

Lista de Apéndices

| | pág. |
|---|-------------|
| Apéndice A. Cálculos de la extracción de asfaltenos | 2 |
| Apéndice B CMC para mezclas TDA-6/Alfoterra S23-13S 90. Formulación 1 | 3 |
| Apéndice C CMC para mezcla Alfoterra S23-13S 90/Aspiro S 1645 X. Formulación 2. | 4 |
| Apéndice D CMC para mezcla Novel TDA-6/Enordet J11111. Formulación 3 | 5 |
| Apéndice E Proceso cinética de adsorción | 6 |
| Apéndice F. Curva de calibración para Novel TDA-6 | 8 |
| Apéndice G. Curva de calibración para Alfoterra S23-13S 90..... | 9 |
| Apéndice H. Curva de calibración para Aspiro S 1645 X | 10 |
| Apéndice I. Curva de calibración para Enordet J11111 | 11 |
| Apéndice J. Cálculo del ángulo de contacto | 12 |
| Apéndice K Cálculo de asfaltenos por 1g de ripio | 15 |
| Apéndice L Datos obtenidos de concentraciones en el equilibrio de las formulaciones | 16 |
| Apéndice M Cálculos para la isothermas presentadas en unidades de m/m..... | 21 |

Apéndices

Apéndice A. Cálculos de la extracción de asfaltenos

| Extracción | | 1 | 2 | 3 |
|------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|
| Montaje | Agitador [g] | 1,3255 | 1,3263 | 1,3264 |
| | Balón [g] | 122,6170 | 122,5852 | 119,8506 |
| | Crudo [g] | 6,3831 | 4,4791 | 4,4350 |
| | Heptano [mL] | 120 | 130 | 133,05 |
| Filtrado | Filtro [g] | 0,9315 | 0,9285 | 0,9315 |
| Raspado | Filtro después del secado [g] | 2,8361 | 1,0303 | 0,9012 |
| | Recipiente de almacenamiento [g] | 19,0156 | 19,5027 | 20,1765 |
| Total acumulado | Asfáltenos [g] | 0,7144 | 1,2015 | 1,8753 |

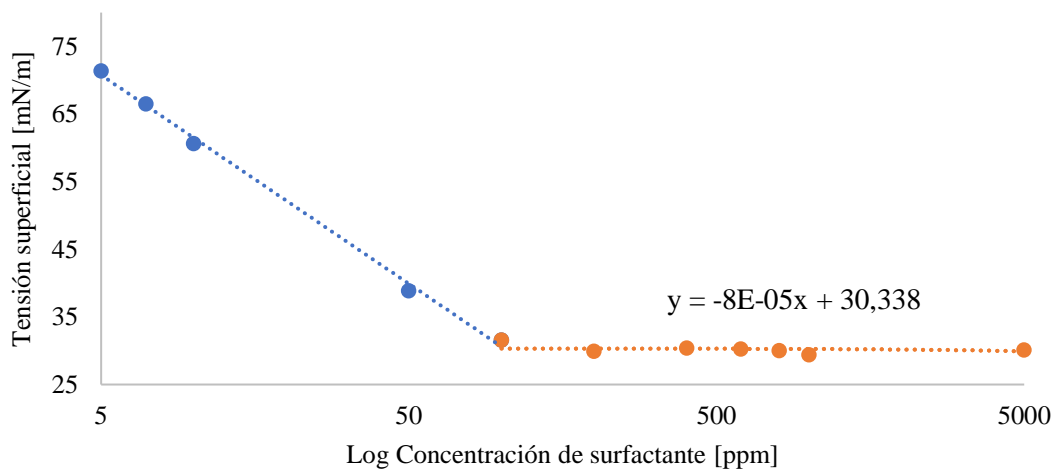
| Extracción | | 4 | 5 | 6 |
|------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|
| Montaje | Agitador [g] | 1,2508 | 1,2559 | 1,342 |
| | Balón [g] | 122,5873 | 122,5865 | 119,8531 |
| | Crudo [g] | 4,1731 | 4,8264 | 4,5675 |
| | Heptano [mL] | 125,193 | 145 | 135 |
| Filtrado | Filtro [g] | 0,93104 | 0,9403 | 0,9695 |
| Raspado | Filtro después del secado [g] | 1,9404 | 1,6197 | 1,9288 |
| | Recipiente de almacenamiento [g] | 20,7031 | 20,8642 | 21,3529 |
| Total acumulado | Asfáltenos [g] | 2,4019 | 3,0517 | 3,602 |

| Extracción | | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|----------------------------------|----------|----------|---------------|
| Montaje | Agitador [g] | 1,2565 | 1,3436 | 1,2479 |
| | Balón [g] | 119,8509 | 122,5872 | 122,5865 |
| | Crudo [g] | 4,45 | 4,4988 | 4,5609 |
| | Heptano [mL] | 133 | 135 | 135 |
| Filtrado | Filtro [g] | 0,9641 | 0,9641 | 0,9731 |
| Raspado | Filtro después del secado [g] | 1,5721 | 1,5713 | 2,1189 |
| | Recipiente de almacenamiento [g] | 22,1305 | 22,3974 | 23,0143 |
| Total acumulado | Asfáltenos [g] | 3,8293 | 4,7131 | 5,4923 |

Apéndice B CMC para mezclas TDA-6/Alfoterra S23-13S 90. Formulación 1

Se preparó una solución madre de la mezcla de surfactantes Novel TDA-6 (90%) y Alfoterra S23-13S 90 (10%) con salmuera a una concentración total de surfactante de 5000 ppm. Posteriormente, se realizaron diluciones con salmuera a 5, 7, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 1000 y 5000 ppm, y se realizaron las mediciones en el tensiómetro para cada una de estas concentraciones a una temperatura de 65°C (temperatura del campo en estudio). En la Figura presentada, se puede observar el punto a partir del cual la tensión permanece prácticamente constante. La CMC para la formulación Novel TDA-6/Alfoterra S23-13S 90 es de 92.64 ppm aproximadamente a una temperatura de 65°C.

