que decidan emprender.

Mary Ellen

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Dedicatoria

Dedicado principalmente a Dios, a mis muy dedicados padres, a mi hermano y mi nona por su valioso apoyo y comprensión en este camino. Por ustedes y para ustedes.

*Y dedicado a todas las personas especiales que estuvieron junto a mí en esta trayectoria.
Gracias. Obrigada.*

“Faites que le rêve dévore votre vie afin que la vie ne dévore pas votre rêve”.

Antoine de Saint-Exupéry

Silvia Juliana

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Agradecimientos

Gracias al todo poderoso por ser nuestro soporte en todo momento, por la vida, la salud y permitir que esta tesis más que un proyecto de investigación fuese una experiencia de vida, gracias Dios por tus bendiciones y hacer realidad nuestros metas y sueños.

A nuestros padres por su apoyo y amor incondicional, darnos siempre lo mejor y creer en nosotras. Cada logro alcanzado es por ellos y para ellos.

A la Universidad Industrial de Santander nuestra alma mater, por estos años de aprendizaje, formarnos como profesionales integras y darnos la oportunidad de adquirir valiosos conocimientos.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos por brindarnos las herramientas necesarias para culminar exitosamente nuestra formación académica, a los profesores que la integran, por las enseñanzas y experiencias compartidas durante estos años y, al personal administrativo por su ayuda y paciencia.

Nuestros más profundos agradecimientos a la oficina de Relaciones Exteriores, por el apoyo y la colaboración brindada antes, durante y después de nuestro intercambio académico, por su trabajo y dedicación para que los estudiantes puedan vivir este tipo de oportunidades.

A la Universidad de São Paulo, especialmente a su Escuela Politécnica por darnos la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

Ao nosso orientador Ph.D. Jean Ferrari, pela confiança oferecida ao permitir-nos desenvolver esse projeto de investigação na Universidade de São Paulo, obrigada por suas mil e uma explicações na gente, o seu tempo, a sua paciência, as risadas, o seu esforço para que esse

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

projeto não fosse fatal e fazer todo o possível para que saísse buenito. ¡Santandereano siempre adelante!

A nuestro amigo Jhonatan Arismendi, por sus orientaciones y consejos durante el desarrollo de esta investigación, gracias por su apoyo en la realización de diferentes pruebas, por los momentos vividos y las alegrías compartidas.

A nuestro director M.Sc. Fernando Calvete, por su ayuda y colaboración durante el transcurso del proyecto.

A nuestro co-director M.Sc. Jesús Botett, por creer en el potencial de esta investigación y enriquecer el proyecto con sus conocimientos, su ayuda fue fundamental para la culminación de este trabajo.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Tabla de contenido

Introducción.....	8
1. Marco Teórico y estado del arte.....	10
1.1. Generalidades.....	10
1.1.1. Yacimientos Carbonatados.....	10
1.1.2. Recuperación mejorada del petróleo.....	13
1.1.3. Tensión interfacial.....	15
1.1.4. Presión capilar.....	16
1.1.5. Fuerzas gravitacionales.....	16
1.2. Surfactantes.....	16
1.2.1. Tipos de surfactantes.....	17
1.2.2. CMC.....	18
1.3. Inyección de surfactantes.....	19
1.3.1. Factores que afectan la inyección de surfactantes.....	20
1.3.2. Problemas comunes en la inyección de surfactantes.....	21
1.3.3. Adsorción.....	21
1.3.4. Parámetros que afectan la retención de surfactante en el medio poroso.....	27
1.3.5. Agentes de sacrificio.....	35
1.3.6. Métodos para determinar la adsorción.....	35
1.4. Antecedentes de la investigación.....	36
2. Metodología y Desarrollo Experimental.....	38
2.1. Materiales.....	38
2.1.1. Surfactante.....	38
2.1.2. Agentes de sacrificio.....	40
2.1.3. Salmuera sintética.....	41
2.1.4. Muestra de roca.....	41
2.2. Equipos.....	42
2.2.1. Vaso de precipitado o de Griffin.....	42
2.2.2. Matraz aforado.....	43
2.2.3. Balanza digital de alta precisión.....	43
2.2.4. Agitador magnético.....	43

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

2.2.5. Tensiómetro de fuerza K6.....	43
2.3. Metodología	46
2.3.1. Principio básico.....	46
2.3.2. Procedimiento	48
2.3.3. Parámetros.....	52
3. Resultados y discusión.....	52
3.1. Test de estabilidad acuosa.....	53
3.2. Concentración micelar crítica (CMC).....	54
3.2.1. Influencia de la salinidad sobre la CMC.....	58
3.3. Medidas de tensión superficial.....	60
3.3.1. Resultados de adsorción.....	60
3.4. Interacción entre la roca y los químicos utilizados	71
4. Conclusiones.....	72
Recomendaciones	75
Bibliografía	76
Apéndices	85

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Lista de figuras

Figura 1. Ilustración esquemática del surfactante.....	8
Figura 2. Ejemplo de las estructuras químicas de los principales tipos de tensoactivos.....	9
Figura 3. Ilustración esquemática de la CMC.....	10
Figura 4. Representación esquemática del proceso de inyección de surfactante	11
Figura 5. Diferentes mecanismos de sorción	14
Figura 6. Tipos de adsorción	15
Figura 7. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos.....	17
Figura 8. Isoterma de adsorción de 4 regiones.....	18
Figura 9. Isotermas en función del pH.	22
Figura 10. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl.	23
Figura 11. Estructura del surfactante aniónico Bio-terge AS.....	31
Figura 12. Estructura de la dietanolamina.....	32
Figura 13. Estructura del polimetacrilato de sodio.....	33
Figura 14. Tensiómetro de fuerza K6.....	37
Figura 15. Resumen esquemático en la determinación de la tensión superficial y diagrama de Fuerza vs Tiempo.....	38
Figura 16. Ilustración de cómo la tensión superficial varia con concentraciones de surfactante menores a la CMC.....	40
Figura 17. Parámetros usados para determinar los resultados en un test de estabilidad acuosa....	41
Figura 18. Resultado del test de estabilidad acuosa a 2000 y 75000 ppm.....	48

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Figura 19. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de agua destilada por el método de la tensión superficial.....	49
Figura 20. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de agua destilada por el método del conductímetro.....	50
Figura 21. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de baja salinidad (2000 ppm).....	51
Figura 22. Comparación de la CMC de solución de surfactante con agua destilada y baja salinidad.....	52
Figura 23. Efecto de la salinidad sobre la salmuera.....	54
Figura 24. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 30 ppm.....	60
Figura 25. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 60 ppm.....	62
Figura 26. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 90 ppm.....	62
Figura 27. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a las tres concentraciones trabajadas de surfactante.....	63
Figura 28. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución.....	64
Figura 29. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución para 60 ppm.....	64
Figura 30. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución para 90 ppm.....	65
Figura 31. Interacción entre los químicos utilizados y la roca disgregada.....	66

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades típicas del surfactante Bio-terge AS-40.....	32
Tabla 2. Propiedades típicas de la Dietanolamina.....	33
Tabla 3. Propiedades del polimetacrilato de sodio.....	33
Tabla 4. Composición mineralógica de la Caliza dolomítica.....	34
Tabla 5. Datos técnicos del agitador magnético con calefacción, Modelo 753A – FISATOM....	36
Tabla 6. Formulaciones para diferentes concentraciones de surfactante en agua destilada.....	42
Tabla 7. Formulaciones para diferentes concentraciones de surfactante en salmuera sintética a 2000 ppm.....	42
Tabla 8. Formulaciones para las concentraciones de tensoactivo a una salinidad de 2000 ppm.....	43
Tabla 9. Resultados del test de estabilidad acuosa.....	47
Tabla 10. Resultado de la CMC y ecuaciones describiendo el cambio de la tensión superficial (y) como función de la concentración (x).....	51
Tabla 11. Resultado de las tensiones superficiales a diferentes concentraciones de surfactante Bio-Terge AS-40 antes del contacto con la roca.	55
Tabla 12. Resultado de las tensiones superficiales en diferentes tiempos y concentraciones de surfactante Bio-Terge AS-40.....	56
Tabla 13. Resultado de las concentraciones en tiempo de equilibrio.....	57
Tabla 14. Resultados para la masa total de solución.....	58
Tabla 15. Adsorción del surfactante sobre la superficie de la Caliza dolomítica.....	59

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndices

Apéndice A. Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 30 ppm.....	79
Apéndice B. Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 60 ppm.....	81
Apéndice C. Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 90 ppm.....	83
Apéndice D. Resumen del comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a las diferentes concentraciones.....	85
Apéndice E. Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 30 ppm.....	87
Apéndice F. Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 60 ppm.....	89
Apéndice G. Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 90 ppm.....	91

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Nomenclatura y abreviaturas

ΔG	Energía de Gibbs
CMC	Concentración micelar crítica
DEA	Dietanolamina
DTAB	<i>Dodecyltrimethylammonium bromide</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
HMC	Concentración hemicelar crítica
IFT	Tensión interfacial
LCT	<i>Laboratório de Caracterização Tecnológica</i>
mN/m	Unidad de medida; Millinewton-metro
OOIP	<i>Original Oil in Situ</i>
pH	Potencia de hidrógeno
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
PV	Volumen poroso
PZC	<i>Point of Zero Charge</i>
Salinidad	Concentración de iones de NaCl
Sor	Saturación de aceite residual
STD	<i>Standardless</i>
wt%	Porcentaje en peso

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO SOBRE UNA ROCA CARBONATADA EN PRESENCIA DE AGENTES DE SACRIFICIO. *¹

AUTORES: MARY ELLEN DEL CARMEN GUTIÉRREZ RENGIFO, SILVIA JULIANA GAONA OSORIO. **²

PALABRAS CLAVE: ADSORCIÓN ESTÁTICA, SURFACTANTE ANIÓNICO, AGENTES DE SACRIFICIO, CARBONATOS, EOR.

DESCRIPCIÓN:

La necesidad de las compañías de petróleo de aumentar el factor de recobro de los yacimientos un porcentaje mayor de los valores típicos obtenidos después de las etapas de recuperación primaria y secundaria ha llevado a implementar diferentes procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), las cuales pueden ser de naturaleza química o física.

La mitad de las reservas de aceite conocidas en el mundo se encuentran en carbonatos, donde la mayoría de estos yacimientos son fracturados, con alta porosidad y baja permeabilidad. La implementación de técnicas EOR en este tipo de yacimientos es clave para alcanzar su producción máxima; sin embargo, muy pocos procesos EOR funcionan en este tipo de roca. La inyección de surfactante en yacimientos carbonatados ha sido estudiada por muchos años, pero casi siempre es considerada económicamente no viable. Para que el proceso sea económicamente viable y eficiente, es crucial minimizar las pérdidas de surfactante en el medio poroso; algunas veces agentes de sacrificio son adicionados a la solución de surfactante para reducir las pérdidas ocasionadas principalmente por adsorción.

En el presente trabajo se evaluó la adsorción de un surfactante aniónico sobre una roca carbonatada en presencia de dos agentes de sacrificio mediante pruebas de adsorción estática. Inicialmente, se seleccionó la salinidad apropiada de la solución para posteriormente determinar su CMC. Adicional a lo anterior, se determinó la cantidad de surfactante adsorbido en presencia y ausencia de estos agentes sobre la superficie de la roca fragmentada por medio del método indirecto de tensión superficial. Finalmente, se evaluó la capacidad de los agentes de sacrificio para reducir la adsorción del surfactante en la roca.

¹ * Trabajo de grado.

² ** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Fernando Enrique Calvete González, M.Sc., Co-directores: Jean Vicente Ferrari, Ph.D., Jesús Alberto Botett Cervantes, M.Sc.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

ABSTRACT

TITLE: STATIC ADSORPTION EVALUATION OF AN ANIONIC SURFACTANT OVER A CARBONATE ROCK IN THE PRESENCE OF SACRIFICIAL AGENTS. *³

AUTHORS: MARY ELLEN DEL CARMEN GUTIÉRREZ RENGIFO, SILVIA JULIANA GAONA OSORIO. **⁴

KEYWORDS: STATIC ADSORPTION, ANIONIC SURFACTANT, SACRIFICIAL AGENTS, CARBONATES, EOR.

DESCRIPTION:

The oil companies' necessity of increasing the recovery factor over the average values after the first and second recovery stages are leading to performing Enhanced Oil Recovery (EOR) technologies that could be chemical or physics process.

Half of the world oil reserves are in carbonates, where most of these reservoirs are fractured, with high porosity and low permeability. EOR's techniques in this kind of reservoirs are essential to achieve the top of the production. However, few commercial projects have been implemented in this type of rock. Surfactant flooding, in carbonate reservoirs, has been studied for many years, but usually is not economically viable and low efficiency. For this reason, is necessary to decrease surfactant losses in the porous media due to adsorption. Sometimes, an addition of sacrificial agents in the surfactant solution reduces the losses.

This research evaluates the adsorption of the anionic surfactant in a carbonate rock using two sacrificial agents through static adsorption tests. First, the correct salinity was selected and later define their CMC. Additionally, the amount of the surfactant adsorbed was determined with and without a sacrificial agent on the fragmented rock surface using the indirect superficial tension method. Finally, the ability of the sacrificial agent to reduce the adsorption of the surfactant on the rock was evaluated.

³ * Bachelor's theses.

⁴ ** Faculty of Physical – Chemistry Engineering. Petroleum Engineering Department. Advisor: Fernando Enrique Calvete González, M.Sc., Co-advisors: Jean Vicente Ferrari, Ph.D., Jesús Alberto Botett Cervantes, M.Sc.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Introducción

La recuperación de aceite consta de tres etapas: recuperación primaria, recuperación secundaria y recobro mejorado, algunas veces llamado recuperación terciaria. En la recuperación primaria el crudo se extrae debido a la presión existente en el yacimiento. Con el paso del tiempo esta presión disminuye, alcanzando un valor en el cual los fluidos no pueden ser producidos por las fuerzas naturales del yacimiento. Antes de que esto ocurra, se inyecta agua o gas para incrementar o mantener la presión existente; este proceso es conocido como recuperación secundaria. Posiblemente la cantidad de aceite recuperado tanto en la recuperación primaria como en la secundaria corresponde aproximadamente a un rango de 20-50% de la cantidad total de aceite presente en la formación. Esta cantidad depende de las características del yacimiento y del aceite. La cantidad de aceite restante en el yacimiento puede ser producida por recobro mejorado o métodos EOR (*Enhanced Oil Recovery*). (Terry, 2001; Donaldson *et al.*, 1989).

Los métodos EOR tienen como objetivo optimizar los procesos de recuperación secundaria aumentando la eficiencia de barrido y disminuyendo la saturación residual del petróleo, ocasionando un incremento en la recuperación del aceite por medio de la inyección de fluidos o la adición de energía al yacimiento. Diversos métodos EOR han sido implementados a través de los años. Estos métodos pueden ser de naturaleza química o física, tradicionalmente han sido clasificados en cuatro categorías: procesos térmicos, inyección de gas, procesos químicos, entre otros.

Los procesos químicos consisten en inyectar una solución química ya sea de surfactante, polímero, álcali, micelas o una combinación de estos al yacimiento para producir el aceite residual, mejorar la movilidad y mejorar la eficiencia de barrido. La inyección de surfactantes ha sido considerada como la técnica más prometedora de los métodos de recuperación química, sin embargo, económicamente no viable debido principalmente a las pérdidas significativas que se tienen del surfactante debido a la adsorción de este en la superficie de la roca, o los cambios de mojabilidad poco convenientes. Tal inviabilidad económica ha limitado la aplicación masiva de esta técnica. Actualmente la aplicación de los métodos químicos representa un pequeño porcentaje de los métodos EOR implementados en la industria. Sin embargo, la inyección de químicos se

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

torna viable y se mejora la eficiencia del proceso al minimizar las pérdidas convirtiéndose en una técnica prometedora.

Casi la mitad de las reservas de aceite conocidas en el mundo se encuentran en yacimientos carbonatados, donde la mayoría de estos son naturalmente fracturados. Los yacimientos fracturados con alta porosidad y baja permeabilidad necesitan técnicas de recuperación mejorada de petróleo para alcanzar la producción máxima. La recuperación secundaria en carbonatos es baja debido a la poca imbibición de agua en la matriz mojada por aceite. Muy pocos procesos EOR funcionan para estos yacimientos, sin embargo, los métodos químicos en yacimientos carbonatados han sido estudiados por muchos años. La inyección de surfactante ha sido considerada debido a la capacidad de algunos surfactantes de alterar la mojabilidad, pues estos yacimientos son fuertemente mojados por aceite.

Existen cuatro tipos de surfactantes: aniónico, catiónico, no iónico y zwitteriónico. Se ha identificado que la adsorción del surfactante catiónico en carbonatos es menor comparada con la adsorción resultante al utilizar otro tipo de surfactante. Sin embargo, el alto costo de los surfactantes catiónicos comparados con los surfactantes aniónicos (1US\$/kg), han alentado a otros investigadores a evaluar la inyección de surfactantes aniónicos junto con algún agente de sacrificio en yacimientos carbonatados. El foco de esta investigación fue evaluar la adsorción estática de un surfactante aniónico candidato a ser implementado en un proceso de inyección de surfactante para un yacimiento carbonatado en presencia de agentes de sacrificio, determinando que la presencia de estos agentes disminuía la cantidad de surfactante adsorbido por la roca.

Para dar cumplimiento al objetivo principal de la investigación, se siguió un proceso sistemático que comenzó con la revisión bibliográfica; posteriormente se definió y se efectuó la metodología y diseño experimental; finalizando con el análisis y discusión de resultados. Con base en esto, el contenido del presente estudio se ordenó en 4 capítulos. En el primer capítulo se detalla el estado del arte de la investigación y marco de referencia, presentando de manera sintetizada la base teórica para comprender los resultados obtenidos. En el capítulo dos se describe el desarrollo experimental y la metodología implementada, describiendo de manera detallada el procedimiento llevado a cabo para efectuar las pruebas de adsorción estática; en el capítulo 3, se discuten, analizan y comparan los resultados obtenidos y, finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

1. Marco Teórico y estado del arte

1.1. Generalidades

1.1.1. Yacimientos Carbonatados. Los yacimientos carbonatados o carbonatos contienen aproximadamente un 60% de las reservas mundiales de petróleo (Akbar *et al.*, 2001), estos yacimientos son rocas sedimentarias, son llamados así porque están compuestos principalmente de minerales carbonatados; estos minerales, a su vez, derivan su identidad del anión carbonato (CO_3^{2-}), que es una parte fundamental de su estructura. El anión CO_3^{2-} combinado con cationes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , e Zn^{2+} forma minerales carbonatados. (Boggs, 2009).

Según Al-Anzi *et al.* (2004), los carbonatos están compuestos principalmente de calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Boggs (2009) sugiere que los minerales carbonatados más comunes se pueden clasificar en tres grupos:

- Grupo calcita
- Grupo dolomita
- Grupo aragonita (CaCO_3).

La calcita y la dolomita presentan una estructura similar, sin embargo, la calcita está formada por capas alternas de iones de calcio y grupos carbonato-iónicos. La dolomita está compuesta por capas alternas de calcio, magnesio y iones de carbonato (Ahmadall, Gonzalez, Harwell, y Scamehorn, 1993), es decir, el grupo dolomita se diferencia del grupo calcita en que las dolomitas son carbonatos dobles.

Las rocas carbonatadas también pueden contener evaporitas, como la anhidrita y minerales no carbonatados en un porcentaje menor del 5%, como el cuarzo, feldespatos, micas, minerales de arcilla y minerales pesados. (Boggs, 2009). Otros minerales menos presentes en los carbonatos son el fosfato y la glauconita; entre los minerales secundarios también se encuentran el horsteno, la pirita, la anquerita y la siderita. (Al-Anzi *et al.*, 2004). La composición de estas rocas está en

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

función del tipo y la cantidad de minerales carbonatados, fósiles y constituyentes no carbonatados presentes en la roca.

La mayoría de carbonatos se desarrollan a partir de sedimentos biogénicos, formados por actividad biológica. Otros tipos se forman a medida que el agua se evapora de las cuencas poco profundas, o como precipitados de las aguas marinas. Una vez depositados los sedimentos se presenta la diagénesis. La diagénesis de los carbonatos puede modificar de manera significativa la permeabilidad y el espacio entre los poros, generalmente implica reemplazar la calcita y la aragonita originales por la dolomita mineral, un proceso denominado dolomitización, el cual puede mejorar las características productoras de hidrocarburos. Comúnmente la diagénesis de los carbonatos comienza con la cementación marina y continúa con la cementación, disolución y recristalización. (Akbar *et al.*, 2001).

Siempre se ha tenido cierta dificultad al tratar de clasificar los carbonatos. Aun no se tiene una clasificación que abarque todo el espectro de rocas carbonatadas conocidas. Las clasificaciones ya existentes de estas rocas se basan principalmente en factores como la textura, el tipo de sedimentos, el tipo de grano, el tipo de poro, composición y diagénesis. (Machado *et al.*, 2011).

Los yacimientos carbonatados se caracterizan por ser naturalmente fracturados y presentar porosidades y permeabilidades extremadamente heterogéneas. Esta heterogeneidad es causada por el amplio espectro de entornos en los que se depositan los carbonatos y por la alteración diagenética posterior de las capas de roca original. (Jardine y Wilshart, 1982). En un yacimiento carbonatado pueden coexistir varios tipos de porosidades, desde el nivel microscópico hasta el tamaño de una cavidad, lo que hace que la estimación de la porosidad y la permeabilidad sea extremadamente difícil. (Akbar *et al.*, 2001).

Las características de los yacimientos carbonatados dependen del tamaño de los poros, de la distribución de los poros, de la conectividad entre los poros, del grado de dolomitización, de la fragilidad de la roca y por ende de su tendencia a fracturarse. En sí, la calidad de estos yacimientos depende del medio poroso. (Bust, Oletu y Worthington, 2009).

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Debido a la heterogeneidad tanto vertical como lateral de estos yacimientos y las barreras de permeabilidad y fracturas naturales presentes en estas formaciones (Al-Anzi *et al.*, 2004), su caracterización es más compleja. Los yacimientos de calizas y dolomías representan enormes desafíos en los que respecta a la producción y a la selección de la mejor técnica EOR. En estos yacimientos la selección de un método de recuperación avanzada es esencial para garantizarle una larga vida productiva a los pozos productores. (Akbar *et al.*, 2001).

Después de la recuperación primaria y secundaria aún queda un 80% del aceite original *in situ*⁵ en el yacimiento. (Cheng, Kishore y Mohanty, 2014). La recuperación de aceite de los yacimientos carbonatados fracturados y mojados por aceite o con mojabilidad mixta por inyección de agua generalmente no es significativa, debido a la mojabilidad y a la tensión interfacial características de estos yacimientos, las cuales reducen el efecto del proceso de imbibición espontánea. (Dong y Al Yafei, 2015). Los geólogos consideran que más del 60% del petróleo que queda atrapado en las rocas carbonatadas no se recupera debido a factores relacionados con la heterogeneidad del yacimiento, el tipo de fluido producido, los mecanismos de drenaje, y el manejo del yacimiento. Los proyectos de recuperación avanzada de petróleo para estos yacimientos requieren mayores detalles, y una gran cantidad de estudios de ingeniería y geología combinados. (Ahmadall, Gonzalez, Harwell y Scamehorn, 1993).

La mayoría de los carbonatos presentan mojabilidad mixta o son fuertemente mojados por aceite, por esta razón los factores de recuperación son más altos para los yacimientos de arenisca que para los carbonatos. La alteración de la mojabilidad es el mayor desafío para los métodos de recuperación avanzada en yacimientos carbonatados. (Alotaibi, Azmy y Nasr-El-Din, 2010).

Durante los últimos 15 años, los métodos y las tecnologías para predecir el comportamiento de los yacimientos carbonatados han sido mejorados drásticamente. Este avance ha sido una respuesta a la constatación de que más de la mitad del petróleo que podría ser barrido por la inyección de agua permanece en el yacimiento y la necesidad de seleccionar un método de recuperación avanzada apropiado, sin embargo, sigue siendo un desafío la caracterización de estos yacimientos debido a su compleja geología y su heterogeneidad petrofísica. (Lucia, Kerans y Jennings, 2003).

⁵ En sitio

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

1.1.2. Recuperación mejorada del petróleo. Abdelgawad y Mahmoud (2014) definen la recuperación avanzada de petróleo, también llamada EOR por sus siglas en inglés *Enhanced Oil Recovery* y algunas veces denominada recuperación terciaria, como una combinación de diversos métodos para aumentar la recuperación final de petróleo mediante la inyección de fluidos apropiados que normalmente no están presentes en el yacimiento, como productos químicos, solventes, oxidantes, vapor y otras fuentes de calor, con el fin de introducir nuevos mecanismos para producir el aceite que queda en el yacimiento luego de las primeras etapas de producción.

En la etapa de recuperación primaria, el crudo es desplazado desde el yacimiento hacia el pozo debido al efecto del gradiente de presión existente entre el fondo del pozo y el yacimiento, en esta etapa el aceite llega a superficie por la energía natural asociada al yacimiento. La segunda etapa de recuperación inicia si la presión del medio se hace inadecuada o se están produciendo cantidades importantes de otros fluidos, esta etapa consiste en inyectar un fluido externo como agua o gas al yacimiento a través de pozos inyectoros, para mantener la presión y desplazar el hidrocarburo hacia los pozos productores. La recuperación secundaria más común es la inyección de agua. (Craig, 1971). Cuando el proceso de recuperación secundaria deja de ser efectivo, aproximadamente dos tercios del petróleo original en sitio u OOIP por sus siglas en inglés *Original Oil in Place*, aún se encuentra en el yacimiento (Green y Wilhite, 1998), inclusive en algunos yacimientos como en los carbonatos fracturados y fuertemente mojados por aceite esta fracción es mucho mayor. (Adibhatia, Sun y Mohanty, 2005). En respuesta a lo anterior surgieron los métodos de recuperación avanzada.

Al-Adasani y Bai (2010) establecen que los métodos de recuperación avanzada tienen como objetivo optimizar los procesos de recuperación secundaria aumentando la eficiencia de barrido y disminuyendo la saturación residual del petróleo, ocasionando un incremento en la recuperación del aceite por medio de la inyección de fluidos o la adición de energía al yacimiento.

De manera general, estos métodos pueden ser de naturaleza química y/o física. Tradicionalmente los métodos EOR han sido clasificados en cuatro categorías: procesos térmicos, inyección de gas, procesos químicos y otros (Green y Wilhite, 1998); sin embargo, Al-Adasani y Bai (2010) introducen una nueva clasificación en su investigación, categorizándolos de la siguiente manera: inyección de gas, procesos de inyección de agua mejorada, procesos térmicos, métodos combinados y otros. En los últimos años se introdujo el término de inyección de agua mejorada y

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

se sustituyó el término de recuperación química, para así, incluir en esta categoría otro mecanismo de recuperación promisor: la inyección de agua con baja salinidad. Se juntaron tanto los métodos químicos como la inyección de agua de baja salinidad en una sola categoría, ya que ambos tienen como medio base el agua.

