



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

*“Adsorción estática de surfactante de tipo zwitteriónico
aplicado a Recuperación Mejorada de Hidrocarburos”*

TESIS

Que para obtener el título de:

Licenciada en Química Industrial

PRESENTA:

Dinorah Ivette Rodríguez Otamendi

Asesor: Dr. Erick E. Luna Rojero

Coasesor: Dr. David Aaron Nieto Alvarez



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
 UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: TESIS

Adsorción estática de surfactante de tipo zwitteriónico aplicado a Recuperación Mejorada de Hidrocarburos

Que presenta la pasante: Dinorah Ivette Rodríguez Otamendi
 Con número de cuenta: 30515630-7 para obtener el Título de: Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de noviembre de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. María Guadalupe Pérez Caballero	
VOCAL	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
SECRETARIO	Dr. Erick Emanuel Luna Rojero	
1er SUPLENTE	Dra. María del Rosario Moya Hernández	
2do SUPLENTE	Dra. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
 HHA/pm

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en el área de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos bajo la dirección del Dr. Erick Luna Rojero y asesoría del Dr. David Aaron Nieto Alvarez y mediante un apoyo económico solicitado a través del Ing. Héctor García Hernández, coordinador del programa de Ingeniería de Yacimientos, mediante y otorgado por el “Programa de Becas para la Formación y Desarrollo de Capital Humano” del IMP.

Quiero extender mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de alguna forma contribuyeron a hacer posible la realización de este proyecto; en primer lugar, a Dios por brindarme la oportunidad de crecer continuamente y permitirme abrir y cerrar ciclos en mi vida que aunque a veces inciertos, al final todo tiene su razón de ser, en este caso, al haberme encaminado hacia una experiencia académica cuyos alcances nunca hubiera imaginado; en segundo lugar, a mis padres cuyo apoyo incondicional ha sido una clave importante en la realización de cada una de las metas que me he propuesto cumplir hasta el momento: a mi madre por ser mi infinita fuente de inspiración y pilar principal de todos mis logros personales, a mi padre por guiarme siempre hacia un buen camino y por brindarme su apoyo durante la realización de mis estudios de licenciatura y a mi hermano también por regalarme siempre momentos de diversión y distracción a lo largo de nuestra convivencia.

En cuanto a la parte laboral, en primera instancia, al personal del programa de becas del IMP, pues con la ayuda brindada fue mucho más fácil la realización de este proyecto, así como a mis asesores por su tiempo y dedicación, pues sin sus conocimientos y asesoría, no hubiera sido posible la realización de un trabajo de calidad y con vísperas a darle una aplicación real. Igualmente, es necesario agradecer tanto a los doctores, maestros e ingenieros quienes me dieron las facilidades de utilizar el equipo y material requerido durante la realización experimental de la tesis, así como por su compañerismo y apoyo. Y de manera general, a todas las personas que tuve oportunidad de conocer en el Instituto, cuya personalidad en la mayoría de los casos me deja un buen sabor de boca tanto académica como humanamente, al ser profesionistas con una capacidad competitiva que no se puede dejar de señalar de quienes aprendí muchas enseñanzas y las que ahora, representan un ejemplo a seguir.

Por otra parte, no puedo dejar de mencionar al personal académico que formó parte importante de mi desarrollo profesional: en primer lugar, a la profesora Lourdes Martínez quien me impartió la materia de Química en la secundaria, quien fue la causante principal

de la decisión de estudiar Química, quien con su entusiasmo y carisma, hizo desarrollar en mí la vocación y amor por esta rama maravillosa rama de la ciencia. A la profesora Juana Silvia, igualmente de Química pero a nivel bachillerato que agradezco enormemente que haya sido profesora mía pues los conocimientos impartidos en sus clases me fueron de gran ayuda y ventaja en los primeros semestres de la carrera por haber visto temas que por lo general no se ven a ese nivel y quien me ayudó a reafirmar mi decisión de estudiar Química, así como también al profesor Pantoja de la materia de Física, quien a pesar de su peculiar forma de ser, su aporte académico fue de una calidad indiscutible al desarrollar en nosotros un espíritu competitivo, así como agilidad y destreza mental con sus dinámicas clases.

A nivel superior, primeramente quiero agradecer al profesor Mauricio Vicuña, de Laboratorio de Ciencia Básica II, quien fue el responsable de mi inclinación hacia la Química Analítica, que aunque a l principio fue un dolor de cabeza, más tarde agradecí el hecho de que haya sido profesor mío también por darnos unas bases sólidas de la materia, lo cual facilitó el entendimiento y comprensión de toda la seriación correspondiente, además de que con su forma de ser nos hacía el día a todos los de esa sección. Más tarde, conocería a mi muy querido profesor, el doctor Enrique Ángeles Anguiano a quien agradezco a la vida por darme la oportunidad de tomar algunas de sus clases, pues la metodología que tiene para ejercer la docencia es aplaudible y agradecerible, pues como el pocos académicos al menos en la facultad, pues gracias a él volví a retomar el hilo de la Química Orgánica el cual fui perdiendo a lo largo de la carrera, y más tarde, con sus clases de Espectroscopía Aplicada, desarrolló en mí una nueva pasión por los métodos de análisis espectroscópico a quien muy probablemente, deberé la elección de mis futuros estudios de Postgrado. No puedo dejar de mencionar también al doctor José Luis Arias, profesor a quien debo las únicas enseñanzas de calidad que tuve en la licenciatura de Química Orgánica formalmente, pues aunque su clase tenía cierto grado de dificultad, la información que nos proporcionó muy valiosa y de gran utilidad, además a quein tengo que agradecer muy particularmente por asesorarme con algunas dudas que surgieron de último momento en la descripción química del compuesto objeto de estudio del presente trabajo.

Finalmente, no puedo dejar de mencionar a mis profesores de inglés de Proactive English School (PES) cuyas lecciones me han permitido entender y comprender este bello idioma que es de gran utilidad en la vida, pues con lo que respecta a la tesis, me ayudaron a poder comprender y entender información que fue necesario consultar en este idioma para poder fundamentar muchas de las explicaciones dadas a los fenómenos explicados en este trabajo.

ÍNDICE

Contenido	Página
ÍNDICE	I
ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE GRÁFICAS	VIII
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	2
II.1. OBJETIVO GENERAL	2
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
III. MARCO TEÓRICO	3
III.1. SURFACTANTES	3
III.1.1. Definición	3
III.1.2. Aplicaciones	3
III.1.3. Clasificación	3
III.1.3.1. Surfactantes iónicos	3
III.1.3.1.1. Surfactantes catiónicos	4
III.1.3.1.2. Surfactantes aniónicos	4
III.1.3.2. Surfactantes no-iónicos	5
III.1.3.3. Surfactantes anfóteros o zwitteriónicos	5
III.1.4. Micelas	5
III.1.4.1. Definición	5
III.1.4.2. Formación de micelas	6

III.1.4.3. Concentración micelar crítica	-----	6
III.2. RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS	-----	8
III.2.1. Introducción	-----	8
III.2.2. Desarrollo de la Recuperación Mejorada en yacimientos carbonatados	-----	8
III.3. ADSORCIÓN	-----	10
III.3.1. Definición de adsorción	-----	10
III.3.2. Características de la adsorción	-----	10
III.3.3. Tipos de adsorción	-----	10
III.3.4. Fenómeno de adsorción	-----	11
III.3.5. Características de los adsorbentes	-----	12
III.3.6. Características de los adsorbatos	-----	12
III.3.7. Isotermas de adsorción	-----	12
III.3.7.1. Isoterma de Langmuir	-----	14
III.3.7.2. Isoterma BET	-----	15
III.3.7.3. Otras isotermas	-----	15
III.3.7.4. Obtención experimental	-----	16
III.3.8. Aplicación de isotermas de adsorción en Recuperación Mejorada de Hidrocarburos	-----	17
III.4. CROMATOGRAFÍA	-----	17
III.4.1. Definición de cromatografía	-----	17
III.4.2. Aspectos históricos de la cromatografía	-----	18
III.4.3. Principios físicos	-----	19
III.4.4. HPLC	-----	20
III.4.4.1. Definición de HPLC	-----	20
III.4.4.2. Desarrollo de la HPLC	-----	20
III.4.4.3. Tipos de HPLC	-----	20
III.4.4.3.1. Cromatografía de reparto	-----	20
III.4.4.3.2. Cromatografía de fase normal	-----	21
III.4.4.3.3. Cromatografía de fase reversa	-----	21
III.4.4.3.4. Cromatografía de exclusión por tamaño	-----	21
III.4.4.3.5. Cromatografía de intercambio iónico	-----	22

III.4.4.3.6. Cromatografía de bioafinidad	-----	22
III.4.4.4. Instrumentación del cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC)	-----	23
III.4.4.5. Funciones de la HPLC	-----	25
III.4.4.6. Ventajas y desventajas de la HPLC	-----	25
III.4.4.7. Aplicaciones	-----	25
III.4.4.8. Cromatogramas	-----	26
IV. METODOLOGÍA	-----	27
IV.1. INSTRUMENTACIÓN	-----	27
IV.1.1. CROMATÓGRAFO DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) CON DETECCIÓN EN UV/VIS	-----	27
IV.1.1.1. Descripción del equipo	-----	27
IV.1.1.1.1. Funcionamiento del sistema	-----	28
IV.1.1.1.2. Funcionamiento de los módulos	-----	28
IV.1.2. ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO (IR)	-----	30
IV.1.2.1. Descripción de equipo	-----	30
IV.1.3. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO TÉRMICO/ DIFERENCIAL (TG/DTA)	---	30
IV.1.3.1. Descripción del equipo	-----	30
IV.1.4. ESPECTROFOTÓMETRO DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV/VIS)	-----	31
IV.1.4.1. Descripción del equipo	-----	31
IV.1.5. EQUIPOS AUXILIARES	-----	32
IV.1.5.1. Tratamiento de la roca	-----	32

IV.1.5.2. Manejo del equipo	-----	32
IV.1.5.3. Sistemas de adsorción	-----	33
IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	-----	34
IV.2.1. Sustancias y reactivos	-----	34
IV.2.2. Tratamiento de la roca	-----	35
IV.2.3. Determinación de las condiciones experimentales óptimas de operación del HPLC para el análisis del compuesto de estudio	-	35
IV.2.3.1. Procedimiento de manejo del equipo	-----	35
IV.2.4. Especificaciones del compuesto seleccionado	-----	36
IV.2.4.1. Descripción general	-----	36
IV.2.4.2. Aplicaciones	-----	37
IV.2.5. Análisis químico del compuesto en estudio	-----	37
IV.2.6. Realización de estándares de calibración en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a T.amb.	----	37
IV.2.7. Determinación de Concentración Micelar Crítica (CMC) a T.amb.		37
IV.2.8. Determinación de isotermas de adsorción a T.amb.	-----	37
IV.2.9. Proceso de adsorción a T = 70°C.	-----	38
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	-----	39
V.1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL SURFACTANTE HIDROXISULTAINA DE COCOAMIDOPROPILO (CAHS)	-----	39
V.1.1. Análisis por Termogravimetría	-----	39
V.1.2. Análisis por Espectrofotometría de Infrarrojo	-----	40
V.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL HPLC	-----	41
V.2.1. Análisis por Espectrofotometría de Ultravioleta – Visible	----	41
V.2.2. Descripción de la columna cromatográfica utilizada	-----	42
V.2.3. Determinación de las condiciones óptimas de operación del HPLC para el análisis de CAHS	----	43

V.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
V.3.1. Estudio en agua grado HPLC a T.amb.	43
V.3.1.1. Preparación del estándar de calibración	43
V.3.1.2. Determinación de CMC	45
V.3.1.3. Determinación de isoterma de adsorción	48
V.3.1.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción	49
V.3.1.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos	51
V.3.2. Estudio en agua de mar a T.amb.	51
V.3.2.1. Preparación del estándar de calibración	51
V.3.2.2. Determinación de CMC	53
V.3.2.3. Determinación de isoterma de adsorción	56
V.3.2.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción	58
V.3.2.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos	59
V.3.3. Estudio en agua de formación formulada a T.amb.	59
V.3.3.1. Preparación del estándar de calibración	59
V.3.3.2. Determinación de CMC	61
V.3.3.3. Determinación de isoterma de adsorción	64
V.3.3.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción	66
V.3.3.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos	67
V.3.4. Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de CAHS (70°C)	75
VI. CONCLUSIONES	77
REFERENCIAS	79
GLOSARIO	87
ANEXOS	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Resumen de las ventajas y desventajas en el uso del HPLC -----	25
2. Propiedades físicas y químicas de CAHS -----	36
3. Resultados obtenidos para la composición química de CAHS por TG/DTA -	39
4. Datos para el estándar de calibración de CAHS en agua grado HPLC a T.amb.	44
5. Datos para CMC de CAHS en agua grado HPLC a T.amb. -----	46
6. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS ----- en agua grado HPLC a T.amb.	47
7. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.	48
8. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción -- de CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.	51
9. Datos para el estándar de calibración de CAHS en agua de mar a T.amb. ---	52
10. Datos para CMC de CAHS en agua de mar a T.amb. -----	54
11. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS ----- en agua de mar a T.amb.	55
12. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb. -	57
13. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción -- de CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.	59
14. Datos para el estándar de calibración de CAHS ----- en agua de formación formulada a T.amb.	60
15. Datos para CMC de CAHS en agua de formación formulada a T.amb. -----	62
16. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS ----- en agua de formación formulada a T.amb.	63
17. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita ----- en agua de formación formulada a T.amb.	65
18. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción - de CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.	67
19. Datos de CMC, K_F , n , X_m y adsorción para CAHS ----- en los diferentes medios de trabajo	68
20. Parámetros de hidratación para algunos cationes -----	69
21. Resultados obtenidos para el proceso de adsorción de CAHS ----- sobre roca calcita a diferente temperatura.	76
22. Determinación de la electroneutralidad de la muestra ----- de agua de formación analizada	98
23. Cantidades de reactivos a utilizar para la formulación de agua de formación - sintética en función del volumen a preparar	101
24. Caudales óptimos aproximados para varios IDs de columnas analíticas ----	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Representación esquemática de una molécula de surfactante	5
2. Estructura de una micela en un medio polar	6
3. Propiedades físicas de un tensoactivo para determinación de CMC	7
4. Arreglo molecular para el CaCO_3	9
5. Representación gráfica del fenómeno de adsorción	11
6. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC	14
7. Ejemplo de isoterma de adsorción	16
8. Representación de los tipos generales de isothermas de adsorción para solutos	17
9. Ejemplo de un cromatograma por HPLC	26
10. Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución marca Agilent, modelo 1100	27
11. Esquema del funcionamiento de un equipo de HPLC	28
12. Espectrofotómetro de Infrarrojo marca BRUKER, modelo TENSOR 27	30
13. Analizador de TG/DTA marca PerkinElmer, modelo Diamond TG/DTA	31
14. Espectrofotómetro de UV/VIS marca PerkinElmer, modelo Lambda 35	32
15. Estructura química de hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS)	39
16. Termograma para CAHS	40
17. Espectro de Infrarrojo para CAHS	41
18. Esquema de la doble capa eléctrica de Stern	71
19. Diferencia en el área total de los cationes Na^+ y Ca^{2+}	72
20. Representación esquemática del crecimiento de agregados micelares en las diferentes regiones de una isoterma de adsorción	74
21. Esquema de los principales parámetros de un cromatograma de picos	91
22. Representación gráfica de los parámetros cromatográficos más importantes	95
23. Balance de materia para las sales de trabajo propuestas	99
24. Selección de la fase estacionaria	102
25. Comparación de la fase estacionaria	104

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica	Página
1. Espectro de absorción para CAHS en agua grado HPLC a 25 y 50 ppm	42
2. Estándar de calibración para CAHS en agua grado HPLC a T. amb.	45
3. CMC para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.	46
4. Determinación de CMC para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.	47
5. Isoterma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.	49
6. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a T. amb.	50
7. Estándar de calibración para CAHS en agua de mar a T.amb.	53
8. CMC para CAHS en agua de mar a T.amb.	54
9. Determinación de CMC para CAHS en agua de mar a T.amb.	56
10. Isoterma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T. amb.	57
11. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS sobre calcita en agua de mar a T. amb.	58
12. Estándar de calibración para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.	61
13. CMC para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.	62
14. Determinación de CMC para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.	64
15. Isoterma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.	65
16. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS en agua de formación formulada a T. amb.	66
17. Comparación de las isotermas de adsorción obtenidas para CAHS en los diferentes medios de trabajo a T.amb.	70

RESUMEN

Durante la última etapa de explotación de un yacimiento petrolífero, se hace necesario modificar las propiedades fisicoquímicas del sistema roca-fluido para aumentar el factor de recuperación de crudo. Uno de los procedimientos más importantes para dicho fin lo constituye la inyección de productos químicos cuyo análisis costo-beneficio resulta esencial para evaluar la factibilidad de dicho proceso a futuro. En este sentido, un aspecto de gran relevancia es el estudio de los fenómenos de adsorción que se podrían presentar en la aplicación de un compuesto, por lo que su determinación resulta fundamental para el desarrollo de esta última etapa de producción de crudo.

En el presente trabajo, se empleó una metodología por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) desarrollada en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), para determinar la adsorción estática a 25°C y a 70°C sobre roca de tipo calcita, así como la concentración micelar crítica (CMC) a temperatura ambiente del surfactante zwitteriónico comercial *hidroxisultaina de cocoamidopropilo* (CAHS) en diferentes medios: agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada.

El estudio inició con el análisis Termogravimétrico Térmico Diferencial (TG/DTA) y espectrofotométrico por Infrarrojo del compuesto; asimismo, se obtuvo su espectro de absorción por UV en agua grado HPLC.

Posteriormente, se implementaron las condiciones óptimas de operación del HPLC para el análisis del producto en cuestión. Bajo estos estatutos, se realizó el estándar de calibración del surfactante a diferentes concentraciones en los distintos medios de trabajo. Paralelamente, se calculó la CMC con el área registrada en los cromatogramas obtenidos en función del logaritmo de la concentración medida en porcentaje en peso. Por otro lado, se realizó el tratamiento y limpieza de la muestra mineral a utilizar.

Para la determinación de adsorción estática, se puso en contacto, mediante agitación constante, cierta cantidad de roca tamizada con disoluciones a diferentes concentraciones del surfactante entre 100 – 4000 ppm en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada en el caso de la adsorción a $T = 25^{\circ}\text{C}$, y a una concentración preestablecida de 2000 ppm para la adsorción a $T = 70^{\circ}\text{C}$ en los diferentes tipos de agua utilizados, esto debido a razones de tipo técnico-económicas. Al concluir el proceso de adsorción, se determinó la concentración al equilibrio de los sistemas por HPLC y con los datos a temperatura ambiente, se obtuvieron las isotermas de adsorción correspondientes, cuyo comportamiento permitió establecer las tendencias de adsorción seguidas, y a partir de ellas, conocer la capacidad de adsorción máxima de la calcita, la adsorptividad de los sistemas, la formación de monocapas de CAHS sobre el mineral, así como la factibilidad de la adsorción de acuerdo con el contenido de iones en el medio a temperatura ambiente.

I. INTRODUCCIÓN

Los yacimientos mexicanos, que en su gran mayoría se trata de reservorios maduros de tipo calcáreo naturalmente fracturados, para ser considerados hoy en día como productivos, requieren de la implementación de la fase tres de extracción de crudo que corresponde a la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos. Por ello, en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), se han estado desarrollando nuevos productos químicos con el fin de aumentar el factor de recuperación del crudo alterando las propiedades fisicoquímicas que caracterizan a los yacimientos, tales como viscosidad, tensión superficial o mojabilidad del sistema roca-aceite. Concretamente, el análisis de los fenómenos de adsorción que se presentan tanto en los nuevos productos, como en productos comerciales, tiene por objetivo proporcionar datos confiables que puedan ser utilizados en otras áreas de aplicación como simulación de yacimientos para evaluar la efectividad y los costos de aplicación de un determinado compuesto a escala.