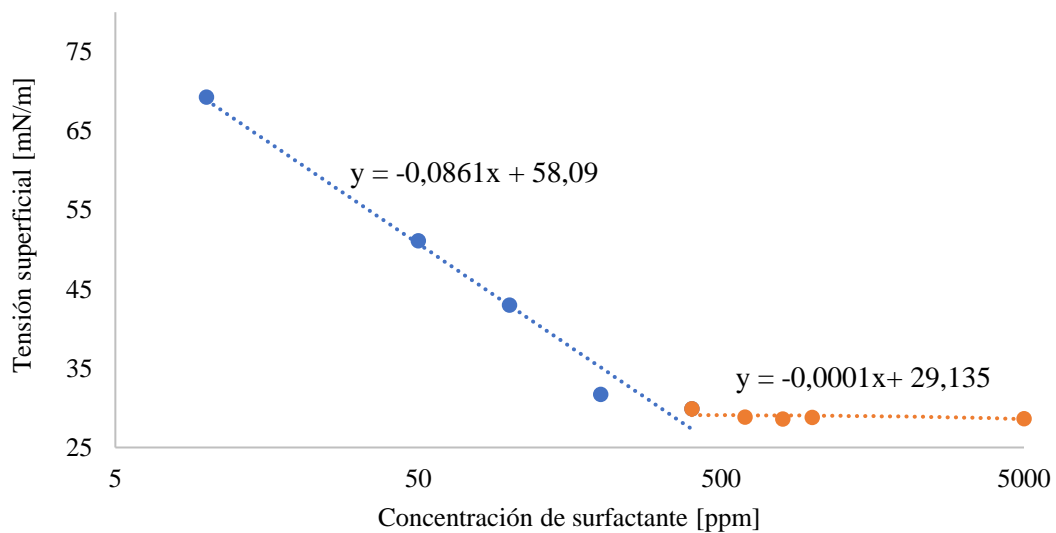
Concentración micelar crítica mezcla Novel TDA-6/Alfoterra S23-13S 90.



Apéndice C CMC para mezcla Alfoterra S23-13S 90/Aspiro S 1645 X. Formulación 2.

Esta formulación se preparó mezclando Alfoterra S23-13S 90 (60%) y Aspiro S 1645 X (40%), realizando las mediciones en el tensiómetro para concentraciones de 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 1000 y 5000 ppm a una temperatura de 65°C. Posteriormente, se realiza el cálculo de la CMC para la formulación de 336.76 ppm a una temperatura de 65°C.

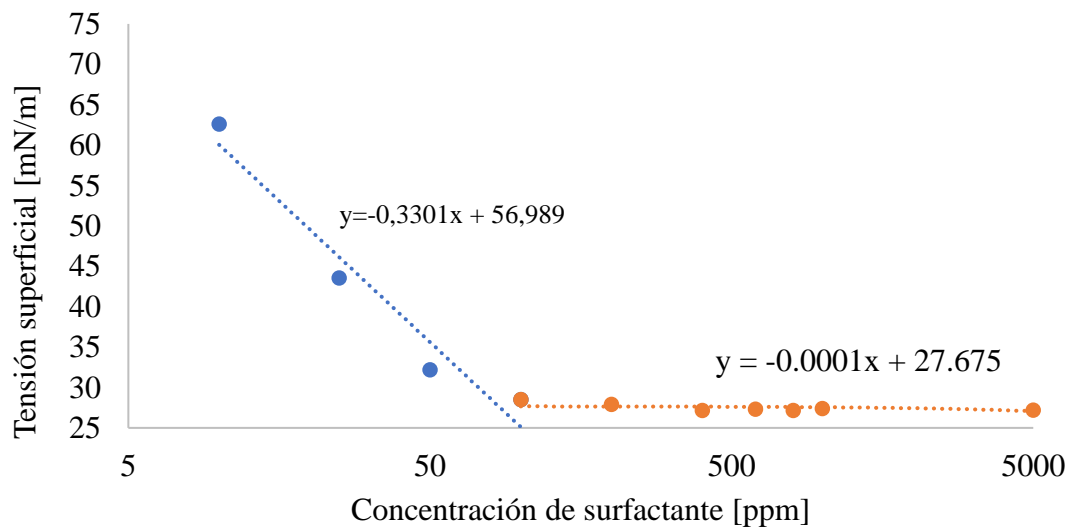
Concentración micelar crítica mezcla Alfoterra S23-13S 90/Aspiro S1645X.



Apéndice D CMC para mezcla Novel TDA-6/Enordet J11111. Formulación 3

La formulación 3 está constituida por Enordet J11111 (10%) y Novel TDA-6 (90%), se realizaron las mediciones en el tensiómetro para concentraciones de 10, 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 1000 y 5000 ppm a una temperatura de 65°C. Posteriormente, se realiza el cálculo de la CMC que corresponde a 88,83 ppm. Los resultados de la prueba se muestran en la siguiente Figura.

Concentración micelar crítica mezcla Novel TDA-6/Enordet J11111.



Apéndice E Proceso cinética de adsorción

Para realizar la prueba de cinética de adsorción, se preparó una solución madre a 200 ppm de surfactante Novel TDA-6 con salmuera. Las moléculas usadas en este proyecto son similares en cuanto a estructura química, grupos funcionales y longitud de las cadenas. Es por esto por lo que se decide hacer esta prueba con base en una sola molécula, ya que no se justifica hacer una prueba cinética para cada surfactante sabiendo que los tiempos de adsorción son similares en todos los casos. Se prepararon 10 tubos para centrífuga de 15ml, en los cuales se dispuso 1 gramo de sustrato, correspondiente a muestras de “arenas basales” de la Formación Carbonera y 10 ml de la solución del surfactante. Posteriormente, los tubos fueron puestos en un *roller* a una agitación de 20 rpm y a una temperatura de 65°C en un horno modelo H-30160E.4F. En la imagen a continuación, se observa el montaje realizado de las muestras en el horno para la prueba preliminar para la cinética de adsorción.