1.1.2.1. Factores que afectan la recuperación del aceite. Gran parte del crudo queda en el yacimiento, debido a factores microscópicos y macroscópicos. Los factores microscópicos incluyen los efectos ocasionados por la tensión interfacial entre el aceite y el agua (IFT) y la interacción de la roca y el fluido (mojabilidad), los cuales generan un atrapamiento del aceite en los poros; este aceite no puede ser desplazado inclusive si se aplica una gran presión. (Stegemeier, 1977; Slattery, 1974). La cantidad de aceite que permanece en el yacimiento debido a los factores microscópicos se conoce como aceite residual, o saturación de aceite residual, expresada como S_{or} .

Dentro de los factores macroscópicos se encuentra la variación en las propiedades de los estratos del yacimiento como, por ejemplo, permeabilidades y porosidades heterogéneas. El fluido desplazante barrerá el aceite en las zonas de alta permeabilidad sin problema, sin embargo, este fluido dejará aceite en zonas de baja permeabilidad, obteniendo al final un barrido incompleto del aceite y afectando la eficiencia del proceso. (Bai, Liu, Coste y Li, 2004). Otro factor que afecta la recuperación del aceite es la fuerza capilar en las formaciones mojadas por aceite; esta fuerza impide la imbibición del agua en los espacios porosos de la formación. Esto ocurre con frecuencia en yacimientos carbonatados, ya que más del 80% de estos yacimientos presentan mojabilidad preferente hacia el aceite. (Al-Adasani y Bai, 2010). El aceite que no es barrido debido a los factores macroscópicos se denomina aceite remanente y su saturación correspondiente se denomina saturación de aceite remanente. Este aceite puede ser recuperado incrementando la viscosidad del fluido desplazante, reduciendo la viscosidad del crudo, modificando la permeabilidad, y/o alterando la mojabilidad. (Green y Wilhite, 1998).

La cantidad de petróleo producido por los métodos de recuperación avanzada en relación con el petróleo original en sitio se expresa como porcentaje, y se conoce como factor de recobro, este valor es una función de la eficiencia de barrido de petróleo a nivel macroscópico y a nivel microscópico. La eficiencia de barrido macroscópica es conocida como eficiencia volumétrica y tiene dos componentes, el barrido areal y el barrido vertical. Por otro lado, la eficiencia

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

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 y comúnmente se conoce como eficiencia de desplazamiento. (Slattery, 1974; Al-Adasani y Bai 2010).

1.1.2.2. Recobro químico. Los métodos de recuperación avanzada de naturaleza química se caracterizan por la adición de químicos al fluido de desplazamiento para reducir la movilidad de este fluido, reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite y/o alterar la mojabilidad de la roca. (Abdelgawad y Mahmoud, 2014).

Estos métodos consisten en inyectar una solución alcalina, de surfactante, o polimérica al yacimiento, u otro aditivo que mejore el rendimiento del proceso. (Al-Adasani y Bai, 2010).

Esta investigación se enfocará en la inyección de surfactantes y en la adición de agentes de sacrificio a la solución para evaluar el efecto de estos agentes en la adsorción estática del surfactante sobre la roca; la adsorción es uno de los mayores problemas asociados a esta técnica.

Los métodos de recobro químico utilizan surfactantes, álcalis, polímeros y otros tipos de aditivos con el propósito de aumentar el número capilar, el cual se define como la relación existente entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares. Si se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-6} , los procesos de EOR suelen ser efectivos. (Al-Adasani y Bai, 2010; Goudarzi, Mohammadmoradi y Kantzas, 2016).

$$N_c = \frac{v\mu_w}{\sigma_{ow} \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

N_c : Número Capilar

v : Velocidad de la salmuera

μ_w : Viscosidad de la salmuera

σ_{ow} : Tensión interfacial agua/petróleo

θ : Ángulo de contacto

1.1.3. Tensión interfacial. La interface es una barrera que se forma debido a las fuerzas de atracción entre moléculas de la misma fase. La tensión superficial es una propiedad termodinámica fundamental de la interface y se define como la energía libre superficial o tensión

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

interfacial; se entiende como el trabajo necesario por unidad de área para generar o expandir la interfase entre los límites de dos sustancias. (Rosen y Kunjappu, 2004). La tensión interfacial es una energía de superficie originada cuando las moléculas alrededor de la interface se atraen desigualmente debido a la diferencia de tamaños existente en una sola fase. (Escobar, 2004).

La tensión interfacial es la tensión que surge entre dos fluidos inmiscibles o dos fases diferentes. La tensión interfacial entre un gas y un líquido también puede llamarse tensión superficial (por ejemplo, la interface aire – agua). (Behrens, 2013).

1.1.4. Presión capilar. Es la diferencia de las presiones de los fluidos de la fase mojantera y de la fase no mojantera. En un sistema poroso, se puede observar que las fuerzas ocasionadas por la mojanterabilidad preferencial del medio con uno de los fluidos se extienden sobre toda la interface, causando diferencias de presión cuantificables entre los dos fluidos a través de esta. La presión capilar controla la distribución de los fluidos en el yacimiento y depende del tamaño, geometría y características del sistema mojantera. (Brown, 1951; Escobar, 2004).

1.1.5. Fuerzas gravitacionales. Debido a la existencia de fluidos inmiscibles en un medio poroso, la fuerza de empuje ejercida por una de las fases a cierta partícula se encontrará en función de la densidad. Por lo tanto, un fluido que se encuentra en contacto con una fase de densidad diferente y mayor recibirá un empuje positivo para arriba de magnitud igual al peso del volumen que consiga desplazar. Al mismo tiempo, los fluidos se encontrarán bajo la influencia de la fuerza de gravedad debido a los efectos del campo gravitacional, oponiéndose al movimiento con una dirección igual al peso del fluido desplazado en dirección al centro del campo. La acción combinada de estas fuerzas lleva al medio poroso, con condiciones de permeabilidad propicias, a una reacomodación de las fases fluidas. (Al-Adasani y Bai, 2010; Goudarzi, Mohammadmoradi y Kantzas, 2016).

1.2. Surfactantes

El término surfactante deriva del término agente superficial activo. Los surfactantes usualmente son compuestos orgánicos anfífilos. Es decir, están compuestos por un grupo lipofílico o apolar (la “cola”) constituido por una cadena de hidrocarburo de tipo alquil o alquil benceno; y, un grupo

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

hidrofílico o polar (“la cabeza”) constituido por grupos funcionales como alcohol, ácido, sulfonato, sulfato, amina, amida, etc. Por lo tanto, son solubles tanto en solventes orgánicos como en agua. Además, se adsorben o se concentran en una superficie o interfaz fluido/fluido para alterar significativamente las propiedades de la superficie, reduciendo la tensión interfacial o superficial. (Salager, 2002; Sheng, 2011).

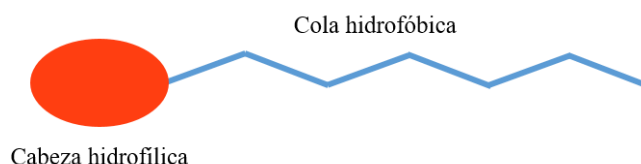


Figura 1. Ilustración esquemática del surfactante. Modificado por autores. (Behrens, 2013, 12).

1.2.1. Tipos de surfactantes. Pueden ser clasificados de acuerdo con la naturaleza iónica del grupo de cabeza como aniónico, catiónico, no iónico y zwitteriónico.

Los surfactantes aniónicos son los más usados en los procesos de EOR químico ya que presentan una relativa menor adsorción en las arenitas donde su carga en superficie es negativa. Adicionalmente, son usados en formaciones de areniscas debido a que se adsorben menos en este tipo de litología.

Los surfactantes no iónicos sirven como co-surfactantes para mejorar el comportamiento de fase en el sistema. Aunque ellos sean más tolerantes a altas salinidades, su función de reducir la IFT no es tan buena como la de los surfactantes aniónicos. Con frecuencia, una mezcla de un surfactante aniónico y no iónico es usada para aumentar la tolerancia a la salinidad.

Los surfactantes catiónicos se adsorben fuertemente en las areniscas; por consiguiente, no son generalmente usados en yacimientos de este tipo, pero pueden ser usados en rocas carbonatadas para cambiar la mojabilidad de mojado por aceite a mojado por agua.

Los surfactantes zwitteriónicos o anfóteros cuentan con dos grupos activos, pueden ser no iónico – aniónico, no iónico – catiónico, o aniónico – catiónico. Estos surfactantes son tolerantes a la temperatura y la salinidad, pero son costosos.

Los surfactantes gemini son un grupo anfífilo que tienen la siguiente estructura en secuencia: una cola de hidrocarburo, un grupo iónico, un espaciador (por ejemplo, del grupo metileno, grupo

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

rígido, polar y no polar), un segundo grupo iónico, y otra cola de hidrocarburo. Este tipo de surfactantes muestra gran resistencia y desempeño bajo altas condiciones de temperatura y salinidad, las cuales se encuentran en la mayoría de los yacimientos de petróleo. (Behrens, 2013; Elias, Rabiú, Oluwaseun y Seima, 2016; Sandersen, stenby y von Solms, 2012; Sheng, 2011).

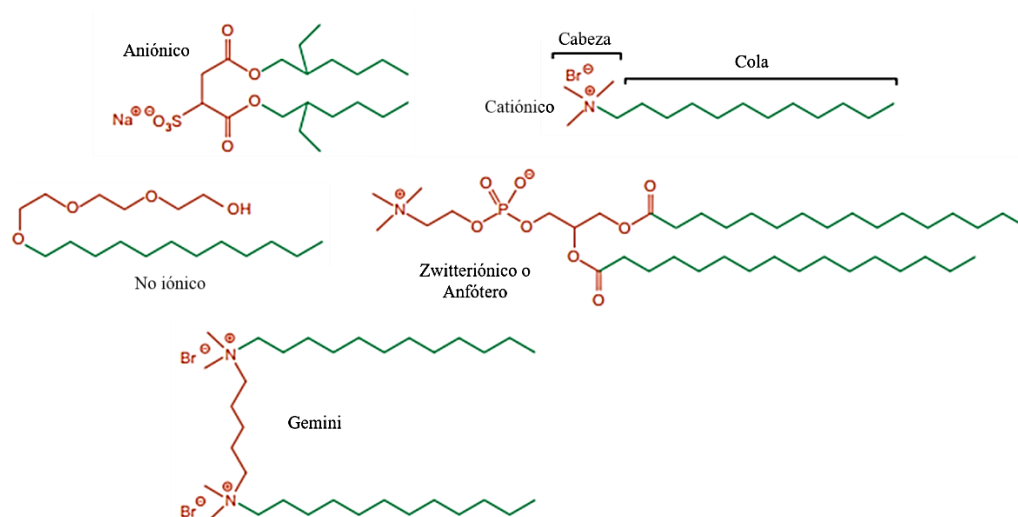


Figura 2. Ejemplo de las estructuras químicas de los principales tipos de tensoactivos. Modificado por autores.

(Eastoe, y Tabor, 2014, 136).

1.2.2. CMC. Una importante característica de un surfactante es la concentración micelar crítica (CMC, *critical micelle concentration*; por sus siglas en inglés). La CMC se define como la concentración de surfactante a partir del cual se favorece la formación espontánea de agregados de monómeros de surfactante, conocidos como micelas, generando que la tensión interfacial permanezca relativamente constante y que exista un límite de cantidad de surfactante que pueda ser acumulada en un área dada. Esto significa que, aumentando la concentración de surfactante por encima de la CMC, no tendrá ningún efecto en la tensión interfacial o superficial.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

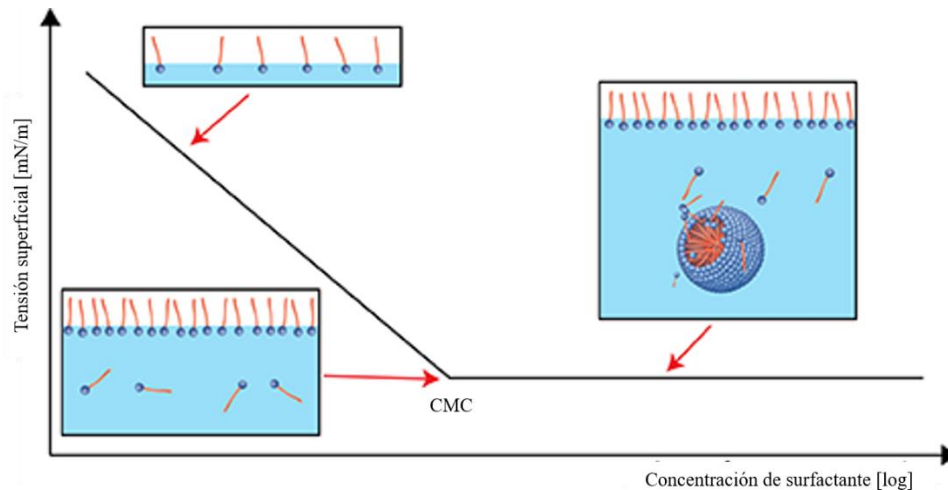


Figura 3. Ilustración esquemática de la CMC. Modificado por autores (Surfactants and critical micelle concentrations, 2017).

1.3. Inyección de surfactantes

La inyección de surfactantes es la adición de uno o más químicos líquidos y/o surfactantes al agua de inyección. Esto se hace con el objetivo de disminuir la tensión interfacial entre el líquido inyectado y el petróleo presente en la formación productora, controlando las propiedades del comportamiento de fase en el yacimiento y, consecutivamente, aumentando la eficiencia de barrido microscópica debido a la disminución de las fuerzas capilares que entrapan al aceite en los poros más pequeños. (Sandersen, Stenby y von Solms, 2012, 6 – 7).

El proceso de inyección de surfactante consiste, en primer lugar, de inyectar un pre-flujo de agua fresca para acondicionar el yacimiento, con el objetivo de reducir las sales disueltas que podrían comprometer el surfactante generando una inefectividad de éste. Posteriormente, una solución de surfactante es inyectada para reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite, formando un banco de petróleo para que sea desplazado a través de los poros de la roca, como se muestra en la figura 4. Finalmente, la solución o bache de surfactante es seguido por un bache de pos-flujo, donde podría ser una solución de polímero o salmuera; en el caso de inyectar polímero, este sería procedido de un bache de agua. (Kanicky, Lopez, Pandey, y Shah, 2001, 260).

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

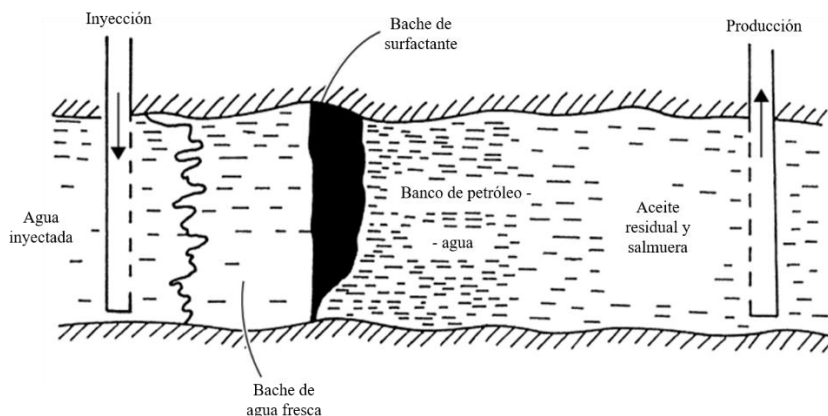


Figura 4. Representación esquemática del proceso de inyección de surfactante. Modificado por autores.

(Kanicky, Lopez, Pandey y Shah, 2001, 260).

En los yacimientos carbonatados, los surfactantes pueden ser inyectados para cambiar la superficie de la roca mojada por aceite a una mojada por agua con el fin de promover la imbibición de agua en la matriz. (Shuler, Lu, Ma, y Tang, 2016, 1-2).

1.3.1. Factores que afectan la inyección de surfactantes. Salager *et al.* (1979) clasificó las variables que afectan el comportamiento del surfactante en tres grupos: (1) variables de la composición: los factores relacionados con los componentes de la estructura del sistema – surfactante, número de carbonos, salinidad y, tipo y concentración del alcohol; (2) variables externas: temperatura y presión, y (3) variables de doble posición: concentración del surfactante y relación agua – petróleo.

El rango de salinidad en donde el surfactante es interfacialmente más activo, es una función primaria del peso molecular de este. A medida que el peso molecular del surfactante aumenta, la salinidad óptima para una tensión interfacial baja, disminuye. Con el incremento de la cadena hidrofóbica, la relación de solubilización también aumenta, pero la salinidad óptima disminuye.

Si la concentración del surfactante está sobre la concentración micelar crítica (CMC), la IFT se mantiene constante. La tensión interfacial es una función de la concentración del surfactante y esta aumentará levemente después de cierta concentración.

La IFT incrementa cuando los surfactantes aniónicos forman compuestos no activos con divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Adicionalmente, un aumento en la temperatura hace que la solubilización del agua y del aceite disminuyan a una salinidad óptima, que la IFT aumente y que dicha salinidad cambie a un valor mayor.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

1.3.2. Problemas comunes en la inyección de surfactantes. Un factor importante que permite identificar el éxito o fracaso de un proyecto de inyección de surfactante es la retención de éste en el medio poroso. La retención del surfactante se debe a mecanismos como la precipitación, adsorción y/o entrapamiento de fase.

La precipitación es observada cuando el surfactante se pone en contacto con minerales en suspensión debido a la presencia de iones inorgánicos que fueron adicionados al sistema o introducidos por una disolución de mineral. (Somasundaran, Celik, Goyal, y Manev, 1984).

El entrapamiento de fase se da ante una condición de flujo multifásico junto con los diferentes tipos de microemulsiones formadas por el surfactante y al menor diámetro de los poros encontrados en la formación productora, favoreciendo así, el entrapamiento mecánico, la partición de fase o el entrapamiento hidrodinámico de las moléculas de surfactante. (Sheng, 2011).

Por otro lado, la adsorción de surfactante en las rocas es gobernada por una variedad de fuerzas tanto moleculares como iónicas entre la solución y la superficie sólida; incluyendo la atracción electrostática, el enlace covalente, la asociación de los grupos metilo en la cadena de hidrocarburo, la interacción entre las cadenas de hidrocarburo y los sitios hidrofóbicos en el sólido, los enlaces de hidrógeno, entre otros. Adicionalmente, los factores más influyentes en la adsorción incluyen el tipo de surfactante, la estructura química del surfactante, la composición mineral de la roca, el contenido de arcilla, la carga de superficie, el flujo de la solución, la estructura del poro, la salinidad, la temperatura, los valores de pH, la fuerza iónica, entre otros. (Wang, Han, Fuseni, y Cao, 2015; Behrens, 2013).

Dado que, en un proceso típico de inyección de surfactante, el costo es generalmente la mitad o más del total del costo del proyecto, se hace necesario el control de la retención de los surfactantes pues este factor será el determinante para el éxito o el fracaso del proyecto. (Sheng, 2011).

1.3.3. Adsorción. La adsorción ocurre cuando los agregados de surfactante y las micelas se forman en la superficie. La concentración de surfactante debe exceder el valor de la CMC. Sin

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

embargo, la pérdida de surfactante se debe tanto a la adsorción como la retención de este en el medio poroso. (Sandersen, Stenby y Von Solms, 2012).

Como se explicó anteriormente, la retención de surfactantes consta de la precipitación, entrampamiento de fase y del fenómeno de adsorción en medios porosos. Este último es el que mayor incidencia tiene sobre la retención de surfactante (Shamsijazeyi, Hirasaki y Verduzco, 2013) por lo que su estudio debe ser más riguroso para comprender el fenómeno.

La adsorción debe ser entendida como el desplazamiento de moléculas del seno de una fase para concentrarse en otra interface no saturada; es un fenómeno de gran importancia para las sustancias coloidales y busca promover una disminución de la energía total del sistema, desde interfaces de alta energía hacia otras de menor buscando un equilibrio cinético y termodinámico.

Puede ocurrir entre líquido-gas, sólido-gas y líquido-sólido. Es importante no confundir este fenómeno interfacial con otros tipos de fenómenos que involucran la sorción, como lo son:

- La absorción: Se diferencia de la adsorción porque en este caso hay una penetración física de la fase invadida, y se forma una solución nueva debido a la dilución de un nuevo componente, como la absorción del dióxido de carbono en una solución acuosa de etanolaminas.
- El intercambio iónico: Es el proceso por el cual los iones que equilibran una superficie cargada son reemplazados por otros, al introducirse una concentración iónica diferente a la original, como en el caso de la arcilla montmorillonita con una superficie cargada negativamente y ante una salmuera de distinta concentración sus cationes divalentes son reemplazados por monovalentes, ocasionando su hinchamiento y dispersión. En la figura 5 se puede observar los diferentes procesos de sorción.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

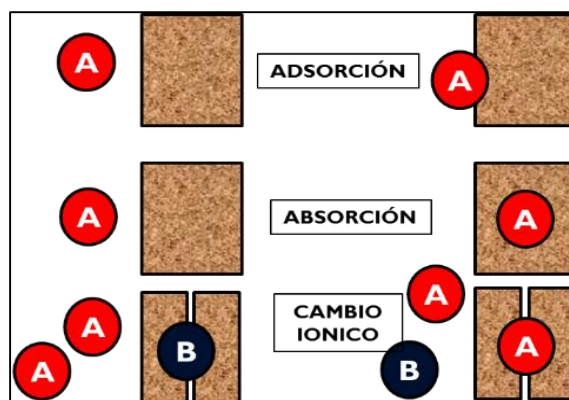


Figura 5. Diferentes mecanismos de sorción. (Paternina y Londoño, 2017).

Existen diferentes tipos de adsorción según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente, como la de tipo eléctrico que se da por intercambio iónico, el cual es favorecido por fuerzas atractivas electrostáticas que mantienen a los iones cerca de las superficies cargadas para equilibrarlas, teniendo en cuenta que el radio de hidratación influye en el orden preferencial de adsorción; es posible que se formen multicapas, como se observa en la figura 6, pero esto ocurre por medio de la adsorción física porque un enlace químico implica reacción entre reactivos, valga la redundancia. Si se aumenta la temperatura o se disminuye la presión, la desorción ocurre y la molécula adsorbida conserva su identidad, a diferencia de la quimisorción, donde las energías de adsorción son elevadas, estableciendo un enlace fuerte localizado en los centros activos de la superficie sólida. Ésta última es de tipo irreversible lo que implica la poca probabilidad de que ocurra desorción de las moléculas.

Como la retención de surfactantes está fuertemente influenciada por la adsorción (Zhang y Somasundaran, 2006), a continuación, se mencionan algunas características principales de ésta.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

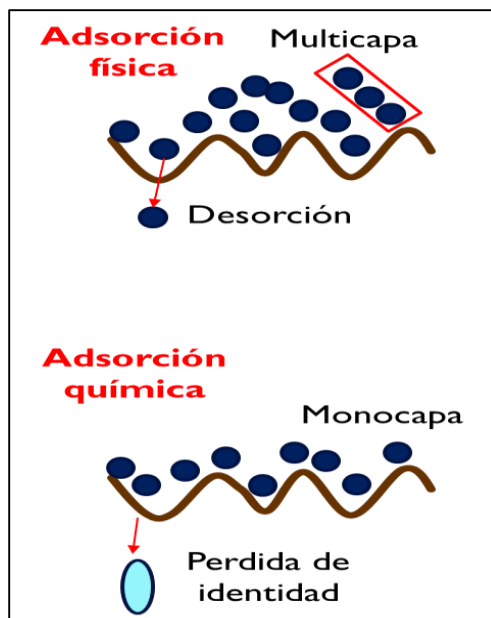


Figura 6. Tipos de adsorción. (Apelo y Postma, 1993).

1.3.3.1. Unidades de la adsorción – retención. Las unidades de la retención 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 masa por unidad de volumen poroso (mg/mL de PV). (Sheng, 2011). En el presente estudio se emplea “mg/g” como unidades para la retención.

1.3.3.2. Características principales de la adsorción. La adsorción es un fenómeno complejo de estudiar; sin embargo, se han definido las siguientes características: (Avendaño, 2008).

- Altamente selectiva, es decir, no depende del material poroso.
- La cantidad adsorbida depende de la naturaleza y del tratamiento previo al que ha sido sometido la superficie del adsorbente y de la estructura molecular del adsorbato.
- Al aumentar la superficie del sólido y la concentración de adsorbato, se genera una mayor adsorción.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

- Es un proceso generalmente rápido, cuya velocidad es normalmente favorecida por la temperatura y afectada por la cantidad adsorbida.
- Presenta un ΔG (energía de Gibbs) negativo de tipo exotérmico, y se da de forma espontánea.
- Al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida, pero aumenta la velocidad de adsorción.

1.3.3.3. Adsorción de surfactantes en la interface líquido-sólido. La adsorción de surfactantes, en este caso, es la transferencia que se da desde la fase en solución hasta la interface líquido-sólido, formando una cobertura alrededor de las rocas del yacimiento, y que puede orientarse de una u otra manera dependiendo de la tendencia hidrofílica o lipofílica de la molécula. Existen un número de fuerzas propias de este proceso y que normalmente involucran iones simples en vez de micelas. Estas fuerzas pueden verse en el esquema de la figura 7, y son las siguientes: (Paria y Khilar, 2004).

- Intercambio iónico: Sustitución de iones enlazados a una roca por un surfactante iónico de carga similar al reemplazado.
- Emparejamiento iónico: Adsorción de iones del surfactante con carga opuesta a la de la superficie rocosa en sitios no ocupados por iones enlazados al sólido.
- Enlace hidrofóbico: Se da ante la atracción de grupos hidrofóbicos de la molécula adsorbida y la concentración aún presente en solución acuosa.
- Adsorción por polarización de electrones pi: Cuando los surfactantes tienen núcleos aromáticos ricos en electrones, ligados a sólidos adsorbentes con superficies muy positivas.
- Adsorción por fuerzas de dispersión: Implican la acción de fuerzas de London y de Van der Waals que generan una interacción entre el adsorbente y el adsorbato, efecto que se intensifica con el peso molecular del surfactante.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

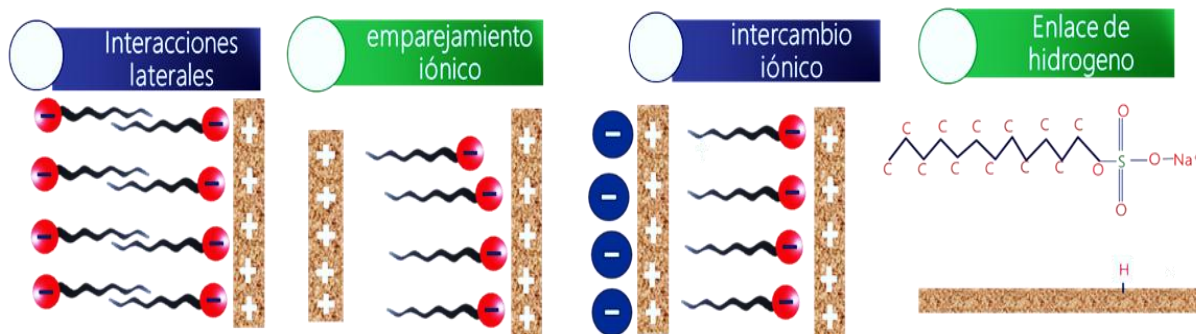


Figura 7. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos. (Paternina y Londoño, 2017).