Hay que tomar en cuenta que esta fase de extracción de crudo se encuentra en desarrollo en el país, por lo que, para verificar la funcionalidad de la información obtenida a partir del presente estudio, es necesario darle continuidad con trabajos posteriores, así como realizar otros tipos de pruebas con el mismo enfoque para corroborar la eficacia de los métodos desarrollados y con ello, tener éxito a futuro en esta rama de la industria petrolera, lo que representaría un gran avance científico y tecnológico para el país y una poderosa herramienta para aprovechar al máximo el potencial productor de los yacimientos petrolíferos.

Con el fin de obtener un mayor grado de confiabilidad en la información recabada, se ha desarrollado una metodología por HPLC para determinar la adsorción de surfactantes por gramo de roca en agua con diferente contenido iónico y a distinta temperatura, así como su CMC en distintos medios a temperatura ambiente para observar por un lado, el efecto de la presencia de iones en solución en dichos parámetros y por otro, el efecto de la temperatura en los procesos de adsorción que podrían presentarse en los yacimientos de aplicación, los cuales se encuentran a ciertas condiciones de temperatura y salinidad, por lo que el trabajo que se presenta a continuación, representa una buena aproximación para la obtención de datos representativos acerca del comportamiento químico del compuesto en estudio.

Cabe señalar que ésta y otro tipo de pruebas se realizan a productos químicos tanto comerciales como desarrollados en el IMP para estimar su optimalidad de acuerdo con las características del medio de aplicación y el análisis costo-beneficio para cada compuesto.

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología por HPLC para determinar la adsorción estática del surfactante zwitteriónico comercial *hidroxisultaina de cocoamidopropilo* (CAHS) sobre roca de tipo calcita en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a 25°C y 70°C.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el tratamiento correspondiente a la muestra mineral de trabajo.
- Llevar a cabo el análisis químico del surfactante *hidroxisultaina de cocoamidopropilo* (CAHS) por termogravimetría y espectrofotometría de Infrarrojo para verificar su composición y naturaleza química respectivamente.
- Determinar las condiciones óptimas de operación del HPLC para el estudio del producto en cuestión.
- Realizar el estándar de calibración del compuesto en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a temperatura ambiente.
- Determinar la CMC del surfactante en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a temperatura ambiente a partir de datos obtenidos mediante los estándares de calibración.
- Obtener las isotermas de adsorción de CAHS sobre roca de tipo calcita en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a 25 °C.
- Definir la tendencia de adsorción que presenta el compuesto en los diferentes medios de trabajo en base al comportamiento de los gráficos obtenidos.
- Estimar el valor de los parámetros involucrados en los modelos matemáticos elegidos para describir los procesos de adsorción presentados e interpretar su significado físico.

III. MARCO TEÓRICO

III.1. SURFACTANTES¹⁻³

III.1.1. Definición

Un surfactante (contracción de las palabras inglesas "*surface-active substances*") es un compuesto, generalmente con un peso molecular entre 200 – 650 Da, que modifica las propiedades físicas de una superficie o interfase, reduciendo su tensión superficial, por lo que también se le conoce como *tensoactivo*. Se caracterizan por tener en su estructura química una parte hidrofóbica (no polar) y una hidrofílica (polar) (Fig.1). La primera la constituye la cola del surfactante y puede ser: una cadena alifática (8 – 12 C) o con grupos aromáticos, una cadena alquil éter o una cadena fluorocarbonada o de siloxano. La segunda la conforma la cabeza de la estructura y es la que define el tipo de surfactante, ya que puede ser no iónica o iónica.

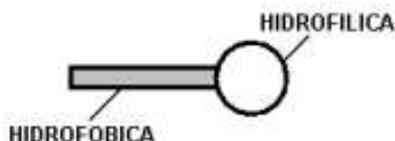


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de surfactante

III.1.2. Aplicaciones

Por sus propiedades, los surfactantes se encuentran en numerosos productos tales como: detergentes, pinturas, adhesivos, cosméticos, etc.

III.1.3. Clasificación

Los surfactantes se pueden clasificar en función a la carga eléctrica que presenta la parte superficialmente activa de sus moléculas y a sus propiedades fisicoquímicas:

III.1.3.1. Surfactantes iónicos

Un tensoactivo es considerado como iónico si su grupo hidrofílico está cargado eléctricamente.

III.1.3.1.1. Surfactantes catiónicos

Son aquellos que en disolución acuosa se disocian en una parte anfífila, constituida por sales de amonio cuaternario o de alquilaminas con cadenas de 8 – 25 C, y un anión, generalmente Cl^- , Br^- , OH^- ó SO_4^{2-} . Su principal aplicación es en el tratamiento de textiles y como antisépticos y bactericidas y ocasionalmente como suavizantes de tipo enjuague. Entre los más comunes están el cloruro de benzalconio y el bromuro de hexadecil trimetilamonio (HTAB).

Este grupo se subdivide en:

- a) Alquil aminas
- b) Alquil imidazolinas
- c) Aminas etoxiladas
- d) Cuaternarios
 - Sales de alquil bencil dimetil amonio
 - Sales de amonio heterocíclicas
 - Sales de tetraalquil amonio

III.1.3.1.2. Surfactantes aniónicos

Son aquellos que en disolución acuosa se disocian en una parte anfífila, que generalmente contiene los grupos aniónicos: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^{2-}$ ó $-\text{PO}_4^{3-}$ unidos a una cadena alquílica lineal o ramificada de 10 – 14 C, y en un catión, que por lo regular es un metal alcalino o un amonio cuaternario.

A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbencen sulfonatos (LABS), alquil sulfatos (AS), jabones y espumantes como el lauril éster sulfato, etc. Las ventajas que presentan son bajos costos de fabricación, biodegradabilidad y baja toxicidad.

Este grupo se divide a su vez en cinco familias:

- a) Acil-aminoácidos y sus sales
- b) Ácidos carboxílicos y sus sales
- c) Ésteres del H_3PO_4
- d) Ácidos sulfónicos y sus sales
- e) Ésteres del H_2SO_4

III.1.3.2. Surfactantes no-iónicos

Son aquellos que en solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: -OH, -SH, -O-R ó -COO-R. Una gran parte de este tipo de surfactantes son alcoholes grasos o fenoles etoxilados.

Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones en solución y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Tienen la ventaja de ser compatibles con la mayoría de los productos químicos. Se utilizan en fármacos y cosméticos y como emulsificantes y solubilizantes en alimentos.

III.1.3.3. Surfactantes anfóteros o zwitteriónicos

Son compuestos que presentan en su parte anfífila grupos aniónicos y catiónicos simultáneamente, constituida por una cadena alquílica lineal saturada de 12 – 18 C y un nitrógeno cuaternario unido a un radical aniónico, por lo que son productos muy estables tanto en sistemas ácidos como en básicos.

Tienen la particularidad de que su comportamiento químico cambia en función del pH del medio en el que se encuentran: en medio básico son aniónicos, en medio ácido catiónicos y en medios neutros tienen forma intermedia híbrida. Este tipo de surfactantes se emplea sólo en casos particulares debido a su alto costo. Se utilizan en shampoos y algunos producen alto volumen de espuma. Ejemplos de ellos son los aminoácidos, las betainas y los fosfolípidos.

Se dividen en dos familias:

- a) Acil-aminoácidos y derivados
- b) N-alquil-aminoácidos

III.1.4. Micelas

III.1.4.1. Definición^{4,5}

Las micelas son agregados monoméricos de surfactante, por lo general de diámetro pequeño (< 2 nm), cargados eléctricamente, que se adhieren a una partícula de una sustancia que se encuentra en un medio en el que no es soluble. Las micelas regularmente tienen forma entre elipsoide y esférica.

En disoluciones acuosas, las micelas se forman cuando las colas de las moléculas de surfactante se orientan hacia el centro de la estructura, mientras que las cabezas se orientan hacia el exterior de la superficie. (Fig. 2).⁶

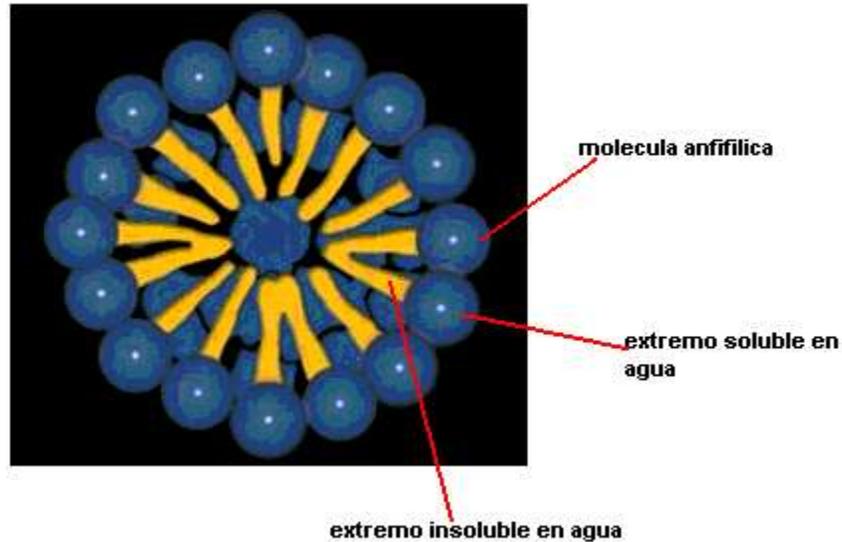


Figura 2. Estructura de una micela en un medio polar⁶

III.1.4.2. Formación de micelas⁷

La formación de micelas implica que los solutos en superficies activas tienden a formar agregados de tamaño coloidal en solución. Es importante debido a que los fenómenos interfaciales, tales como la detergencia y la solubilización, dependen de la existencia de micelas en solución.

Este fenómeno se ve grandemente favorecido por la adición de sales, ya que los electrolitos reducen la repulsión entre partículas ionizadas.

III.1.4.3. Concentración micelar crítica (CMC)⁸⁻¹⁰

Es la concentración mínima requerida de un surfactante a partir de la cual comienzan a formarse las primeras micelas espontáneamente en una disolución.

A medida que aumenta la concentración de surfactante, las moléculas tienden a colocarse en forma de monocapas, originando una fuerte disminución de la tensión superficial. Una vez que se alcanza el valor de la CMC, la tensión permanece constante o no cambia de

manera significativa; sin embargo, se observan cambios bruscos en otras propiedades fisicoquímicas como conductividad eléctrica, presión osmótica, turbidez, presión de vapor, punto de congelación, densidad, dispersión de luz, etc., por lo que éstas pueden utilizarse para su determinación⁵ (Fig.3)¹¹.

El valor de la CMC depende del tipo de molécula, concretamente de su balance hidrofílico/lipofílico (HLB, por sus siglas en inglés) y de las características de la disolución (fuerza iónica), de manera que su valor es inversamente proporcional a la longitud de la cadena hidrocarbonada y a la carga de contraiones en solución.

Para determinarla, se grafica alguna propiedad fisicoquímica del surfactante en función de su concentración. Un notable cambio de pendiente indica la CMC. Los métodos más empleados se basan en la variación de la tensión superficial (en todos los tipos de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las disoluciones (sólo para surfactantes iónicos). Puesto que la transición no es siempre muy nítida, se obtiene en general al extrapolar las tendencias observadas encima y por debajo de la zona de cambio de variación.

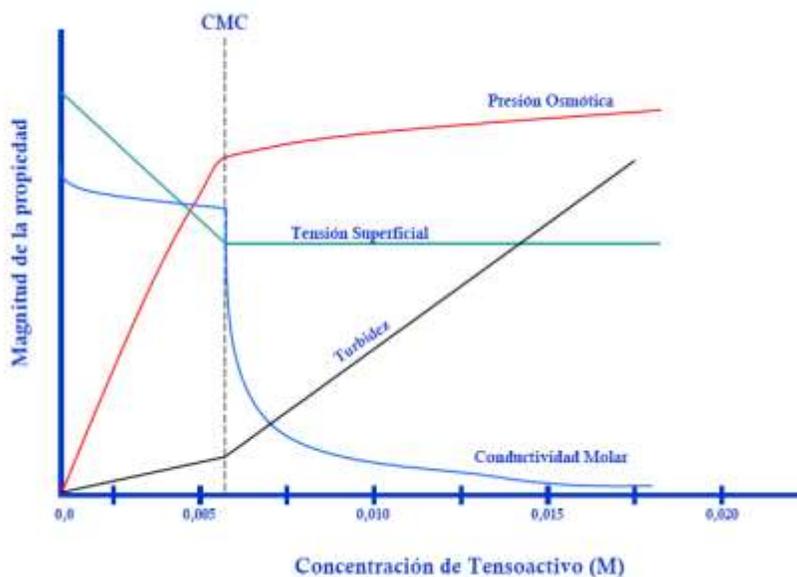


Figura 3. Propiedades físicas de un tensoactivo para determinación de CMC¹¹

III.2. RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS

III.2.1. Introducción

En la producción de petróleo, la extracción del crudo se lleva a cabo en tres fases¹²:

Fase 1 (Recuperación Primaria): Debido al efecto de gradiente de presión que hay entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento, el petróleo drena naturalmente hacia los pozos.

Fase 2 (Recuperación Secundaria): Cuando la presión del pozo disminuye, se inyecta dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el crudo para mantener un gradiente de presión. Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene un estimado del 65 – 70 % de crudo.

Fase 3 (Recuperación Terciaria): Cuando la presión del pozo disminuye en la fase 2, se hace uso de la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos “EOR” (*Enhanced Oil Recovery*, por sus siglas en inglés) o fase 3, la cual es un proceso tecnológico que integra diferentes métodos cuyo objetivo es incrementar el factor de recuperación del hidrocarburo en el yacimiento. Entre los métodos utilizados en Recuperación Mejorada se encuentran:

- a- Productos químicos que reduzcan el aceite remanente atrapado en el medio poroso por fuerzas capilares.
- b- Productos químicos que controlen la movilidad de los fluidos para mejorar el barrido.
- c- Productos químicos que aumenten la viscosidad del agua lo cual conduce a una mejora en la relación de movilidad agua/aceite.

III.2.2. Desarrollo de la Recuperación Mejorada en yacimientos carbonatados

Por otro lado, la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos ha recibido particular atención durante los últimos años, debido a que cerca del 50% de los yacimientos conocidos en el mundo son del tipo carbonatados y la recuperación promedio de hidrocarburo a nivel mundial es mucho menor del 30%. Esto se debe a que los carbonatos se caracterizan por ser a menudo altamente fracturados con baja permeabilidad relativa y además, alrededor del 90% de los depósitos carbonatados se consideran desde neutros hasta preferentemente mojados por aceite, por lo que la inyección de agua usualmente no funciona al impedirse la imbibición espontánea de ésta desde las fracturas hacia la matriz del mineral, debido a que la presión capilar es menor a cero ($P_c < 0$).

La carga de la interfase roca-agua es determinada por el pH y por el potencial efectivo de iones determinantes presentes en el agua. En acuíferos sedimentarios de origen marino, el

crudo está saturado de Na^+ por la salinidad presente en el agua de mar, mientras que en agua de formación presenta una alta concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , de manera que la superficie del mineral presenta carga positiva¹³.

En la industria petrolera se ha implementado el uso de surfactantes¹⁴⁻¹⁶ para reducir el aceite remanente atrapado en el medio poroso por fuerzas capilares y el uso de espumas^{17,18} en yacimientos naturalmente fracturados, para controlar el avance de gas en pozos terminados cerca del área de contacto gas-aceite. En estas aplicaciones la estabilidad de la espuma juega un papel sumamente importante, la cual depende de:

- a) La estructura química del surfactante que se utilice para generarla.
- b) Condiciones de temperatura, presión y salinidad que se tengan en el yacimiento.

Por otra parte, la piedra caliza es una roca sedimentaria integrada principalmente por el mineral calcita ‘carbonato de calcio’ (Fig.4) que contiene a menudo cantidades variables de sílice en forma de pedernal y arcilla. Puede disolverse en aguas subterráneas o precipitar en ellas, dependiendo de varios factores como la temperatura del agua, el pH, y las concentraciones de iones disueltos. Presenta una solubilidad inversa en la cual llega a ser menos soluble en agua conforme aumenta la temperatura.

La piedra caliza puede ser cristalina, clástica, granular, o masiva, dependiendo del método de formación¹⁹.

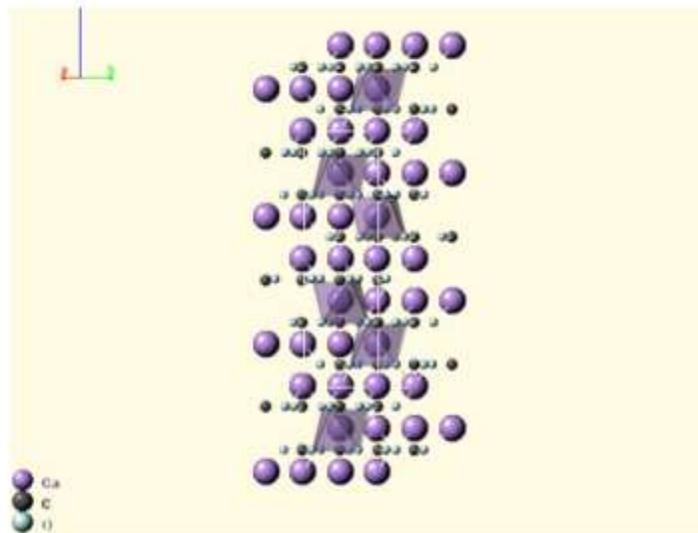


Figura 4. Arreglo molecular para el CaCO_3 ¹⁹

III.3. ADSORCIÓN

III.3.1. Definición de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de otra fase generalmente sólida.

La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase que adsorbe se llama "adsorbente".

III.3.2. Características de la adsorción

Las características principales de la adsorción son:

- 1) La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de las características y del tratamiento previo de la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza química del adsorbato; normalmente es mayor al aumentar la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato.
- 2) Es un proceso generalmente rápido cuya velocidad aumenta con la temperatura, pero disminuye cuando aumenta la cantidad adsorbida.
- 3) Es un proceso espontáneo y en general se asocia con un aumento en el orden del adsorbato, por lo que se trata de un proceso exotérmico, lo que indica que al aumentar la temperatura disminuye la adsorción.

III.3.3. Tipos de adsorción

Se puede distinguir tres tipos de adsorción según el tipo de atracción entre el adsorbato y el adsorbente: de tipo eléctrico, de tipo físico o de naturaleza química.

La adsorción de tipo eléctrico se da por intercambio iónico y se le llama *adsorción por intercambio*, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, en igualdad de condiciones, la carga que presenten es el factor determinante en la adsorción. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción. Los procesos de intercambio iónico involucran principalmente al Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , de los cuales los de intercambio Ca^{2+} - Na^+ son los más comunes dentro de los sistemas naturales. El que la reacción se produzca en una u otra dirección dependerá de las características del material de intercambio y, sobre todo, de la composición química de la solución en contacto.

La adsorción debida a fuerzas físicas o de dispersión se llama *adsorción física* o *fisisorción*. En este caso, las moléculas adsorbidas no están fijas en un lugar específico de la superficie, sino más bien se trasladan libremente dentro de la interfase. Este tipo de adsorción, en general, predomina a bajas temperaturas.

En la adsorción química o *quimisorción*, el adsorbato interactúa con el adsorbente por medio de enlaces químicos. Este proceso se suele favorecer a altas temperaturas.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción.²⁰

III.3.4. Fenómeno de adsorción

La adsorción ocurre de la siguiente manera: cuando se utilizan surfactantes a bajas concentraciones en una interfase agua – aceite que está en contacto con un sólido, éste puede modificar las energías interfaciales líquido – líquido o líquido – sólido. Este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto o en la mojabilidad de un líquido u otro por el sólido.

La adsorción es un fenómeno dinámico que se contrarresta por la desorción. El equilibrio adsorción - desorción se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una menor energía libre. En consecuencia, se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, dando como resultado la formación de una monocapa. En dicha monocapa las moléculas de surfactante están arregladas geoméricamente de acuerdo a su orientación polar – apolar²¹ (Fig.5).