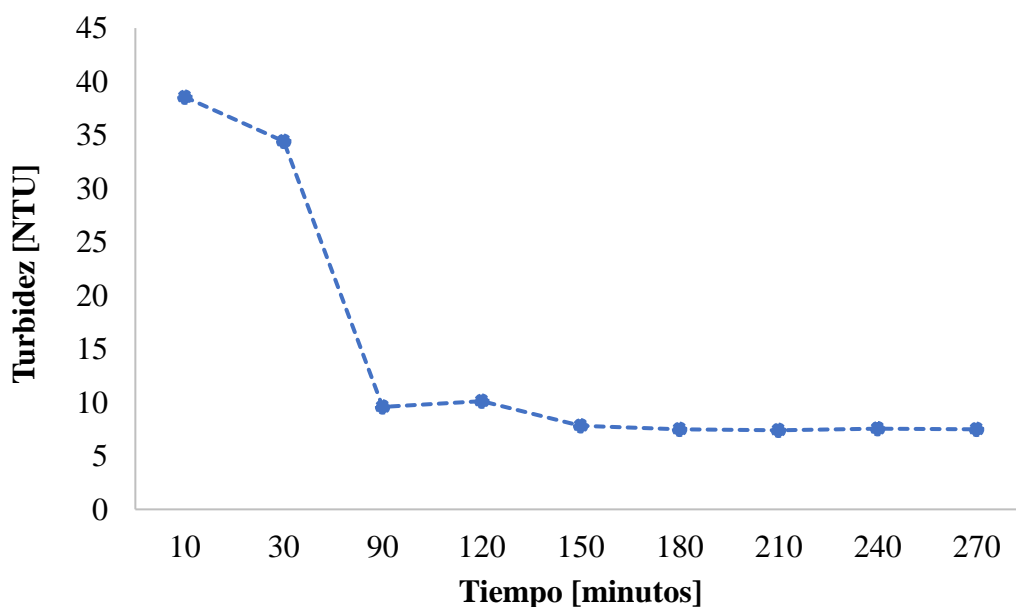


Cada una de las muestras fue sacada del horno a un tiempo establecido, la primera de ellas a los 10 minutos, la segunda a los 30 minutos y a partir de allí, cada muestra fue sacada con una diferencia de 30 minutos, hasta completar 4 horas y 30 minutos. Esto con el fin de medir la

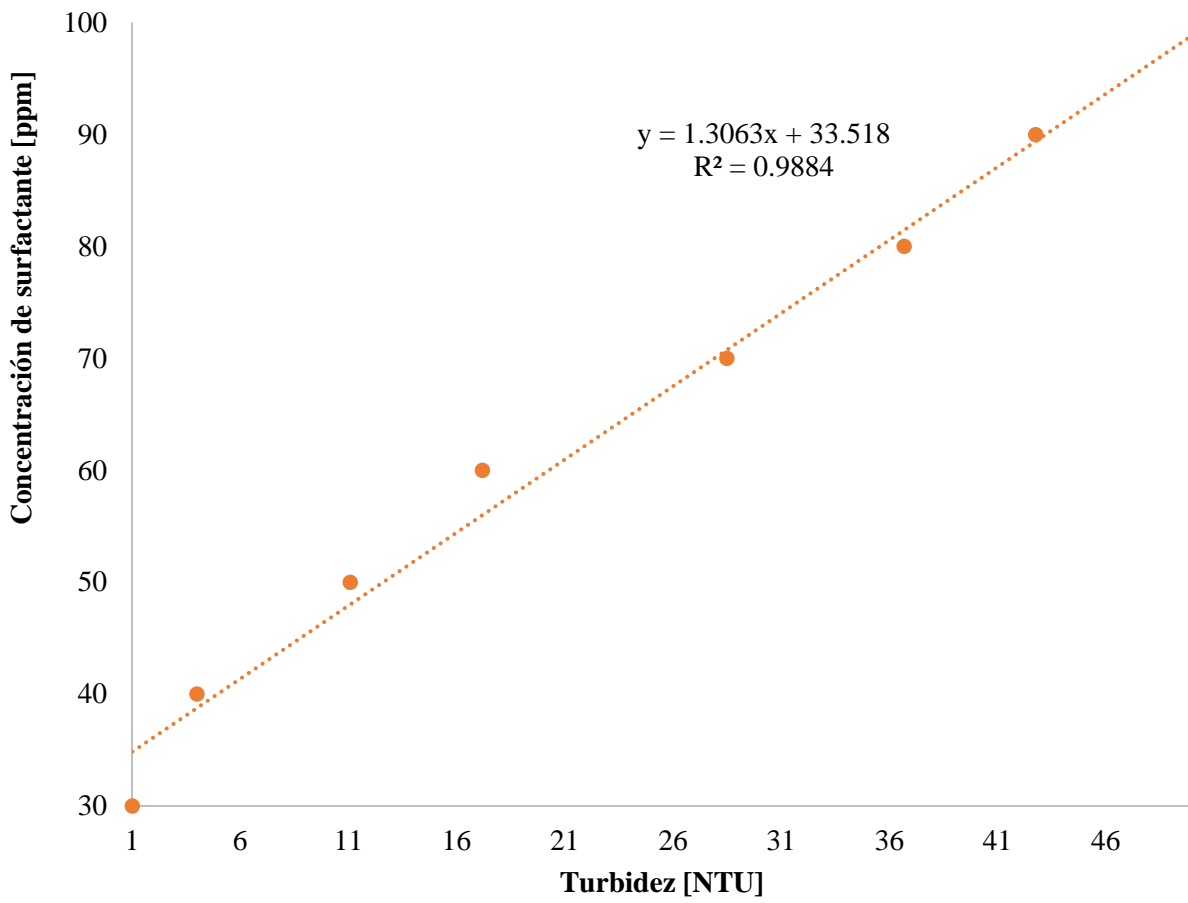
concentración del sobrenadante luego del proceso de adsorción, y determinar el tiempo en el cual la adsorción llega al equilibrio.