1.3.3.4. Equilibrio de adsorción de surfactantes. Las isotermas de adsorción permiten determinar la máxima cantidad adsorbida por unidad de área o de masa del adsorbente. Se grafica la cantidad de surfactante adsorbido mediante la variación de la concentración de adsorbato contra la concentración de equilibrio como se muestra en la figura número 8. En general, una isoterma típica puede subdividirse en cuatro regiones al trazarse en escala logarítmica; en la región I la adsorción obedece la ley de Henry, en la cual la adsorción incrementa linealmente con la concentración y la pendiente de la curva es aproximadamente uno. Este estado ocurre a bajas concentraciones de surfactantes y actúan fuerzas electrostáticas; en la región II se presenta un repentino incremento por interacciones laterales entre el monómero adsorbido que crea una agregación superficial de surfactante alrededor del sólido; en la región III la tasa se hace más lenta que la fase anterior debido a una alta saturación de adsorbato en la roca y a los pocos espacios vacíos en la superficie como resultado de una neutralización de cargas; finalmente en la región IV, superando la concentración crítica micelar (CMC), se estabiliza la adsorción y se observa una región plana. Dependiendo de algunos factores, en esta última región se puede alcanzar un valor máximo. Estas isotermas de cuatro regímenes son propias de surfactantes iónicos sobre sólidos con superficies de carga opuesto y la explicación del incremento que se da en la fase II es debido a la formación de una superficie agregada de moléculas de surfactantes llamadas hemi-micelas a una concentración hemicelular crítica (HMC) menor que la CMC; esta teoría fue planteada por Gaudin y Ferstenau (1955). (Zhang y Somasundaran, 2006).

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

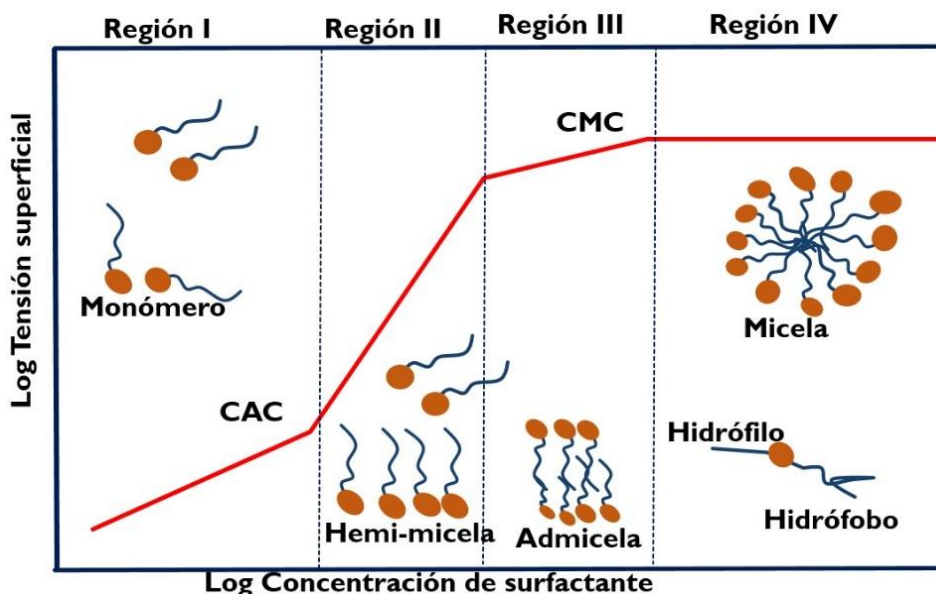


Figura 8. Isoterma de adsorción de 4 regiones. (Paternina y Londoño, 2017).

1.3.4. Parámetros que afectan la retención de surfactante en el medio poroso. La retención de surfactante puede estar influenciada por muchos factores (Solairaj, Britton, Kim, Weerasooriya y Pope, 2012), para lo cual es importante tener en cuenta la incidencia de cada parámetro sobre éste, con el objetivo de optimizar la eficiencia del proceso cuando el surfactante es inyectado.

1.3.4.1. Efecto de la concentración de surfactante. A medida que se incrementa la concentración de surfactante en solución, aumenta la retención del tensoactivo en el sistema roca-salmuera-aceite. (Dang, Chen, Nguyen, Bae, y Phung, 2011).

1.3.4.2. Efecto del tipo de surfactante. 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

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

surfactantes aniónicos es moderada. (Bera, Kumar, Keka, y Mandal, 2013). No obstante, los altos costos de los surfactantes catiónicos comparados con los surfactantes aniónicos han alentado a diferentes investigadores a evaluar la inyección de surfactantes aniónicos más algún agente de sacrificio en yacimientos carbonatados, comprobando que es posible reducir la adsorción en presencia de álcalis y/o polielectrolitos. (Shamsijazeyi, Hirasaki y Verduzco, 2013).

- 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. (Amirianshoja, Junin, Idris, y Rahmani, 2013). De acuerdo con Muherei y Junin (2009), los surfactantes no iónicos tienden a ser fuertemente adsorbidos sobre el *shale*, comparado con la arenisca; el 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. (Sheng, 2011).

Un hecho interesante tiene que ver con la relación entre la adsorción y el peso molecular del surfactante. Según Trogus, Sophany, Schechter y Wade (1977), 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.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

- Surfactantes anfóteros

Según Mannhardt, Schramm y Novosad (1993) 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. La presencia de iones calcio, ya sea en solución o en la superficie del sólido, favorece la adsorción por el grupo carboxilo, posiblemente a través de formación de complejos.

De acuerdo con resultados de adsorción estática, Weifeng, Bazin, Desheng, Liu, Han, y Wu (2011) 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.

- Mezclas de surfactantes

Es necesario tener en cuenta los cambios en la concentración crítica micelar (CMC) con los cambios en la composición. (Muherei y Junin, 2009). 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 (Zhang y Somasundaran, 2006), encontraron que para una mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos en sílice:

- i. La adsorción del surfactante aniónico es baja.
- ii. La adsorción del surfactante no iónico es moderada.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

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

Azam, Tan, Ismail, Mushtaq, Nadeem y Sagir (2013) reportan que los surfactantes aniónicos en presencia de surfactantes no iónicos presentan adsorción por la interacción de sus cadenas hidrocarbonadas (colas). (Azam, Tan, Ismail, Mushtaq, Nadeem y Sagir, 2013). Así mismo, Hirasaki, Miller y Puerto (2008) y Wang (1993) también reportan que la adsorción de surfactantes sobre areniscas depende más de la superficie de las arcillas que de la superficie del cuarzo.

1.3.4.3. Efecto del pH. Las superficies sólidas pueden ser positivas o negativas según el grado de ionización/disociación de grupos funcionales en la superficie o por la adsorción de iones de la solución acuosa en una superficie sin carga (Weifeng, Bazin, Desheng, Liu, Han y Wu, 2011) por ende, la carga superficial de los minerales depende del pH. (Dang, Chen, Nguyen, Bae y Phung, 2011).

Se ha encontrado también que la cantidad adsorbida de surfactante aniónico decrece a altos valores de pH ya que las rocas se cargan negativamente y se genera una fuerza de repulsión entre cargas iguales (Solairaj, Britton, Kim, Weerasooriya y Pope, 2012); sin embargo, a bajo pH y altas concentraciones de sales, la adsorción del surfactante llega a niveles críticos. (Figdore, 1982). La explicación de este fenómeno radica básicamente en el concepto del *Point of Zero Charge* o PZC (pH en el cual la carga neta en la superficie del mineral es cero). (Salager, 1988).

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

Esto significa que, sin el control cuidadoso del pH, los cambios de pH pueden ocurrir no sólo de isoterma a isoterma, sino también a lo largo de una misma isoterma; sin embargo, la mayoría de los estudios sólo informan del pH inicial (Atkin, Craig, Wanless, y Biggs, 2003) y se asume un pH constante, sin tener en cuenta que el cambio en el pH modifica el comportamiento

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

de la isoterma misma, como se observa en la Figura 9, donde se puede observar el comportamiento de una isoterma con pH variable (línea azul) a medida que aumenta el pH (puntos verdes) comparándolo con una isoterma a pH constante (línea roja).

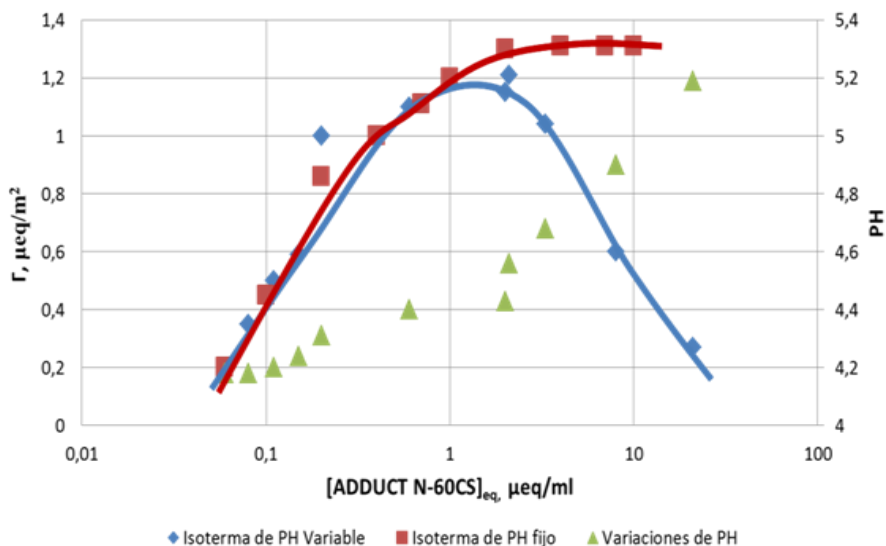


Figura 9. Isotermas en función del pH. (Paternina y Londoño, 2017).

1.3.4.4. Efecto de la salinidad. La retención de surfactantes normalmente se incrementa con un aumento en la salinidad y con el incremento del contenido de iones divalentes, esto gracias a que la sal disminuye la repulsión electrostática entre los grupos funcionales en la capa adsorbida, altera la fuerza iónica (Dang, Chen, Nguyen, Bae y Phung, 2011) y comprime la doble capa eléctrica, causando un aumento abrupto en la retención, como se observa en la Figura 10. (Tay, Oukhemanou, Wartenberg, Moreau, Guillon, Delbos y Tabary, 2015).

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

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

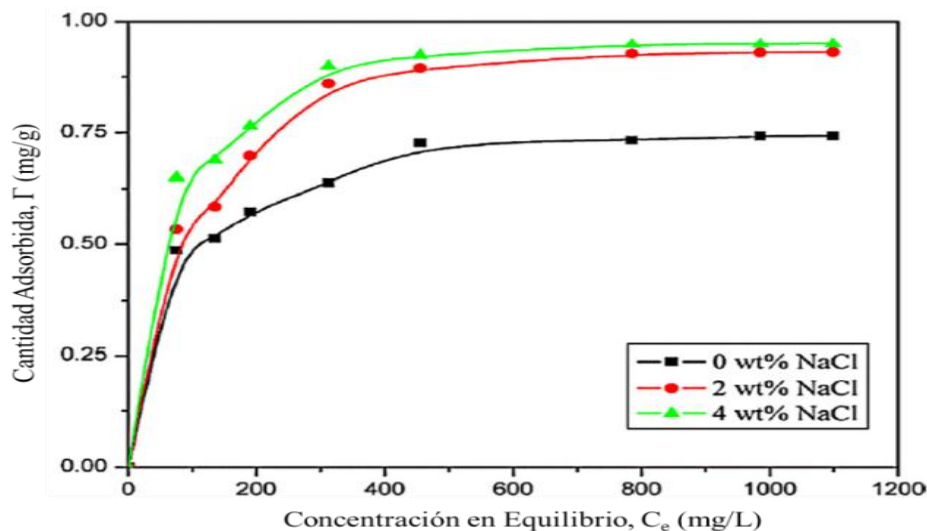


Figura 10. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl. (Paternina y Londoño, 2017).

Posteriormente, Nevskaja, Guerrero-Ruíz y López-González (1998), observaron que la adición de CaCl₂ a un sistema con surfactante no iónico sobre dolomita conduce a una reducción en los niveles de adsorción, sin embargo, para los surfactantes aniónicos, se demostró que la dureza normalmente es cómplice de la adsorción sobre distintas superficies minerales.

1.3.4.5. Efecto de la mineralogía. Hay una gran variedad de sólidos usados en las pruebas de retención de surfactantes, entre los cuales se pueden nombrar la alúmina (Al₂O₃), sílice (SiO₂), areniscas, rocas carbonatadas y arcillas como caolinita, montmorillonita, etc.

Es importante tener en cuenta que los surfactantes iónicos que poseen en su grupo hidrofílico una carga de signo contrario al sustrato sólido se adsorberán con mayor rapidez a la interface sólido-líquido y alcanzarán el equilibrio en un menor tiempo. (Muherei y Junin, 2009). De este modo, las superficies cargadas positivamente atraerán preferencialmente surfactantes aniónicos, mientras que los surfactantes catiónicos serán más adsorbidos por rocas cargadas negativamente, esto se debe a la acción de las fuerzas electrostáticas, las cuales rigen el comportamiento de los surfactantes iónicos sobre superficies polares a bajas concentraciones de tensoactivos en el sistema. (Liu, Dong, Zhou, Ayub, Zhang y Huang, 2004).

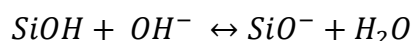
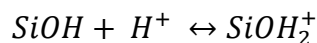
Entre las superficies minerales más comunes, se pueden distinguir:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

- Caolín: es una arcilla con gran porcentaje de caolinita, un mineral arcilloso con fórmula química $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ o $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$. La unidad básica de la caolinita consiste en una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de alúmina, de forma que los átomos de oxígeno en los bordes de la estructura tetraédrica forman una capa común con los oxígenos de la lámina octaédrica de Alúmina. (Schramm, 2000). A pH neutro, las arcillas se cargan negativamente en las caras y con cargas positivas en la superficie de los bordes de los minerales, atrayendo preferencialmente surfactantes catiónicos, no iónicos y en menor medida tensoactivos aniónicos. El punto isoeléctrico de la caolinita ocurre a pH bajo, así que su densidad de cargas negativas se mantiene baja hasta un pH de 4.6, para luego aumentar a medida que aumenta el pH. (Scroth y Sposito, 1997).

Adicionalmente, Amirianshoja, Junin, Idris, y Rahmani (2013), observaron que el nivel de adsorción de surfactantes sobre las arcillas es mayor en comparación con otros sólidos porosos, debida a su gran área superficial específica y demostraron que la adsorción de un tensoactivo no iónico es mayor en la montmorillonita que en la illita y a su vez que en la caolinita. Por otro lado, se ha identificado que el mecanismo de adsorción de las arcillas con un surfactante no iónico consiste primordialmente en una interacción de tipo dipolo-ión o en un enlace de hidrógeno, entre la parte hidrófila del surfactante y las moléculas de agua existentes alrededor de los cationes intercambiables de los minerales arcillosos.

- Arenisca: es un tipo de litología, en la que prima el contenido de sílice, el cual consiste en unidades de siloxano unidas entre sí en una red tetraédrica. De forma similar a otros minerales, la sílice adquiere una carga superficial dependiendo de la concentración relativa de H^+ y OH^- en solución, como se observa a continuación. Por otra parte, el punto isoeléctrico de la sílice se da aproximadamente a un pH de 2, por tanto, la densidad de cargas negativas permanece baja hasta que el pH de la solución alcance un valor de 6 y aumente bruscamente entre pH 6 y 11. (Atkin, Craig, Wanless, y Biggs, 2003).



- Caliza: es una roca sedimentaria, cuyo componente principal es la calcita y presenta una carga superficial opuesta a la de la mayoría de los minerales arcillosos y a la sílice, puesto que

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

presenta un punto isoeléctrico de pH 10, por lo cual, a bajos valores de pH exhibirá una alta densidad de carga, la cual irá disminuyendo a medida que aumente el pH.

1.3.4.6. Temperatura. Se ha observado que, al incrementar la temperatura, se genera una disminución considerable en la cantidad máxima de surfactantes iónicos absorbidos. Pavan, Crepaldi y Valim (2000) 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. (Paria, 2004).

1.3.4.7. 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. (Amirianshoja, Junin, Idris, y Rahmani, 2013). 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.

1.3.4.8. 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 *et al.* (2012), un incremento en la concentración de cationes divalentes conduce a un incremento en la adsorción de surfactante. Además, según Alagic, Spildo, Skauge y Solbakken (2011) con esto se promueve la alteración de la mojabilidad a altas temperaturas, debido a que los iones calcio y magnesio (Ca^{2+} , 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. (Azam, Tan, Ismail, Mushtaq, Nadeem y Sagir, 2013).

1.3.4.9. Tasa de inyección. Según Kwok, Hayes y Nasr-El-Din (1995), 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

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

una disminución en la resistencia a la transferencia de masa cerca de la superficie. Así mismo, Kwok, Hayes y Nasr-El-Din (1995) 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.

1.3.5. Agentes de sacrificio. Como ya ha sido mencionado anteriormente, uno de los problemas más preocupantes en el uso de surfactantes para su inyección es la frecuente pérdida de surfactante y/o polímero debido a la adsorción de éstos en la matriz y su precipitación por cationes polivalentes como el calcio y el magnesio.

La forma más prometedora para reducir el problema de pérdida de surfactante debido a la adsorción es usando agentes de sacrificio, ya sea en una solución de pre-flujo inyectada antes del surfactante, o en el surfactante mismo. Los compuestos son de sacrificio ya que su adsorción y entrapamiento reducen la pérdida de los surfactantes, solubilizadores, y polímeros contenidos en las soluciones de surfactantes.

Una gran variedad de químicos han sido empleados, incluyendo los lignosulfonatos, siendo económicamente atractivos pues son derivados no deseados de las industrias de celulosa. Se cree que los agentes de sacrificio generalmente trabajan por varios mecanismos químicos:

- El agente de sacrificio se compleja con cationes polivalentes en los fluidos de formación, por lo que habrá menos para que el surfactante interactúe.
- Atracción electrostática entre la matriz y el agente de sacrificio.
- Bloqueo de acceso a otros lugares en donde los fluidos inyectados como surfactantes, solubilizadores o polímeros podrían ser adsorbidos. (Fink, 2016; Haskin y Figdore, 1984).

1.3.6. Métodos para determinar la adsorción. Para determinar la adsorción estática del surfactante en sistemas dispersos se adiciona una cantidad conocida de surfactante y se espera que el sistema alcance el equilibrio. Luego se separan los sólidos dispersos, y se mide la concentración de surfactante en la solución. La adsorción de surfactante viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{ma_{sp}} \quad (2)$$

Donde Γ es la cantidad de surfactante adsorbida (mg/m^2), C es la concentración de surfactante al alcanzar el equilibrio (mg/ml), C_0 es la concentración inicial de surfactante (mg/ml),

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

V es el volumen de la solución (ml), m es la masa de las partículas y a_{sp} es el área específica de las partículas. (Behrens, 2013).

Park, Lee y Wan (2014), proponen la siguiente ecuación para determinar la cantidad de surfactante adsorbido:

$$q = \frac{(C_{Ai} - C_{Ae})W_b}{100M_AW_a} \quad (3)$$

Donde C_{Ai} , C_{Ae} y W_b representan la concentración inicial (wt%), la concentración luego del equilibrio (wt%) y el peso molecular del surfactante, respectivamente, W_b y W_a equivalen a los pesos de la salmuera sintética y al peso de la roca respectivamente. Siendo esta ecuación una alternativa cuando el área específica de las partículas no es conocida.

1.4. Antecedentes de la investigación

En los yacimientos fracturados mojados por agua, la producción se basa en la imbibición del fluido de inyección en la matriz, posteriormente el petróleo se expulsa a la red de fracturas para luego ser transportado hacia los pozos de producción. La recuperación secundaria en yacimientos carbonatados es baja debido a la poca imbibición de agua en la matriz mojada por aceite. Muy pocos procesos EOR funcionan para yacimientos carbonatados fracturados y mojados por aceite.

Los métodos químicos en yacimientos carbonatados han sido estudiados por muchos años y ganaron un mayor interés cuando los precios del petróleo eran altos. La alteración de la mojabilidad ha recibido una mayor atención debido a que la mayoría de estos yacimientos son fuertemente mojados por aceite. Austad *et al.* (1998) investigaron la aplicación de surfactantes catiónicos para alterar la mojabilidad y de este modo mejorar la imbibición espontánea con núcleos de caliza y dolomita. Mostraron que los surfactantes catiónicos, como el DTAB, son bastante efectivos en el agua imbibida de los núcleos mojados por aceite a concentraciones mayores de la CMC (~1 wt%), recobro de aproximadamente 70% de petróleo original en sitio, OOIP. Zhou, Morrow y Ma (1996) revisaron el recobro de aceite por imbibición espontánea abordando la influencia de la mojabilidad de la roca en el proceso de imbibición.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Vij, apurapu y Rao (2004) mencionan en su investigación que en yacimientos altamente fracturados se inyectan soluciones de surfactantes con el objetivo de alterar la mojabilidad de la matriz a mojada por agua, para que el proceso de imbibición espontánea sea mejorado, aumentando la recuperación de aceite.

Un importante factor económico que afecta los procesos químicos de recuperación avanzada es la adsorción de surfactante sobre la roca. Los agentes de sacrificio pueden ser usados para reducir la adsorción del surfactante. Los álcalis (carbonato de sodio o hidróxido de sodio) con frecuencia son usados como agentes de sacrificio, sin embargo, el carbonato de sodio no es efectivo en presencia de anhídrita. Es esencial identificar agentes de sacrificio que sean efectivos en cualquier ambiente. Shamsijazeyi, Hirasaki y Verduzco (2013) evaluaron el poliacrilato de sodio como agente de sacrificio y lo compararon con otros agentes de sacrificios convencionales. Mostrando las desventajas de los agentes convencionales en presencia de anhídrita y cómo el poliacrilato logra reducir la adsorción en presencia de este mineral.

Como ya fue mencionado, Austad *et al.* (1998) identificaron un surfactante catiónico con el que se lograba un recobro del 50 a 90% del OOIP a escala de laboratorio; sin embargo, el costo del surfactante era extremadamente elevado (3US\$/kg). A través de los años se ha identificado que la adsorción del surfactante catiónico en carbonatos es menor comparada con la adsorción resultante al utilizar otro tipo de surfactante. No obstante, los altos costos de los surfactantes catiónicos comparados con los surfactantes aniónicos (1US\$/kg), han alentado a otros investigadores a evaluar la inyección de surfactantes aniónicos más algún agente de sacrificio en yacimientos carbonatados. Se ha comprobado que cuando el agente de sacrificio utilizado es el álcali, la tensión interfacial puede ser disminuida a valores ultra bajos y la mojabilidad puede ser alterada a intermedia. (Adibhatia, Sun y Mohanty, 2005). Seethepalli, Adibhatia y Mohanty (2004) afirman que los surfactantes aniónicos pueden cambiar la mojabilidad de la superficie del carbonato a mojada por agua o a mojabilidad mixta tan bien o mejor que los surfactantes catiónicos.

Hirasaki y Zhang (2004) usaron carbonato de sodio y surfactante aniónico para alterar la mojabilidad y reducir la tensión interfacial a valores ultra bajos. Encontraron que la IFT podía disminuir a valores ultrabajos ($\sim 10^{-4}$ mN/m), además, que la mojabilidad podía cambiar a intermedia y la imbibición podía ser mejorada (>50% OOIP) usando soluciones de surfactante

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

aniónico/álcali. A su vez, la adsorción del surfactante disminuía notoriamente en presencia del álcali. Spinler, Zornes, Tobola y Moradi-Araghi (2000) realizaron pruebas de imbibición espontánea y de adsorción con un surfactante aniónico a concentraciones muy bajas (~ 0.05 wt%) en un yacimiento de alta temperatura ($\sim 131^\circ\text{C}$). Se encontró que era efectivo para mejorar la imbibición en los núcleos de caliza del Mar del Norte, obteniendo una adsorción baja. Seethepalli, Adibhatia y Mohanty (2004) abordaron los tres problemas en la inyección de surfactantes (mojabilidad, IFT, y adsorción) para diferentes surfactantes aniónicos ya que el alto costo de los surfactantes catiónicos comparado con el de los surfactantes aniónicos obligó a varios investigadores a evaluar este tipo de surfactantes para yacimientos carbonatados en la presencia de concentraciones bajas de iones (~ 0.3 M Na_2CO_3).

La aplicación de otros tipos de surfactantes en carbonatos también ha sido evaluada. Chen, Lucas, Nogaret, Yang y Kenyon (2000) investigaron la mejora de la imbibición espontánea con surfactantes no iónicos. Standnes *et al.* (2002) y Chen *et al.* usaron tanto surfactantes catiónicos como no iónicos alterando la mojabilidad, pero evitando tensiones ultra bajas.

2. Metodología y Desarrollo Experimental

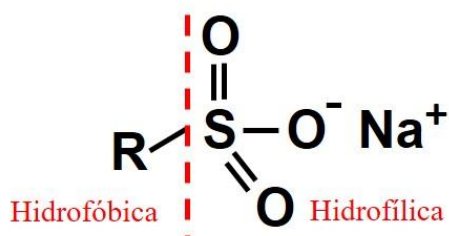
Con base en la revisión bibliográfica, se planteó una metodología experimental que permitiera evaluar el efecto de dos agentes de sacrificio sobre la adsorción estática de un surfactante aniónico con una litología representativa de un yacimiento de hidrocarburos de Brasil. A continuación, se presentan los materiales, equipos y procedimientos seguidos para el desarrollo de las pruebas de adsorción estática.

2.1. Materiales

2.1.1. Surfactante. El tensoactivo utilizado fue un surfactante aniónico, de la empresa Stepan® y de nombre comercial Bio-terge AS-40. Pertenece al grupo químico alfa-olefina

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

sulfonato, de estructura química $C_{14-16}CH=CH-(CH_2)_n-SO_3Na$ (sulfonato de olefina (C_{14-16}) sódico), tal como se muestra en la figura 11. (Global Sources, 2018). A altas temperaturas, actúa como espumante siendo más estable en aplicaciones con agua fresca. Su densidad es de 1,062 g/ml. (Stepan Company®, 2012). La solución base fue preparada en agua destilada desionizada a una concentración de 39% en peso de materia activa de tensoactivo.