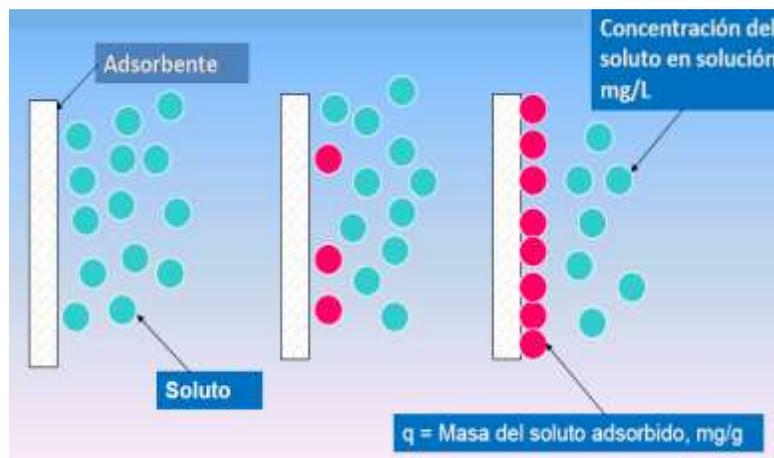


Figura 5. Representación gráfica del fenómeno de adsorción²²

III.3.5. Características de los adsorbentes

Un adsorbente debe tener una gran capacidad y velocidad de adsorción, así como una gran área superficial y una estructura porosa para que las moléculas del adsorbato se transporten hacia los sitios activos del adsorbente.

III.3.6. Características de los adsorbatos

Una propiedad importante para un surfactante es su capacidad de asociación, que se define como un fenómeno impulsado por efectos hidrófobos cuando se añade más surfactante a una solución acuosa. La primera manifestación de la tendencia a asociarse se observa cuando se forma una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase, lo que indica que el área interfacial se saturó a una concentración dada de surfactante donde la tensión interfacial permanece constante. A partir de esta concentración, las moléculas que ya no pueden estar en la interfase comienzan a formar micelas²³⁻²⁸.

III.3.7. Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. Una isoterma de adsorción es la relación matemática entre la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente y la concentración del adsorbato en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante²⁹.

La mayoría de las isotermas pueden agruparse en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Fig.6). Las primeras cinco fueron propuestas originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y se conocen como clasificación BDDT o clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como 'isoterma escalonada'³⁰:

- ❖ **Tipo I:** El adsorbato cubre la superficie del adsorbente hasta formar una monocapa y entonces la adsorción se detiene. Este tipo de isotermas es característico de materiales microporosos cuya alta energía de adsorción favorece el proceso a bajas presiones. Una vez que se ha completado el volumen de los microporos, la isoterma se mantiene casi constante en un amplio rango de presiones. Su comportamiento se ajusta a la isoterma de Langmuir.
- ❖ **Tipo II:** Tras formar una monocapa, el adsorbato continúa adsorbiéndose en multicapas. Es común en procesos de adsorción física en los que las interacciones entre el surfactante son poco específicas. Este tipo de adsorción es característica de sólidos macroporosos o no porosos. En dichos sistemas se da la total reversibilidad

de la isoterma de adsorción-desorción (ausencia de histéresis). Este tipo de comportamiento se puede ajustar a la ecuación de *BET*.

- ❖ **Tipo III:** Corresponde también a una adsorción en multicapas, pero en este caso, la constante de equilibrio de formación de todas las capas es igual. El adsorbato tiene más o menos la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo o es ligeramente más afín a sí mismo, por lo que una vez que se ha adsorbido una molécula, ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba, lo cual conduce a un recubrimiento desigual de la superficie. Este tipo de isothermas se puede ajustar muy bien al modelo BET.
- ❖ **Tipo IV:** Primero se forma una monocapa y después se forman multicapas hasta alcanzar un espesor máximo a una presión máxima (P_0). Este comportamiento corresponde a la adsorción sobre materiales mesoporosos donde la monocapa inicial deja muchos huecos que terminan por saturarse al alcanzar la presión P_0 (condensación capilar). A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis.
- ❖ **Tipo V:** En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un espesor máximo. Esta tendencia se presenta con un adsorbente rugoso y un adsorbato que interactúa débilmente con éste. La presencia del lazo de histéresis se asocia con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isothermas.
- ❖ **Tipo VI:** Este tipo de adsorción es poco frecuente, pero es interesante desde el punto de vista teórico. Ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, como por ejemplo, en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado³¹. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

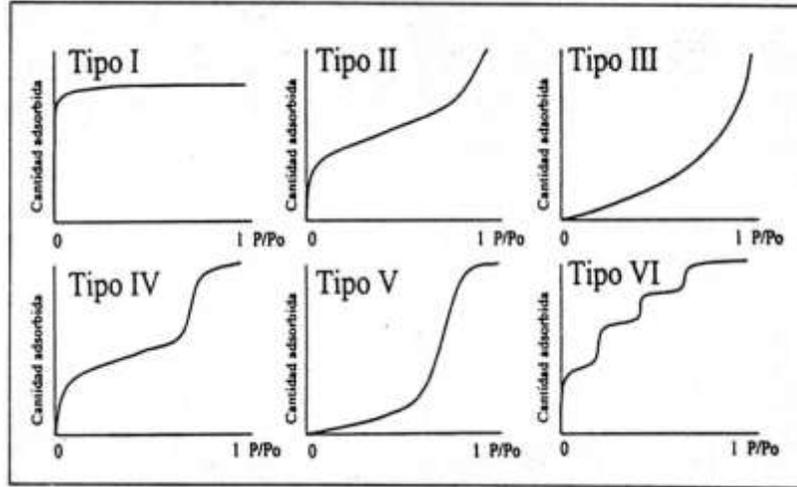


Figura 6. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC³⁰.

III.3.7.1. Isotherma de Langmuir

En 1918 I. Langmuir desarrolló un modelo simple para tratar de predecir el grado de adsorción de la superficie de un sólido. Dicho modelo supone que:

- La superficie tiene un cierto número de sitios activos para la adsorción y todos ellos presentan la misma energía de adsorción.
- La superficie es homogénea y adsorbe al adsorbato en forma de monocapa.
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí).
- Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Cuando el adsorbato se encuentra en solución, la ecuación es:

$$\frac{C_{eq}}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{C_{eq}}{X_m}$$

Donde:

- C_{eq} = Concentración en el equilibrio.
- X = Cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (adsorción en el equilibrio).
- X_m = Cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa por gramo de adsorbente.

- K = Constante de adsorción que depende de la temperatura y que está relacionada con el $\Delta H_{(ads)}$ del sistema.

III.3.7.2. Isoterma BET

Este modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938), supone que sobre la primera capa adsorbida, se pueden adsorber otras moléculas de adsorbato formando multicapas, presentándose dos casos:

- 1) La primera capa se adsorbe por quimisorción y las demás por fisisorción.
- 2) Todas las capas se adsorben físicamente.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- a) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- b) La capacidad de un centro de adsorción no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- c) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo equivalente el calor de adsorción para todas ellas excepto para la primera.

Para un sistema en solución, la ecuación es:

$$\frac{C_{eq}}{X(C_0 - C_{eq})} = \frac{1}{X_m K} + \frac{K - 1}{X_m K} \left(\frac{C_{eq}}{C_0} \right)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución.

III.3.7.3. Otras isothermas

Las isothermas de Langmuir y BET son modelos teóricos. Sin embargo, existen funciones matemáticas que pueden ajustarse mejor a datos experimentales:

- **Isoterma de Freundlich:** Este modelo considera una superficie rugosa (microporosa) del adsorbente y una distribución exponencial de la energía de adsorción de los sitios activos de ésta, así como la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas en los distintos centros activos. Se usa para bajas presiones y es más preciso que el de Langmuir a presiones intermedias. Su ecuación general es:

$$X = K_F (C_{eq})^{1/n}$$

Donde:

- K_F = Capacidad máxima de adsorción del adsorbente.
- n = Intensidad de adsorción que depende de la temperatura y que está relacionada con la afinidad o fuerza de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente (adsorptividad).

➤ Isoterma de Temkin

$$X = A \ln (BP)$$

Donde A y B son constantes empíricas. Se utiliza para sistemas cuya $\Delta H_{(ads)}$ decrece linealmente con X³²⁻³⁵.

III.3.7.4. Obtención experimental

Para obtener la isoterma de un determinado adsorbato, se realizan experimentos en los que se hace pasar una solución de concentración conocida (C_0) por un adsorbente a diferentes pesos. Después de llevarse a cabo la adsorción, se mide la concentración de la solución filtrada (C_{eq}) y la diferencia de concentraciones indica la cantidad de adsorbato adsorbida. Esta diferencia se divide entre la cantidad de adsorbente utilizado y el resultado representa la capacidad de intercambio en el equilibrio (X) que se grafica contra la C_{eq} , que es la concentración ideal de adsorbato en la que cesa el proceso de adsorción (Fig.7)²⁹.

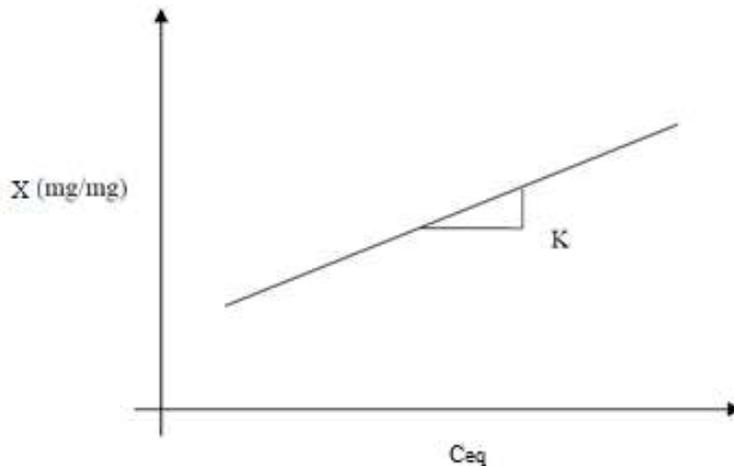


Figura 7. Ejemplo de isoterma de adsorción

Cabe señalar que de acuerdo con otros trabajos^{12,14,26}, es posible obtener isotermas de adsorción mediante un procedimiento inverso: se pesa una cierta cantidad de adsorbente

que se pone en contacto con soluciones a diferentes concentraciones del adsorbato, obteniendo de igual manera información confiable de acuerdo con los datos reportados en la literatura mediante la cual se puede apreciar el rango de concentraciones en el que el adsorbente adsorbe al adsorbato hasta llegar a su capacidad máxima de adsorción.

III.3.8. Aplicación de isotermas de adsorción en Recuperación Mejorada de Hidrocarburos

Por otra parte, se han propuesto varias técnicas para obtener información sobre los procesos de adsorción aplicados a Recuperación Mejorada de Hidrocarburos; en particular, la cromatografía líquida de alta resolución^{36,37} (HPLC) está incrementando su popularidad como una poderosa y efectiva técnica para obtener isotermas de adsorción, describiendo la relación de actividad o equilibrio entre el surfactante en solución y el adsorbente bajo condiciones de yacimiento. De acuerdo con la forma de la isoterma, se pueden definir a simple vista las posibilidades de que ocurra o no el proceso de adsorción^{28,38} (Fig.8).

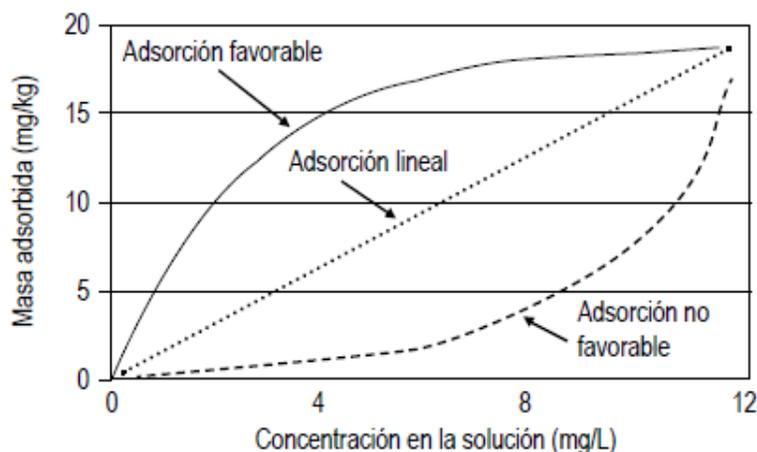


Figura 8. Representación de los tipos generales de isotermas de adsorción para solutos

III.4. CROMATOGRAFÍA

III.4.1. Definición de cromatografía³⁹

Según la definición dada por Keulemans, la cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una que es un lecho cromatográfico de amplio desarrollo superficial que contiene la fase estacionaria y que consiste generalmente en partículas sólidas y pequeñas con gran área superficial, y

está en reposo, y la otra es un fluido que transporta los componentes de una muestra a través del lecho cromatográfico en una dirección definida (fase móvil).

En 1906 Tswett definió la cromatografía como:

“Método en el cual los componentes de una mezcla son separados en una columna adsorbente dentro de un sistema fluyente”.

Recientemente la I.U.P.A.C define la cromatografía de forma más amplia como:

“Método usado principalmente para la separación de los componentes de una muestra, en el cual los componentes son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras que la otra es móvil. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido soportado en un sólido o en un gel (matriz) y puede estar empaquetada en una columna, extendida en una capa, distribuida como una película, etc”.

III.4.2. Aspectos históricos de la cromatografía

El botánico ruso *Mijail Tswett* estableció las ventajas de esta técnica, adoptó la terminología y definió los procedimientos experimentales básicos para llevarla a cabo. Se considera que es el Padre de la Cromatografía. En los años 30 y 40 empezó su desarrollo y aplicación en diferentes procedimientos de experimentación⁴⁰.

La cromatografía como tal adquiere importancia cuando en 1850 el químico F.F. Runge, descubrió que los cationes orgánicos se separaban por migración cuando se depositaba una disolución que los contenía sobre un material poroso, como papel.

La cromatografía se introdujo en los métodos de separación en 1903 y su posterior desarrollo y evolución se dio hacia 1930. La primer técnica cromatográfica fue ideada por Tswett en 1906, quien eligió el término *cromatografía* procedente de las palabras griegas *khromatos* (color) y *graphos* (escrito) para describir la separación de pigmentos vegetales en distintas zonas coloreadas. El mayor desarrollo se produjo en 1930 con Lederer cuando logró separar los colorantes de la yema de huevo. Posteriormente los químicos Khun, Kamer y Ruzucca desarrollaron la cromatografía dentro de la química orgánica e inorgánica⁴¹.

A partir de 1940 los métodos cromatográficos⁴² adquirieron extensión mundial de manera que en este mismo año Tiselius dividió dichos métodos según su proceso de desarrollo en:

- Cromatografía por análisis frontal
- Desarrollo por elución

- Desarrollo por desplazamiento.

III.4.3. Principios físicos^{43,44}

El principio básico de la separación de las sustancias que componen una mezcla, por cromatografía, se basa en una serie de equilibrios sucesivos entre los componentes de la mezcla a separar y las fases involucradas, siendo la base de la separación la velocidad de desplazamiento diferencial de dichos componentes por la fase móvil.

En el proceso de separación se produce una competición entre la fase móvil y la fase estacionaria por el componente; a este proceso se le llama *partición del componente distribuido entre las dos fases* y en él se establece un equilibrio entre la concentración del compuesto en ambas fases, por lo tanto, el avance en el sistema cromatográfico dependerá de la afinidad entre el componente y la fase estacionaria. El componente con menor afinidad se eluirá en primer lugar, desplazándose con mayor velocidad por el sistema cromatográfico mientras que el componente más soluble en la fase estacionaria tenderá a quedar retenido en ella, por lo que su salida será mucho más lenta.

El movimiento de las sustancias durante la cromatografía es el resultado de dos fuerzas opuestas: la fuerza de manejo de la fase móvil y la fuerza resistente o acción de retardo de la fase estacionaria. La fuerza de manejo mueve las sustancias del origen de la columna en dirección al flujo de la fase móvil mientras que la acción de retardo impide el movimiento de las sustancias adhiriéndolas al adsorbente. De esta manera, las moléculas se encuentran alternando entre estar adheridas al adsorbente o permanecer en el flujo, lo que da como resultado que, pese a que el flujo es constante, solo una fracción de las moléculas se está moviendo.

Características

- Selectividad
- Reproducibilidad
- Sensibilidad
- Rapidez

Parámetros

- Naturaleza de la fase estacionaria
- Tamaño de partícula
- Eluyente (composición y flujo)
- Detector

Principales mecanismos de interacción:

- Adsorción superficial
- Partición
- Exclusión molecular
- Intercambio iónico

Las retenciones mencionadas pueden tener origen en dos fenómenos de interacción que se dan entre las dos fases:

1. *La adsorción.*- Es la retención de una especie química por los puntos activos de una superficie; está relacionada con la temperatura y la concentración de las especies.
2. *La absorción.*- Es la retención de una especie química por una masa debido a la tendencia que tienen a formar una mezcla, (*absorción pura*), o a reaccionar químicamente, (*absorción con reacción química*).

III.4.4. HPLC⁴⁵⁻⁵⁰

III.4.4.1. Definición de HPLC

La cromatografía líquida de alta resolución, llamada también *cromatografía líquida de alta presión* (HPLC), es una técnica cromatográfica utilizada para separar los componentes de una mezcla de compuestos por medio de interacciones químicas entre el analito y la columna cromatográfica. La HPLC se considera una técnica instrumental de la Química Analítica.

III.4.4.2. Desarrollo de la HPLC

Con el fin de aumentar la eficiencia en las separaciones, el tamaño de partícula de la fase estacionaria se fue disminuyendo hasta el orden de micrones, lo que generó la necesidad de utilizar alta presión para lograr el flujo de la fase móvil. De esta manera nació la técnica de HPLC. El tamaño de partícula oscila entre 3 y 10 micras y la longitud de la columna entre 5 y 25 cm. Las presiones de trabajo abarcan un rango de 1500 a 2200 psi.

III.4.4.3. Tipos de HPLC

III.4.4.3.1. Cromatografía de reparto

Utiliza como fase estacionaria compuestos unidos químicamente a un soporte sólido inerte de sílice o alúmina. Separa analitos de acuerdo a sus diferencias de polaridad.

El uso de disolventes polares en la fase móvil disminuye el tiempo de retención de los analitos, mientras que los disolventes no polares, tienden a incrementarlo.

III.4.4.3.2. Cromatografía de fase normal

Fue el primer tipo de HPLC y se conoce también como *HPLC de fase normal* (NP-HPLC) o *cromatografía de adsorción*. Este método utiliza una fase estacionaria polar (generalmente sílice) y una fase móvil no polar.

En general, esta técnica es más adecuada para muestras de baja o media polaridad con pesos moleculares menores a 5000 u.m.a. Es capaz de diferenciar isómeros en mezclas (excepto enantiómeros).

El uso de disolventes polares tiende a disminuir el tiempo de retención, mientras que los no polares incrementan dicho parámetro.

III.4.4.3.3. Cromatografía de fase reversa

La HPLC de fase reversa (RP-HPLC) es el tipo más común dada la naturaleza hidrofílica de las muestras de mayor interés (clínico, ambiental, alimenticio, etc). Esta técnica utiliza una fase estacionaria no polar y una fase móvil moderadamente polar.

El tiempo de retención aumenta con el área superficial de la cadena de un compuesto y es inversamente proporcional al tamaño del soluto. De igual forma, los disolventes polares incrementan los tiempos de retención, mientras que los no polares los disminuyen. Por otra parte, la adición de sales tiende a incrementar la tensión superficial de las disoluciones y con ello, el tiempo de retención.