Para medir la concentración del surfactante en el sobrenadante, es necesario separar de manera rápida los sólidos del surfactante y posteriormente centrifugar a 3000 rpm por 30 minutos. Se le mide la concentración final del surfactante por el método de turbidez con ácido tánico, debido a que la prueba se realizó con el surfactante Novel TDA-6. A partir del gráfico de estimación de la cinética de adsorción para las muestras de arenas basales con formulación carbonera, se establece que el tiempo en el cual la adsorción alcanza el equilibrio es de 2 horas y 30 minutos (150 minutos). En realidad, el sistema alcanza el equilibrio termodinámico luego de 90 minutos. Sin embargo, se establece un tiempo de 150 minutos con la intención de asegurar que todos los sistemas a medir alcancen este estado.

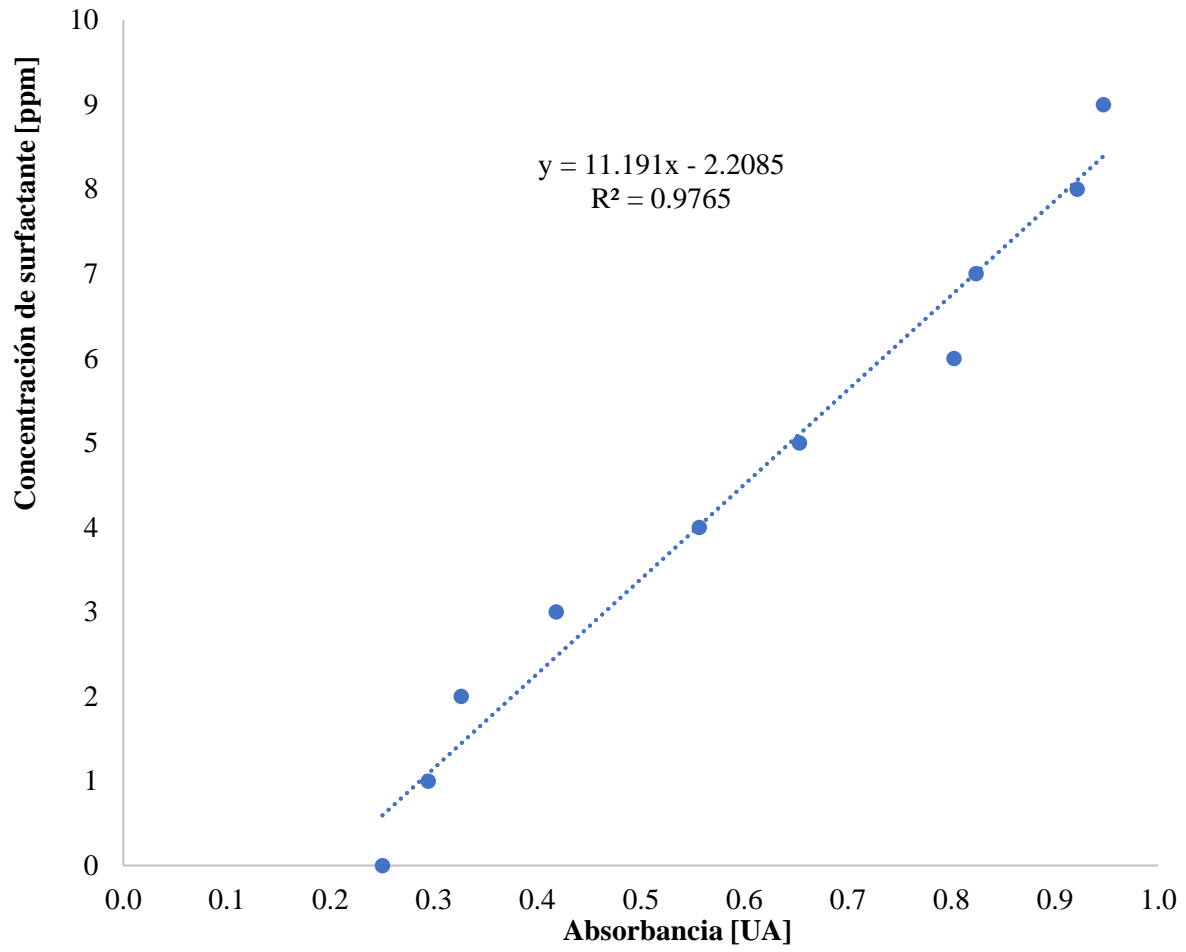
Gráfico de estimación de la cinética de adsorción para muestras de las “arenas basales” de la formulación carbonera