Donde $R=C_{14-16}$

Figura 11. Estructura del surfactante aniónico Bio-terge AS.

En la tabla 1, se encuentran algunas de las propiedades del tensoactivo utilizado.

Tabla 1. *Propiedades típicas del surfactante Bio-terge AS-40.*

Propiedad	Valor
Apariencia a 25°C	Líquido claro
Activos (PM 315), %	39,1
Contenido no sulfonado, %	0,9
Cloruro de sodio, %	0,64
Sulfato de sodio, %	0,78
pH, 10% acuoso	8,5
Color (Klett, 5% activo)	55
Viscosidad, cp a 25°C	125
Viscosidad, cp a 60°C	79
Punto de Turbidez, °C (°F)	7 (45)
Punto de Fluidez, °C (°F)	-4 (25)
Punto de Congelamiento, °C (°F)	-7 (19)
Flash Point, °C (°F)	>94 (>201)
Punto de evaporación, °C (°F)	>100 (>212)
Densidad, g/ml (lbs/U.S. gal)	1,062 (8,86)
Concentración crítica micelar, mg/L	300 – 350

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Nota. Recuperado de Boletín Informativo para el producto Bio-terge AS-40. Copyright 2012 de la Compañía Stepan®.

2.1.2. Agentes de sacrificio. Se deseaba evaluar si la dietanolamina (DEA) y el polimetacrilato de sodio cumplían con las características para ser categorizados como agentes de sacrificio, por esta razón fueron usados para reducir la adsorción del surfactante en la muestra de roca. La DEA, de fórmula química $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ combina la propiedad de ser amina y alcohol tal como se muestra en la figura 12. Como amina, es medianamente álcali y reacciona con ácidos para formar sales o jabones; y, como alcohol, tiene la característica de ser higroscópica. (The Dow Chemical Company, 2003). Adicionalmente, se usó una muestra líquida, de grado comercial obtenida de la industria. Posee una masa específica de 1,1g/ml, P.M.: 105 g/mol y contenido de 84% (m/m) – solución acuosa.

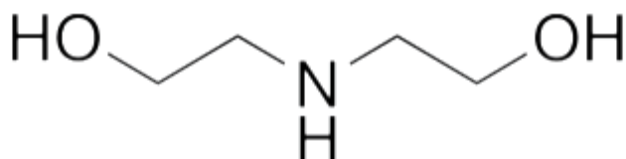


Figura 12. Estructura de la dietanolamina.

Algunas propiedades típicas de la DEA se encuentran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. *Propiedades típicas de la Dietanolamina*

Propiedad	Valor
Peso Molecular	105,14
Gravedad específica aparente a 20/20°C	1,092
Punto de vaporización a 760 mmHg, °C	268
Presión de vapor a 20°C, mmHg	<0,01
Punto de congelamiento, °C (°F)	28,0 (82,4)
Viscosidad absoluta a 30°C, cp	380
Solubilidad a 20°C en agua, wt%	Completa
Tensión superficial, dinas/cm	48,5
Flash Point, °C (°F)	191 (375)

Nota. Recuperado de Propiedades físicas típicas de las Etanolaminas. Copyright 2003 de The Dow Company.

El polimetacrilato de sodio de fórmula química $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Na})]_n$ como se muestra en la figura 13, es un polímero que posee una densidad de 1,18 g/ml a 25°C y una concentración de 30 wt% en H_2O . Adicionalmente, tiene un peso molecular promedio de $M_w \sim 9500$ y una viscosidad

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

en un rango de aproximadamente 110 – 375 cP a 25°C. En la tabla 3 se muestran propiedades adicionales del polimetacrilato de sodio.

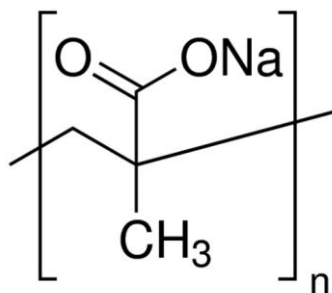


Figura 13. Estructura del polimetacrilato de sodio. (Sigma – Aldrich, 2018).

Tabla 3. *Propiedades del polimetacrilato de sodio*

Propiedad	Valor
Peso Molecular, g/mol	108,072
Apariencia (color)	Incoloro a amarillo
Apariencia (forma)	Líquido viscoso
Residuo en evaporación	25,0 - 35,0 wt%
pH	8,0 - 9,0
Punto de vaporización a 760 mmHg, °C	160,50
Presión de vapor a 25°C, mm/Hg	1,23
Flash Point, °F	166
Gravedad Específica	1,275

Nota. Recuperado de Especificación del Polimetacrilato de sodio. Copyright 2018 de Sigma – Aldrich.

2.1.3. Salmuera sintética. Se decidió que los estudios de adsorción serían desarrollados a una concentración de cloruro de sodio de 2000 ppm. Algunos estudios señalan que la inyección de agua con baja salinidad mejora el recobro del petróleo en el yacimiento. (Aladasani y Bai, 2010). Sin embargo, el principal motivo que se tuvo para escoger dicha concentración fue el resultado del test de estabilidad acuosa.

El cloruro de sodio y agua destilada fueron seleccionados para preparar salmuera sintética, la cual ha sido utilizada como medio base de la solución inyectada en el proceso de inyección de surfactantes desde los inicios de su implementación. (Jamaloei, 2009; Donaldson, Chilingarian, Yen y Sharma, 1989).

2.1.4. Muestra de roca. El contenido de la tabla 4 fue determinado según el análisis químico ejecutado por el LCT - Laboratorio de Caracterización Tecnológica del Departamento de

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Ingeniería de Minas y Petróleo de la Universidad de São Paulo en una muestra comprimida, en la calibración STD-1 (Standardless), relacionada al análisis sin padrones de los elementos químicos comprendidos entre el flúor y el uranio, en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. La pérdida al fuego fue efectuada a 1020°C por dos horas y los valores expresados normalizados a 100%. Según Souza, F.D. *et al.* (2013), se destaca la alta concentración de los compuestos MgO (15,5% - 17,2%), SiO₂ (4,51% - 4,06%) y CaO (36,4% - 33,8%). La muestra seleccionada corresponde efectivamente a una caliza dolomítica.

Tabla 4. *Composición mineralógica de la Caliza dolomítica.*

Muestra	Caliza 1	Caliza 2
Na ₂ O	<0,001	0,059
MgO	15,5	17,2
Al ₂ O ₃	0,765	0,652
SiO ₂	4,51	4,06
P ₂ O ₅	0,014	0,018
SO ₃	0,033	0,089
Cl	0,021	0,014
K ₂ O	0,064	0,205
CaO	36,4	33,8
TiO ₂	0,043	0,028
Cr ₂ O ₃	0,011	0,012
MnO	0,103	0,046
Fe ₂ O ₃	0,564	0,579
NiO	<0,001	0,006
ZnO	0,024	<0,001
SrO	0,018	0,014
ZrO ₂	0,044	0,002
Nb ₂ O ₅	0,029	0,014
PF	41,9	43,2

Nota. Información determinada según el análisis químico del LCT – Laboratorio de Caracterização Tecnológica. (2017).

2.2. Equipos

2.2.1. Vaso de precipitado o de Griffin. Se usaron vasos de precipitado de 40, 100 y 2000 ml para medir y traspasar volúmenes de líquidos y permitir su manejo.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

2.2.2. Matraz aforado. Se usaron matraces de 500 ml para la medición de volúmenes de líquido y permitir su manejo.

2.2.3. Balanza digital de alta precisión. Se utilizó la balanza de alta precisión para preparar proporciones definidas de las diferentes sustancias a trabajar.

2.2.4. Agitador magnético. Este dispositivo es compuesto por una barra de agitación y una placa debajo de la cual se tiene una serie de electromagnetos dispuestos en forma de círculos a fin de crear un campo magnético rotatorio. La barra de agitación se deja deslizar dentro de un vaso de precipitado conteniendo las soluciones a evaluar. Luego, este es puesto encima de la placa para que el campo magnético ejerza su influencia sobre la barra de agitación y lleve a una rotación mezclando de manera automatizada las soluciones preparadas. Aunque el agitador estaba equipado con calefacción, la temperatura a trabajar fue con la temperatura ambiente (23 ± 1 °C). (TP Laboratorio Químico, 2018). Algunas de las propiedades de este dispositivo se encuentran en la tabla siguiente:

Tabla 5. *Datos técnicos del agitador magnético con calefacción, Modelo 753A - FISATOM*

Propiedad	Valor
Rango de velocidad, RPM	120 a 1800
Capacidad, lt	4
Dimensión de la placa, cm	14
Altura, cm	10
Watts, W	650
Tamaño barras magnéticas, mm	9x25
Voltaje, V	220

Nota. Recuperado de la descripción del producto de la Empresa Fisatom. Copyright 2018 de Fisatom y SP Labor.

2.2.5. Tensiómetro de fuerza K6. El tensiómetro de fuerza K6 fue utilizado en los ensayos realizados durante este proyecto. Con este tensiómetro se obtienen medidas de tensión superficial usando el método del anillo. El método del anillo de Du Noüy permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar un anillo de platino – iridio de la superficie del líquido. El corazón del instrumento es un cable de torsión de acero conectado a un anillo de medición. el cable se encuentra asegurado en una grampa fuerte para resistir la tensión del acero en un extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier. La escala está graduada de cero a noventa y su graduación más pequeña es de 0,5 mN/m.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco. Para mediciones confiables se debía verificar que el brazo que cargaba el anillo estuviera perfectamente alineado con la línea horizontal grabada en el círculo de fondo blanco. Por otro lado, la alineación horizontal del instrumento fue necesaria para alcanzar medidas de precisión, esta alineación es proporcionada por una plataforma especial para la nivelación de la instalación. Adicionalmente, el anillo debe ser limpiado cada vez que se introduce en una nueva solución con agua destilada y se debe exponer a la llama de un mechero común para así eliminar cualquier residuo. (Carrera, Romero, Villegas, Parentis, y Gonzo, 2013; Krüss; Salager y Anton, 2005).



Figura 14. Tensiómetro de fuerza K6.

Para realizar la medición, el anillo se introduce en la solución y luego se retira lentamente. Mientras el anillo asciende se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el anillo del líquido y volviendo a su posición original. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero. Mientras se retira el anillo, la tensión superficial causa una torsión en el alambre la cual se indicará en una escala equilibrada para tensión superficial. Con mayor detalle, el anillo inicialmente se encuentra por encima de la superficie del líquido y la balanza se encuentra en cero,

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

luego, el anillo es sumergido por debajo de la interface llegando a la fase pesada y luego es retirado hasta llegar a la fase ligera formando un menisco, se aumenta la torsión sobre el alambre rotando la perilla para llevar el vernier a un punto cercano, pero por debajo del valor de la tensión superficial del líquido. A medida que el menisco es retirado hacia la fase ligera, ejerce una fuerza en la balanza alcanzando un máximo que, con el tiempo, éste se romperá y volverá a su estado original. En la siguiente figura se muestra una descripción esquemática del proceso.

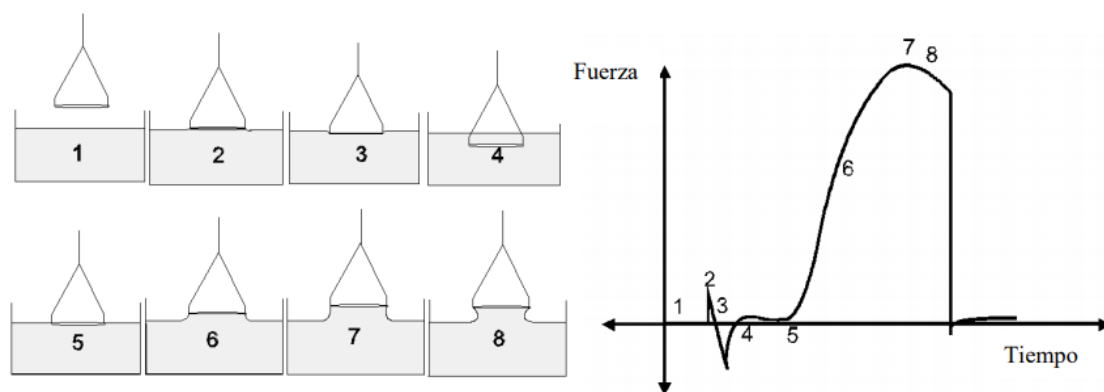


Figura 15. Resumen esquemático en la determinación de la tensión superficial y diagrama de Fuerza vs Tiempo. (Sigma, 2001).

Se establecieron ciertas precauciones con los recipientes que contendrían el líquido para evitar cualquier contaminación, estos se limpiaron previamente con agua destilada y después fueron secados en estufa.

Finalmente, Para cada solución estudiada, se realizaron cinco medidas de tensión superficial reportándose el promedio. Estas medidas correspondían a la lectura sobre la escala en el momento de la ruptura, las cuales equivalían a la tensión superficial aparente del líquido (γ_L'), para obtener el valor real (γ_L) se multiplicaron por un factor de corrección “k”, que se obtiene a partir de un líquido de tensión superficial conocida. A continuación, se enuncia la ecuación 4 utilizada para la corrección de las medidas aparentes. (Carrera, Romero, Villegas, Parentis, y Gonzo, 2013; Krüss; Salager y Anton, 2005).

$$\gamma_L = \gamma_L' * k \quad (4)$$

Donde:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

$$k = \frac{\gamma_{H_2O \text{ tabulado}}}{\gamma_{H_2O \text{ experimental}}}$$

$\gamma_{H_2O \text{ tabulado}}$ se obtiene de tablas (71,97 mN/m) y $\gamma_{H_2O \text{ experimental}}$ se determina con el tensiómetro la tensión superficial aparente puede diferir de la real en hasta un 10%.

2.3. Metodología

El método de tensión superficial es un acercamiento indirecto para estudiar la adsorción del surfactante. La simplicidad en la toma de medidas fue una de las razones por elegir este método.

2.3.1. Principio básico. Existen varias maneras de determinar la concentración del surfactante en la solución después de separar las partículas dispersas; los electrodos selectivos de iones, la espectroscopia UV/vis, el índice de refracción, la titulación, la cromatografía, el conductímetro y el método de tensión superficial, son algunas técnicas utilizadas para determinar la concentración del surfactante luego del equilibrio. En esta investigación se seleccionó el método de tensión superficial. Para el método de tensión superficial, la separación de partículas de la solución no es necesaria. Si las partículas están completamente mojadas por el líquido no afectarán las medidas de tensión superficial. (Holmberg, Kronberg y Lindman, 2002).

El método de tensión superficial consiste en una medición indirecta de la concentración del surfactante a través de medidas de tensión superficial. A partir del método se obtiene una estimación de la adsorción de surfactante sobre las partículas. La simplicidad y la practicidad de este método es una de las razones por las que se eligió. (Behrens, 2013).

El principio básico de este método consiste en determinar la concentración de surfactante en una solución midiendo la tensión superficial. Esto se puede lograr realizando una gráfica de tensión superficial vs concentración y trazando la tensión superficial de la solución en función de la concentración de surfactante. La concentración de surfactante en la solución después de estar en contacto con la roca puede determinarse indirectamente mediante el uso de la gráfica. Si la adsorción tiene lugar, la concentración de surfactante en la solución disminuirá y la tensión superficial aumentará. Lo anterior se ilustra en la siguiente figura:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

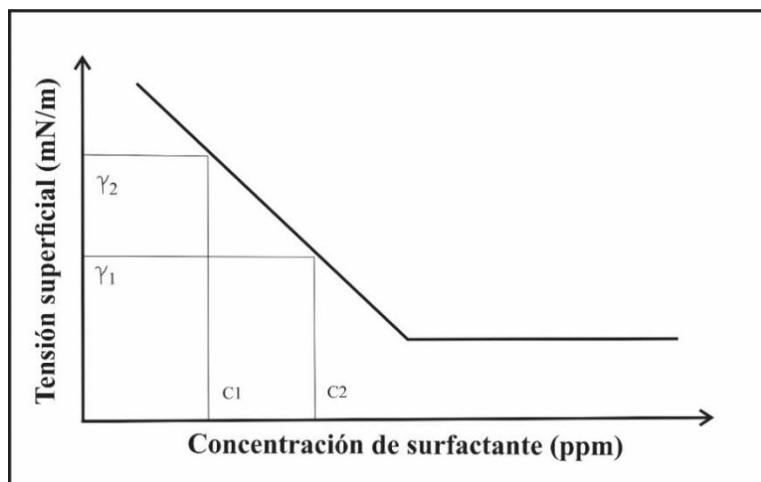


Figura 16. Ilustración de cómo la tensión superficial varía con concentraciones de surfactante menores a la CMC. (Behrens, 2013).

La concentración de surfactante en el estado 1 (C1) debe conocerse sin mediciones de tensión superficial. Como se muestra en la figura 2 si la tensión superficial medida en el segundo estado (γ_2) es más alta que en el primer estado (γ_1), indica que la concentración de surfactante disminuyó, y, por lo tanto, se presentó adsorción del surfactante sobre la roca. (Behrens, 2013).

La aplicación del método de tensión superficial exige un estudio previo; se debe medir dicha tensión de la solución de surfactante bajo un amplio rango de concentraciones de tensoactivo conocidas para crear la gráfica. La desventaja de usar este método es que la tensión superficial solo cambia con la concentración siempre y cuando la concentración de surfactante sea menor que la CMC (concentración micelar crítica) (Muherei y Junin 2009) por lo tanto, los experimentos conducidos estarán limitados por la CMC. Para poder determinar la nueva concentración se deben utilizar concentraciones menores a la CMC.

Al tener la gráfica, se ubica el valor de la tensión superficial obtenido después del equilibrio, posteriormente se traza una línea horizontal hasta que corte con la pendiente, en el punto donde la línea corta la pendiente se traza una línea recta vertical perpendicular a la línea horizontal, hasta que corte con el eje de concentración, determinando así el valor de la concentración correspondiente a la tensión superficial medida. En este trabajo, será fundamental la determinación de la CMC del surfactante para la salinidad seleccionada, con el fin de seleccionar el rango de concentraciones iniciales de surfactante con las cuales se trabajará.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

2.3.2. Procedimiento

2.3.2.1. Test de estabilidad acuosa. Inyectar una solución con una sola fase es importante ya que podrían formarse precipitados, cristales líquidos o una segunda fase, llevando a una distribución y transporte no uniformes de los materiales inyectados. La solución se pone a prueba para turbiedad, separación de fases o precipitación (Figura 16), dando así una noción de la transparencia y homogeneidad de esta, asegurando un surfactante estable en una concentración de electrolitos. (Sheng, 2011).

Se seleccionó una concentración determinada de surfactante (1000 ppm) junto con concentraciones constantes de DEA y polimetacrilato de sodio de 1,5 mM y 100 ppm, respectivamente; disueltos en diferentes concentraciones de salmuera sintética (0, 2000, 5000, 25000, 50000 y 75000 ppm). Estas soluciones fueron preparadas en frascos con tapa de 100 ml, agitando (lentamente) cada frasco por 10 min y posteriormente esperando a sedimentar por un tiempo de 60 min. Finalmente, se evaluó la estabilidad de las soluciones después de 1, 8, 12 y 24 h, registrando si ocurrió la formación de precipitados, turbidez, separación de fase o formación de gel.

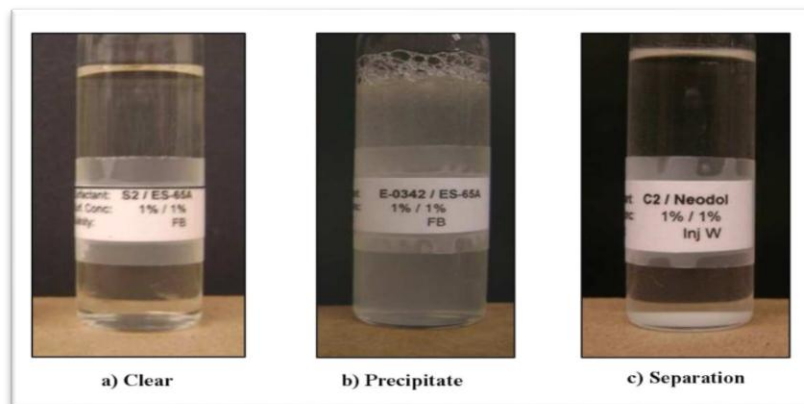


Figura 17. Parámetros usados para determinar los resultados en un test de estabilidad acuosa (González, 2011).

2.3.2.2. Determinación de la CMC. Este parámetro puede ser obtenido por diferentes métodos como, por ejemplo, espectroscopía UV, calorimetría, conductividad, tensión superficial, turbidimetría, entre otros. El método empleado en este proyecto fue el de tensión superficial usando un tensiómetro de fuerza (K6 KRÜSS) por el método del anillo. Soluciones de surfactante a diferentes concentraciones (100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm) fueron preparadas disolviendo el surfactante seleccionado en agua destilada (Tabla 6) para corroborar el valor de la

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

CMC suministrada por la empresa y la validez del método seleccionado. Por otro lado, en 2000 ppm de salmuera sintética se disolvieron diferentes concentraciones del surfactante (5, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm), para determinar la CMC de la solución a la salinidad seleccionada (Tabla 7). Los valores de tensión superficial fueron medidos a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). La CMC equivale al punto en donde se interceptan la pendiente y la línea constante de la gráfica tensión superficial vs. Concentración.

Tabla 6. *Formulaciones para diferentes concentraciones de surfactante en agua destilada*

Solución No.	Concentración de Surfactante [ppm]	Salinidad total [ppm]
1	100	0
2	200	0
3	300	0
4	400	0
5	500	0
6	800	0
7	1000	0

Tabla 7. *Formulaciones para diferentes concentraciones de surfactante en salmuera sintética a 2000 ppm*

Solución No.	Concentración de Surfactante [ppm]	Salinidad total [ppm]
8	5	2000
9	10	2000
10	50	2000
11	100	2000
12	200	2000
13	300	2000
14	400	2000
15	500	2000
16	800	2000
17	1000	2000

2.3.2.3. Preparación de las muestras. El siguiente paso fue la preparación de las soluciones de surfactante a diferentes concentraciones a la salinidad seleccionada. Se escogieron tres concentraciones de tensoactivo diferentes y menores a la CMC determinada para la salmuera

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

sinéctica a 2000 ppm. Para cada concentración (30, 60 y 90 ppm) se realizaron tres soluciones paralelas adicionales, llevando así, a tener cuatro soluciones de cada una de las concentraciones; en donde la primera de estas fue la concentración del surfactante únicamente en la salmuera sinéctica, la siguiente solución fue el tensoactivo + DEA en la salmuera sinéctica, la tercera solución que se llevó a cabo fue el surfactante + polimetacrilato de sodio en la salmuera y, por último, la solución de la unión de los tres químicos (surfactante + DEA + polimetacrilato de sodio). Una muestra adicional de DEA + polimetacrilato de sodio en salmuera sinéctica fue realizada, para verificar que la unión de estos químicos no tuviera ninguna influencia en la tensión superficial. La siguiente tabla muestra la formulación para cada concentración de surfactante.

Tabla 8. *Formulaciones para las concentraciones de tensoactivo a una salinidad de 2000 ppm*

Concentración de Surfactante [ppm]	Salinidad total [ppm]	Concentración de DEA [mM]	Concentración de Polimetacrilato de sodio [ppm]
30	2000	0	0
30	2000	1,5	0
30	2000	0	100
30	2000	1,5	100
60	2000	0	0
60	2000	1,5	0
60	2000	0	100
60	2000	1,5	100
90	2000	0	0
90	2000	1,5	0
90	2000	0	100
90	2000	1,5	100
0	2000	1,5	100

Las concentraciones del surfactante se escogieron debido a que el rango de concentraciones seleccionado debía estar por debajo de la CMC para que los valores de tensión superficial obtenidos estuvieran dentro de la pendiente negativa de la gráfica tensión superficial vs concentración y así poder interpolar las concentraciones. Debido a que la CMC a la salinidad seleccionada fue 117,95 se trabajó con concentraciones menores a 100 ppm. Cabe resaltar que el enfoque de la investigación fue evaluar que tanto inhibe el fenómeno de adsorción los químicos

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

candidatos a ser agentes de sacrificio, por lo que la concentración del surfactante no fue relevante ya que a mayor concentración solo se tendrá una mayor adsorción, pero la proporción en la que los agentes logran inhibir la adsorción es igual tanto para una mayor concentración como para una menor, siendo esta otra razón por la que se consideró la selección de concentraciones bajas.

La adsorción del surfactante en la roca es determinada a través de pruebas de equilibrio con roca triturada. Para triturar la roca, el procedimiento realizado fue tomar la muestra bruta de caliza dolomítica y molerla por la trituradora de mandíbulas para posteriormente pasar a la trituradora de rodillos dejando el material en la granulometría deseada. Luego, el material resultante de este proceso fue llevado para ser tamizado en mallas de 0,15 y 0,074 mm y así obtener un tamaño de grano menor de 0,074mm como resultado.

En este tipo de pruebas, un volumen conocido de tensoactivo a una concentración conocida es mezclado a una cantidad de masa de la roca triturada. La roca entró en contacto con las muestras de las soluciones de surfactante a diferentes tiempos; 4, 10, 18, 24 y 28 h. Cuando la tensión superficial permaneció constante en el tiempo, el sistema llegó al equilibrio y la prueba fue completada. La razón de peso sólido – líquido usada fue de 1:5. 8g de roca triturada fueron adicionados a 40 ml de solución a diferentes concentraciones. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). Las mezclas de soluciones y rocas fueron llevadas al agitador magnético por 4, 10, 18, 24 y 28 h a 1128 RPM y luego colocados a sedimentar. Posteriormente, fueron filtrados para lograr separar la solución de la muestra de roca. La tensión superficial fue medida antes de adicionar la caliza dolomítica y después de separarla de la solución.

2.3.2.4. Prueba de filtrado. Antes de entrar en contacto con la solución y luego del contacto, la roca triturada fue pesada. Luego de las pruebas de adsorción las muestras fueron filtradas, usando el papel como tamiz, para así, recuperar la roca luego de la agitación. Adicionalmente, se pesó la roca recuperada. Antes y después de los experimentos la masa de la roca fue la misma, por lo tanto, se verificó que las pérdidas en masa de roca fueron nulas y que no se presentó disolución de esta en las soluciones.