III.4.4.3.4. Cromatografía de exclusión por tamaño

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), conocida también como *cromatografía de permeación* o *filtración en gel* o *de tamiz molecular*, utiliza una fase estacionaria formada por partículas poliméricas o de sílice que contienen una red uniforme de poros los cuales separan las partículas de acuerdo a su tamaño molecular, de manera que las moléculas pequeñas penetran en los poros quedándose retenidas en ellos y las más grandes son excluidas y eluyen fácilmente, por lo que el tiempo de retención es inversamente proporcional al volumen de las moléculas y proporcional al peso molecular. Es una técnica de baja resolución que se utiliza principalmente para el análisis de macromoléculas.

Existen dos variantes: la cromatografía de filtración que emplea materiales blandos e incapaces de resistir presiones mayores a 4 atm y la cromatografía de permeación que emplea materiales de relleno semirígidos o rígidos que pueden resistir presiones muy altas.

III.4.4.3.5. Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía de intercambio iónico (IC), consiste en separar solutos según su carga iónica. Este tipo de separación se basa en la competencia de atracción entre las moléculas de la fase móvil y los iones del soluto por los sitios activos de la fase estacionaria que es una resina de intercambio iónico de diámetro pequeño (1-10 μm) y estructura microporosa, mientras que la fase móvil es generalmente una solución amortiguadora de pH.

Existen dos mecanismos de separación:

- Intercambio aniónico: La fase estacionaria posee carga positiva, por lo que intercambia aniones.
- Intercambio catiónico: La fase estacionaria posee carga negativa, por lo que intercambia cationes.

En general, los intercambiadores favorecen la unión de iones de mayor carga y radio menor.

Un incremento en la concentración del contra-ión (con respecto a los grupos funcionales de las resinas) reduce el tiempo de retención. Disminuyendo el pH se reduce el tiempo de retención en intercambio catiónico, mientras que incrementándolo, se reduce el tiempo de retención en intercambio aniónico.

III.4.4.3.6. Cromatografía de bioafinidad

Se trata de un tipo especial de cromatografía de adsorción sólido-líquido que se basa en las propiedades de sustancias biológicamente activas para formar complejos estables, específicos y reversibles. Las separaciones se basan en el acoplamiento "llave-cerradura", de manera que permite la separación de mezclas proteicas por su afinidad o capacidad de unión a un determinado ligando.

Después de que las muestras que no se unen al ligando se eluyen, la muestra de interés, que queda retenida en la columna, se eluye mediante una solución que contiene ligando libre u otro compuesto que rompa la interacción entre el ligando y la proteína.

III.4.4.4. Instrumentación del cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC)

- Depósito de disolvente.- Debe ser de material inerte y liso para evitar el crecimiento de microorganismos. Puede ser transparente o de color ámbar. En algunos sistemas los depósitos pueden desgasificar lo cual es importante ya que la desgasificación reduce el riesgo de formación de burbujas que pudieran interferir en la cuantificación de los analitos.
- Bomba.- Permite la utilización de empaques de menor tamaño de partícula (10 micras) haciendo pasar la fase móvil a través de la columna bajo presión, por lo que también se llama "sistema de distribución del disolvente". Las bombas permiten trabajar con presiones de hasta 6000 psi (414 atm) y flujos de 0.1-10 mL/min.
- Puerto de inyección.- Las muestras se inyectan en el HPLC a través de un puerto de inyección. La inyección de un puerto comúnmente se compone de una válvula de inyección fija y de otra de inyección variable a través de un bucle. La muestra suele ir disuelta en la fase móvil antes de inyectarse en el bucle; se coloca en una jeringa y se inyecta a través de la válvula de inyección. Enseguida se cierra la válvula y se abre el bucle para inyectar la muestra en el flujo de la fase móvil.
- Columna.- Es el corazón del sistema cromatográfico; en ella se produce la retención de los diferentes compuestos que permite su separación. Constan de un cuerpo, normalmente de acero inoxidable y de un relleno capaz de retener de forma selectiva los componentes de una mezcla con un i.d. definido.
- Precolumna.- Se trata de una pequeña columna (0,5 – 3 cm) colocada entre el inyector y la columna que ayuda a prevenir la entrada de suciedad a ésta. Alargan la duración de las columnas y deben tener el mismo relleno.
- Detector.- Mide la concentración de la muestra. Cuando la muestra llega a la banda del detector, éste responde con un cambio en la señal que se representa como un pico. Se pueden clasificar en: detectores que miden una propiedad de la fase móvil y detectores que miden una propiedad de los solutos.

Principales detectores empleados en HPLC:

- ✧ **UV/Vis:** Consiste en un espectrofotómetro que mide la absorbancia de una muestra al hacerle incidir un haz de luz. Es el detector más usado; emplea lámparas de ^2H , Xe ó W. Actualmente se utilizan dos tipos de detectores: de longitud de onda variable (espectrofotométrico) y de tipo PDA (Detector de Arreglo de Fotodiodos).
- ✧ **Fotodiodos:** Permiten registrar la absorbancia simultánea en todo el rango de UV/VIS. La muestra es atravesada por luz blanca y el policromador dispersa la luz en las diversas longitudes de onda que la componen haciéndolas incidir en los fotodiodos. En cada diodo incide una longitud de onda diferente que manda la información al sistema de análisis de datos.
- ✧ **Índice de refracción:** Mide las variaciones en el índice de refracción de la muestra con respecto al de la fase móvil pura. Sólo se puede utilizar si la elución es isocrática. Son detectores universales que deben estar termostatizados.
- ✧ **Fluorescencia:** Es el detector más usado y preciso. Permite hacer un análisis cualitativo, pues las sustancias al ser excitadas con ciertas longitudes de onda, emiten longitudes de onda en el espectro del UV únicas para cada sustancia.
- ✧ **Conductividad:** Mide de manera continua la conductividad de la fase móvil que eluye de la columna, indicando la presencia de un analito por medio de un cambio en la conductividad.
- ✧ **Electroquímico:** Se basa en la reacción de oxidación/reducción del analito con un electrodo registrándose la intensidad de la corriente que es proporcional a la concentración del analito.
- ✧ **Dispersión de luz:** Son válidos para solutos menos volátiles que la fase móvil. El eluyente es evaporado con una corriente de N_2 hasta que se forma una nube de finas partículas del analito que entran a la zona de detección. Dichas partículas se detectan a través de la luz que procede de un diodo láser y que llega al fotodetector por dispersión.

- Sistema de Adquisición de Datos.- Es un equipo que ejecuta un software especializado diseñado para integrar picos cromatográficos; la altura o el área del pico corresponde a la cantidad de analito presente en la base de datos de calibración. En muchos casos, el software incluye la base de datos y estadística adicional para mejorar la capacidad de análisis, el almacenamiento y la presentación de la información.

III.4.4.5. Funciones de la HPLC

Los métodos por HPLC proporcionan muy buena información de tipo cuantitativo. En los sistemas modernos el análisis de la información obtenida se realiza mediante una computadora acoplada al equipo, lo que permite estandarizar la cromatografía, identificar la naturaleza los picos eluidos y cuantificar su contenido. La identificación de cada señal de la muestra a analizar se realiza comparando los tiempos de retención obtenidos con valores previamente determinados que permiten identificar los componentes presentes en una mezcla de compuestos; la cuantificación se obtiene mediante las áreas integradas de las señales correspondientes de acuerdo con el método analítico seleccionado.

III.4.4.6. Ventajas y desventajas de la HPLC (Tabla 1)

Tabla 1. Resumen de las ventajas y desventajas en el uso del HPLC

Ventajas	Desventajas
Velocidad de análisis	Instrumentación costosa
Alta resolución	Difícil análisis cualitativo
Resultados cuantitativos	No tiene detector universal y sensible
Buena sensibilidad	Elevado costo de operación
Automatización	Experiencia indispensable
Aplicaciones diversas	

III.4.4.7. Aplicaciones

La HPLC es una de las técnicas de separación más ampliamente utilizadas debido a su versatilidad y amplio campo de aplicación. La mayoría consisten en determinaciones de sustancias cuyo análisis por otra técnica resultaría muy difícil. Algunos ejemplos son:

- Compuestos iónicos: aminoácidos, sales inorgánicas, ácidos orgánicos, etc.
- Compuestos de alto peso molecular: polímeros, hidrocarburos polinucleares, productos naturales, etc.
- Compuestos termolábiles y no volátiles: vitaminas, pesticidas, esteroides, plastificantes, drogas y otros productos farmacéuticos.

III.4.4.8. Cromatogramas^{51,52}

Los métodos cromatográficos actuales monitorizan la salida de los componentes y eluyentes separados conectando a la salida del equipo unos aparatos (*detectores*), que permiten detectar y cuantificar pequeñas cantidades de componentes en función de sus tiempos de retención. Si se representan los valores de concentración de dichos componentes contra el tiempo o el volumen de retención, se obtiene unas curvas Gaussianas denominadas *cromatogramas* (Fig.9). (Para mayor información véase Anexo 1: *Principales parámetros de un cromatograma de picos y principales parámetros cromatográficos*⁵²).

En su forma más fundamental, un cromatograma es un registro del área o una señal de tensión en función del tiempo. En un buen funcionamiento del detector (de UV por ejemplo), este voltaje es directamente proporcional a la absorbancia de los analitos.

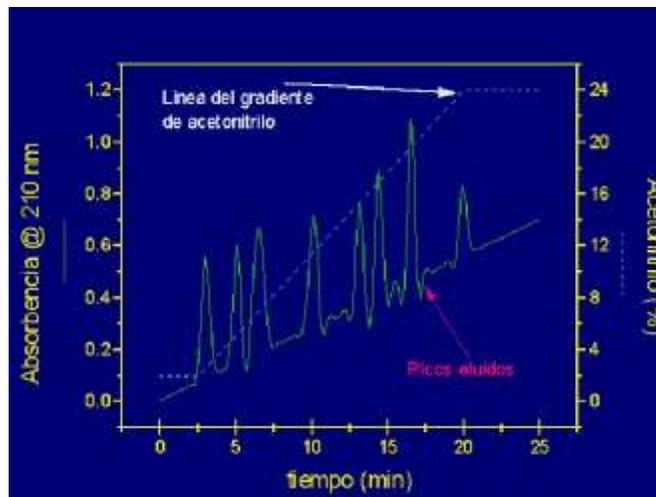


Figura 9. Ejemplo de un cromatograma por HPLC⁵¹

IV. METODOLOGÍA

IV.1. INSTRUMENTACIÓN

IV.1.1. CROMATÓGRAFO DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) CON DETECCIÓN EN UV/VIS⁵³

IV.1.1.1. Descripción del equipo

- ☉ *Equipo:* Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución marca Agilent, modelo 1100 (Fig.10).
- ☉ *Software:* Chem Station for LC 3D, Rev. A.10.01 [1635], © Agilent Technologies 1990-2003 que funciona con una PC marca HP modelo Compaq dc7800 acoplada a una impresora monocromática modelo HP Laser Jet P2055dn.

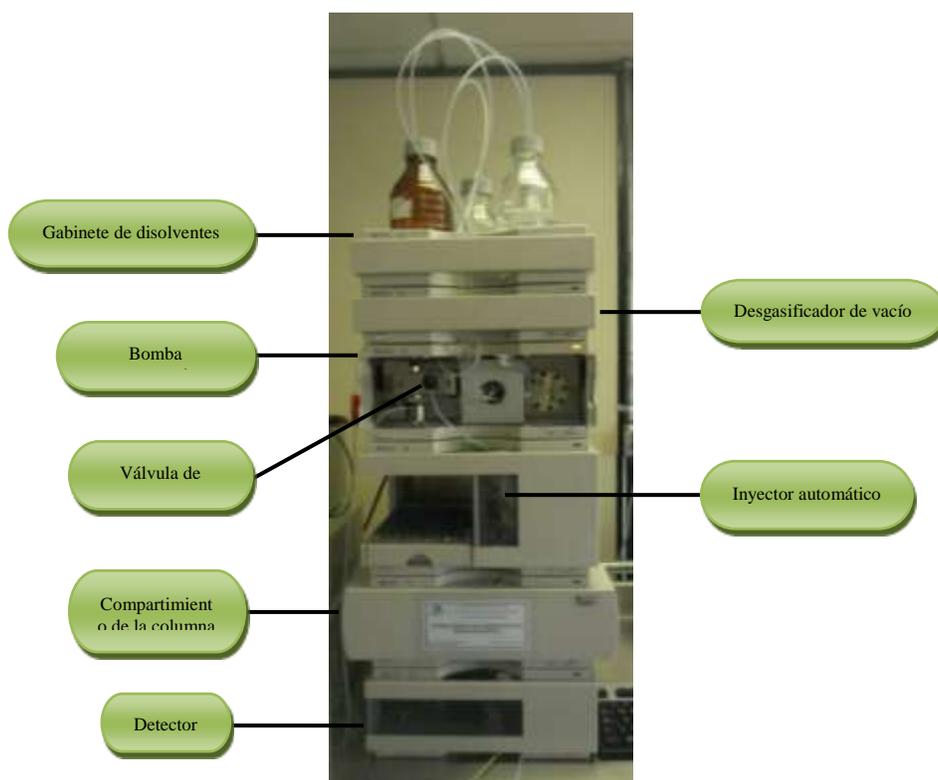


Figura 10. Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución marca Agilent, modelo 1100.

IV.1.1.1.1. Funcionamiento del sistema

El disolvente (eluyente) que se encuentra almacenado en un recipiente sobre un gabinete de disolventes, se bombea a través del sistema, pasando primeramente por un módulo desgasificador. Después pasa a un módulo de bombeo donde puede mezclarse simultáneamente con otros disolventes. Posteriormente se dirige a un módulo de inyección en el cual se mezcla con la muestra introducida.

La mezcla disolvente-muestra se dirige a un compartimiento de columnas que se encuentra a una temperatura preestablecida y pasa a través de la columna de separación. El eluato con la muestra separada pasa por un detector, el cual envía las señales recibidas a un sistema de registro que las traduce en un cromatograma. (Fig.11).

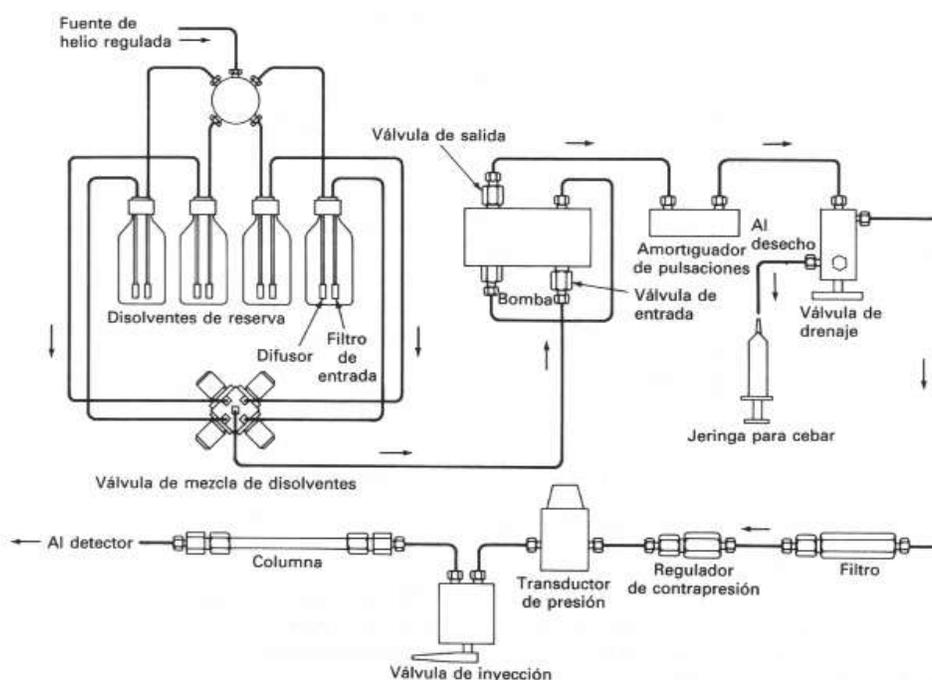


Figura 11. Esquema del funcionamiento de un equipo de HPLC⁵⁴.

IV.1.1.1.2. Funcionamiento de los módulos

- Gabinete de disolventes. Guarda el espacio para cuatro recipientes de almacenamiento de disolventes con 1 L de capacidad.
- Desgasificador de vacío. El disolvente bombeado pasa a través de unas membranas tubulares de plástico y a medida que el disolvente pasa a

través de los tubos de vacío del sistema, el gas que pudiera estar disuelto en el disolvente permea a través de las membranas. La ausencia de gas disuelto asegura la estabilidad del flujo de la fase móvil, un bajo nivel de ruido en la línea base del cromatograma y evita la degradación de la muestra.

- c) Módulo de la bomba. Es una bomba cuaternaria capaz de bombear fase líquida de cuatro canales diferentes. Los disolventes provenientes del desgasificador pasan por una válvula de gradiente multicanal (MCGV) en la cual se lleva a cabo la mezcla de los mismos. Posteriormente los disolventes ya mezclados pasan al sistema de bombeo que consta de dos émbolos y un amortiguador.
- d) Inyector automático. El módulo cuenta con un dispositivo de transporte que controla un brazo robot, una bandeja de posiciones numeradas en donde se colocan los viales de muestra, un sistema de inyección y una válvula de intercambio. El vial en turno es transportado por el brazo robot al asiento de la aguja y la muestra se extrae a un rizo tubular de medición (Loop). La aguja sale del vial y deposita la muestra al conducto de la válvula de intercambio que la direcciona a la fase móvil que proviene de la bomba al compartimiento de la columna. El intervalo de volumen de inyección va de 0.1 a 100 μL .
- e) Compartimiento de la columna. Es un compartimiento termostatzado que cuenta con dos intercambiadores de calor: izquierdo y derecho, de 3 y 6 μL , respectivamente, con un capilar interno de 0.17 mm (di). Un tiempo razonable de estabilización de la temperatura de la columna es de 15 minutos. El intervalo operable es de temperatura ambiente a 55°C.
- f) Detector de arreglo de diodos. Está constituido principalmente por una fuente de deuterio para el intervalo del ultravioleta (190 – 800 nm) y una de wolframio para el del visible (470 – 950 nm), un filtro de Ho_2O_3 , una celda de flujo, una ranura de entrada (Slit) de anchura variable y una matriz de diodos que permite tener acceso simultáneo de la información a diversas longitudes de onda. El detector puede calcular y almacenar durante el análisis hasta 5 longitudes de onda.

IV.1.2. ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO (IR)⁵⁵

IV.1.2.1. Descripción del equipo

- ★ *Equipo:* Espectrofotómetro de Infrarrojo marca BRUKER, modelo TENSOR 27 (Fig.12).
- ★ *Software:* Paquete OPUS™ Version 6.5 Build 6,5,97 (20090227), ©Bruker Optik GmbH 2009 que funciona con una PC modelo SUMITEL acoplada a una impresora monocromática modelo Hp Laser Jet P2055dn.



Figura 12. Espectrofotómetro de Infrarrojo marca BRUKER, modelo TENSOR 27.

IV.1.3. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO TÉRMICO /DIFERENCIAL (TG/DTA)⁵⁶

IV.1.3.1. Descripción del equipo

- ★ *Equipo:* Es un analizador horizontal termogravimétrico y de temperatura diferencial marca PerkinElmer™ modelo Diamond TG/DTA que puede realizar simultáneamente análisis de TG y de DTA (Fig.13). El rango de temperatura de operación va de temperatura ambiente hasta 1,550 °C (normalmente 1,300 °C).
- ★ *Software:* Pyris Software (Thermal Analysis), Version 9.01.0174, © 2007 Perkin Elmer Inc. El sistema funciona en una PC modelo HP 7550 acoplada a una impresora modelo Hp Deskjet 5650.



Figura 13. Analizador de TG/DTA marca PerkinElmer, modelo Diamond TG/DTA.