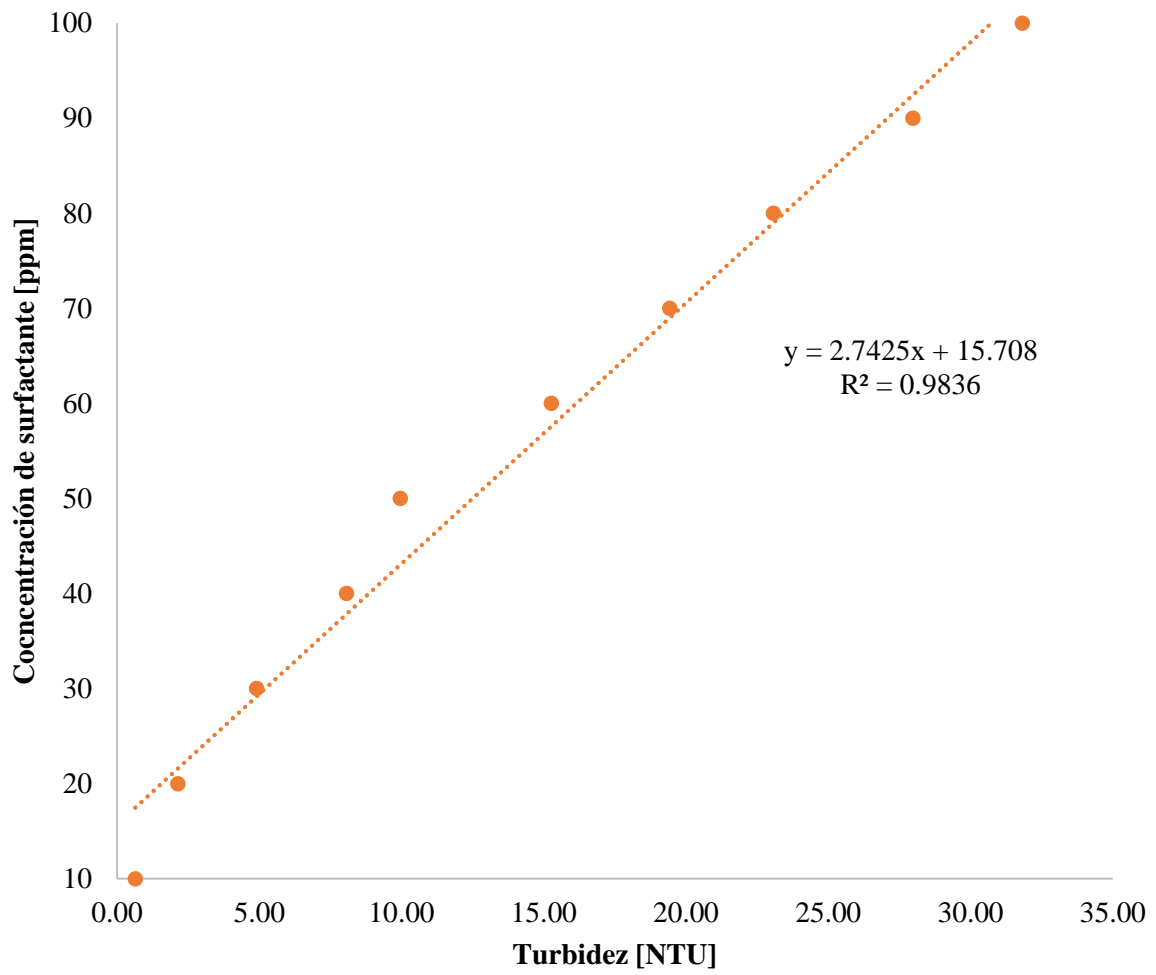
Apéndice F. Curva de calibración para Novel TDA-6



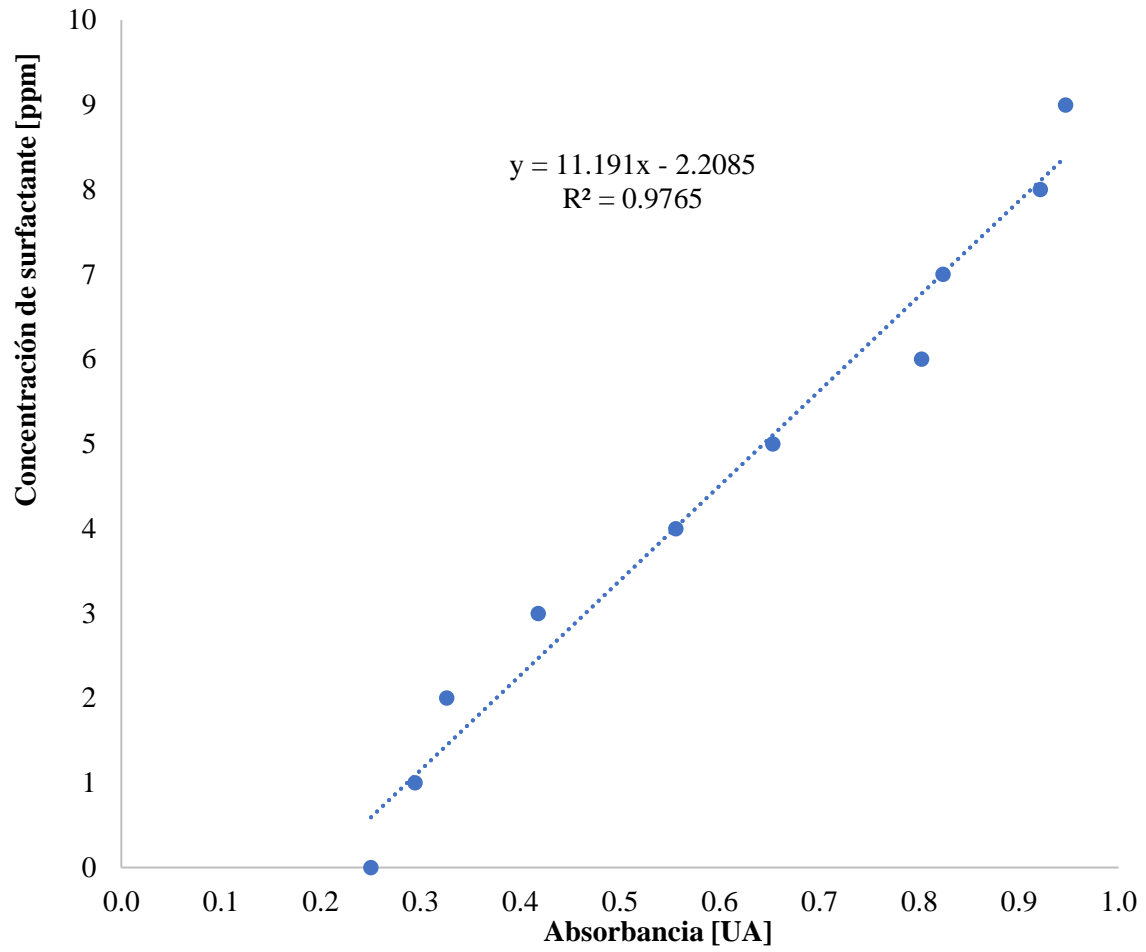
Apéndice G. Curva de calibración para Alfoterra S23-13S 90



Apéndice H. Curva de calibración para Aspiro S 1645 X



Apéndice I. Curva de calibración para Enordet J11111



Apéndice J. Cálculo del ángulo de contacto

Para elaborar las isotermas de adsorción, es crucial definir la proporción de asfaltenos que se utilizará para replicar el grado de mojabilidad de la roca en el yacimiento. En la literatura, no existen estudios que analicen la adsorción de surfactantes en presencia de asfaltenos, por lo que no se dispone de un método para determinar la cantidad de asfaltenos adsorbidos que permita simular las condiciones del campo. Por esta razón, se realizará una determinación experimental para aproximar la mojabilidad de la zona del yacimiento en estudio.