2.3.2.5. Medición del surfactante en la superficie de la roca. El método para medir la adsorción del surfactante en rocas carbonatadas se basa en determinar la diferencia entre la concentración del surfactante en la fase acuosa antes y después de la adsorción. La adsorción del surfactante en la solución fue determinada usando la siguiente ecuación:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

$$q = \frac{m_{tot.solucion} \times (C^o - C)}{m_{roca\ carbonatada}} \times 10^{-3} \quad (5)$$

Donde:

q : Adsorción del surfactante en la superficie de la roca, [mg/g roca]

$m_{tot.solucion}$: Masa total del volumen de solución, [g]

C^o : Concentración del surfactante en solución inicial antes del equilibrio con la roca carbonatada, [ppm]

C : Concentración del surfactante en solución acuosa después del equilibrio con la roca carbonatada, [ppm]

$m_{roca\ carbonatada}$: Masa total de la roca carbonatada triturada, [g]

2.3.3. Parámetros

Parámetros constantes	Parámetros variables
<ul style="list-style-type: none"> • Surfactante: Sulfonato de olefina (C14-16) sódico • Agente de sacrificio: DEA $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$: 1,5 mM • Agente de sacrificio: Polimetacrilato de sodio: 100 ppm. • Baja salinidad: 2000 ppm. • Temperatura: 25°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Concentraciones de surfactante para determinación de la CMC: 100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm. • Concentraciones de surfactante para evaluación de la adsorción: 30, 60 y 90 ppm.

3. Resultados y discusión

Este capítulo resume los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto. El cambio de la tensión superficial en el tiempo durante los ensayos, los resultados de las pruebas de adsorción y su interpretación serán discutidos a continuación.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

3.1. Test de estabilidad acuosa

Como fue mencionado anteriormente, la solución utilizada en el proceso de inyección debe ser transparente (cristalina). Factiblemente, la salinidad elegida fue la óptima en la cual la tensión interfacial agua/microemulsión y petróleo/microemulsión son mínimas. Adicionalmente, al ser la solución transparente, ésta será más estable luego de ser mezclada con el aceite.

En la siguiente tabla se presentan los resultados del test. Se observó que, para una salinidad de 25000 ppm, la solución se tornó turbia y para concentraciones mayores a 50000 ppm, surgieron precipitados. En las soluciones con concentraciones de 0, 2000 y 5000 ppm no se evidenció turbidez o precipitación alguna a lo largo de 1, 8, 12 y 24 horas.

Por lo anterior, se decidió que la salinidad elegida para la solución del surfactante seleccionado debía estar dentro del rango de *low salinity*⁶. Se seleccionó la concentración de 2000 ppm ya que es un valor intermedio dentro de dicho rango. Asimismo, esta concentración fue considerada como la óptima para trabajar en el proyecto, pues no presentó precipitados o turbiedad en la solución (Fotografía 2).

Tabla 9. *Resultados del test de estabilidad acuosa*

Muestra	1	2	3	4	5	6
Surfactante [ppm]				1000		
DEA [mM]				1,5		
Polimetacrilato de sodio [ppm]				100		
NaCl [ppm]	0	2000	5000	25000	50000	75000
Resultado después de 1 h	C	C	C	C	C	P
Resultado después de 8 h	C	C	C	C	CL	P
Resultado después de 12 h	C	C	C	C	CL	P

⁶ Baja salinidad

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Resultado
después de 24 C C C CL P P
h
Clear - C; Cloudiness - CL; Precipitate - P; Separation - S



Figura 18. Resultado del test de estabilidad acuosa a 2000 y 75000 ppm.

3.2. Concentración micelar crítica (CMC)

Como fue mencionado en el capítulo de metodología y desarrollo experimental, el método usado para medir la adsorción fue el de tensión superficial, siendo este método más confiable al conocer la CMC y el cambio de la IFT como función de la concentración del surfactante. Por esa razón, determinar la CMC tanto en agua destilada como para la salinidad trabajada fue la prioridad principal.

Se evaluó la variación de la tensión superficial respecto a las diferentes concentraciones elegidas para el surfactante (100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm) en una solución matriz de agua destilada y en otra de salinidad óptima de 2000 ppm. Se construyó la gráfica de tensión superficial vs concentración, en la cual se formó una pendiente negativa con los valores menores

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

a la CMC; no obstante, para concentraciones mayores a la CMC, la tensión superficial se mantuvo constante formando una línea recta horizontal. El punto de intersección entre la pendiente negativa y la línea recta de la gráfica corresponde a la CMC.

➤ Agua Destilada:

Los resultados fueron graficados a diferentes concentraciones (100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm) y se observó un punto de inflexión entre log (300) y log (400). La gráfica de tensión superficial vs concentración a condiciones de agua destilada se muestra en la siguiente figura:

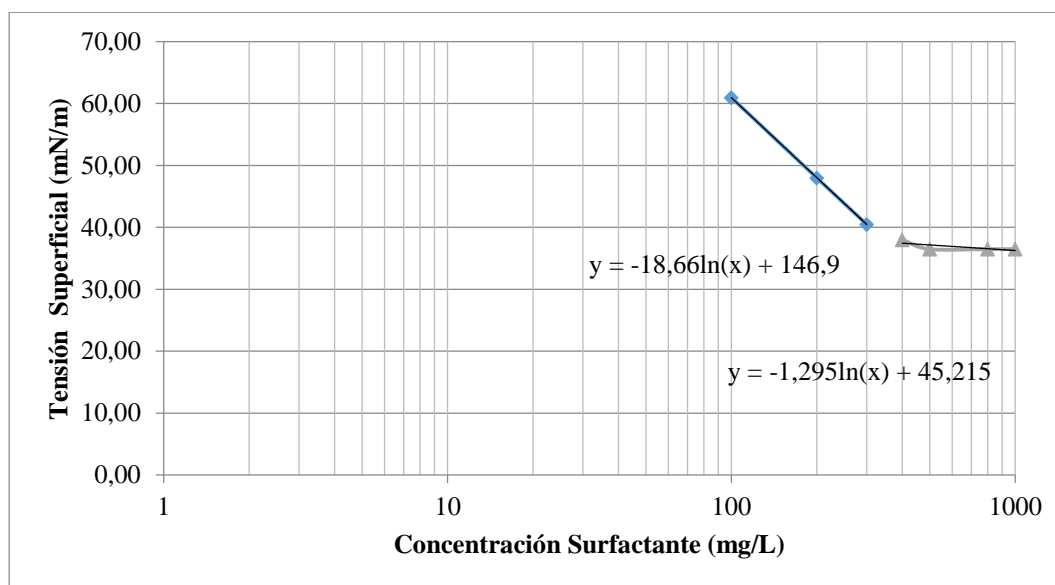


Figura 19. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de agua destilada por el método de la tensión superficial.

Microsoft Excel® fue usado para estimar las ecuaciones de línea de tendencia por encima y debajo de la CMC. La CMC fue calculada como el punto donde las ecuaciones se igualan, resolviendo en términos y . La CMC para el surfactante seleccionado a condiciones de agua destilada fue calculada siendo 349, 23 mg/L su valor. Este dato demostró la validez del método ya que el valor obtenido fue cercano a la CMC suministrada por la empresa que proporcionó el surfactante.

Además de lo anterior, para corroborar la concentración micelar crítica de la solución, se utilizó el método del conductímetro. La conductividad es una medida de la propiedad que poseen las soluciones acuosas para conducir la corriente eléctrica. Esta propiedad depende de la presencia de iones, concentración, movilidad, valencia y temperatura de la medición. Este método consiste

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

en aplicar un voltaje entre dos electrodos generando que los iones disueltos en la solución se muevan en dirección a estos, mientras más iones se encuentren en la solución mayor será la corriente que fluye entre los mismos. Al igual que la tensión superficial la conductividad guarda cierta relación con las concentraciones del surfactante y la CMC, por lo tanto, al obtener medidas de conductividad con un conductímetro de mesa HI 2315 se logró graficar la conductividad vs la concentración del surfactante y obtener la CMC. En este caso la CMC equivale al punto en que la pendiente cambia de dirección.

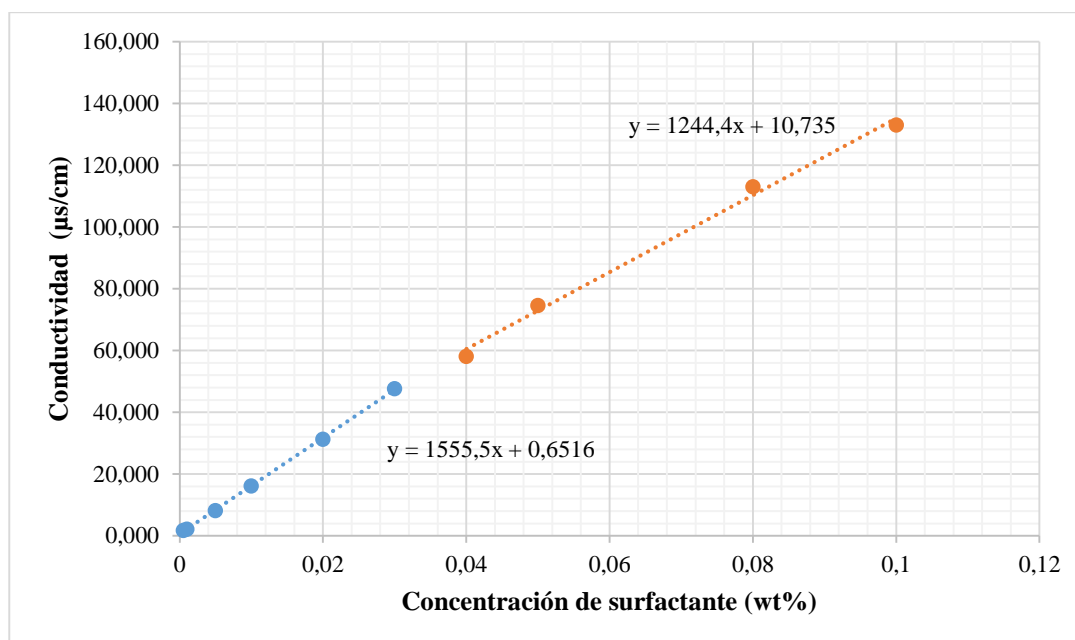


Figura 20. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de agua destilada por el método del conductímetro.

La CMC para el surfactante a condiciones de agua destilada calculada por el método del conductímetro fue de 324, 12 mg/L, corroborando nuevamente la validez del método de tensión superficial y el valor de la CMC suministrada por la empresa.

➤ Baja salinidad:

Los resultados de tensión superficial fueron graficados a diferentes concentraciones (5, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 ppm) y se observó el punto de inflexión entre log (100) y log (200). La gráfica tensión superficial vs concentración a condiciones de NaCl a 2000 ppm se muestra en la siguiente figura:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

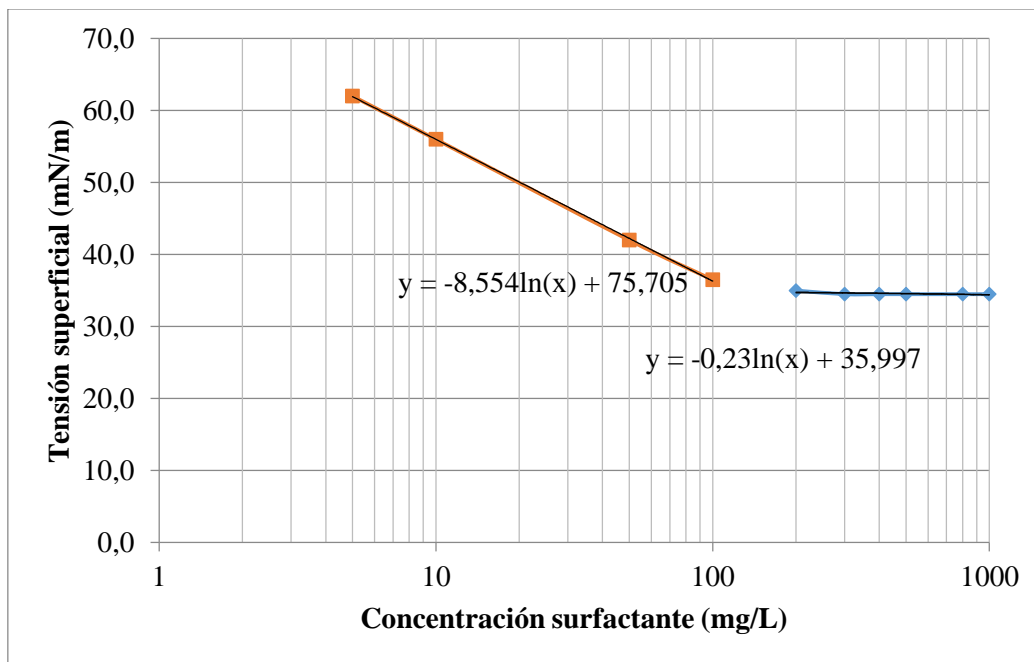


Figura 21. Gráfica de la CMC con el Bio-terge AS-40 a condiciones de baja salinidad (2000 ppm).

El resultado de la CMC se calculó y el valor fue 117,95 mg/L para el tensoactivo. Se evidenció el efecto de la salinidad en el valor de la CMC ya que esta disminuyó drásticamente al agregar electrolitos en la solución.

En la siguiente tabla, se muestran los resultados y las ecuaciones realizadas para el cambio de la tensión superficial como función de la concentración del surfactante:

Tabla 10. Resultado de la CMC y ecuaciones describiendo el cambio de la tensión superficial (y) como función de la concentración (x)

Salinidad [ppm]	CMC [mg/L]	Ecuación, $IFT(y) = f(\text{Concentración}(x))$
0	349,23	$-18,66\ln(x) + 146,9 = -1,295\ln(x) + 45,215$
2000	117,95	$-8,554\ln(x) + 75,705 = -0,23\ln(x) + 35,997$

Al determinar la CMC de la solución de surfactante con baja salinidad, se observó que ésta disminuyó con relación a la CMC de la solución de surfactante con agua destilada. A continuación, se realiza una comparación de las dos CMC estudiadas anteriormente:

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

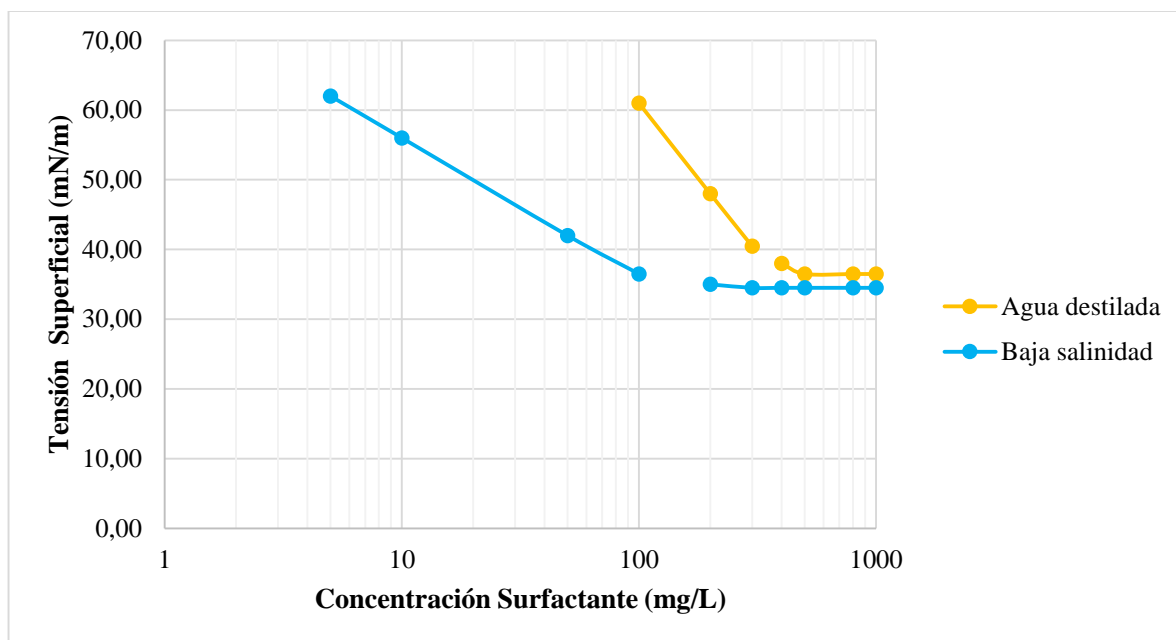


Figura 22. Comparación de la CMC de solución de surfactante con agua destilada y baja salinidad.

La gráfica anterior evidencia el efecto de la salinidad en el valor de la CMC. El cambio en la CMC al agregar NaCl puede ser explicado por el siguiente argumento: El surfactante usado es aniónico, por lo tanto, su cabeza posee una carga negativa. Cuando se tiene una solución de agua y surfactante, el surfactante se concentra en interfaces (en este caso agua-aire). Las moléculas del surfactante van a estar dispersas en la solución de tal manera que su parte hidrofóbica (cola) este expuesta lo menos posible al agua. Al momento de agregar la sal, los electrolitos Na^+ y Cl^- van a estar esparcidos en dicha solución, el sodio al estar cargado positivamente ayudará a que las cabezas polares de los surfactantes cargadas negativamente se unan entre sí y formen micelas más rápido, ocasionando que la CMC sea alcanzada en el menor tiempo posible y por ende su valor disminuya. A continuación, se explicará detalladamente el fenómeno.

3.2.1. Influencia de la salinidad sobre la CMC. La presencia de electrolitos a una temperatura fija reduce la CMC e incrementa la intensidad del número de agregación micelar o número de moléculas por micela. (Noik, 1991). Esto puede ser explicado porque la adición de electrolitos reduce la solubilidad de muchas sustancias en el agua, es decir, la solvatación de la cabeza del surfactante en la fase acuosa; además, las sales adicionadas al sistema pueden concentrarse en la vecindad de la superficie de las micelas, resultando en un efecto de apantallamiento y por ende, reduciendo las fuerzas de repulsión electrostáticas entre la parte hidrofílica cargada de los surfactantes aniónicos, generando una compresión de la doble capa

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

eléctrica que rodea a las micelas, lo cual favorece la agregación a menor concentración de surfactante. (Salager, 1993).

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

$$\text{Log}(\text{CMC}) = A - B * \text{Log}(\text{Sal}) \quad (6)$$

Donde:

Sal = Salinidad (monovalente).

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

Karnanda, *et al.* (2012), analizó el efecto que tiene el tipo de sal sobre la CMC y demostró que, a igual concentración de sal en el sistema, al aumentar la relación entre iones divalentes/iones totales se generaba un aumento en el valor de la CMC. En la siguiente gráfica se puede observar el comportamiento de un surfactante aniónico (Zonyl FSE) y no iónico (Triton X-405) sobre la CMC para 10% de salinidad con tres salmueras distintas; la salmuera 1 tiene 100% NaCl, la numero 2 tiene 95% de NaCl y 5% CaCl_2 y, la salmuera 3 posee 83% de NaCl y 17% CaCl_2 . Otra conclusión importante de esta investigación es que en el caso del surfactante no iónico (Triton X-405) la composición de la salmuera no tuvo efecto sobre la CMC.

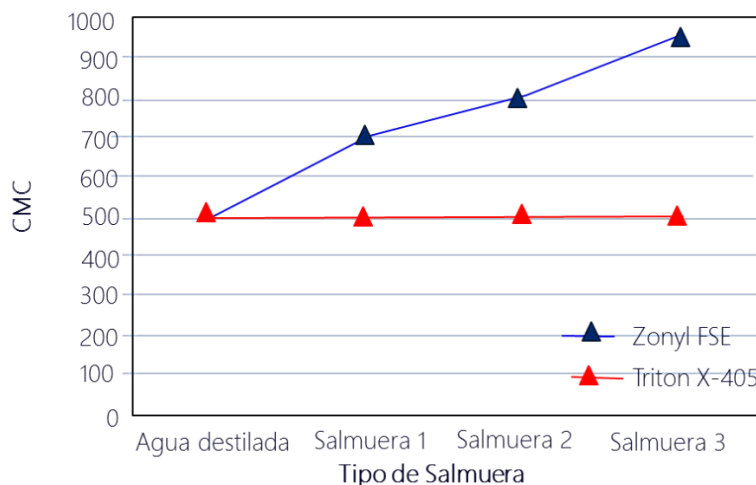


Figura 23. Efecto de la salinidad sobre la salmuera. Modificado por los autores. (Karnanda, Benzagouta, Alquraishi y Amro, 2012).

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

3.3. Medidas de tensión superficial

Al medir la tensión superficial, algunas medidas no eran siempre el mismo valor en el tiempo, por ende, se tomó una cantidad de cinco valores para obtener el valor más repetitivo y acertado de estas. La causa de esta variación es incierta ya que pudo ser por la difusión del surfactante o contaminantes en la interface. Todas las medidas obtenidas del K6 fueron multiplicadas por un factor de corrección propio del equipo.

Como ya fue mencionado, las concentraciones de las soluciones se limitaron al valor de la CMC para baja salinidad, luego de ser determinada al leer los valores de tensión superficial en el tensiómetro y construir la gráfica de tensión superficial vs concentración.

3.3.1. Resultados de adsorción. Los resultados de adsorción se describen a continuación. El tiempo de equilibrio se alcanzó a las 24 horas, en donde después de este tiempo (al tiempo de 28 horas) se observó que las tensiones superficiales eran iguales a los valores obtenidos a 24 horas. Las pruebas se basaron en analizar el porcentaje de surfactante adsorbido cuando la solución se componía solo de surfactante y el porcentaje adsorbido en presencia de los agentes de sacrificio.

Tabla 11. *Resultado de las tensiones superficiales a diferentes concentraciones de surfactante Bio-Terge AS-40 antes del contacto con la roca.*

TENSIONES SUPERFICIALES			
30 ppm			
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
46	46	46	46
60 ppm			
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
41,5	41,5	41,5	41,5

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

90 ppm			
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
38	38	38	38

Tabla 12. Resultado de las tensiones superficiales en diferentes tiempos y concentraciones de surfactante Bio-Terge AS-40 luego del contacto con la roca.

TENSIONES SUPERFICIALES				
30 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	57	56,5	55	54,5
10 horas	58,5	58	56,5	56
18 horas	59	58,5	57	56,5
24 horas	59,5	59	57,5	57
28 horas	59,5	59	57,5	57
60 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	49,5	49,5	47	46
10 horas	50,5	50,5	48	47,5
18 horas	52	52	49,5	47,7
24 horas	53,5	53	51	48
28 horas	53,5	53	51	48
90 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	46,5	46,5	43,5	43
10 horas	47,5	47,5	44,5	44,5
18 horas	48,5	48,5	45,4	45,4
24 horas	49	49	46	46
28 horas	49	49	46	46

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

De manera general, se observó que las concentraciones de la solución de solo surfactante disminuyeron considerablemente transcurrido el tiempo de equilibrio. El primer químico evaluado como agente de sacrificio fue la dietanolamina (DEA), la cual no realizaba efecto alguno sobre la adsorción al ser mezclado con el tensoactivo. Por otro lado, el polimetacrilato de sodio ocasionó una disminución más significativa en la adsorción, por lo tanto, al medir la tensión superficial de las soluciones luego del contacto de la roca se obtuvieron valores más bajos que los valores obtenidos con las soluciones de solo surfactante y surfactante + DEA, lo anterior debido a que el polimetacrilato de sodio actuó como un agente de sacrificio, disminuyendo la interacción entre los monómeros del surfactante y la roca disgregada; esto produce que la concentración del tensoactivo se mantenga en valores similares a sus condiciones iniciales, evitando el incremento de la tensión superficial. Cuando los tres químicos fueron mezclados, se observó en la mayoría de los casos que las tensiones superficiales medidas después del contacto eran menores que los valores obtenidos para el resto de las soluciones. Lo anterior nos permite afirmar que al estar mezclados los tres químicos (surfactante, DEA y polimetacrilato de sodio), la concentración de surfactante después del contacto es mayor con relación a las otras soluciones y por ende la adsorción es menor. Cabe resaltar que se realizó un estudio previo midiendo las tensiones superficiales de las soluciones escogidas para la investigación, en donde se evaluó si la DEA y el polimetacrilato de sodio tenían algún efecto directo en la tensión, sin embargo, el resultado fue nulo.

Posteriormente, para determinar la adsorción, se tomaron los valores de tensión superficial y se interpolaron en la gráfica de tensión superficial vs concentración de surfactante para obtener los valores de concentración correspondientes a los valores de tensión medidos después del contacto. Los valores de concentración determinados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13. *Resultado de las concentraciones en tiempo de equilibrio*

CONCENTRACIONES AL ALCANZAR EL EQUILIBRIO				
30 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	9	9,5	11,9	12,5
10 horas	7,6	8	9,5	10
18 horas	7	7,4	8,8	9,2
24 horas	6,7	7	8,5	9
28 horas	6,7	7	8,5	9

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

60 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	21,5	21,5	28	31,7
10 horas	19,4	19,4	25,5	27
18 horas	16,8	16,8	21	26,4
24 horas	14,4	15	18,7	26
28 horas	14,4	15	18,7	26

90 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	29,5	29,5	42	46
10 horas	27	27	37	37
18 horas	24	24	33,5	33,5
24 horas	23	23	32,5	32,5
28 horas	23	23	32,5	32,5

Determinar las concentraciones fue fundamental para el cálculo de la adsorción. Para medir la cantidad de tensoactivo en la superficie de la roca, se hizo uso de la Ecuación 5 mencionada en el capítulo 2 sección 3 para cada concentración de surfactante usada (30, 60 y 90 ppm), luego se graficaron los resultados obtenidos para un mejor análisis de éstos.

Para resolver la ecuación seleccionada fue necesario determinar la masa total de las soluciones para cada concentración de tensoactivo.

Tabla 14. *Resultados para la masa total de solución*

MASA SOLUCIÓN				
30 ppm				
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero	
40,20	40,21	40,22	40,22	

60 ppm				
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero	
40,21	40,21	40,22	40,23	

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

90 ppm			
Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
40,21	40,22	40,22	40,23

Posteriormente se procedió a calcular la adsorción del surfactante sobre la superficie del carbonato con ayuda de la ecuación mencionada anteriormente. A continuación, se muestran los resultados.

Tabla 15. Adsorción del surfactante sobre la superficie de la Caliza dolomítica

ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE SOBRE LA SUPERFICIE DE LA ROCA (mg/g roca)				
30 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	0,1055	0,1030	0,0911	0,0880
10 horas	0,1126	0,1106	0,1031	0,1006
18 horas	0,1156	0,1136	0,1066	0,1046
24 horas	0,1171	0,1156	0,1081	0,1056
28 horas	0,1171	0,1156	0,1081	0,1056
60 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	0,1935	0,1935	0,1609	0,1423
10 horas	0,2040	0,2041	0,1734	0,1659
18 horas	0,2171	0,2172	0,1961	0,1690
24 horas	0,2292	0,2262	0,2076	0,1710
28 horas	0,2292	0,2262	0,2076	0,1710
90 ppm				
	Surfactante	Surfactante + DEA	Surfactante + Polímero	Surfactante + DEA + Polímero
4 horas	0,3041	0,3041	0,2413	0,2213
10 horas	0,3166	0,3167	0,2665	0,2665
18 horas	0,3317	0,3318	0,2841	0,2841
24 horas	0,3368	0,3368	0,2891	0,2892
28 horas	0,3368	0,3368	0,2891	0,2892

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Asumiendo que la adsorción máxima del surfactante para cada concentración se obtiene cuando este componente no está acompañado de otros aditivos, se realizaron cálculos concernientes a la reducción de la adsorción debido a la adición de los inhibidores.