IV.1.4. ESPECTROFOTÓMETRO DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV/VIS)⁵⁷

IV.1.4.1. Descripción del equipo

- ☛ *Equipo:* Espectrofotómetro de barrido de doble haz para el rango del ultravioleta – visible (UV/VIS) marca PerkinElmer™, modelo Lambda 35 (Fig.14). Tiene un detector de tipo fotodiodo para el haz de referencia y otro para el de la muestra. El monocromador es de rejilla de difracción y las fuentes de radiación son una lámpara de deuterio, para la región del ultravioleta y una de halógeno, para el visible. Tiene una temperatura de operación de 15 – 35°C.
- ☛ *Software:* UV WinLab. Versión 2.85.04. © 2000. PerkinElmer, Inc., que funciona con una PC marca Inter®Core™ modelo Lenovo ThinkVision.

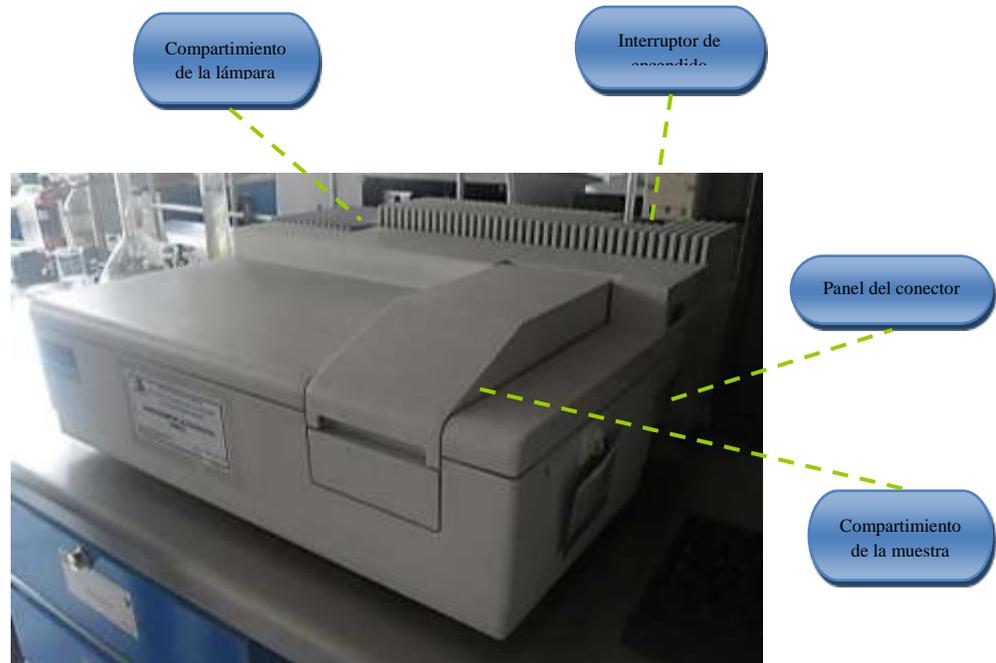


Figura 14. Espectrofotómetro de UV/VIS marca PerkinElmer, modelo Lambda 35.

IV.1.5. EQUIPOS AUXILIARES

IV.1.5.1. Tratamiento de la roca

- Mortero de bronce con pistilo
- Tamiz de pruebas físicas marca MONT-INOX N° 60 con abertura de 0.250 mm y un área abierta de 33.9%.
- Parrilla de calentamiento marca Barnstead Thermolyne, modelo Type 2200 de 400 °C.

IV.1.5.2. Manejo del equipo

- Sistema de filtración para disolventes grado HPLC marca Wheaton.

La unidad consiste en un embudo de vidrio con 1 L de capacidad, una abrazadera de tornillo enroscado, un soporte redondo de teflón y una base

de filtro/adaptador con un accesorio de fijación a vacío. Igualmente se utilizó una manguera para vacío y papel filtro para agua y metanol grado HPLC⁵⁸ con un diámetro de poro de 0.22 y 0.45 micras respectivamente.

- Viales con tapa enroscada para HPLC con capacidad de 1.5 mL marca Agilent Technologies.
- Filtros acrodisco de membrana de polipropileno hidrofílico (GHP) para jeringa de 25 mm certificados para HPLC con un tamaño de poro de 0.45 μm .
- Jeringa de inyección con capacidad de 20 cc marca perfektum® Popper & sons, inc.

IV.1.5.3. Sistemas de adsorción

- Parrillas de calentamiento con agitación Barnstead|Thermolyne marca Cimarec® de 540°C.
- Agitadores magnéticos.
- Vasos de precipitados con capacidad de 100 mL marca KIMAX®
- Embudos de vidrio para filtración a gravedad.
- Balanza analítica marca Scientech, modelo SA 410.
- Papel filtro cualitativo marca Whatman® con un diámetro de poro de 185 mm.
- Sistemas para reflujo.

Compuestos por un recirculador de agua, condensadores Graham, matraces bola de 3 bocas de 50 mL, reóstatos marca StacoEnergy con capacidad de regulación de 100°C, mantillas de calentamiento y termómetros de mercurio marca LAUKA con capacidad de medición de 400°C.

IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.2.1. Sustancias y reactivos

- ◆ Disolventes: metanol y agua grado HPLC (J.T. Baker).
- ◆ Agua de mar muestreada a 8 m de profundidad de la zona de Paraíso, Tabasco, a una distancia aproximada de 10 km de la costa.

∩ *Análisis fisicoquímico*: El agua utilizada se muestreó a una temperatura de 25°C. La salinidad reportada como NaCl fue de 30,800.00 ppm a un pH de 8.00. (Véase Anexo 2: *Análisis fisicoquímico para agua de mar de la zona de Paraíso, Tabasco a 8 m de profundidad*). La cantidad de cationes y aniones presentes en la muestra en mg/L se muestra a continuación⁵⁹:

CATIONES	mg/L
Sodio (Na ⁺)	10,873.00
Calcio (Ca ²⁺)	455.60
Magnesio (Mg ²⁺)	1,302.48
Hierro (Fe ³⁺)	2.02

ANIONES	mg/L
Cloruros (Cl ⁻)	19,927.00
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	2,695.30
Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	0
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	201.30

- ◆ Agua de formación formulada.

∩ *Análisis fisicoquímico*: Se realizó un estudio fisicoquímico a una muestra de agua de formación procedente de un yacimiento de aceite extra-pesado ubicado en la región sur de Tabasco. (Véase Anexo 3: *Análisis fisicoquímico de agua de formación para yacimiento de aceite extra-pesado en el sur de Tabasco*). A partir de los datos obtenidos en dicho análisis⁶⁰, se formuló una solución sintética con características similares a las del agua muestreada para ser utilizada en las pruebas requeridas, tomando como referencia una temperatura de 20°C, salinidad de 203,252.15 ppm (reportada como NaCl), pH de 6.01 y densidad de 1.1338 gr/cm³. La cantidad de cationes y aniones presentes en el agua en mg/L se muestra a continuación:

CATIONES	mg/L
Sodio (Na ⁺)	23,142.62
Calcio (Ca ²⁺)	40,360.00
Magnesio (Mg ²⁺)	3,900.085
Hierro (Fe ³⁺)	1.90
Bario (Ba ²⁺)	91.32
Estroncio (Sr ²⁺)	1600

ANIONES	mg/L
Cloruros (Cl ⁻)	123,300.00
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	50.00
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	109.80

Tomando como referencia esta información, se estableció una metodología, la cual fue desarrollada en el IMP, en la que se propone el tipo de sales que se pueden emplear para la formulación de agua sintética que contenga las mismas cantidades de iones que las del agua muestreada. (Véase Anexo 4: *Metodología para la formulación de agua de formación sintética*).

IV.2.2. Tratamiento de la roca

Se utilizó roca calcita como mineral de trabajo. Dicho material se mandó tamizar en malla N° 60 para tener un tamaño de partícula con un área superficial de 1 m²/g roca. Una vez triturado, se lavó de manera secuencial y a temperatura de reflujo con los siguientes disolventes grado reactivo: hexano, tolueno, cloroformo y metanol, y enseguida se secó en una parrilla de calentamiento a 30 °C. Finalmente se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 horas para asegurar la completa eliminación de disolventes de los fragmentos de roca.

IV.2.3. Determinación de las condiciones experimentales óptimas de operación del HPLC para el análisis del compuesto de estudio.

IV.2.3.1. Procedimiento de manejo del equipo⁶¹

- a) Filtrar los disolventes grado HPLC (metanol y agua) y colocarlos en los recipientes de almacenamiento correspondientes.
- b) Encender el equipo en el siguiente orden de manera secuencial: desgasificador, bomba, inyector, columna, detector, PC.

- c) Desgasificar el equipo. Una vez filtrado el disolvente, verificar la cantidad y establecer el flujo, empezando con 0.5 mL/min: 1) Prender la bomba ($\phi = 0.5$ mL/min) y en 5 minutos aumentar el flujo hasta 2.0 mL/min por 10 minutos con la válvula de purga abierta. Una vez transcurrido este tiempo, detener la bomba. 2) Cerrar la válvula de purga desconectando la entrada de la columna y prender la bomba ($\phi = 2.0$ mL/min) por 10 minutos. 3) Apagar la bomba y conectar la entrada a la columna reduciendo el flujo a 0.5 mL/min (verificar si la columna es compatible con la mezcla de disolventes). Enseguida prender nuevamente la bomba. 4) Pasar la mezcla de eluyentes o el eluyente por todo el sistema sin burbujas por 30 minutos.
- d) Establecer la línea base constante en el equipo.
- e) Teniendo el equipo estable, implementar las condiciones óptimas de operación para el análisis del compuesto a estudiar: mezcla de eluyentes (fase móvil), flujo de trabajo (mL/min), cantidad de muestra inyectada (μL), tipo de columna y temperatura de operación de dicha columna.

IV.2.4. Especificaciones del compuesto seleccionado⁶²

IV.2.4.1. Descripción general

El objeto de estudio del presente trabajo es el surfactante zwitteriónico *hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS)* el cual fue adquirido mediante una compañía proveedora de productos químicos para la elaboración de materiales desarrollados en el IMP. A continuación se presenta una descripción general del compuesto en cuestión (Tabla 2):

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de CAHS

<i>Aspecto físico</i>	<i>Viscosidad (cps)</i>	<i>Densidad (g/mL)</i>	<i>pH</i>	<i>Punto de ebullición</i>	<i>Grupos químicos</i>
Líquido color amarillo (25°C)	150 (25°C)	1.112	7 - 9 (10% en H ₂ O)	100°C	Betainas de amidopropilo, sultainas

IV.2.4.2. Aplicaciones

Shampoos, jabones en barra, geles de baño, limpiadores faciales, incrementadores de espuma, agentes viscosantes, cuidado de superficies difíciles, jabón líquido para manos, cuidado de vehículos, removedores de pintura y tintes para el cabello.

IV.2.5. Análisis químico del compuesto en estudio

Se llevó a cabo el estudio del surfactante CAHS por análisis Termogravimétrico Térmico/Diferencial (TG/DTA) y por espectrofotometría de Infrarrojo, así como su espectro de absorción para determinar el máximo de absorción del compuesto en UV a diferentes concentraciones en agua grado HPLC.

IV.2.6. Realización de estándares de calibración en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a T. amb.

Se realizaron varias disoluciones a diferentes concentraciones del surfactante CAHS en un intervalo de 40 a 5000 ppm en los distintos medios de trabajo (agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada), y se colocaron en viales HPLC para ser inyectadas y analizadas por el equipo, ajustando previamente las condiciones de operación del mismo. Con la información contenida en los cromatogramas obtenidos, se realizó el estándar de calibración del compuesto en cada disolvente ($C_{o\text{inical}}$ vs área del pico), detectando la muestra en UV a la longitud de onda correspondiente.

IV.2.7. Determinación de Concentración Micelar Crítica (CMC) a T.amb.

Se calculó el logaritmo (log) de cada una de las concentraciones de trabajo en porcentaje en peso y dicho parámetro se graficó contra el área registrada para cada concentración en el cromatograma correspondiente. Del gráfico resultante, se delimitaron las dos secciones que definían su comportamiento y se colocó la línea de tendencia que seguía cada una. A partir de la intersección de las dos rectas, se determinó el valor de CMC para el surfactante CAHS en los diferentes medios de trabajo.

IV.2.8. Determinación de isotermas de adsorción a T.amb.

Se pesaron 4.00 g de roca calcita tamizada en malla N° 60 en diferentes vasos de precipitados de 100 mL de capacidad. A dichos sistemas se les agregaron 20 mL de las disoluciones de surfactante preparadas anteriormente en los distintos tipos de agua y por un

periodo de 13 horas se mantuvieron en agitación constante a temperatura ambiente. Concluido el tiempo de agitación, se dejaron en reposo durante dos horas y media y después se filtró cada muestra con diferentes filtros para HPLC en distintos viales. Acto seguido, se ajustaron las condiciones de operación del equipo y se procedió a realizar el análisis de las muestras. Al terminar dicho análisis, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes y con los datos del área del pico del compuesto, se realizaron los cálculos pertinentes para determinar las concentraciones al equilibrio y la adsorción registrada para cada sistema de trabajo. Posteriormente, se elaboraron las isothermas de adsorción del compuesto en los diferentes medios acuosos graficando C_{eq} vs adsorción para cada muestra, y en base al comportamiento de las gráficas obtenidas, se determinó su tendencia, así como el valor de las variables involucradas en cada una de acuerdo con el modelo matemático seguido para finalmente interpretar su significado físico.

IV.2.9. Proceso de adsorción a $T = 70^{\circ}C$

Se pesaron 4.00 g de roca calcita tamizada en malla N° 60 en diferentes matraces de 3 bocas de 50 mL de capacidad y se agregaron 20 mL de disolución de surfactante a 2000 ppm en los diferentes medios de trabajo. Una vez preparados los sistemas, se colocaron en mantillas de calentamiento cubriendo las bocas de los matraces con tapones de plástico y un termómetro para mantener la temperatura de trabajo y se mantuvieron a reflujo con agitación constante a $T=70^{\circ}C$ por 13 horas. Concluido el tiempo de agitación, se suspendió el funcionamiento de los sistemas y se dejaron en reposo durante 2 horas y media. Enseguida, se filtró cada muestra primero a gravedad y después con diferentes filtros para HPLC en distintos viales. Posteriormente se ajustó el equipo a las condiciones de operación señaladas anteriormente para obtener los cromatogramas correspondientes para cada sistema de trabajo. Con los datos de área registrados, se realizaron los cálculos pertinentes para determinar la concentración al equilibrio y la adsorción de los sistemas en cuestión.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL SURFACTANTE *HIDROXISULTAINA DE COCOAMIDOPROPILO* (CAHS).

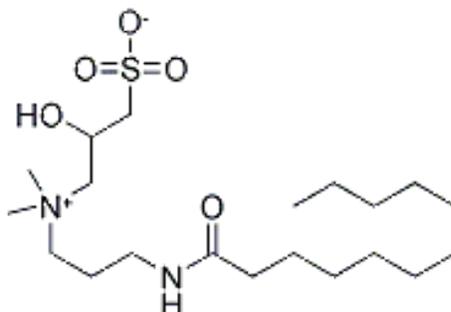


Figura 15. Estructura química de hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS)

Sinónimos⁶³:

- ✧ Hidroxisultaina de cocamidopropilo
- ✧ 2-Hidroxipropanosulfonato de 3(3'-cocamidopropil) dimetil-amonio
- ✧ N{3[N,N-dimetil-N-(2-hidroxipropilsulfonato) amonio]}propil-dodecanamida

V.1.1. Análisis por Termogravimetría

El producto CAHS, objeto de estudio del presente trabajo, se encuentra en solución acuosa. Para verificar la información proporcionada por la compañía proveedora acerca de la composición química de la muestra⁶² se procedió a analizarla por TG/DTA. Los resultados obtenidos se presentan a continuación (Tabla 3 y Fig.16):

Tabla 3. Resultados obtenidos para la composición química de CAHS por TG/DTA

<i>Componente</i>	<i>Porcentaje (%)</i>
Agua	50.5
Hidroxisultaina de Cocoamidopropilo (activo)	42.7
Cloruro de sodio	6.5

Filename: C:\Program Files\Pyr...\TGA-009-11-USO.tdd
Data Collected: 4/27/2011 1:00:54 PM
Operator ID: VYMC
Sample ID: Hidroxisultaina
Sample Weight: 18.810 mg
Comment: Crisof Al, Tin30, 5C/min, Tfin510

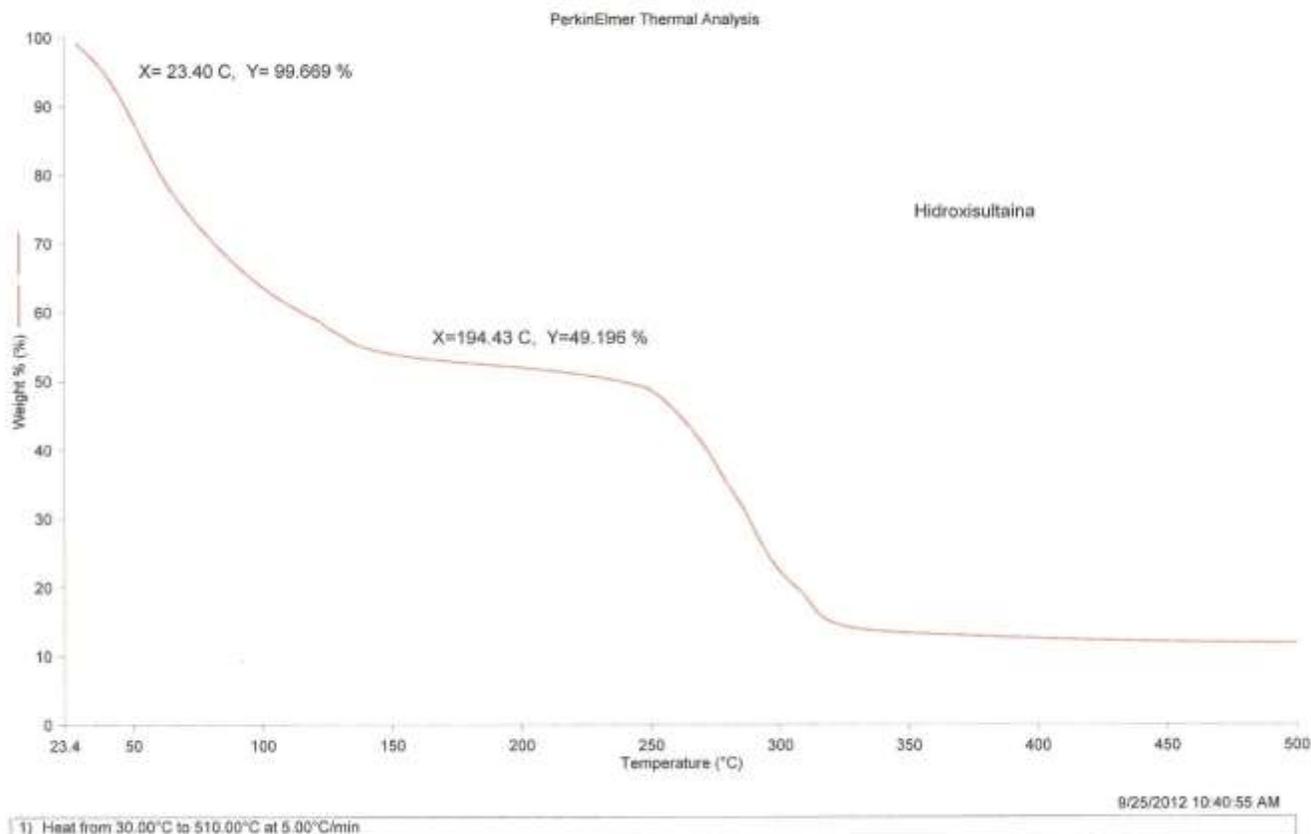


Figura 16. Termograma para CAHS.

A partir de los datos obtenidos se puede hacer la siguiente interpretación: primero se observa la disponibilidad de la muestra a la temperatura inicial de operación (extremo superior izquierdo); posteriormente se distingue el porcentaje de ésta tras sufrir la pérdida de agua y en la parte final del análisis se aprecia el contenido de material inorgánico presente en la misma.