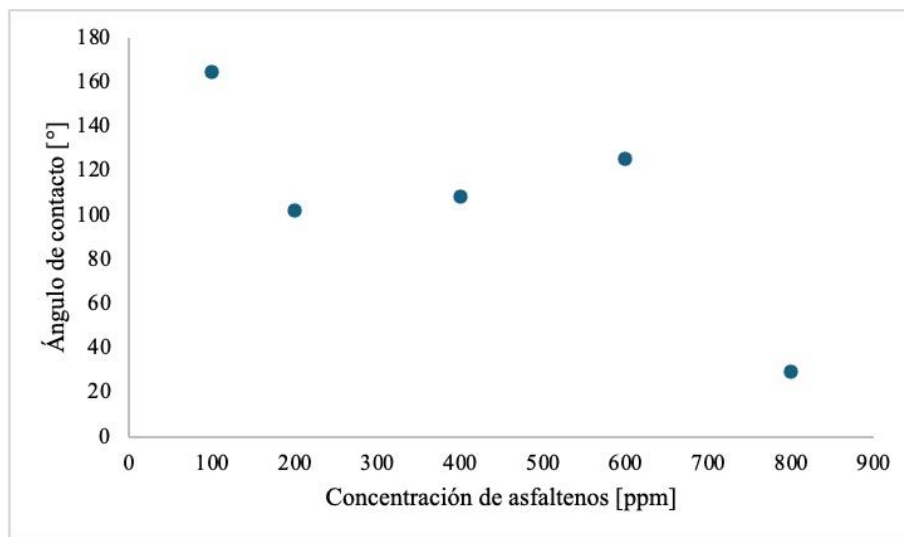
Inicialmente, se prepararon soluciones de asfaltenos en tolueno con concentraciones de 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm. De cada una de estas soluciones, se extrajeron 50 µm y se depositaron en cubreobjetos, permitiendo que el tolueno se evaporara. Posteriormente, se añadió una gota de crudo en cada cubreobjeto, los cuales fueron colocados en vasos de precipitado. Luego, se añadió agua con la salinidad correspondiente al yacimiento y la temperatura se ajustó a 65 °C (temperatura de yacimiento) en un horno.

Finalmente, las muestras fueron llevadas al tensiómetro de gota colgante, donde se midió el ángulo de contacto para cada concentración utilizando el software dpiMAX. Los resultados de estas mediciones se presentan en la siguiente tabla.

| Concentración asfaltenos [ppm] | Ángulo de contacto [°] | | | Prom. Ángulo |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|---------------------|
| 0 | 15,52 | 14,8 | 15,18 | 15,17 |
| 10 | 104,62 | 104,68 | 105,6 | 104,97 |
| 100 | 164,38 | 164,76 | 164,38 | 164,51 |
| 200 | 99,13 | 103,28 | 102,91 | 101,77 |
| 400 | 108,26 | 108,09 | 108,27 | 108,21 |
| 600 | 125,54 | 125,25 | 125,42 | 125,40 |
| 800 | 29,03 | 29,15 | 29,66 | 29,28 |
| 1000 | 21,5 | 21,43 | 21,58 | 21,50 |
| 10000 | 24,47 | 23,28 | 26,56 | 24,77 |

Se realizaron tres mediciones para cada concentración y posteriormente, se tomó el promedio de estos valores para realizar la gráfica. En la siguiente figura, se observa el ángulo de contacto en función de la concentración de asfaltenos.

Angulo de contacto a diferentes concentraciones de asfaltenos.



Los resultados de estas pruebas junto con la **información de las curvas de permeabilidad** y el área superficial de los ripios ayudaron a establecer la concentración de asfaltenos que se usará para cada una de las isotermas de adsorción.

Para determinar la cantidad de asfaltenos que se usaron en las isotermas de adsorción fue necesario realizar pruebas de ángulo de contacto a diferentes concentraciones de asfaltenos con el propósito de identificar la concentración a partir de la cual se obtenía una mojabilidad del sistema hacia el agua. Para ellos, se prepararon soluciones de asfaltenos con tolueno a concentraciones 200, 400, 600, 800, 1000 y 10000 ppm. Luego, se dispuso en un cubreobjetos la solución de

asfáltenos de 50 microlitros junto con una gota de crudo y se calculó el ángulo de contacto a 65°C usando un tensiómetro de gota colgante.

Cómo se puede observar en la tabla anteriormente expuesta, las concentraciones entre 200 y 600 ppm, al presentar un ángulo de contacto interno superior a 90°, indica que la mojabilidad del sistema a estas concentraciones es hacia el agua. Por lo tanto, cualquiera de estas concentraciones es conveniente, no obstante, se optó por seleccionar 400 ppm, para optimizar la cantidad de asfaltenos que se usaron para las isotermas.