Para 30 ppm, el surfactante en presencia de la DEA obtuvo un porcentaje de reducción en la adsorción de 1,28% respecto al valor de adsorción del surfactante sin aditivos. Al adicionar el polimetacrilato de sodio en la solución, el porcentaje de reducción de adsorción obtenido fue de 7,68%, logrando una mayor reducción en la adsorción respecto al obtenido con la solución de DEA. Al mezclar surfactante, DEA y polímero el porcentaje de reducción fue de 9,82%. Lo anterior muestra que existe una buena interacción entre los inhibidores, formando un complejo el cual ayuda a reducir aún más la adsorción que cuando el surfactante está acompañado de los inhibidores por individual.

Para 60 ppm, al tener la solución de surfactante con DEA el porcentaje de reducción en la adsorción fue de 1,31%. Con el polimetacrilato de sodio en la solución de surfactante, el porcentaje de reducción en la adsorción obtuvo un valor de 9,4%. Para esta concentración, al mezclar surfactante, DEA y polímero se observó un porcentaje de reducción más significativo de la adsorción, con un valor de 25,39%.

Para 90 ppm, se pudo observar que la DEA no tuvo efecto alguno sobre la reducción de la adsorción del surfactante en el medio poroso, es decir, las reacciones entre el surfactante y la roca fueron más predominantes en el sistema, lo cual hizo que el componente DEA no actuará como un agente de sacrificio y arrojará un porcentaje de reducción de 0%, lo anterior debido al aumento de monómeros de surfactante en la solución; de igual forma, para esta concentración, el porcentaje de reducción en la adsorción al adicionar polimetacrilato y al mezclar los tres químicos fue el mismo (14,15%).

El resultado anterior indica que la máxima sinergia obtenida entre los inhibidores se obtiene a una concentración de surfactante de 60 ppm, es decir, existe una mayor reducción en la adsorción del tensoactivo cuando estos inhibidores se encuentran presentes de forma simultánea en el sistema surfactante-roca y esto se atribuye posiblemente a la formación de un compuesto que tiene una fuerte interacción con los componentes de la roca disgregada; sin embargo, se puede observar que cuando la concentración de surfactante aumenta a un valor por encima de la mencionada

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

anteriormente, la sinergia entre los inhibidores se ve anulada por las posibles reacciones o mecanismos de adsorción que posee el surfactante con la roca, ya que se puede apreciar que el porcentaje de reducción entre el sistema roca-surfactante-polimetacrilato de sodio y el sistema roca-surfactante-DEA-polimetacrilato de sodio fueron iguales, sumado a que una mayor concentración de surfactante implica una mayor presencia de monómeros del tensoactivo dispuestos a retenerse en el área superficial de la roca disgregada.

Por último, se realizó una serie de gráficas exponiendo el comportamiento de adsorción de las diferentes soluciones hasta alcanzar el tiempo de equilibrio. Adicionalmente, se trabajaron gráficas de adsorción vs concentraciones del surfactante luego del contacto.

En la siguiente figura se muestra la adsorción del surfactante a una concentración de 30 ppm sobre la superficie de la roca.

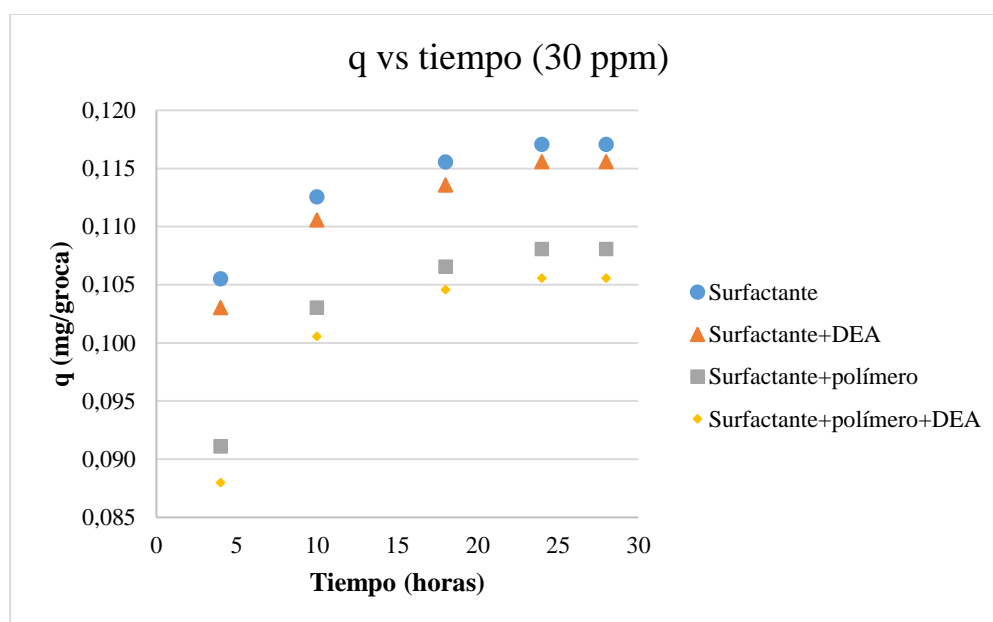


Figura 24. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 30 ppm.

Según los resultados reflejados en la gráfica, cuando el tensoactivo estuvo acompañado de los dos agentes de sacrificio, se redujo la adsorción en una mayor proporción en comparación de cuando se tuvo la solución de solo surfactante o de un solo agente. Asimismo, se logró examinar que a tiempos tempranos (cuando la pendiente se encuentra más pronunciada), se logró una gran adsorción en todos los componentes, pero al pasar el tiempo, y alcanzando el de equilibrio, se observó cómo la pendiente tuvo una tendencia más lineal. En el tiempo final de haber alcanzado

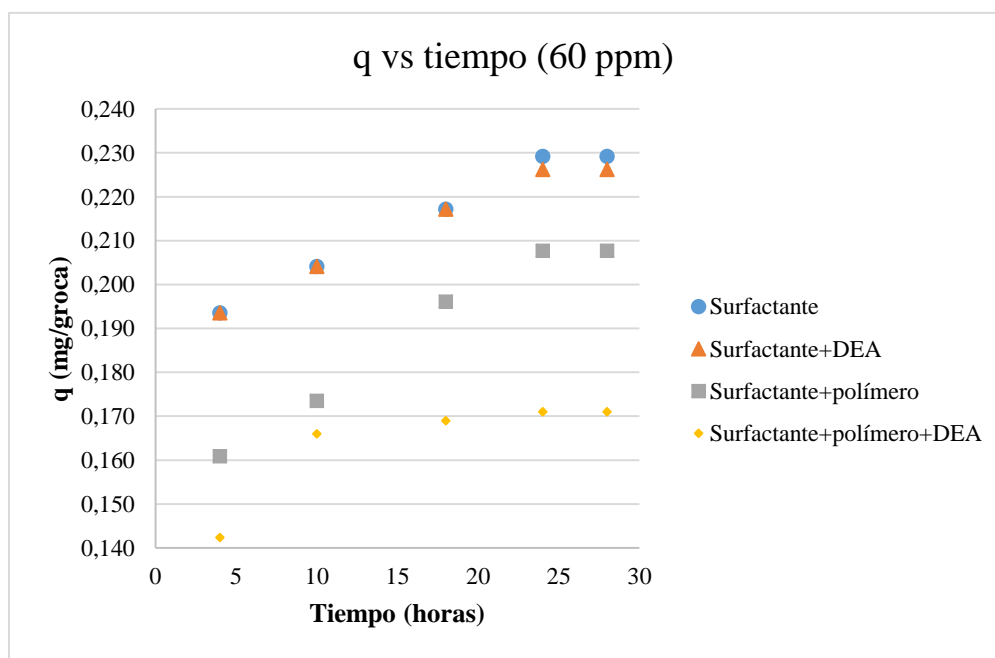
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

el equilibrio, se logró ver que la adsorción fue casi constante, lo cual implica que no habría más interacción entre el tensoactivo y la roca puesto que gran parte del área superficial de ésta ya había sido ocupada por el surfactante.

Como se puede observar en la figura 23 y 24, el comportamiento es similar para las concentraciones de 60 y 90 ppm, respectivamente. A medida que la concentración de surfactante aumenta, mayor adsorción del químico se producirá debido a que existen una mayor cantidad de monómeros de surfactante disponibles para que puedan interactuar tanto con el área superficial de la roca como con los demás componentes (Figura 25), de tal manera que si bien es cierto que se aumenta la adsorción en el caso cuando el surfactante se encuentra solo, después también habrá una reducción en la adsorción para el caso cuando el surfactante está acompañado de los inhibidores.

Cabe resaltar que en la gráfica número 25 se puede observar el comportamiento similar entre el sistema de surfactante roca que contiene solo el agente polímero y el sistema que contiene ambos agentes inhibidores, lo cual demuestra la acción nula del agente DEA sobre la retención del químico en el medio poroso.

Las gráficas realizadas para observar el comportamiento de la adsorción en las diferentes soluciones sobre la superficie de la roca carbonatada se muestran más detalladas en los apéndices.



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Figura 25. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 60 ppm.

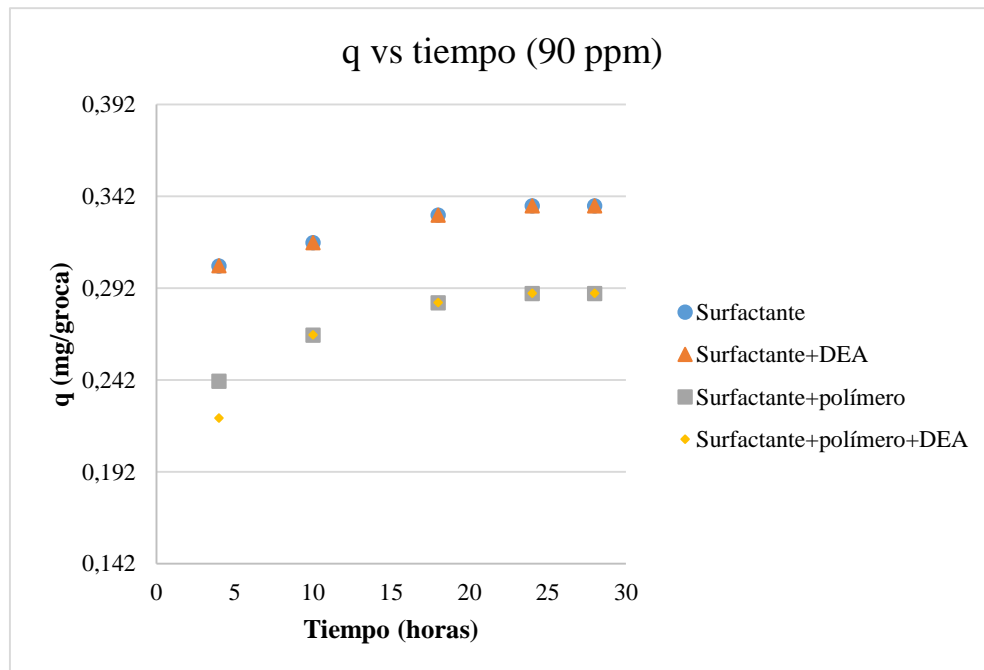


Figura 26. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 90 ppm.

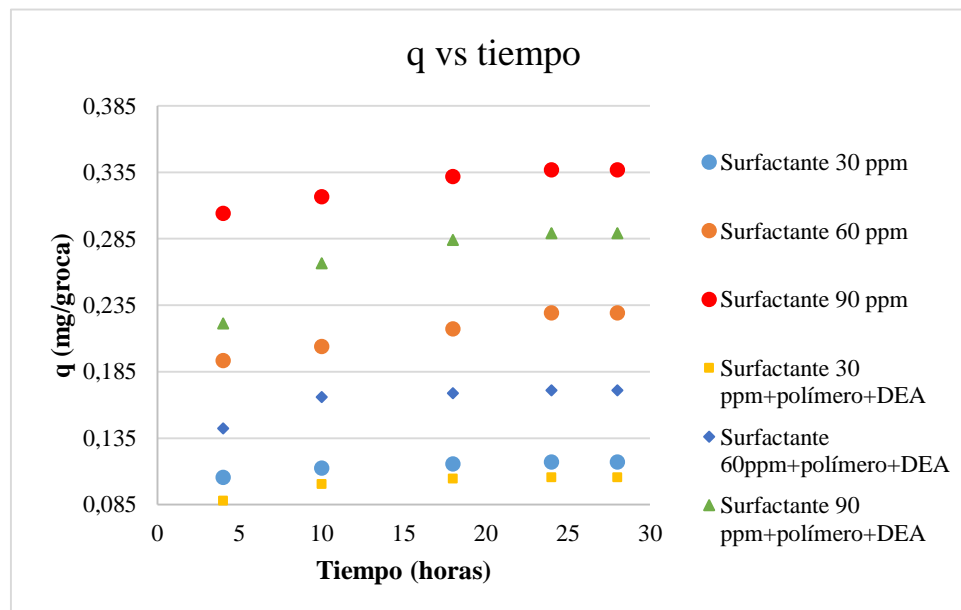


Figura 27. Comportamiento en la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a las tres concentraciones trabajadas de surfactante.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Adicionalmente, en la gráfica número 26, la cual corresponde para el caso de solución con surfactante, solución de surfactante + DEA, solución de surfactante + polímero y solución de surfactante + DEA + polimetacrilato de sodio a una concentración de 30 ppm, a la relación con la concentración del surfactante luego del contacto con la roca. La gráfica indica que, en la presencia de los agentes de sacrificio, la adsorción del surfactante en el medio poroso disminuye, posiblemente debido al sacrificio que hacen los inhibidores cuando éstos entran en contacto con la roca, logrando una reducción del área superficial de la roca y, por ende, menos área para que los monómeros del tensoactivo queden retenidos.

Dado lo anterior, esa reducción en la adsorción del surfactante con la presencia de los inhibidores hace que la concentración final del tensoactivo, luego de estar en contacto con la roca, sea mayor, lo que le permite ser más estable con respecto a sus propiedades iniciales.

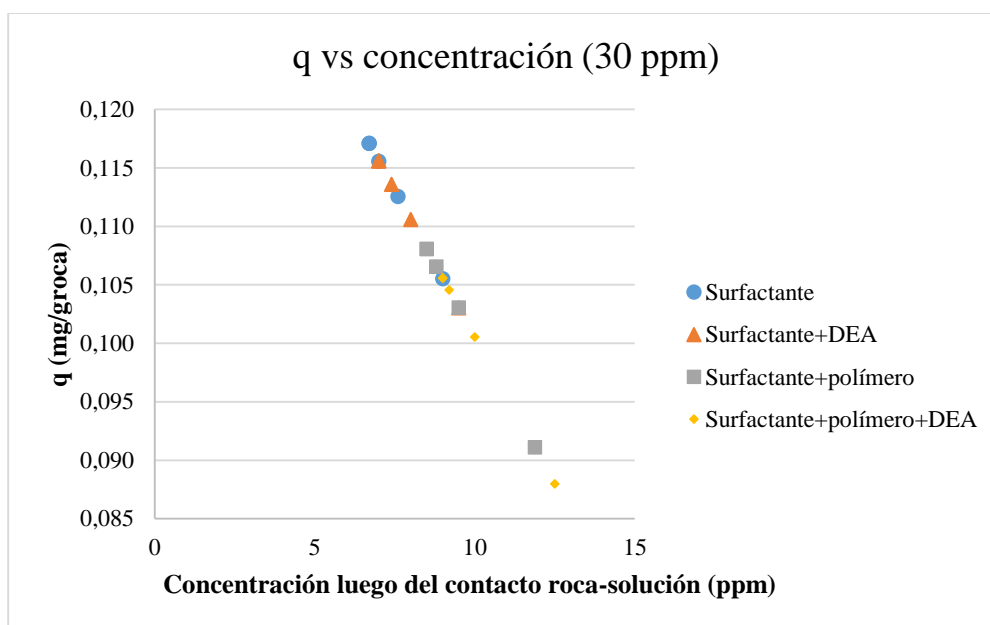


Figura 28. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución para 30 ppm.

Adicionalmente, en las figuras 27 y 28 se muestra un comportamiento muy similar para las concentraciones de 60 y 90 ppm, respectivamente.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

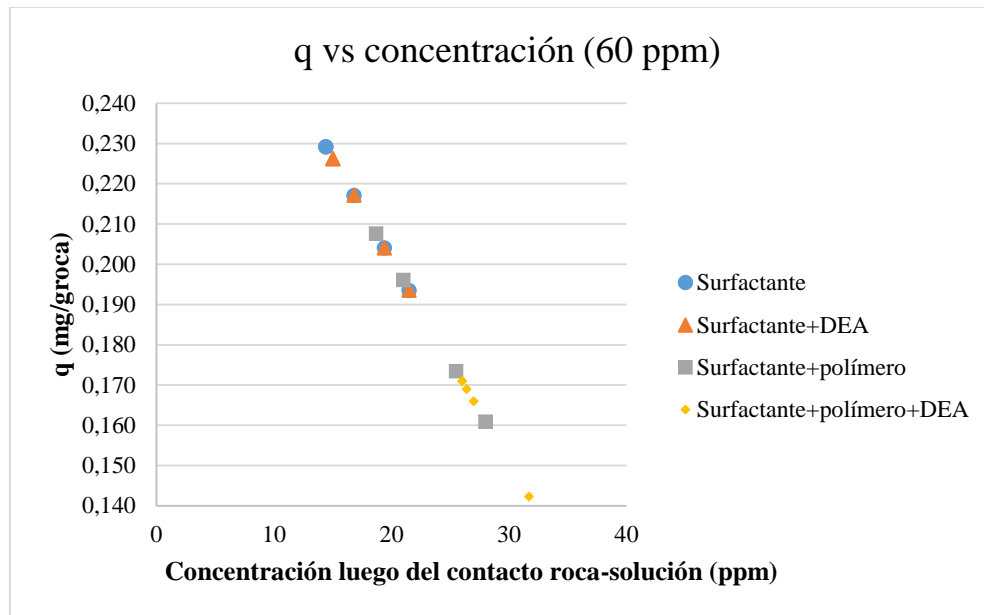


Figura 29. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución para 60 ppm.

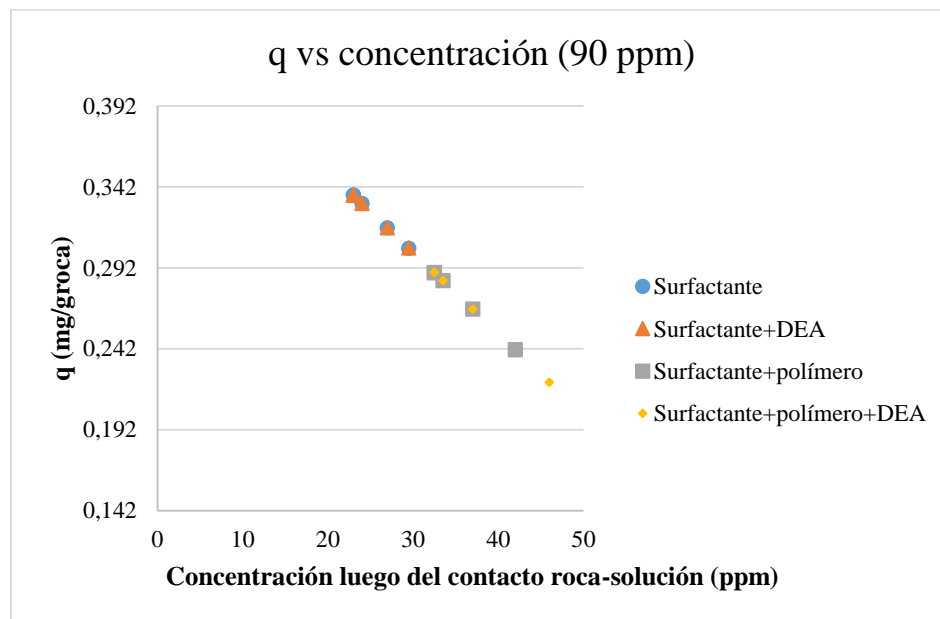


Figura 30. Gráfica de adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada vs concentración luego del contacto roca – solución para 90 ppm.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

3.4. Interacción entre la roca y los químicos utilizados

La carga superficial de las rocas carbonatadas es positiva. El surfactante seleccionado para la investigación corresponde a un surfactante aniónico el cual está cargado negativamente, por otro lado, los químicos a evaluar como agentes de sacrificio (DEA y polimetacrilato de sodio), también presentan cargas negativas.

En este caso, la interacción predominante entre la roca y el surfactante es de carácter electroestática, generada por cargas opuestas (cabeza del surfactante negativa, carga de la roca positiva). La interacción que genera la disminución en la adsorción es relacionada a un mecanismo de electronegatividad, en donde la roca interactúa con un ion de un soluto presente en el sistema disminuyendo la interacción entre la carga del surfactante y la roca.

Como ya ha sido mencionado, las soluciones con polimetacrilato de sodio presentaban un porcentaje de adsorción menor con relación a los soluciones de solo surfactante y de surfactante + DEA, un argumento que explica lo anterior es que el polimetacrilato es una molécula de gran tamaño y por ende, al llegar a la superficie de la roca es adsorbido inmediatamente y el volumen ocupado por parte de la molécula impedirá que tanto la DEA como el surfactante interactúen con el área superficial del carbonato, presentando un efecto estérico.

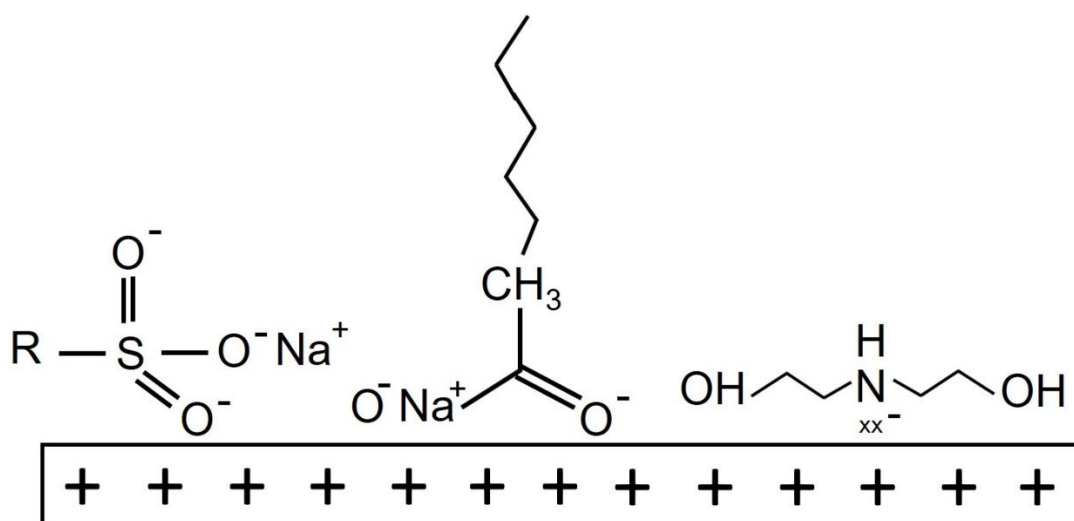


Figura 31. Interacción entre los químicos utilizados y la roca disgregada.

4. Conclusiones

A partir de los resultados de tensión superficial de las soluciones de surfactante luego del contacto con la roca, fue posible determinar la concentración del surfactante aniónico para así calcular la adsorción estática del tensoactivo y la capacidad de los químicos de inhibir la adsorción. Las conclusiones obtenidas se presentan a continuación:

- Al trabajar con concentraciones de sal (en este caso específico, a una baja salinidad), la presencia de cantidades de electrolitos en un medio acuoso redujo la CMC, incrementando la intensidad del número de agregación micelar o número de moléculas por micela; reforzando lo reportado por Noik (1991).
- Para las pruebas realizadas se evidenció que a medida que la concentración del surfactante aumentaba, la adsorción también incrementaba debido a que existen una mayor cantidad de monómeros y, por ende, una mayor interacción entre éstos y el área superficial de la roca.
- El cálculo de la adsorción mediante el método de tensión superficial consiste en hallar una correlación matemática en el cual se pueda interpolar los valores de concentración de surfactante en función de la tensión superficial del sistema (hay que realizar una curva inicial para poder determinar la concentración micelar crítica). Para usar la correlación reportada en la tabla número 10 del presente documento (correlación de tensión superficial vs concentración del surfactante), fue necesario establecer los puntos experimentales de concentración para el estudio propuesto, los cuales se encontraban por debajo de la CMC del surfactante. La anterior idea estuvo soportada por el comportamiento en la adsorción del tensoactivo, el cual era muy similar con la presencia de los inhibidores tanto a concentraciones altas (mayor a 1000 ppm) como a concentraciones bajas (menores a 100 ppm), logrando reducir costos asociados a la compra del material.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

- Para la investigación en cuestión, se observa que el componente DEA no logra tener efecto alguno sobre la adsorción del químico; esto se ve reflejado en los valores de porcentaje de reducción de la adsorción, los cuales no alcanzan a ser mayores de 3%; no obstante, el polimetacrilato de sodio tuvo mayor relevancia en la reducción de la retención del químico, mostrando una tendencia de su interacción con la roca a medida que la concentración de surfactante aumentaba. Esto se atribuye posiblemente a las reacciones entre los componentes del polímero y los componentes de la roca carbonatada.
- Para 90 ppm, se pudo observar que la DEA no tuvo efecto alguno sobre la reducción de la adsorción del surfactante en el medio poroso, es decir, las reacciones entre el surfactante y la roca fueron más predominantes en el sistema, lo cual hace que el componente DEA no actuara como un agente de sacrificio y arrojara un porcentaje de reducción de 0%; de igual forma, para esta concentración, el porcentaje de reducción en la adsorción al adicionar polimetacrilato y al mezclar los tres químicos fue el mismo (14,15%).
- Para las pruebas realizadas, se evidenció que cuando el tensoactivo estuvo acompañado de los dos agentes de sacrificio se redujo la adsorción en el medio poroso en una mayor proporción en comparación de cuando se tuvo la solución de solo surfactante o de un solo agente, demostrando así que los agentes inhibidores, al entrar en contacto con la roca, se sitúan en la superficie de la roca mucho antes de que el surfactante lo haga, logrando una reducción del área superficial de la roca y por lo tanto, menos área para que los monómeros del tensoactivo queden retenidos.
- Los resultados anteriores indican que la máxima sinergia obtenida entre los inhibidores se obtiene a una concentración de surfactante de 60 ppm, es decir, existe una mayor reducción en la adsorción del tensoactivo cuando estos inhibidores se encuentran presentes de forma simultánea en el sistema surfactante-roca y esto se atribuye posiblemente a la formación de un compuesto que tiene una fuerte interacción con los componentes de la roca disgregada; sin embargo, se puede observar que cuando la concentración de surfactante aumenta a un valor por encima de 60 ppm, la sinergia entre los inhibidores se ve anulada por las posibles reacciones o mecanismos de adsorción que

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

posee el surfactante con la roca, ya que se puede apreciar que el porcentaje de reducción entre el sistema roca-surfactante-polimetacrilato de sodio y el sistema roca-surfactante-DEA-polimetacrilato de sodio fueron iguales, sumado a que una mayor concentración de surfactante implica una mayor presencia de monómeros del tensoactivo dispuestos a retenerse en el área superficial de la roca disgregada.