V.1.2. Análisis por Espectrofotometría de Infrarrojo

Para verificar la naturaleza química del analito en cuestión, se realizó su espectro de absorción por Infrarrojo; a partir de dicho estudio, se observó una frecuencia en $\nu = 3304.92 \text{ cm}^{-1}$, característica del grupo hidroxilo, así como en $\nu = 1641.15 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a carbonilo de amida (Fig.17), siendo éstas las señales características del producto CAHS.

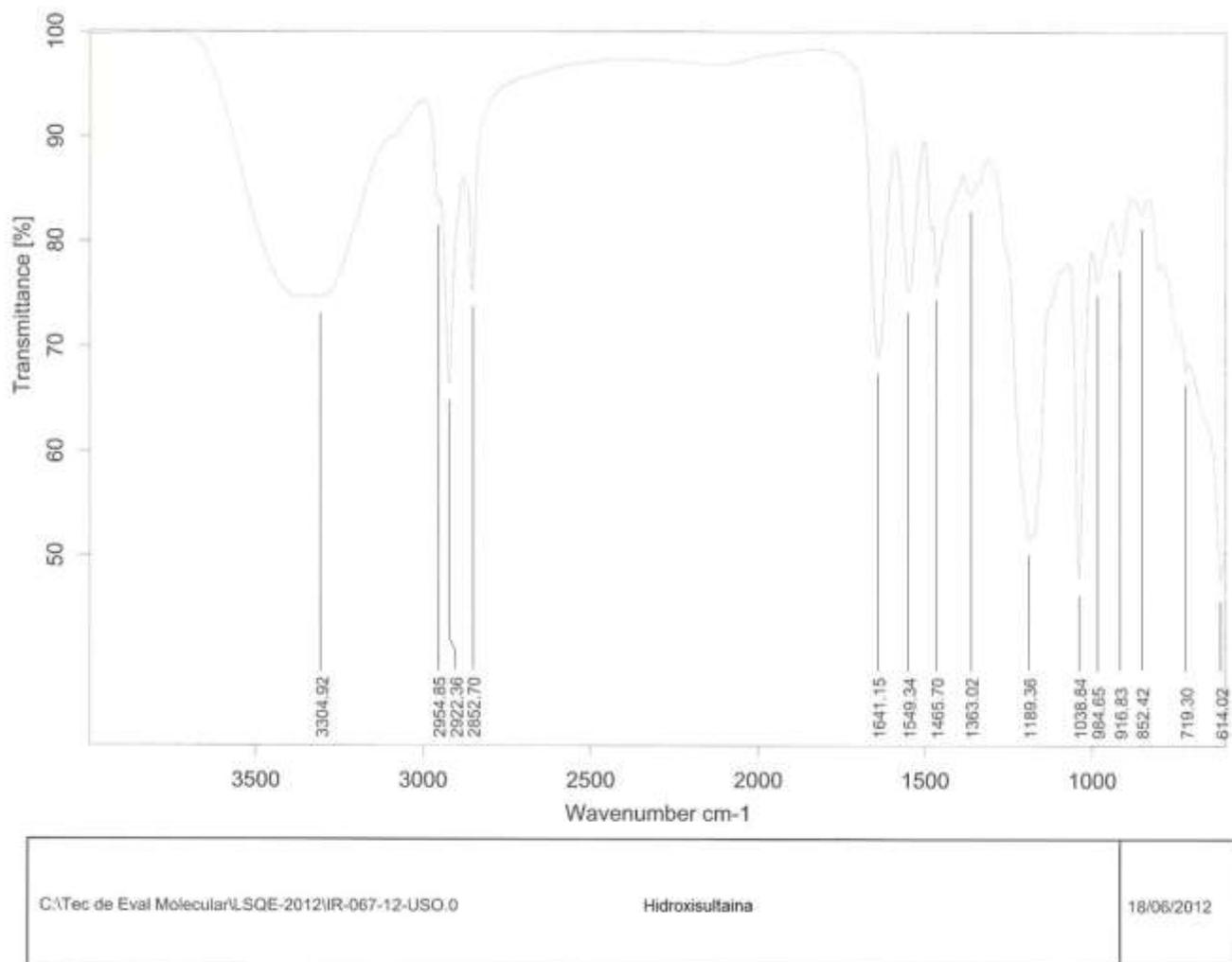
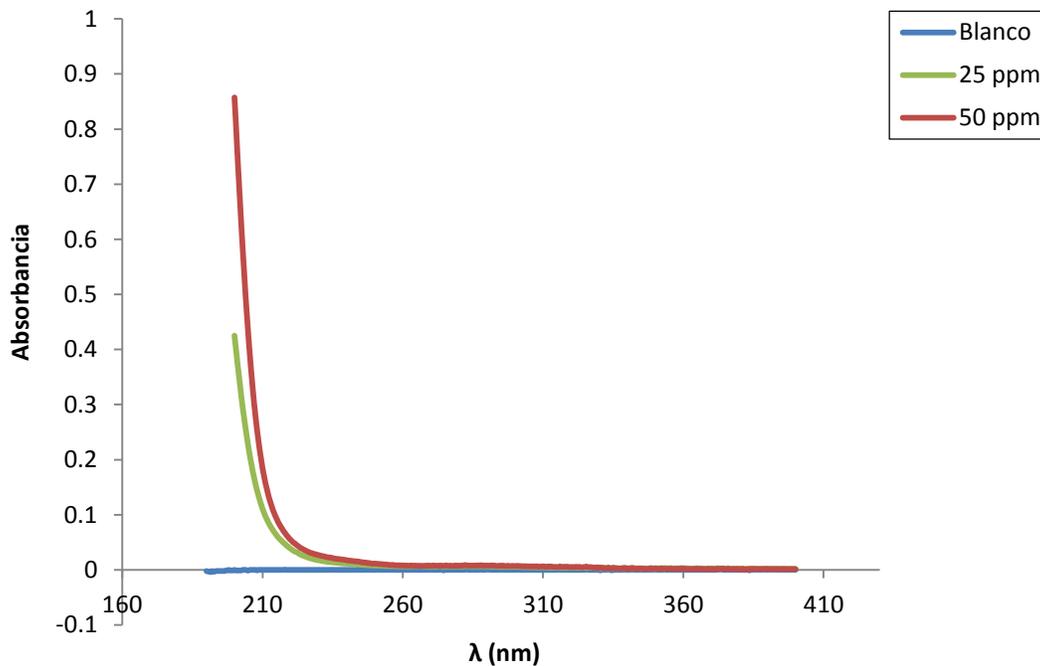


Figura 17. Espectro de Infrarrojo para CAHS.

V.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL HPLC

V.2.1. Análisis por Espectrofotometría de Ultravioleta – Visible

Con el objeto de determinar el máximo de absorción de CAHS, se realizó el espectro de absorción del producto (Gráfica 1) en UV/VIS a diferentes concentraciones (25 y 50 ppm) en agua grado HPLC ya que con este disolvente no se observó ruido en las señales importantes para el compuesto. A partir del gráfico obtenido, se observó que la longitud de onda de máxima absorción para el surfactante es de 215 nm, valor que se tomó como referencia en el detector de diodos y de longitud de onda múltiple (DAD) del HPLC.



Gráfica 1. Espectro de absorción para CAHS en agua grado HPLC a 25 y 50 ppm.

Debido a que la elección de la columna de trabajo está en función de la solubilidad de la muestra, la cual, en este caso, es soluble en disolventes polares, se puede tomar como referencia la información contenida en la figura 24 (véase *Anexo 5: Criterios de selección de una columna para HPLC⁶⁴*). De acuerdo con lo anterior, las columnas en fase reversa trabajan mejor con compuestos hidrófobos solubles en agua como lo es el compuesto en estudio, por lo que se decidió utilizar columnas F.R. C-18 y C-8, de las cuales experimentalmente se obtuvo mejores resultados con la columna C-18.

V.2.2. Descripción de la columna cromatográfica utilizada

Columna de fase reversa C-18 de 3.9 x 300 mm (di) con un tamaño de partícula de 6 μm y un diámetro de poro medio de 60 Å.

V.2.3. Determinación de las condiciones óptimas de operación del HPLC para el análisis de CAHS

Una vez establecido el máximo de absorción, así como el tipo de columna a utilizar, se procedió a determinar las condiciones óptimas de operación del HPLC para el análisis del producto en cuestión.

Para la fase móvil se utilizaron diferentes relaciones v/v del sistema binario metanol/agua, obteniendo una mejor resolución y tiempos de retención con el sistema mencionado en relación 7:3 v/v, un volumen de inyección de 15 μL y un flujo de trabajo de 0.5 mL/min.

Condiciones de operación del HPLC:

- a) *Detector:* UV ($\lambda = 215 \text{ nm}$)
- b) *Columna:* Fase reversa C-18
- c) *Fase móvil:* metanol/agua (7:3 v/v)
- d) *Inyección:* 15 μL
- e) *Flujo:* 0.5 mL/min
- f) *Presión:* 86 Bar

V.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.3.1. Estudio en agua grado HPLC a T.amb.

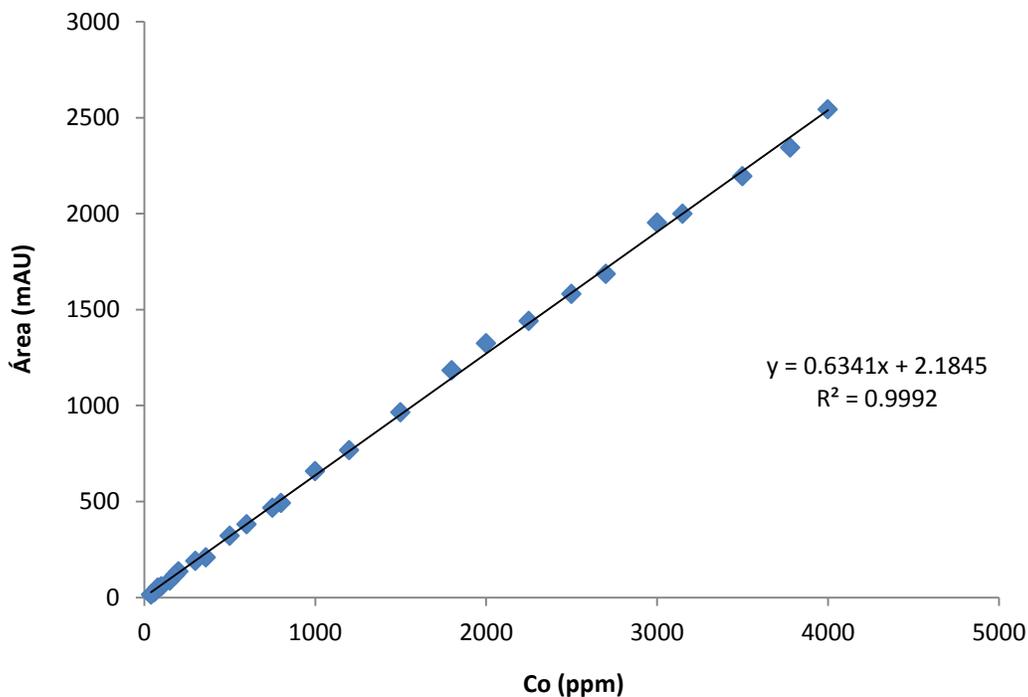
V.3.1.1. Preparación del estándar de calibración

Se preparó 100 mL de una disolución madre a 5000 ppm del surfactante CAHS en agua grado HPLC (J. T. Baker) realizando diluciones con el mismo disolvente a diferentes concentraciones. Dichos sistemas se analizaron por HPLC implementando para ello las condiciones de operación anteriormente especificadas para el equipo, de manera que se obtuvieron los cromatogramas correspondientes (véase Anexo 6: *Estándar de calibración para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.*), detectando la muestra en UV a 215 nm con señal a un tiempo de retención de 19.14 min. A partir de los resultados proporcionados por los cromatogramas (Tabla 4), se realizó el estándar de calibración para CAHS en agua grado HPLC a temperatura ambiente, obteniendo los siguientes resultados de acuerdo con la ley de Lambert – Beer (Gráfica 2):

<i>Ecuación</i>	<i>R²</i>
$y = 0.6341x + 2.1845$	0.9992

**Tabla 4. Datos para el estándar de calibración de CAHS
en agua grado HPLC a T.amb.**

<i>Co (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>
40	15.045
60	28.715
80	51.532
100	58.139
150	87.392
180	116.598
200	135.848
300	190.646
360	208.907
500	321.505
600	381.937
750	467.705
800	493.470
1000	658.695
1200	767.727
1500	964.538
1800	1184.150
2000	1324.290
2250	1440.640
2500	1581.990
2700	1686.370
3000	1953.470
3150	1999.020
3500	2195.580
3780	2344.880
4000	2543.510



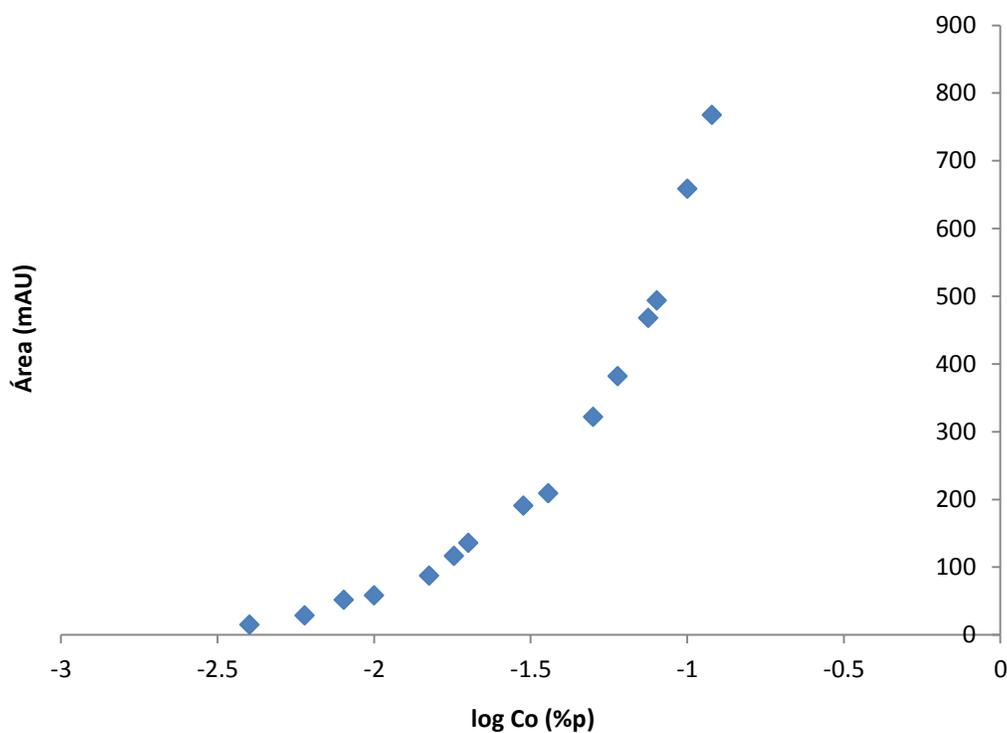
Gráfica 2. Estándar de calibración para CAHS en agua grado HPLC a T. amb.

V.3.1.2. Determinación de CMC

Para obtener la concentración micelar crítica (CMC) de CAHS en agua grado HPLC a temperatura ambiente, se determinó el logaritmo de las concentraciones de trabajo en porcentaje en peso ($\log Co$). Dichos valores se graficaron contra el área registrada para el pico del compuesto en el cromatograma correspondiente para cada concentración del estándar de calibración. Los resultados obtenidos se presentan a continuación (Tabla 5 y Gráfica 3):

Tabla 5. Datos para CMC de CAHS en agua grado HPLC a T.amb.

<i>Co (ppm)</i>	<i>Co (% p)</i>	<i>log Co (% p)</i>	<i>Área (mAU)</i>
40	0.004	-2.398	15.045
60	0.006	-2.222	28.715
80	0.008	-2.097	51.532
100	0.010	-2.000	58.139
150	0.015	-1.824	87.392
180	0.018	-1.745	116.598
200	0.020	-1.699	135.848
300	0.030	-1.523	190.646
360	0.036	-1.444	208.907
500	0.050	-1.301	321.505
600	0.060	-1.222	381.937
750	0.075	-1.125	467.705
800	0.080	-1.097	493.470
1000	0.100	-1.000	658.695
1200	0.120	-0.921	767.727

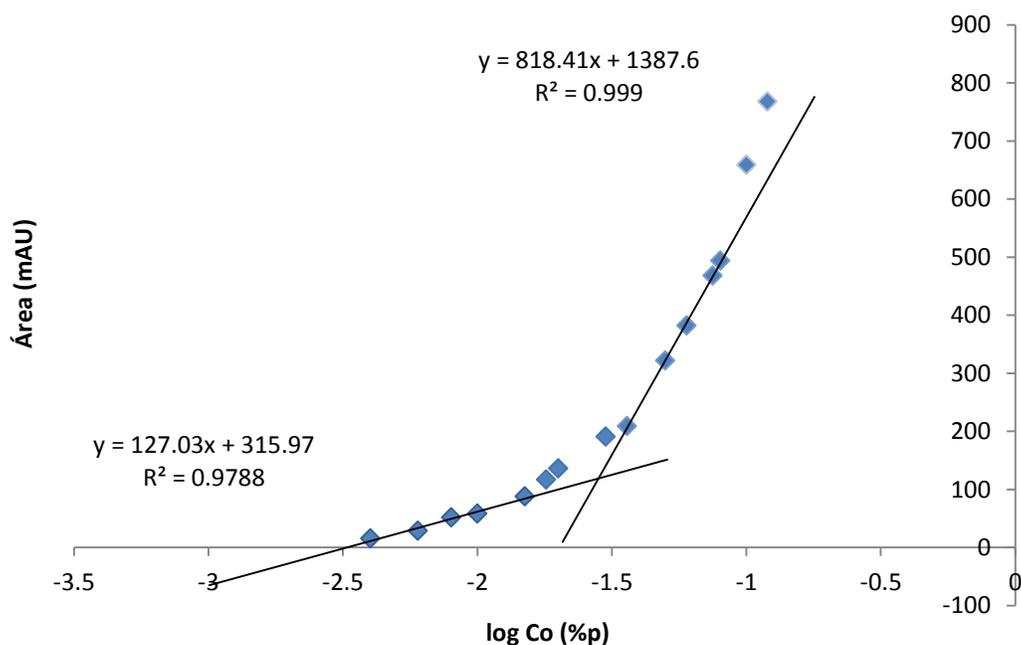


Gráfica 3. CMC para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.

Posteriormente se obtuvo la tendencia lineal de la gráfica dando como resultado dos rectas (Tabla 6). A partir de la intersección de éstas (Gráfica 4), se determinó el valor de CMC para CAHS en agua grado HPLC a temperatura ambiente que fue de $-1.550 \log Co$ (% p) (**281.847 ppm**).

Tabla 6. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS en agua grado HPLC a T.amb.