Apéndice K Cálculo de asfaltenos por 1g de ripio

Cantidad de asfaltenos por 1g de ripio.

$$50 \mu l * (400 \frac{mg}{l} * \frac{1l}{10^6 \mu l}) = 0.02 \text{ mg asfaltenos}$$

Hay 0.02 mg de asfaltenos en $4.84 * 10^{-4} m^2$

Por lo tanto, si tenemos $\frac{\text{masa de asfaltenos}}{\text{área del cubre objetos}} = 41,32 \text{ mg Asf} / m^2$

Ahora bien, se define que 1 g de ripio tiene un área superficial de $0.2382 m^2$ lo cual es información proporcionada por la caracterización generada por la empresa; entonces

$$41.32 \text{ mg Asf} / m^2 * 0.2382 m^2$$

9.84 mg de asfaltenos

Apéndice L Datos obtenidos de concentraciones en el equilibrio de las formulaciones

Formulación 1: Novel TDA-6 (90%) - Alfoterra S23-13 S 90 (10%)

Calculo tipo de la concentración después de la adsorción para el Novel TDA-6

| [ppm] Inicial F1 | Dilución | NTU | [ppm] con dilución | [ppm] sin dilución |
|-------------------------|-----------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| 40 | | 4.7875 | 39.77191125 | 39.7719113 |
| 60 | | 5.425 | 40.6046775 | 40.6046775 |
| 100 | | 6.18 | 41.590934 | 41.590934 |
| 150 | | 12.2775 | 49.55609825 | 49.5560983 |
| 160 | | 14.5125 | 52.47567875 | 52.4756788 |
| 180 | | 21.9925 | 62.24680275 | 62.2468028 |
| 200 | 1:5 | 2.8125 | 37.19196875 | 185.959844 |
| 220 | 1:5 | 3.6725 | 38.31538675 | 191.576934 |
| 250 | 1:10 | 2.2075 | 36.40165725 | 364.016573 |

En la tabla anterior se logra evidenciar 5 columnas las cuales corresponden a la concentración inicial a la que se encuentra la formulación 1, en la columna 2 se proporciona la información sobre las diluciones requeridas para que las muestras pudieran presentar valores de turbidez que estuvieran dentro de la curva de calibración, acto seguido se presentan los valores promedio de turbidez para el primer montaje, para cada muestra se tomaron en total 4 toma de valores con el fin de poder proporcionar resultados más certeros pero a cada resultado es necesario restarle 5,6 NTU debido a que esa es la turbidez inicial que tiene el blanco, el cual es la salmuero junto con el ripio. En la 4 columna se encuentran los resultados después de utilizar la ecuación de la recta presentada en la Figura 4, $y = 1,303X + 33,518$ de modo que a partir de la turbidez se halla la concentración de la mezcla, pero diluida. Por último, se vuelve a utilizar el factor de dilución para obtener la concentración final real.

Después de realizar triplicado para cada montaje estos fueron los valores promedio de concentración después de la adsorción para el Novel TDA-6 en la primera formulación.

Concentración inicial de mezcla en la F1 vs concentración en el equilibrio de TDA-6 en la F1

| [ppm] Inicial F1 | [ppm] Prom. Equilibrio TDA 6 |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 40 | 39.99 |
| 60 | 38.76 |
| 100 | 35.76 |
| 150 | 40.50 |
| 160 | 45.68 |
| 180 | 58.91 |
| 200 | 84.40 |
| 220 | 194.18 |
| 250 | 225.83 |

Para hallar la concentración final del Alfoterra S23-13S 90 se realizó el mismo procedimiento mencionado con anterioridad, pero utilizando la ecuación de la recta obtenida para la curva de calibración utilizado el UV-Vis para este caso.

Concentración inicial de mezcla en la F1 vs concentración en el equilibrio de AS23-90 en la F1

| [ppm] inicial F1 | [ppm] Prom. Equilibrio AS23-90 |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 40 | 2.53 |
| 60 | 3.16 |
| 100 | 7.36 |
| 150 | 9.90 |
| 160 | 5.81 |
| 180 | 6.26 |
| 200 | 6.28 |
| 220 | 10.51 |

250

11.69

Formulación 2: Alfoterra S23-13 S 90 60% - Aspiro S 1645 X 40%

Para el surfactante Aspiro S 1645 X se utilizó el método del ácido tánico medido por medio de turbidez y la curva de calibración.

Concentración inicial de mezcla en la F2 vs concentración en el equilibrio de Aspiro en la F2

| [ppm] Inicial F2 | [ppm] Prom. Equilibrio A1645X |
|-------------------------|--------------------------------------|
| 40 | 15.80 |
| 60 | 12.91 |
| 100 | 20.77 |
| 150 | 27.39 |
| 250 | 41.97 |
| 400 | 91.70 |
| 600 | 71.09 |
| 1000 | 309.87 |
| 1500 | 754.23 |
| 2500 | 767.06 |
| 4000 | 2066.31 |
| 6000 | 3663.31 |

Como en esta segunda formulación el Alfoterra S23-13S 90 a es un surfactante que ya se había utilizado en la 1 formulación por lo tanto la curva de calibración es la misma.

Concentración inicial de mezcla en la F2 vs concentración en el equilibrio de AS23-90 en la F2

| [ppm] Inicial F2 | [ppm] Prom. Equilibrio AS23-90 |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 40 | 5.62 |
| 60 | 22.02 |

| | |
|------|-------|
| 100 | 13.67 |
| 150 | 13.46 |
| 250 | 18.50 |
| 400 | 50.46 |
| 600 | 46.53 |
| 1000 | 48.94 |
| 1500 | 64.28 |
| 2500 | 57.13 |
| 4000 | 68.48 |
| 6000 | 53.10 |

Formulación 3: Novel TDA-6 (90%) - Enordet J11111 (10%)

Para el TDA-6 se utilizó la curva de calibración realizada en la cual se presenta la ecuación de la recta utilizada para los cálculos de los datos presentados posteriormente.

Concentración inicial de mezcla en la F3 vs concentración en el equilibrio de TDA-6 en la F3

| [ppm] Inicial F3 | [ppm] Prom. Equilibrio TDA-6 |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 40 | 34.67 |
| 60 | 34.19 |
| 100 | 38.05 |
| 150 | 47.82 |
| 250 | 141.39 |
| 400 | 242.56 |
| 600 | 289.24 |
| 1000 | 570.15 |
| 1500 | 894.60 |
| 2500 | 1443.37 |
| 4000 | 1883.68 |
| 6000 | 2580.92 |

Para finalizar, se presentan la tabla de datos obtenidos para el surfactante Enordet J11111 utilizando la curva de calibración.