Recomendaciones

- Teniendo en cuenta que la presente investigación utilizó un surfactante aniónico tipo alfa-olefina sulfonato, se propone realizar el mismo estudio haciendo uso de diferentes tipos de surfactantes como, por ejemplo, SDS (Dodecilsulfato sódico), Triton X-100, Alquil aril sulfonato, Alquilbenceno Sulfonato, Alquil etoxi sulfato (AES), Alcoxi Sulfato de Guerbet, Alcohol propoxy sulfato (APS) o surfactantes aniónicos Gemini.
- Realizar pruebas de adsorción dinámica para establecer un comportamiento mucho más real de surfactante cuando este es inyectado a un yacimiento como método de recobro mejorado.
- Dado que la adición de sales afecta la carga eléctrica del sustrato y esto a su vez al proceso de adsorción; se recomienda determinar el potencial z, debido a que, la carga de la superficie del sustrato sólido, cualquier capa adsorbida en la interface y la composición del medio, pueden interpretarse mediante esta medición.
- Para un análisis más robusto del fenómeno de adsorción, y teniendo en cuenta otras metodologías para el cálculo de esta, se recomienda trabajar con concentraciones superiores a la CMC de la solución de surfactante para poder evaluar el comportamiento de las isothermas en rangos mayores de concentración del soluto preparado en la salmuera del campo evaluado.

Bibliografía

Abdelgawad, K. Z., y Mahmoud, M. A. (2014, April 21). High-Performance EOR System in Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/172182-MS

Adibhatia, B., Sun, X., y Mohanty, K. (2005, January 1). Numerical Studies of Oil Production from Initially Oil-Wet Fracture Blocks by Surfactant Brine Imbibition

Ahmadall, T., Gonzalez, M. V., Harwell, J. H., y Scamehorn, J. F. (1993, May 1). Reducing Surfactant Adsorption in Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/24105-PA

Akbar, M., Vissapragada, B., Alghamdi, A., Allen, D., Herron, M., Carnegie A., Saxena, K. (Primavera de 2001). Evaluación de Yacimientos carbonatados. *Oilfield Review*12, no.4, 20-43. Recuperado de https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish01/spr01/p20_41.pdf

Al-Adasani, A., y Bai, B. (2010, January 1). Recent Developments and Updated Screening Criteria of Enhanced Oil Recovery Techniques. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/130726-MS

Alagic, E., Spildo, K., Skauge, A. y Solbakken, J. (2011). Effect of crude oil ageing on low salinity surfactant flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 220-227.

Al-Anzi, E., Al-Mutawa, M., Al-Habib, N., Al-Mumen, A., Nasr-El-Din, H., Alvarado, O., Sandhu, D. (primavera de 2004). Reacciones Positivas en la Estimulación de Yacimientos carbonatados. *Oilfield Review*, 30-47. Recuperado de https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish04/spr04/p30_47.pdf.

Alotaibi, M. B., Azmy, R., y Nasr-El-Din, H. A. (2010, January 1). Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/129972-MS

Amirianshoja, T., Junin, R., Idris, A. K. y Rahmani, O. (2013). A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 101, 21-27.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Appelo C.A.J. y Postma, D. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Amsterdam, Países Bajos: A.A. Balkema Publishers.

Atkin, R., Craig, V. S. J., Wanless, E. J., y Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103(3), 219-304.

Austad, T. *et al.*: “Chemical flooding of oil reservoirs. 8. Spontaneous oil expulsion from oil- and water-wet low permeability caulk material by imbibition of aqueous surfactant solutions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (15 June 1998) 137, No.1–3, 117.

Avendaño B. J. A. (2008) Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Universidad de los Andes. Merida.

Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M. y Sagir, M. (2013). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195-201.

Bai, B., Liu, Y., Coste, J.-P., y Li, L. (2004, January 1). Preformed Particle Gel for Conformance Control: Transport Mechanism Through Porous Media. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/89468-MS.

Behrens, E. J. (2013). *Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery applications – adsorption of surfactants onto clay materials* (tesis de maestría). Universidad de ciencia y tecnología de Noruega, Noruega.

Bera, A., Kumar, T., Keka, O. y Mandal, A. (2013). Adsorption of Surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99.

Boggs, S. J. (2009). *Petrology of Sedimentary Rocks*. EE.UU., New York: Cambridge University Press.

Brown, H. W. (1951, March 1). Capillary Pressure Investigations. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/951067-G

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Bust, V. K., Oletu, J. U., y Worthington, P. F. (2009, January 1). The Challenges for Carbonate Petrophysics in Petroleum Resource Estimation. International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/IPTC-13772-MS

Carrera, M., Romero, A., Villegas, M., Parentis, M. y Gonzo E. (2013). Obtención de la tensión superficial mediante el método de Du Noüy y el método de la gota pendiente. *Instituto de Investigaciones para la Industria Química – INIQUI – CONICET Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta – CIUNSa, Facultad de Ingeniería – UNSa*. Salta, Argentina.

Chen, H. L., Lucas, L. R., Nogaret, L. A. D., Yang, H. D., y Kenyon, D. E. (2000, January 1). Laboratory Monitoring of Surfactant Imbibition Using Computerized Tomography. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/59006-MS

Chen, P., y Mohanty, K. K. (2014, April 12). Wettability Alteration in High Temperature Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/169125-MS

Craig F.F., Jr. (1971). *The Reservoir Aspects of Waterflooding*, SPE Dallas, Texas, U.S.A.

Dang, C. T. Q., Chen, Z. J., Nguyen, N. T. B., Bae, W., y Phung, T. H. (2011, January 1). Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/147872-MS

Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, R y Sharma, F.M.K. *Enhanced Oil Recovery II Process and Operations*, Elsevier Science, New York, 1989.

Dong, H., & Al Yafei, A. (2015, November 9). Optimization of Surfactant Flooding for Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/177489-MS

Eastoe, J. y Tabor, R. F. (2014). Surfactants and Nanoscience. En Elsevier B. V. (Ed.), *Colloidal Foundations of Nanoscience* (136). Clayton, Australia: Editorial.

Elias, S. D., Rabiú, A. M., Oluwaseun O. y Seima B. (2016). Adsorption Characteristics of Surfactants on Different Petroleum Reservoir Materials. *The Online Journal of Science and Technology*. Recuperado de <https://www.tojsat.net/journals/tojsat/articles/v06i04/v06i04-02.pdf>

Escobar, F. H. (Ed.). *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. Neiva, Huila, Colombia: Editorial Universidad Surcolombiana.

Figdore, P. E. (1982). Adsorption of surfactants on kaolinite: NaCl versus CaCl₂ salt effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 500-517.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Fink, J. (2012). Chapter 16: Enhanced Oil Recovery. En Elsevier Inc. (Ed.), *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids* (463 – 465). Waltham, Massachusetts, EE.UU. Elsevier Inc.

Fisatom. (2018). Agitador Magnético C/Aquecimento Mod: 753A. <http://loja.fisatom.com.br/agitador-magnetico/com-aquecimento/agitador-magnetico-c-aquecimento-mod-753a.html>

Global Sources (2018). Sulfonato de olefina del sodio C14-16. <http://m.spanish.globalsources.com/gsol/I/Detergent-raw/p/sm/1089720873.htm>

Goudarzi, B., Mohammadmoradi, P., y Kantzas, A. (2016, October 19). Pore-Level Simulation of Heavy Oil Reservoirs; Competition of Capillary, Viscous, and Gravity Forces. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/181188-MS

Green, D.W., y Wilhite, G.P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*, SPE Dallas, Texas, U.S.A.

Haskin, H. K. y Figdore, P. E. (1984). *Method of using amines as sacrificial agents for chemical flooding*. US 4444262 A. Nueva York, EE.UU. Recuperado de <http://www.google.tl/patents/US4444262>

Hirasaki, G. J., Miller, C. A., y Puerto, M. (2008, January 1). Recent Advances in Surfactant EOR. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/115386-MS

Hirasaki, G., y Zhang, D. L. (2004, June 1). Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/88365-PA

Holmberg, K., Jonsson, B., Kromberg, B., Lindman, B. (2002). *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*. Inglaterra: John Willey & Sons, LTD

Jamaloe, B. (2009). *Recent Pat. Chem. Eng.* 2 (1).

Jardine, D., y Wilshart, J. W. (1982, January 1). Carbonate Reservoir Description. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/10010-MS

Kanicky, J., Lopez, J., Pandey, S. y Shah, D. (2001). Surface Chemistry in the Petroleum Industry. En Holmberg, K. (Ed). *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. (251-266). Gainesville, Florida, EE.UU.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Karnanda, W., Benzagouta, M., Alquraishi, A. y Amro, M. (2012). Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization. Saudi Society for Geosciences. Arabia Saudita. En: Springer.

KRÜSS. Tensiómetro de anillo y placa. Direct Industry. <http://www.directindustry.es/prod/kruess/product-14849-443809.html>

Kwok, W., Hayes, R. E. y Nasr-El-Din, H. A. (1995). Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. *Chemical Engineering Science*, 50(5), 769-783.

LCT – Laboratorio de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo. (2017).

Liu, Q., Dong, M., Zhou, W. Ayub, M., Zhang, Y.P. y Huang, S. (2004). Improved oil recovery by adsorption–desorption in chemical flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43(1-2), 75-86.

Lucia, F. J., Kerans, C., y Jennings, J. W. (2003, June 1). Carbonate Reservoir Characterization. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/82071-JPT

Machado, V., Frederico, P., Netto, P., Bagueira, R., Boyd, A., Souza, A., ... Junk, E. (2011, May 14). Carbonate Petrophysics In Wells Drilled with Oil-Base Mud. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.

Mannhardt, K., Schramm, L. L., y Novosad, J. J. (1993, April 1). Effect of Rock Type and Brine Composition on Adsorption of Two Foam-Forming Surfactants. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/20463-PA

Muherei, M. A. y Junin, R. (2009) Equilibrium adsorption isotherms of anionic, noionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. *Modern applied science*, 3(2), 158-167.

Nevskaia, D., Guerrero-Ruíz, A. y López-González J. (1998). Adsorption of polyoxyethylenic nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: effects induced by the addition of NaCl and CaCl₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1), 97-105.

Noik. (1986). Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. Institute Francais du Pétrole, Francia.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Paria, S. y Khilar, C. (2004). A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(3), 75-79.

Park, S., Lee, E. S. y Sulaiman W. R. (2014). Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015). 1239 – 1245.

Paternina, C. A. y Londoño, A. K. (2017). *Influencia de la salinidad y la dureza del agua sobre la adsorción estática de surfactantes extendidos en el medio poroso* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Pavan, P.C., Crepaldi, E.L. y Valim, J.B. (2000). Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(2), 346-352.

Rosen, M. J. y Kunjappu, J. T. (Ed.) (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Nueva York: John Wiley & Sons, Inc., Publication.

Salager, J. (1988). Fenómenos electrocinéticos. *Cuaderno FIRP S300-A* (2-3). Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP.

Salager, J. (2002). Surfactantes: Tipos y Usos. *Cuaderno FIRP S300-A* (2-3). Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP.

Salager, J. y Anton, R. (2005). Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial. Cuaderno FIRP S205-B. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

Salager, J.L. (1993). Fenómenos Electrocinéticos. Mérida: Universidad De Los Andes.

Salager, J.L., Morgan, J.C., Schechter, R.S., Wade, W.H., Vasquez, E. (1979). Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *SPEJ* 23 (April), 107-115.

Sandersen, S. B., Stenby, E. H. y von Solms, N. (2012). *Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding* (tesis doctoral). Universidad Técnica de Dinamarca (DTU), Dinamarca.

Schramm, L. L. (Ed.). (2000). *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Nueva York, EE.UU.: Cambridge University Press.

Scroth, B. K. y Sposito, G. (1997). *Surface charge properties of kaolinite, Clays and Clay Minerals*, California, EE.UU.: American Geological Institute.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Seethepalli, A., Adibhatla, B., y Mohanty, K. K. (2004, January 1). Wettability Alteration During Surfactant Flooding of Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/89423-MS

Shamsijazeyi, H., Hirasaki, G., y Verduzco, R. (2013, April 8). Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/164061-MS

Sheng, J. J. (2011). Surfactant Flooding. En Elsevier Inc. (Ed.), *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery* (239-335). Burlington, Massachusetts, EE.UU.: Editorial.

Shuler, P. J., Lu, Z., Ma, Q., y Tang, Y. (2016, April 11). Surfactant Huff-n-Puff Application Potentials for Unconventional Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/179667-MS.

Sigma – Aldrich. (2018). Product Specification: Poly(methacrylic acid, sodium salt) solution. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/434507?lang=en®ion=CO>

SIGMA, K. Sigma 71 Instructional Manual. 2001.

Slattery, J.C. (1974). Interfacial Effects in the Entrapment and Displacement of Residual Oil. *AIChE J* 20, 1145.

Solairaj, S., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., y Pope, G. A. (2012, January 1). Measurement and Analysis of Surfactant Retention. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/154247-MS

Somasundaran, P., Celik, M., Goyal, A., y Manev, E. (1984, April 1). The Role of Surfactant Precipitation and Redissolution in the Adsorption of Sulfonate on Minerals. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/8263-PA

SP Labor – Equipamentos para laboratórios. (2018). Agitador magnético – com aquecimento – capacidade até 4 litros – Modelo 753A – Fisatom. <http://www.splabor.com.br/produto/agitador-magnetico-com-aquecimento-capacidade-ate-4-litros-modelo-752a-fisatom-2/>

Spinler, E. A., Zornes, D. R., Tobola, D. P., y Moradi-Araghi, A. (2000, January 1). Enhancement of Oil Recovery Using a Low Concentration of Surfactant to Improve Spontaneous and Forced Imbibition in Chalk. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/59290-MS

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Standnes, D.C. et al.: "An evaluation of spontaneous imbibition of water into oil-wet reservoir cores using a nonionic and a cationic surfactant," *Energy and Fuels* (November/December 2002) 16, No. 6, 1557.

Stegemeier, G.L. (1977). Mechanisms of Entrapment and Mobilization of Oil in Porous Media. *Improve Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, D.O. Shah y R.S. Schechter, eds., Academic Press, New York, p.55.

Stepan Company®. (2012). *Boletín Informativo Bio-terge AS-40, julio 2012* [tabla]. Recuperado de: Empresa Stepan, todos los derechos reservados.

Surfactants and critical micelle concentration (CMC). (noviembre 01 de 2017). *Dataphysics: Understanding Interfaces*. Recuperado de <http://www.dataphysics.de/2/start/understanding-interfaces/basics/surfactants-and-critical-micelle-concentration-cmc/>

Tay, A., Oukhemanou, F., Wartenberg, N., Moreau, P., Guillon, V., Delbos, A., y Tabary, R. (2015, August 11). Adsorption Inhibitors: A New Route to Mitigate Adsorption in Chemical Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/174603-MS.

The Dow Chemical Company. (2003). Ethanolamines. Midland, Michigan, U.S.A.

TP Laboratorio Químico. (2018). Agitador Magnético. <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/materiales-e-instrumentos-de-un-laboratorio-quimico/agitador-magnetico.html>

Trogus, F. J., Sophany, T., Schechter, R. S., y Wade, W. H. (1977, October 1). Static and Dynamic Adsorption of Anionic and Nonionic Surfactants. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/6004-PA.

Vijapurapu C. S. y Rao D. N. 2004. Compositional Effects of Fluids on Spreading, Adhesión and Wettability in Porous Media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (1-3): 335-342. (Paper SPE 3526).

Wang, F. H. L. (1993, May 1). Effects of Reservoir Anaerobic, Reducing Conditions on Surfactant Retention in Chemical Flooding. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/22648-PA

Wang, J., Han, M., Fuseni, A. B., y Cao, D. (2015, March 8). Surfactant Adsorption in Surfactant-Polymer Flooding for Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/172700-MS.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Weifeng, L., Bazin, B., Desheng, M., Liu, Q., Han, Q. y Wu, K. (2011). Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(2), 209-218.

Zhang, R. y Somasundaran, P. (2006) *Advances in Adsorption of Surfactants and their Mixtures at Solid/Solution Interfaces*. Universidad de Columbia, Nueva York.

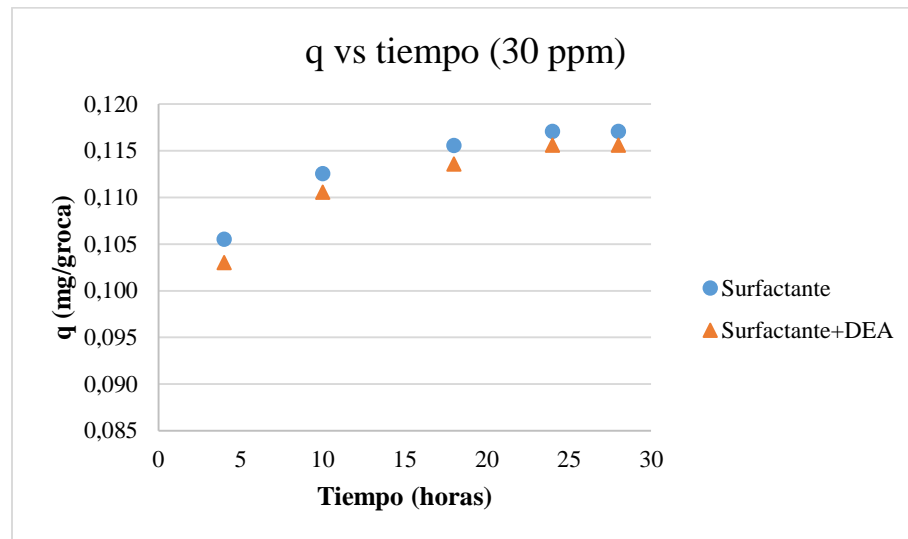
Zhou, X., Morrow, N. R., y Ma, S. (1996, January 1). Interrelationship of Wettability, Initial Water Saturation, Aging Time, and Oil Recovery by Spontaneous Imbibition and Waterflooding. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/35436-MS

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

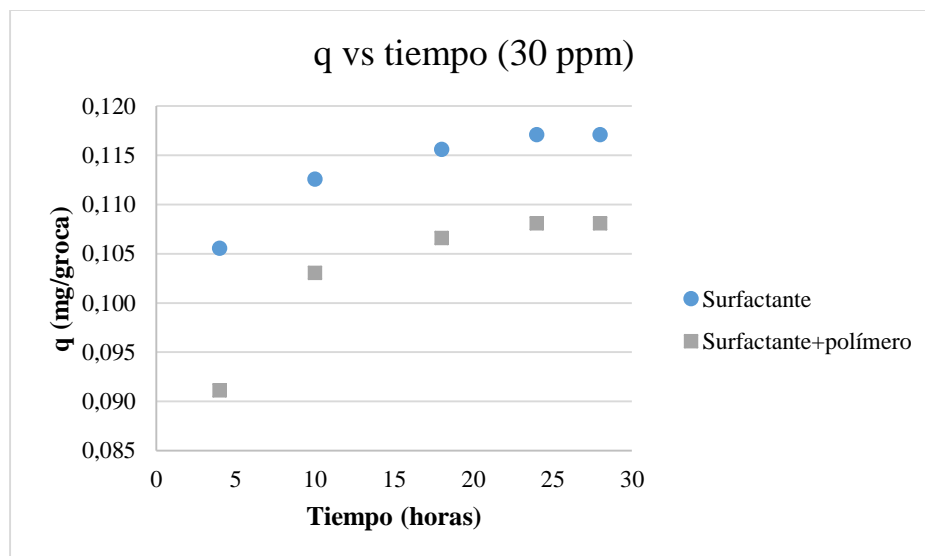
Apéndices

Apéndice A: Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 30 ppm

- Figura A-1: Adsorción de surfactante a concentración de 30 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA.

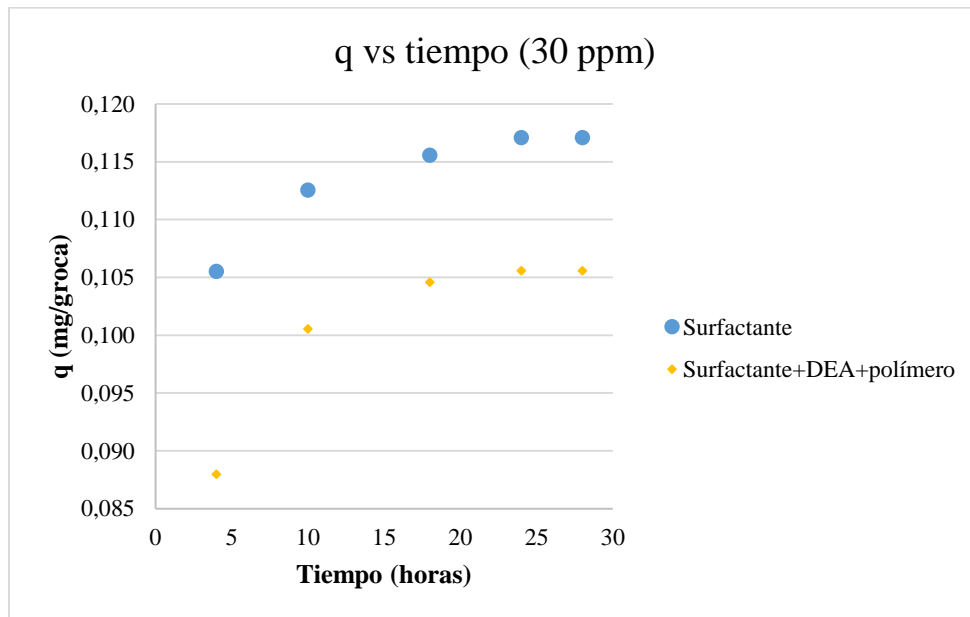


- Figura A-2: Adsorción de surfactante a concentración de 30 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con polimetacrilato de sodio.



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

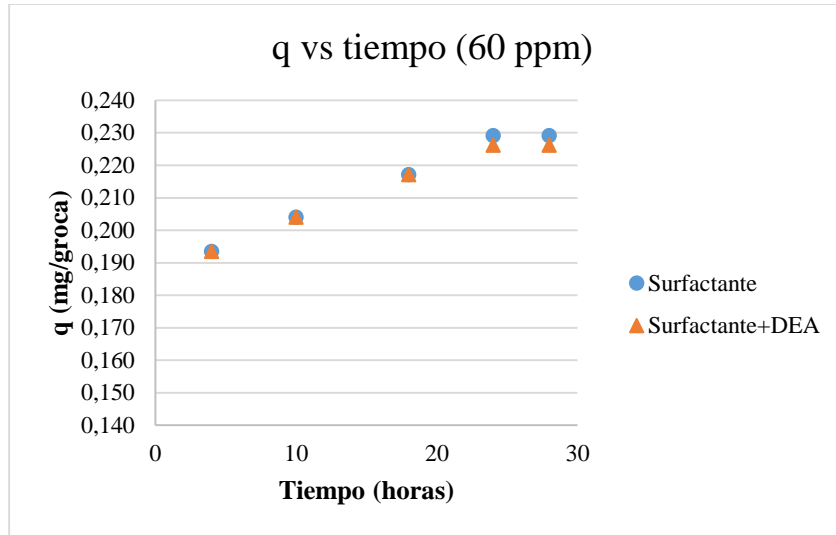
- Figura A-3: Adsorción de surfactante a concentración de 30 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA + polimetacrilato de sodio.



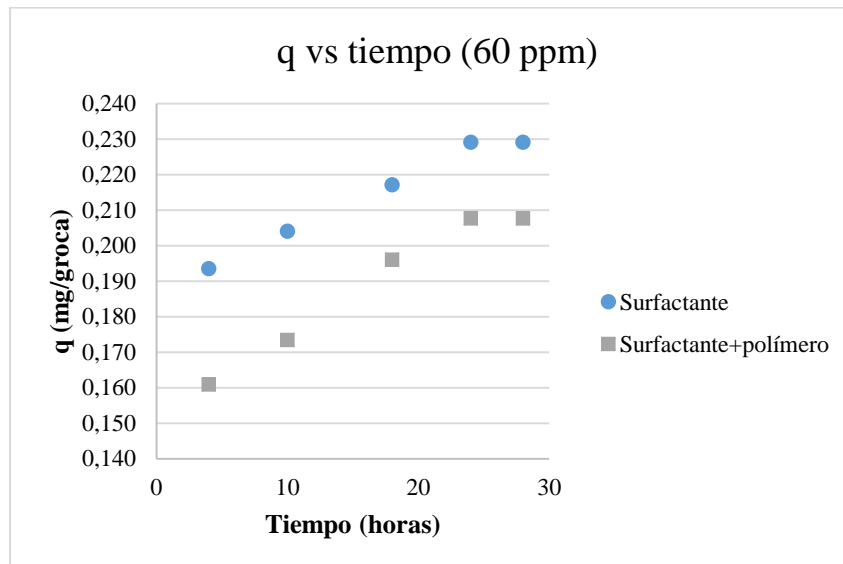
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndice B: Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 60 ppm

- Figura B-1: Adsorción de surfactante a concentración de 60 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA.

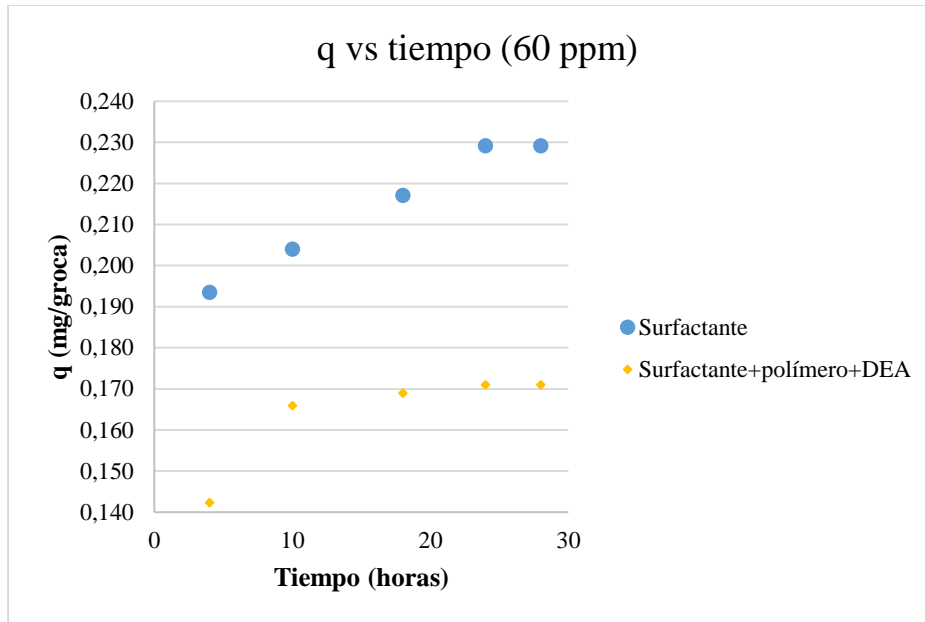


- Figura B-2: Adsorción de surfactante a concentración de 60 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con polimetacrilato de sodio.