Recta	Co (% p)	log Co (% p)	Área (mAU)	Ecuación	R ²
1	0.004	-2.398	15.045	y = 127.03x + 315.97	0.9788
	0.006	-2.222	28.715		
	0.008	-2.097	51.532		
	0.010	-2.000	58.139		
	0.015	-1.824	87.392		
2	0.036	-1.444	208.907	y = 818.41x + 1387.6	0.9990
	0.050	-1.301	321.505		
	0.060	-1.222	381.937		
	0.075	-1.125	467.705		
	0.080	-1.097	493.470		



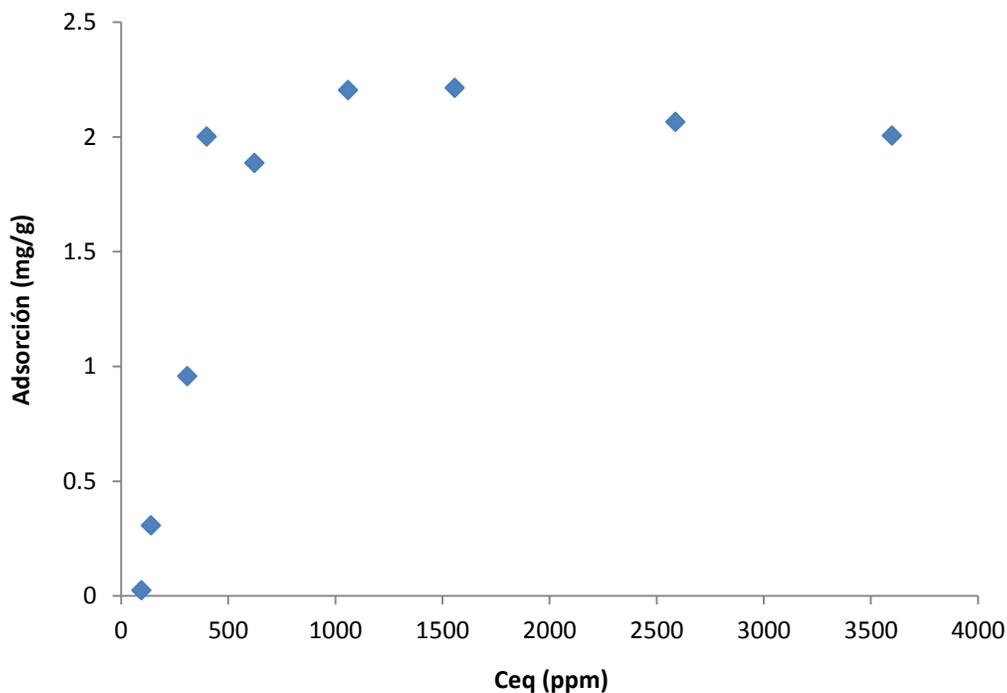
Gráfica 4. Determinación de CMC para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.

V.3.1.3. Determinación de isoterma de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción de CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a temperatura ambiente, se determinó la concentración de los sistemas de adsorción al equilibrio por HPLC a partir de los cromatogramas obtenidos (véase Anexo 7: *Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.*), con señal a un tiempo de retención de 20.02 min. Posteriormente se realizó el cálculo de adsorción ($\text{mg}_{\text{surf}}/\text{g}_{\text{roca}}$) para cada sistema a partir de los datos de área y concentración al equilibrio (Tabla 7) (véase Anexo 8: *Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.*) para obtener el gráfico correspondiente (Gráfica 5):

Tabla 7. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.

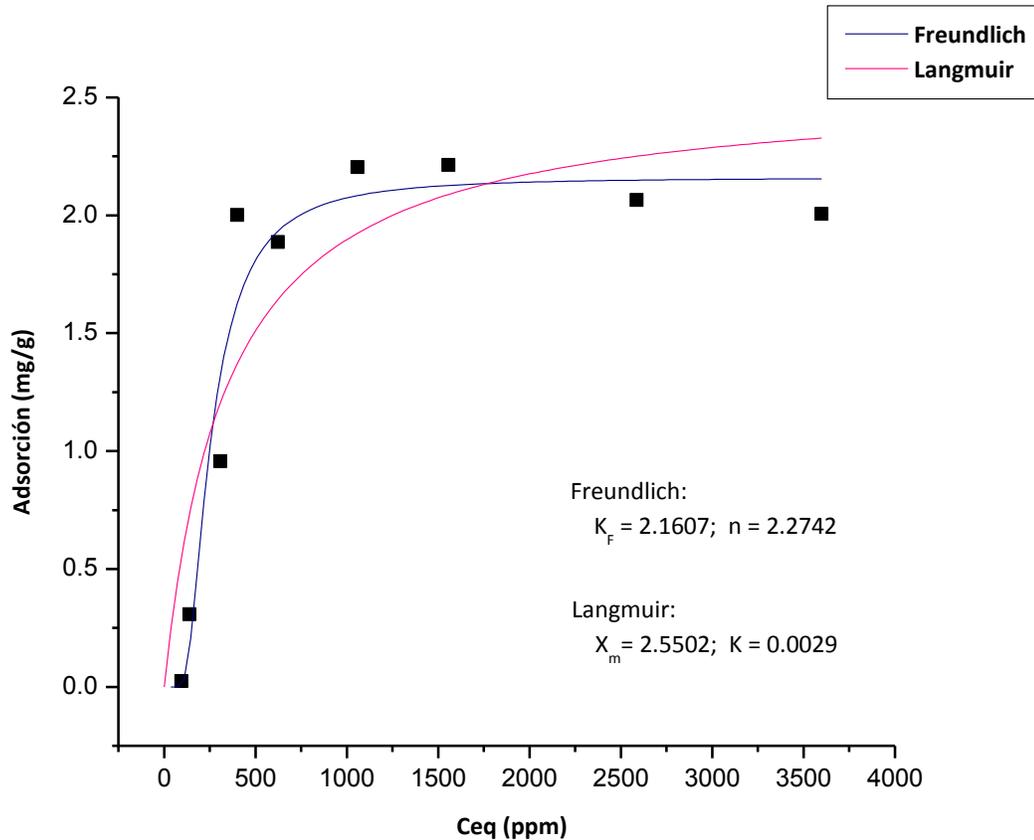
<i>Co inicial (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ceq (ppm)</i>	<i>Adsorción (mg/g)</i>
100	62.552	95.202	0.024
200	90.051	138.568	0.307
500	197.792	308.480	0.957
800	255.643	399.714	2.001
1000	397.001	622.641	1.887
1500	673.816	1059.188	2.204
2000	989.618	1557.220	2.214
3000	1642.580	2586.966	2.065
4000	2284.150	3598.747	2.006



Gráfica 5. Isoterma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.

V.3.1.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción

De acuerdo con lo anterior, se puede observar que la isoterma de adsorción para CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a temperatura ambiente presenta un comportamiento de tipo 1 que corresponde a una adsorción en *monocapa*, de acuerdo con la clasificación de Brunauer¹⁹. Para explicar la tendencia de la gráfica, se procedió a utilizar el software OriginPro[®] 8 mediante el que se aplicaron varios modelos matemáticos, de los cuales se determinó que los que mejor se ajustaban al comportamiento del gráfico eran los de *Freundlich* (Gráfica 6, línea azul) y *Langmuir* (Gráfica 6, línea rosa).



Gráfica 6. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a T. amb.

Si se hace un análisis comparativo entre las dos isotermas obtenidas, se puede observar que la que mejor describe el proceso de adsorción de CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a temperatura ambiente es la de Freundlich, esto debido a que se trata de un modelo experimental que se ajusta mejor a las condiciones reales de trabajo, tales como un adsorbente con una superficie microporosa (como la calcita) y un ΔH_{ads} heterogéneo para los sitios de adsorción, en comparación con la de Langmuir, que es más bien un modelo teórico que toma en consideración muchas suposiciones ideales como la homogeneidad de la superficie del adsorbente y del ΔH_{ads} presentado en los distintos sitios de adsorción de la misma²³ (Tabla 8).

Tabla 8. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción de CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Parámetros</i>
Freundlich	$X = K_F(C_{eq})^{1/n}$	$K_F = 2.1607 \text{ L/g surf}$ $n = 2.2742$
Langmuir	$X = \frac{X_m * C_{eq}}{(\frac{1}{K} + C_{eq})}$	$X_m = 2.5502 \text{ mg}_{(surf)}/\text{g}_{(roca)}$ $K = 0.0029 \text{ L/mg surf}$

V.3.1.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos

Debido a que se tienen dos modelos mediante los cuales se explica el comportamiento de adsorción de CAHS sobre calcita en agua grado HPLC a temperatura ambiente, se puede hacer la siguiente interpretación de los valores obtenidos para los términos involucrados en cada uno de ellos:

A partir del modelo de Freundlich, se puede apreciar que la capacidad máxima de adsorción de la calcita es de 2.1607 L/g de surfactante, mientras que la adsorptividad de CAHS es de 2.2742. Por otro lado, con el modelo de Langmuir, se determinó la cantidad de CAHS necesaria para formar una capa de producto sobre calcita (2.5502 mg_{surf}/g_{roca}), así como la constante de equilibrio de adsorción (0.0029 L/mg de surfactante) a las condiciones de trabajo dadas.

V.3.2. Estudio en agua de mar a T.amb.

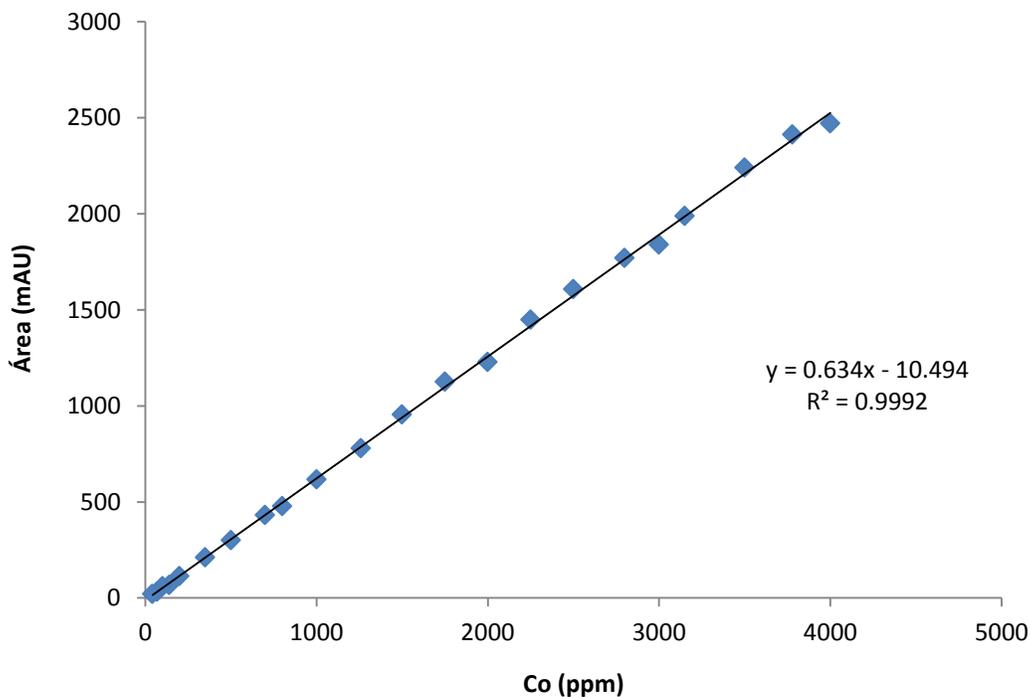
V.3.2.1. Preparación del estándar de calibración

Se preparó 100 mL de una solución madre a 5000 ppm del surfactante CAHS en agua de mar realizando una serie de diluciones con el mismo disolvente a diferentes concentraciones. Posteriormente se realizó una inyección de 15 µL de cada concentración en el HPLC para su estudio, obteniendo con ello los cromatogramas correspondientes (véase Anexo 9: *Estándar de calibración para CAHS en agua de mar a T.amb.*), con señal a un tiempo de retención de 20.6 min. Con la información contenida en ellos (Tabla 9), se realizó el estándar de calibración del compuesto en agua de mar de acuerdo con la ley de Lambert – Beer (Gráfica 7):

<i>Ecuación</i>	<i>R²</i>
$y = 0.634x - 10.494$	0.9992

Tabla 9. Datos para el estándar de calibración de CAHS en agua de mar a T.amb.

<i>Co (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>
42	20.622
70	33.558
100	61.299
140	67.013
200	114.021
350	211.649
500	301.458
700	431.536
800	478.297
1000	617.675
1260	779.735
1500	954.806
1750	1125.630
2000	1228.180
2250	1449.580
2500	1607.720
2800	1769.980
3000	1839.660
3150	1988.820
3500	2240.920
3780	2412.700
4000	2471.670



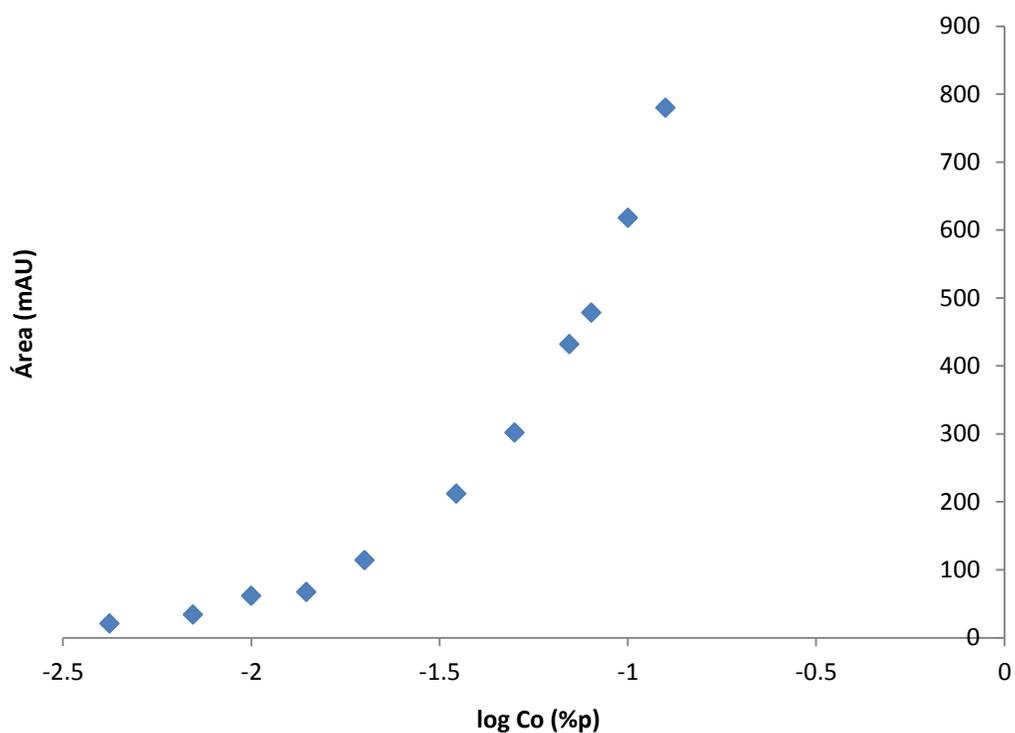
Gráfica 7. Estándar de calibración para CAHS en agua de mar a T.amb.

V.3.2.2. Determinación de CMC

Para determinar la CMC de CAHS en agua de mar a temperatura ambiente, se calculó el logaritmo de las concentraciones de trabajo en porcentaje en peso ($\log Co$). Dichos valores se graficaron contra el área del pico correspondiente al compuesto en el cromatograma para cada concentración del estándar de calibración. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Tabla 10 y Gráfica 8):

Tabla 10. Datos para CMC de CAHS en agua de mar a T.amb.

Co (ppm)	Co (% p)	$\log Co$ (% p)	Área (mAU)
42	0.004	-2.377	20.622
70	0.007	-2.155	33.558
100	0.010	-2.000	61.299
140	0.014	-1.854	67.013
200	0.020	-1.699	114.021
350	0.035	-1.456	211.649
500	0.050	-1.301	301.458
700	0.070	-1.155	431.536
800	0.080	-1.097	478.297
1000	0.100	-1.000	617.675
1260	0.126	-0.899	779.735

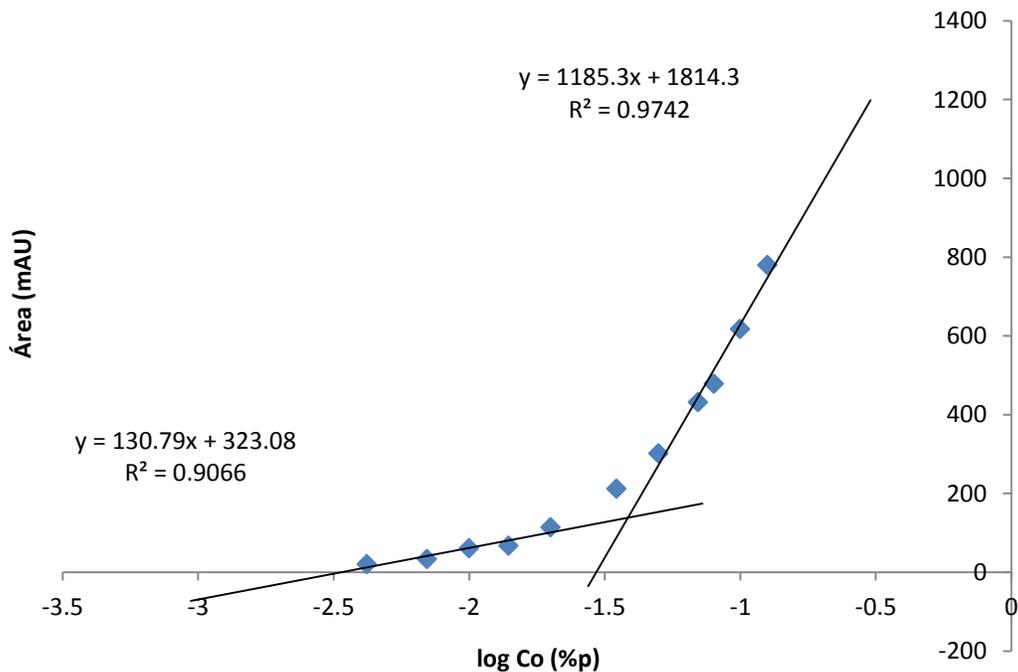


Gráfica 8. CMC para CAHS en agua de mar a T.amb.

Una vez obtenida la gráfica correspondiente se determinó su tendencia lineal mediante dos rectas (Tabla 11) cuyo punto de intersección (Gráfica 9) permitió calcular el valor de CMC para el compuesto en agua de mar a temperatura ambiente que fue de $-1.414 \log Co (\% p)$ (**385.358 ppm**).

Tabla 11. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS en agua de mar a T.amb.

<i>Recta</i>	<i>Co (% p)</i>	<i>log Co (% p)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ecuación</i>	<i>R²</i>
1	0.004	-2.377	20.622	$y = 130.79x + 323.08$	0.9066
	0.007	-2.155	33.558		
	0.010	-2.000	61.299		
	0.014	-1.854	67.013		
	0.020	-1.699	114.021		
2	0.050	-1.301	301.458	$y = 1185.3x + 1814.3$	0.9742
	0.070	-1.155	431.536		
	0.080	-1.097	478.297		
	0.100	-1.000	617.675		
	0.126	-0.899	779.735		



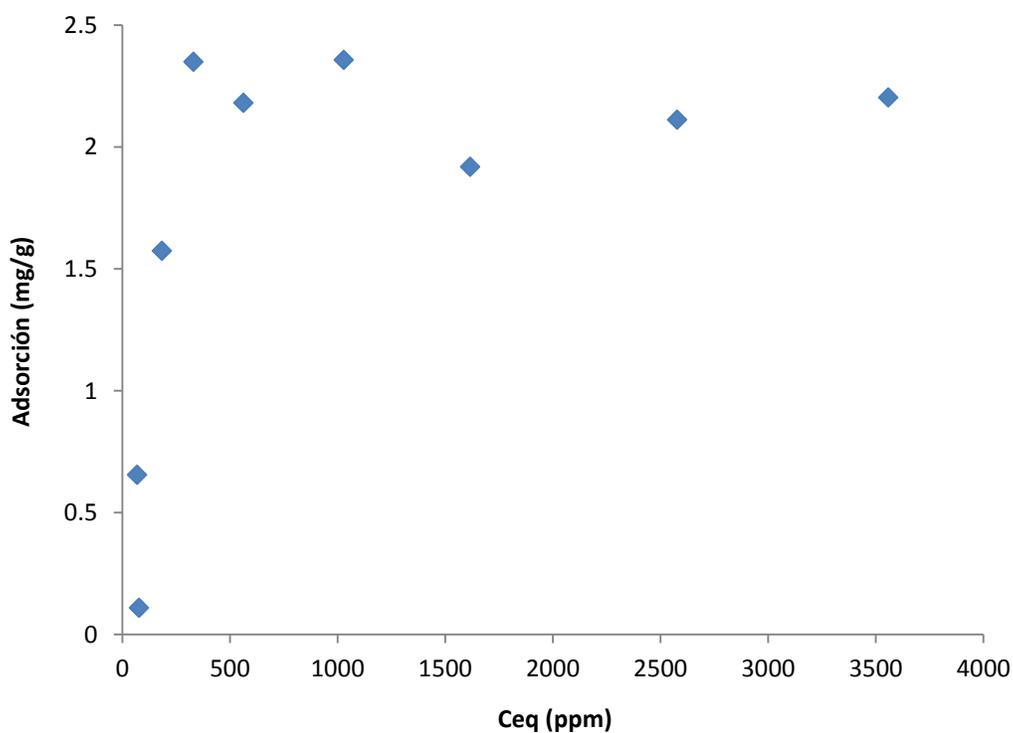
Gráfica 9. Determinación de CMC para CAHS en agua de mar a T.amb.