Concentración inicial de mezcla en la F3 vs concentración en el equilibrio de EJ11111 en la F3

| [ppm] Inicial F3 | [ppm] Prom. Equilibrio EJ11111 |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 40 | 3.07 |
| 60 | 4.49 |
| 100 | 2.54 |
| 150 | 5.58 |
| 250 | 15.43 |
| 400 | 11.80 |
| 600 | 10.26 |
| 1000 | 28.01 |
| 1500 | 39.21 |
| 2500 | 26.77 |
| 4000 | 39.52 |
| 6000 | 48.47 |

Apéndice M Cálculos para la isoterma presentada en unidades de m/m

Siguiendo la metodología presentada en

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/valenzuela_m_td/apendiceA.pdf

Se realizaron los siguientes cálculos para las isotermas presentadas en unidades de masa / masa

Inicialmente se tienen las concentraciones iniciales para cada surfactante, esto se halla multiplicando la proporción del surfactante con la concentración inicial de la mezcla. Para hallar el peso de inicial se multiplica el volumen inicial de la mezcla (En este caso el volumen inicial y final de la solución de surfactantes son 10 ml) por la concentración inicial del surfactante. además, se utilizan los valores obtenidos de las tablas 2-7 para las concentraciones promedio en el equilibrio multiplicados por el volumen final de la mezcla. De esta manera se obtiene la masa en el equilibrio en mg. La masa adsorción entonces es la masa inicial – la masa en el equilibrio y la masa de sólido esta fija en 1000 mg. Por lo tanto, la primera forma de presentación de isoterma se encuentra como la relación de Masa de surfactante adsorbido / Masa de sólido.

Para el caso de la presentación de la formulación, se toman los valores de la concentración inicial de la formulación y en el equilibrio viene siendo la suma de las concentraciones de los dos surfactantes que la componen.

Calculo tipo:

Cálculo de la isoterma presentada en Masa de surfactante adsorbido / Masa de sólido para el TDA en la F1.

Para el segundo punto de la formulación se tiene una concentración inicial de 60 ppm, pero el TDA 6 se encuentra en proporción 90% en la formulación.

$$\text{Concentración inicial F1 (60) ppm} * 0,9 =$$

$$54 \text{ ppm concentración inicial para el TDA 6 en la F1}$$

$$\text{masa inicial para el TDA 6 en la F1} = 0,001 \text{ L} * 54 \text{ mg/L} = 0,54 \text{ mg}$$

$$\text{Concentración en el equilibrio para el TDA 6 en la F1} =$$

$$38,76 \text{ ppm} * 0,01 \text{ L} = 0,387 \text{ mg}$$

$$\text{Masa adsorbida} =$$

$$\text{Masa adsorbida} = 0,54 \text{ mg} - 0,387 \text{ mg} = 0,152 \text{ mg}$$

$$\text{Relación Masa adsorbida/Masa de sólido} = \frac{0,1523 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} = 0,0001523 \frac{\text{g}}{\text{g}} * 1000$$

$$= 0,1523 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

Para graficar la isoterma se presenta la concentración final vs la relación masa adsorbida / Masa de sólido ya los casos de surfactante o de la formulación completa. Valores de Masa adsorbida / Masa de solido para las formulaciones y para cada surfactante en la formulación.

| | F1 | | | | F2 | | | F3 | | |
|---------------|----------|-----------|-----------|---------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| [ppm] Inicial | F1 | TDA 6 | Alfoterra | [ppm] Inicial | F2 | Alfoterra | Aspiro | F3 | TDA 6 | J11111 |
| 40 | 2,48E-05 | 1,01E-05 | 1,47E-05 | 40 | 0,000186 | 0,000184 | 1,99E-06 | 2,26E-05 | 1,33E-05 | 9,3E-06 |
| 60 | 0,000181 | 0,000152 | 2,84E-05 | 60 | 0,000251 | 0,00014 | 0,000111 | 0,000213 | 0,000198 | 1,51E-05 |
| 100 | 0,000569 | 0,000542 | 2,64E-05 | 100 | 0,000656 | 0,000463 | 0,000192 | 0,000594 | 0,000519 | 7,46E-05 |
| 150 | 0,000996 | 0,000945 | 0,000051 | 150 | 0,001091 | 0,000765 | 0,000326 | 0,000966 | 0,000872 | 9,42E-05 |
| 160 | 0,001085 | 0,000983 | 0,000102 | 250 | 0,001895 | 0,001315 | 0,000683 | 0,000932 | 0,000836 | 9,57E-05 |
| 180 | 0,001148 | 0,001031 | 0,000117 | 400 | 0,002578 | 0,001895 | 0,001689 | 0,001456 | 0,001174 | 0,000282 |
| 200 | 0,001093 | 0,000956 | 0,000137 | 600 | 0,004824 | 0,003135 | 0,00058 | 0,003005 | 0,002508 | 0,000497 |
| 220 | 0,000153 | 3,82E-05 | 0,000115 | 1000 | 0,006412 | 0,00551 | 0,000901 | 0,004018 | 0,003298 | 0,00072 |
| 250 | 0,000125 | -8,26E-06 | 0,000133 | 1500 | 0,006815 | 0,008357 | -0,001542 | 0,005662 | 0,004554 | 0,001108 |
| | | | | 2500 | 0,016758 | 0,014429 | 0,002329 | 0,010299 | 0,008066 | 0,002232 |
| | | | | 4000 | 0,018652 | 0,023315 | -0,004663 | 0,020768 | 0,017163 | 0,003605 |
| | | | | 6000 | 0,022836 | 0,035469 | -0,012633 | 0,033706 | 0,028191 | 0,005515 |