- Figura B-3: Adsorción de surfactante a concentración de 60 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA + polimetacrilato de sodio.

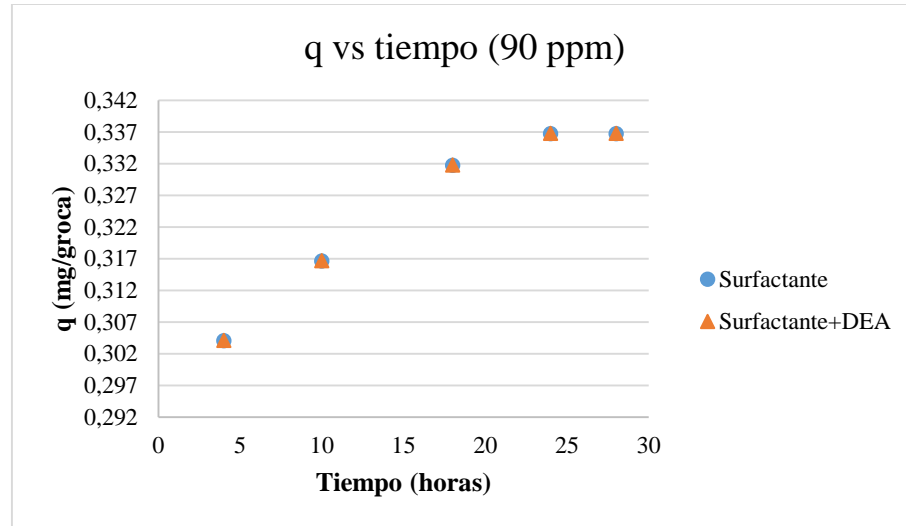
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA



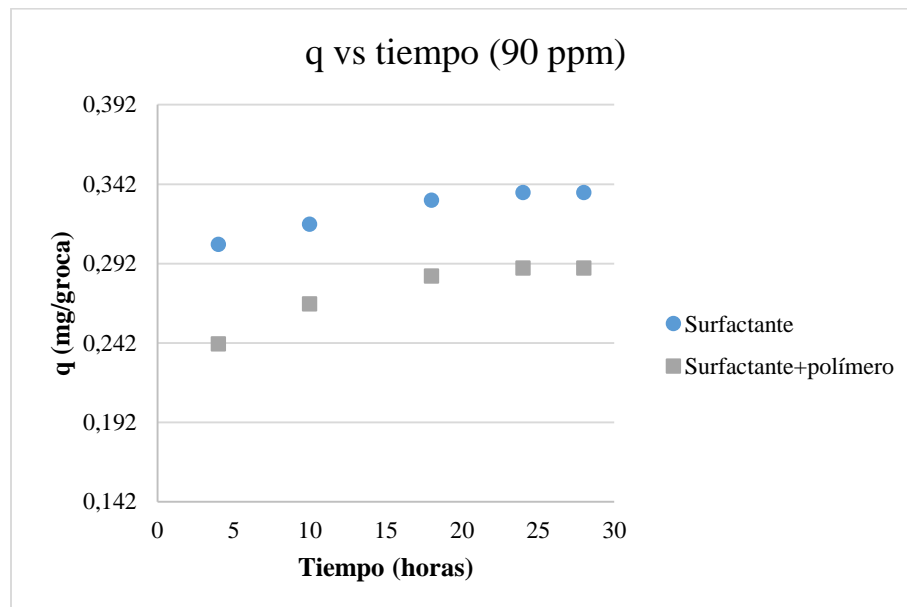
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndice C: Comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a una concentración de tensoactivo de 90 ppm

- Figura C-1: Adsorción de surfactante a concentración de 90 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA.

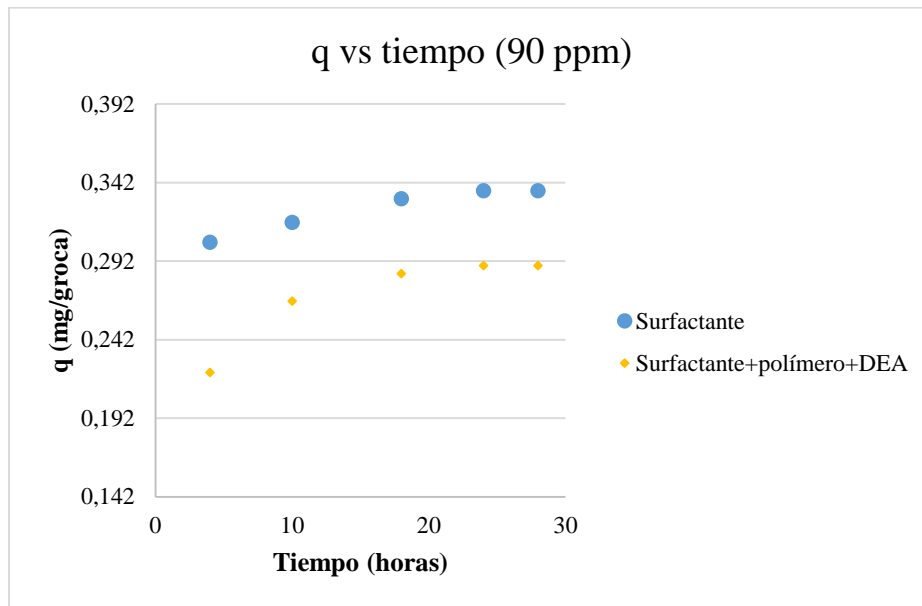


- Figura C-2: Adsorción de surfactante a concentración de 90 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con polimetacrilato de sodio.



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

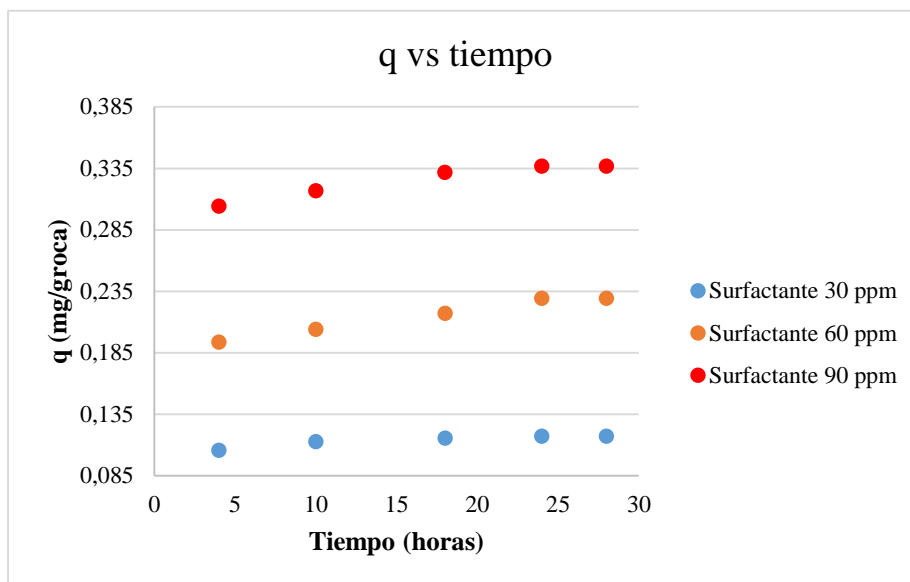
- Figura C-3: Adsorción de surfactante a concentración de 90 ppm vs tiempo en solución de baja salinidad y en solución con DEA + polimetacrilato de sodio.



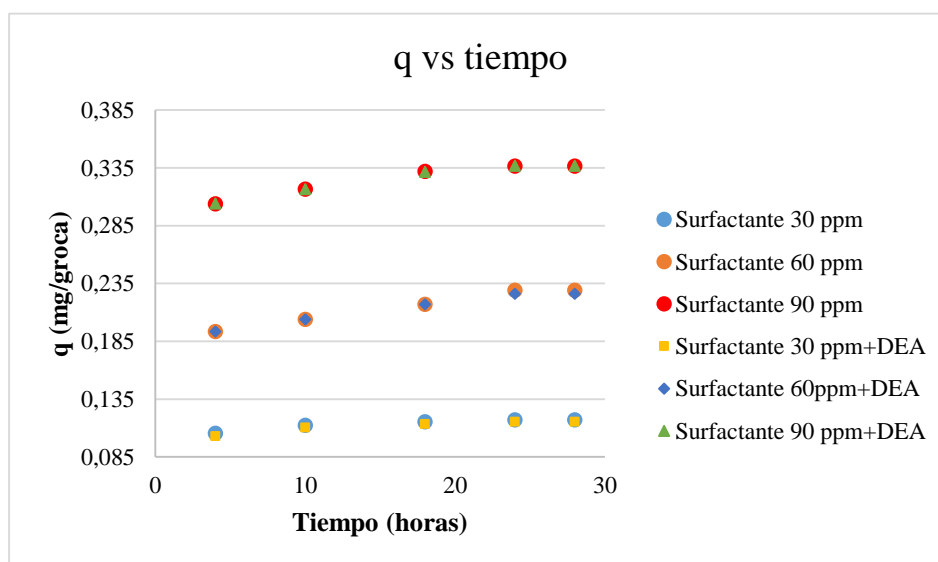
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndice D: Resumen del comportamiento de la adsorción de las diferentes soluciones en estudio sobre la superficie de la roca carbonatada a las diferentes concentraciones

- Figura D-1: Comportamiento de la adsorción de solución de surfactante en las diferentes concentraciones

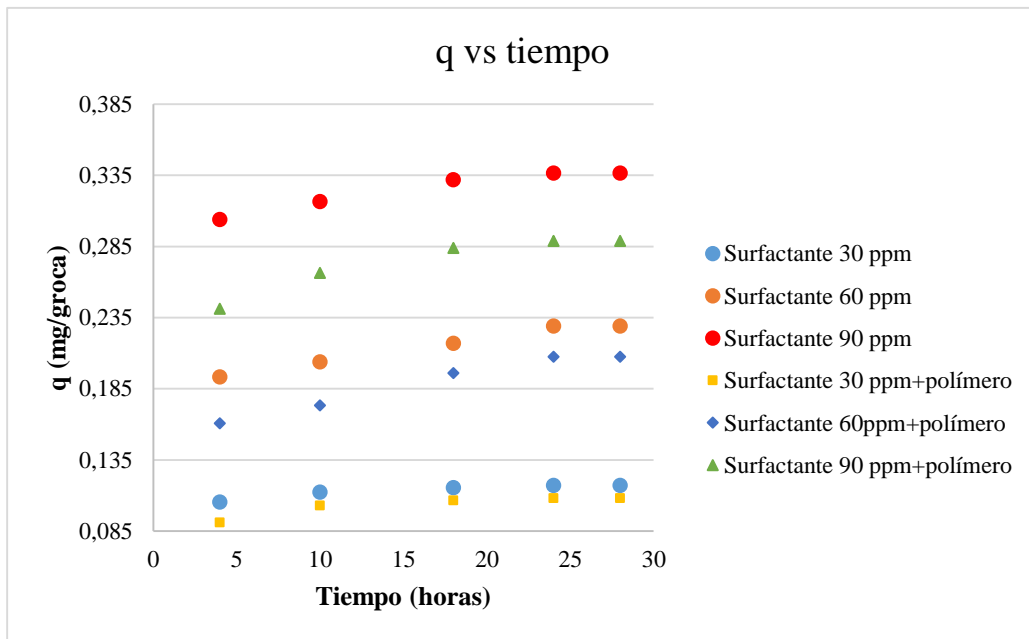


- Figura D-2: Comportamiento de la adsorción de solución de surfactante y solución de surfactante + DEA a diferentes concentraciones



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

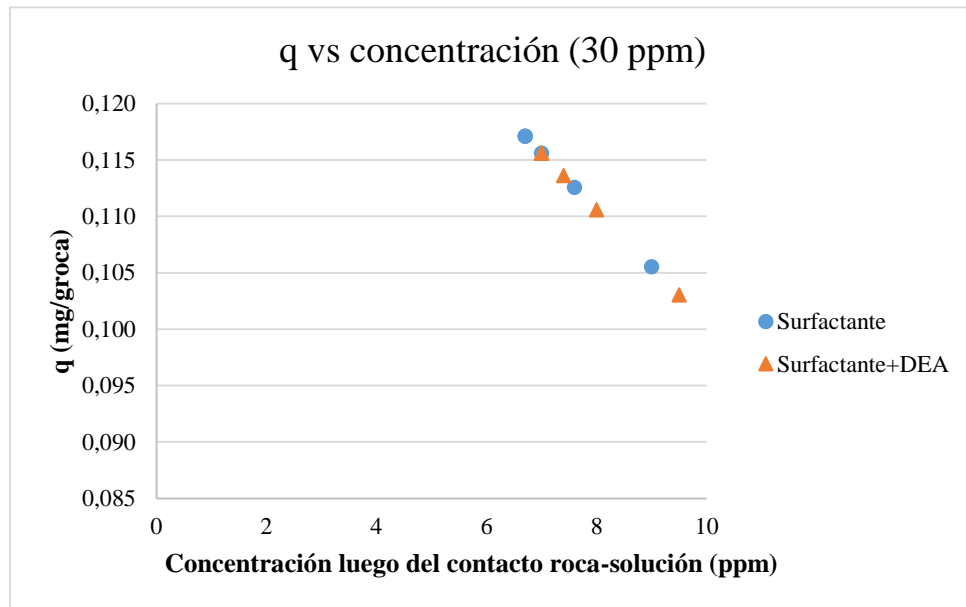
- Figura D-3: Comportamiento de la adsorción de solución de surfactante y solución de surfactante + polimetacrilato de sodio a diferentes concentraciones



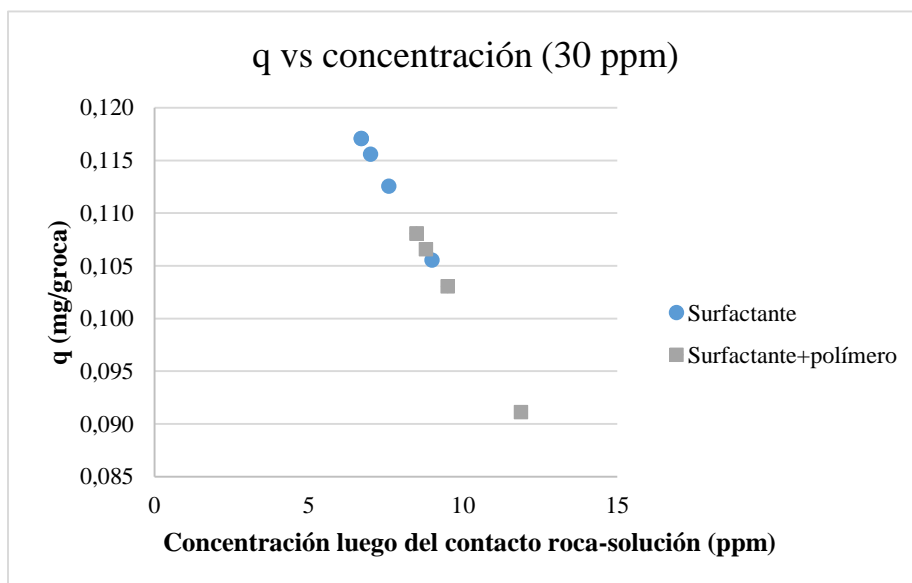
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndice E: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 30 ppm

- Figura E-1: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 30 ppm en solución de surfactante y surfactante + DEA

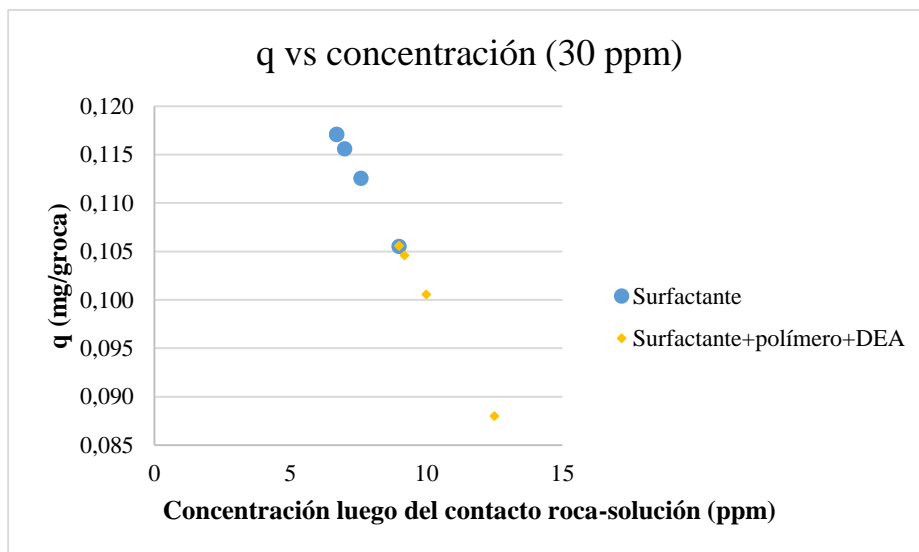


- Figura E-2: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 30 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

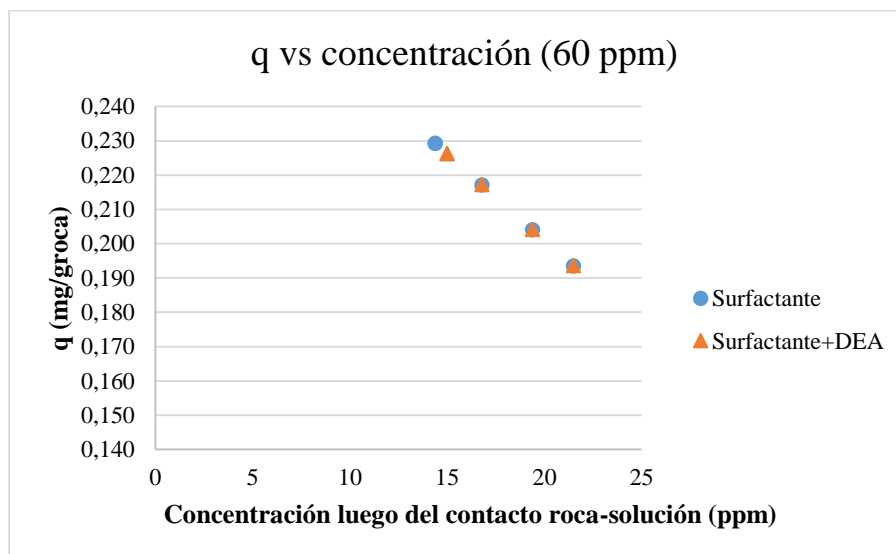
- Figura E-3: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 30 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio + DEA



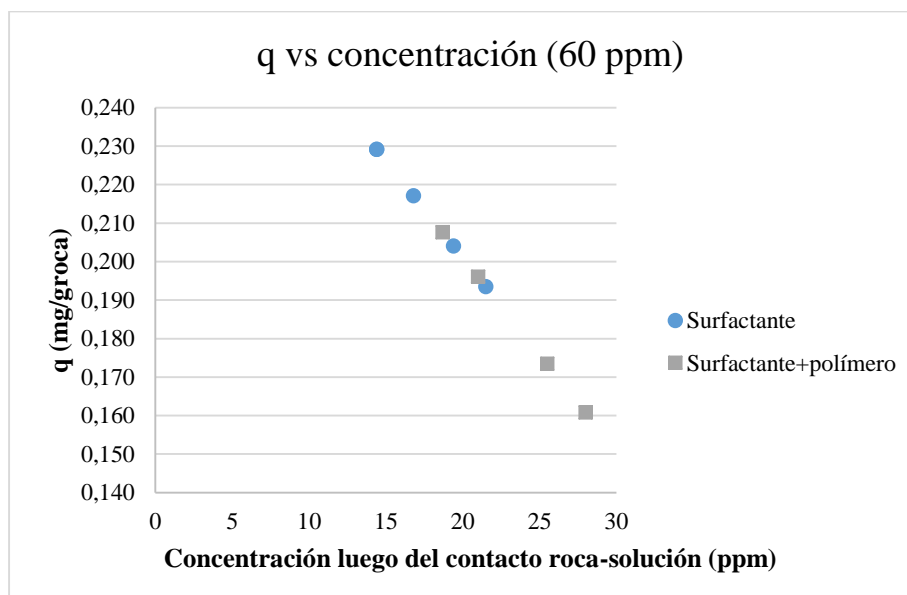
EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

Apéndice F: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 60 ppm

- Figura F-1: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 60 ppm en solución de surfactante y surfactante + DEA

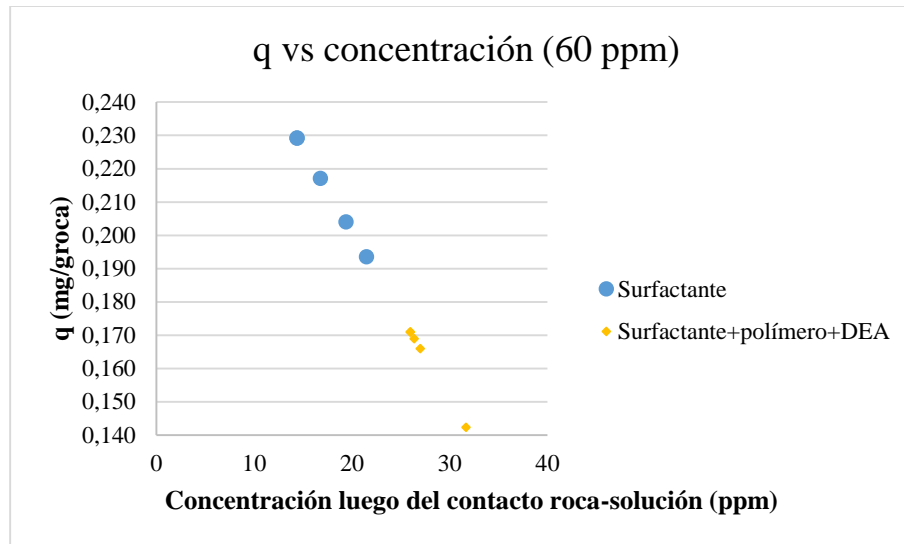


- Figura F-2: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 60 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

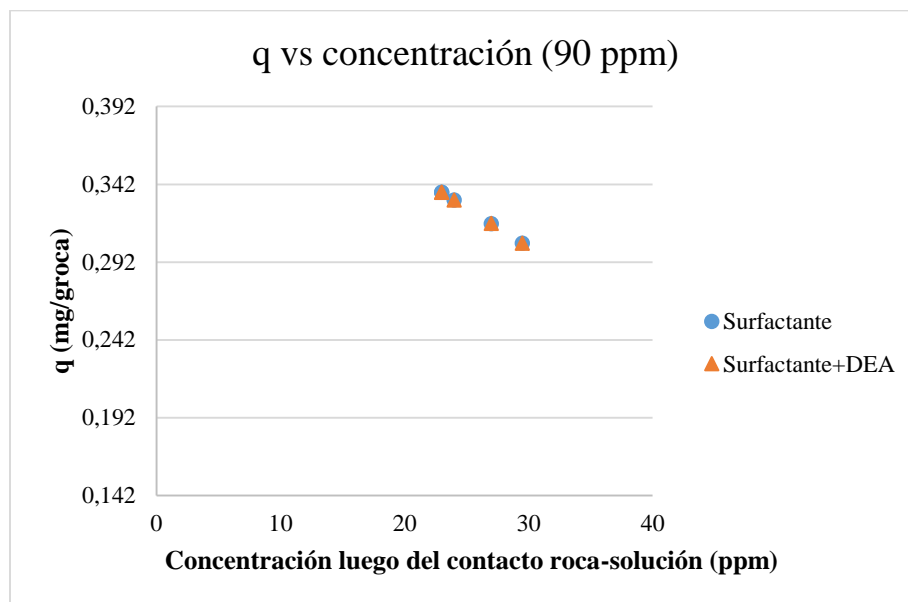
- Figura F-3: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 60 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio + DEA



EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA

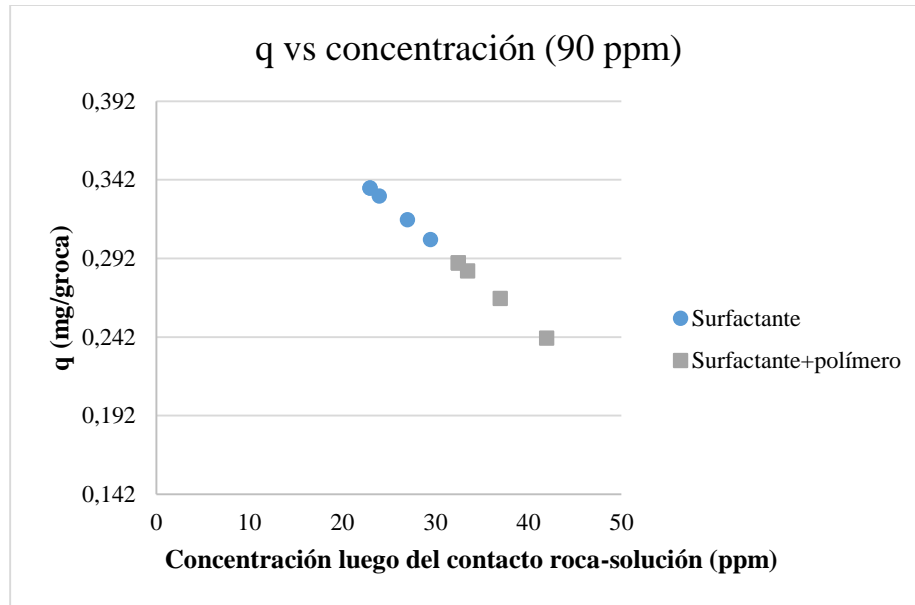
Apéndice G: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 90 ppm

- Figura G-1: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 90 ppm en solución de surfactante y surfactante + DEA



- Figura G-2: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 90 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN ESTÁTICA



- Figura G-3: Concentraciones luego del contacto roca – solución vs adsorción sobre la superficie de la roca para concentración de 90 ppm en solución de surfactante y surfactante + polimetacrilato de sodio + DEA