V.3.2.3. Determinación de isoterma de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción de CAHS sobre calcita en agua de mar a temperatura ambiente, se determinó la concentración de los sistemas de adsorción al equilibrio por HPLC a partir de las señales detectadas en los cromatogramas obtenidos (véase Anexo 10: *Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.*), con un tiempo de retención de 20.44 min. Posteriormente se realizó el cálculo de adsorción para cada sistema con los datos de área y concentración al equilibrio (Tabla 12) (véase Anexo 11: *Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.*). Con dicha información, se graficó la adsorción presentada contra la concentración al equilibrio para cada sistema (Gráfica 10):

Tabla 12. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.

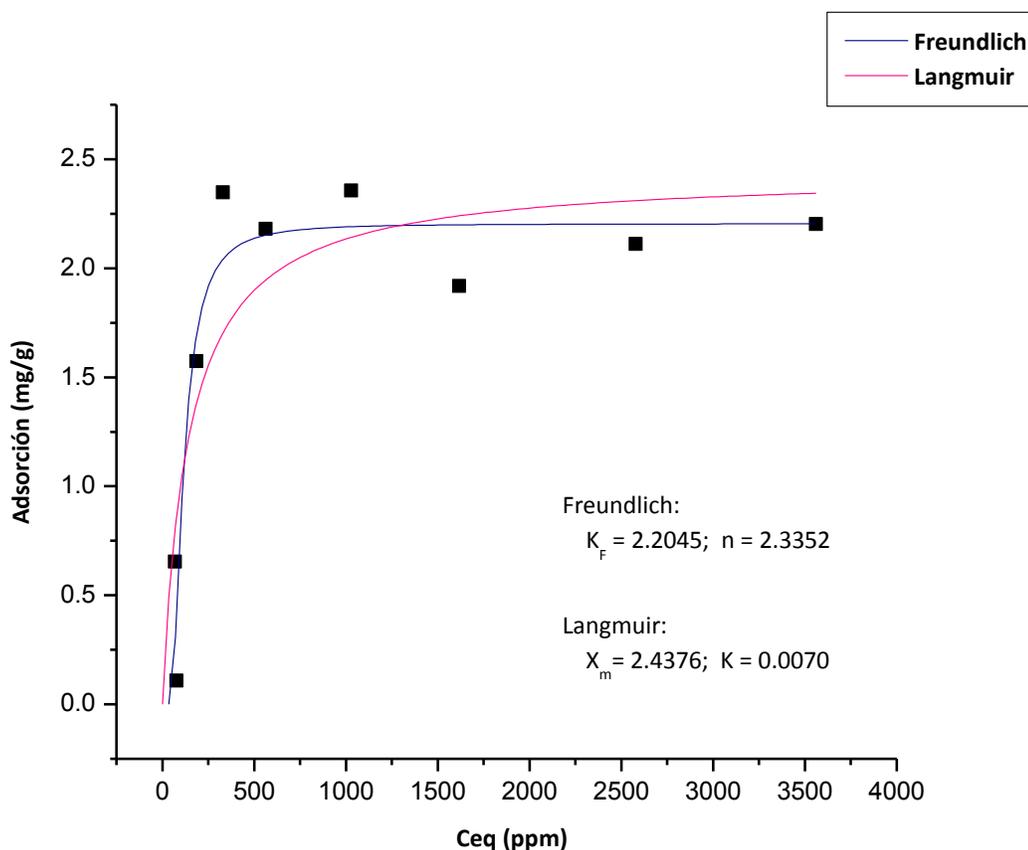
<i>Co inicial (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ceq (ppm)</i>	<i>Adsorción (mg/g)</i>
100	39.081	78.194	0.109
200	33.322	69.110	0.654
500	106.920	185.195	1.574
800	198.951	330.355	2.348
1000	346.985	563.847	2.181
1500	641.684	1028.672	2.356
2000	1014.230	1616.284	1.918
3000	1623.800	2577.751	2.111
4000	2246.290	3559.596	2.202



Gráfica 10. Isoterma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T. amb.

V.3.2.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción

Al igual que en el caso del agua grado HPLC, la isoterma de adsorción de CAHS sobre calcita en agua de mar a temperatura ambiente presenta un comportamiento en monocapa¹⁹. Para explicarlo, se hizo uso del programa OriginPro[®] 8 con el que se aplicaron los modelos matemáticos que mejor describían el proceso de adsorción presentado, siendo éstos el de *Freundlich* (Gráfica 11, línea azul) y el de *Langmuir* (Gráfica 11, línea rosa).



Gráfica 11. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS sobre calcita en agua de mar a T. amb.

Si se analizan los resultados obtenidos a partir de la gráfica 11, se puede apreciar que en este caso, al igual que en el anterior, el modelo matemático que describe mejor el comportamiento de adsorción de CAHS sobre calcita en agua de mar a temperatura ambiente es el de Freundlich, por las razones previamente señaladas²³ (Tabla 13).

Tabla 13. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción de CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Parámetros</i>
Freundlich	$X = K_F(C_{eq})^{1/n}$	$K_F = 2.2045 \text{ L/g surf}$ $n = 2.3352$
Langmuir	$X = \frac{X_m * C_{eq}}{(\frac{1}{K} + C_{eq})}$	$X_m = 2.4376 \text{ mg}_{(surf)}/\text{g}_{(roca)}$ $K = 0.0070 \text{ L/mg surf}$

V.3.2.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos

Haciendo un análisis de los parámetros obtenidos a partir de los modelos matemáticos aplicados para describir el proceso de adsorción de CAHS sobre calcita en agua de mar a temperatura ambiente, se puede destacar la siguiente información:

Mediante la ecuación de Freundlich, se estimó la máxima capacidad de adsorción del mineral (2.2045 L/g surf), así como la adsorptividad del surfactante (2.3352) a las condiciones de trabajo; mientras que con el modelo de Langmuir se determinó que se requieren 2.4376 mg para formar una capa de CAHS sobre un gramo de calcita y que la constante de adsorción del sistema es de 0.0070 L/mg de surfactante en agua de mar.

V.3.3. Estudio en agua de formación formulada a T.amb.

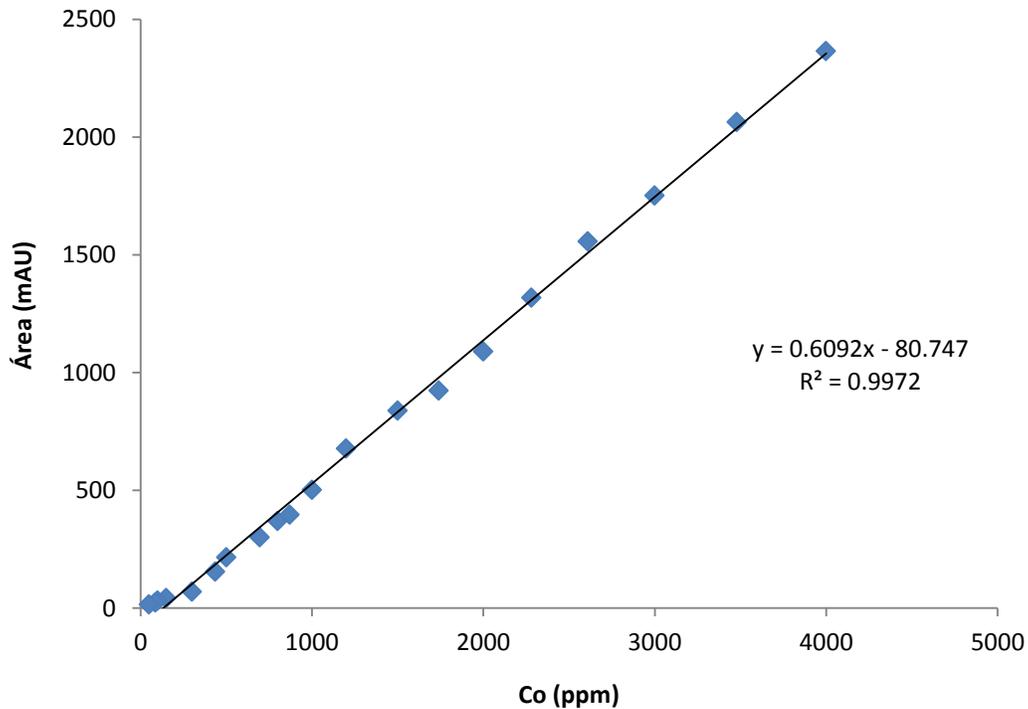
V.3.3.1. Preparación del estándar de calibración

Se preparó 100 mL de soluciones madre a 4350 y 5000 ppm de CAHS en agua de formación formulada y a partir de ellas, se realizó una serie de diluciones con el mismo disolvente a diferentes concentraciones. Enseguida se analizó cada concentración por HPLC dando como resultado los cromatogramas correspondientes (véase Anexo 12: *Estándar de calibración para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.*), con señal a un tiempo de retención de 18.86 min. A partir de ellos, se realizó el estándar de calibración para el compuesto en el disolvente de trabajo, cuyos resultados se presentan a continuación (Tabla 14 y Gráfica 12):

<i>Ecuación</i>	<i>R²</i>
$y = 0.6092x - 80.747$	0.9972

Tabla 14. Datos para el estándar de calibración de CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

<i>Co (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>
50	15.860
87	23.241
100	31.262
150	42.983
300	69.337
435	155.057
500	215.837
696	301.028
800	368.911
870	396.217
1000	501.976
1200	677.482
1500	838.320
1740	924.275
2000	1090.410
2280	1318.580
2610	1556.920
3000	1752.000
3480	2064.580
4000	2365.410



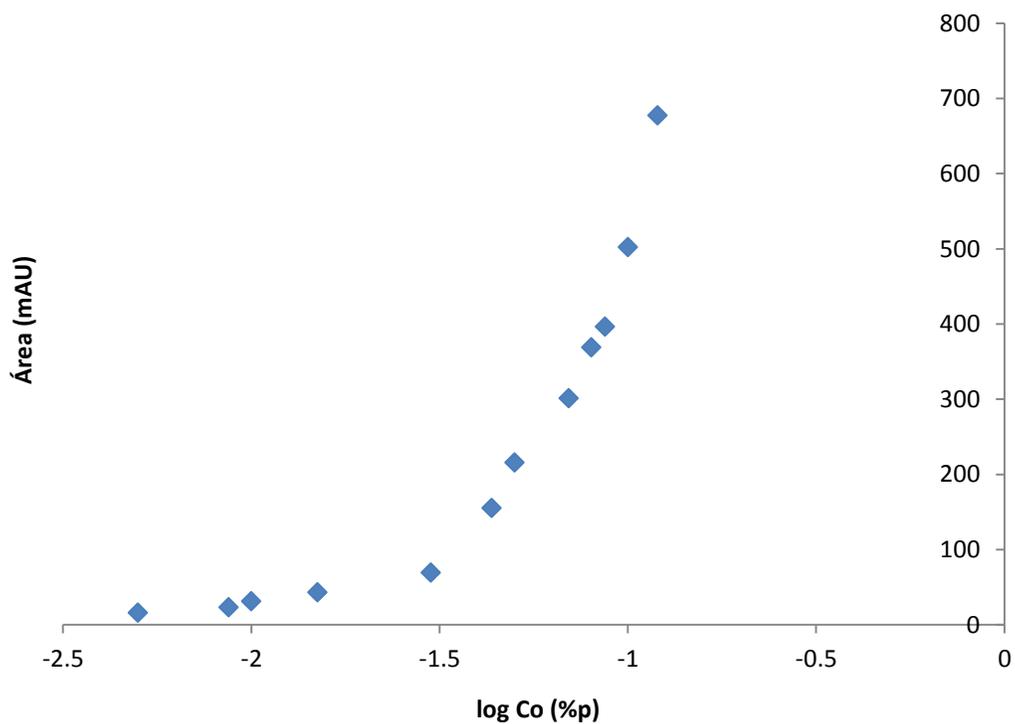
Gráfica 12. Estándar de calibración para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

V.3.3.2. Determinación de CMC

Para establecer la CMC de CAHS en agua de formación formulada a temperatura ambiente, se determinó el logaritmo de las concentraciones de trabajo en porcentaje en peso ($\log Co$) y dichos valores se graficaron contra el área registrada para el pico del compuesto en el cromatograma correspondiente para cada concentración del estándar de calibración. Los resultados obtenidos fueron los siguientes (Tabla 15 y Gráfica 13):

Tabla 15. Datos para CMC de CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

Co (ppm)	Co (% p)	$\log Co$ (% p)	Área (mAU)
50	0.005	-2.301	15.860
87	0.009	-2.060	23.241
100	0.010	-2.000	31.262
150	0.015	-1.824	42.983
300	0.030	-1.523	69.337
435	0.043	-1.361	155.057
500	0.050	-1.301	215.837
696	0.069	-1.157	301.028
800	0.080	-1.097	368.911
870	0.087	-1.060	396.217
1000	0.100	-1.000	501.976
1200	0.120	-0.921	677.482

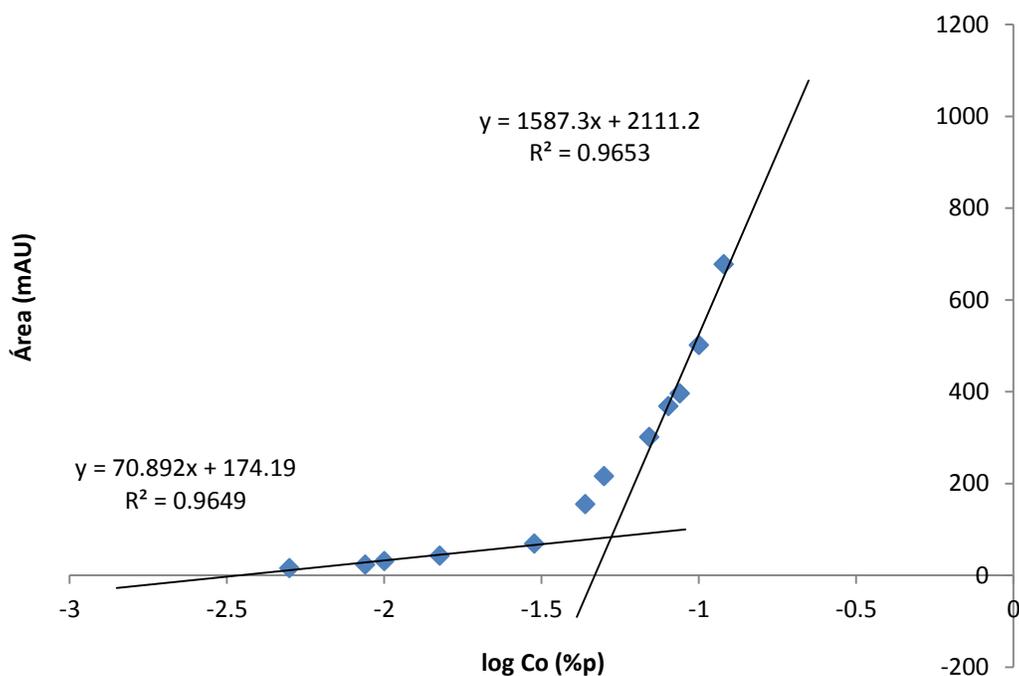


Gráfica 13. CMC para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

Ya que se obtuvo el gráfico correspondiente, se procedió a determinar su tendencia lineal dando como resultando dos rectas (Tabla 16). A partir de la intersección de dichos segmentos (Gráfica 14), se calculó la CMC para el surfactante en agua de formación formulada a temperatura ambiente cuyo valor fue de $-1.277 \log Co (\% p)$ (**527.998 ppm**).

Tabla 16. Obtención de pendientes para determinar la CMC de CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

<i>Recta</i>	<i>Co (% p)</i>	<i>log Co (% p)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ecuación</i>	<i>R²</i>
1	0.005	-2.301	15.860	$y = 70.892x + 174.19$	0.9649
	0.009	-2.060	23.241		
	0.010	-2.000	31.262		
	0.015	-1.824	42.983		
	0.030	-1.523	69.337		
2	0.069	-1.157	301.028	$y = 1587.3x + 2111.2$	0.9653
	0.080	-1.097	368.911		
	0.087	-1.060	396.217		
	0.100	-1.000	501.976		
	0.120	-0.921	677.482		



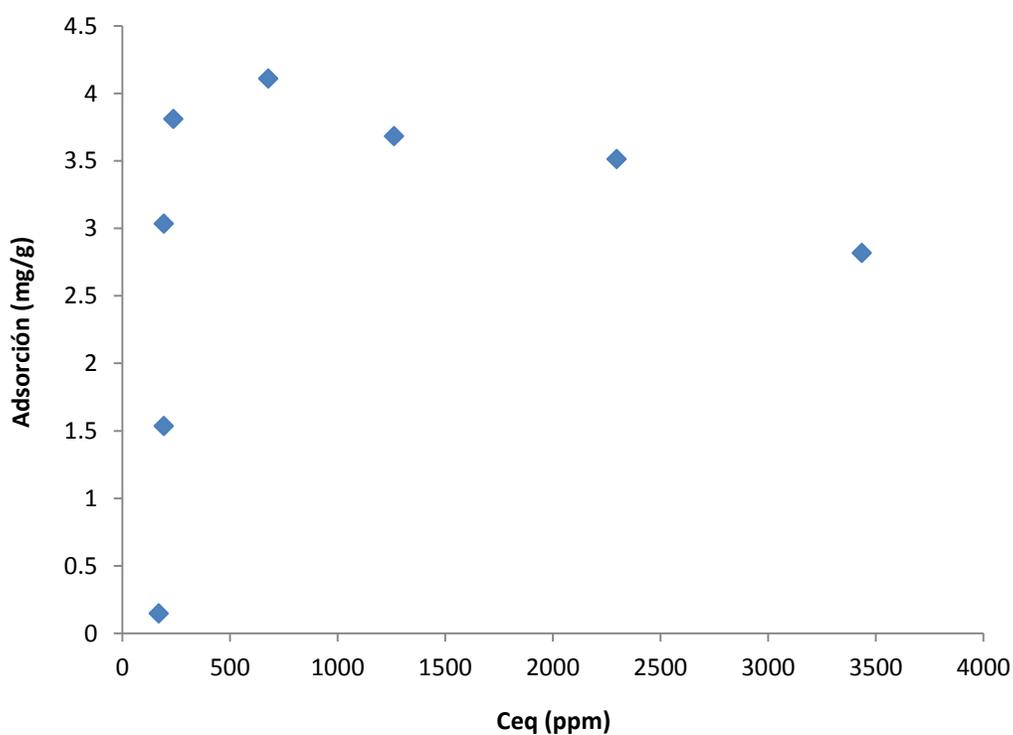
Gráfica 14. Determinación de CMC para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

V.3.3.3. Determinación de isoterma de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción de CAHS en agua de formación formulada a temperatura ambiente, se determinó la concentración de los sistemas de adsorción al equilibrio por HPLC a partir de las señales en los cromatogramas correspondientes (véase Anexo 13: *Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.*), con un tiempo de retención de 20.45 min. Posteriormente se realizó el cálculo de adsorción para cada sistema a partir de los datos de área y concentración al equilibrio (Tabla 17). (véase Anexo 14: *Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.*). Finalmente se realizó el gráfico de adsorción vs C_{eq} (Gráfica 15):

Tabla 17. Datos de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.

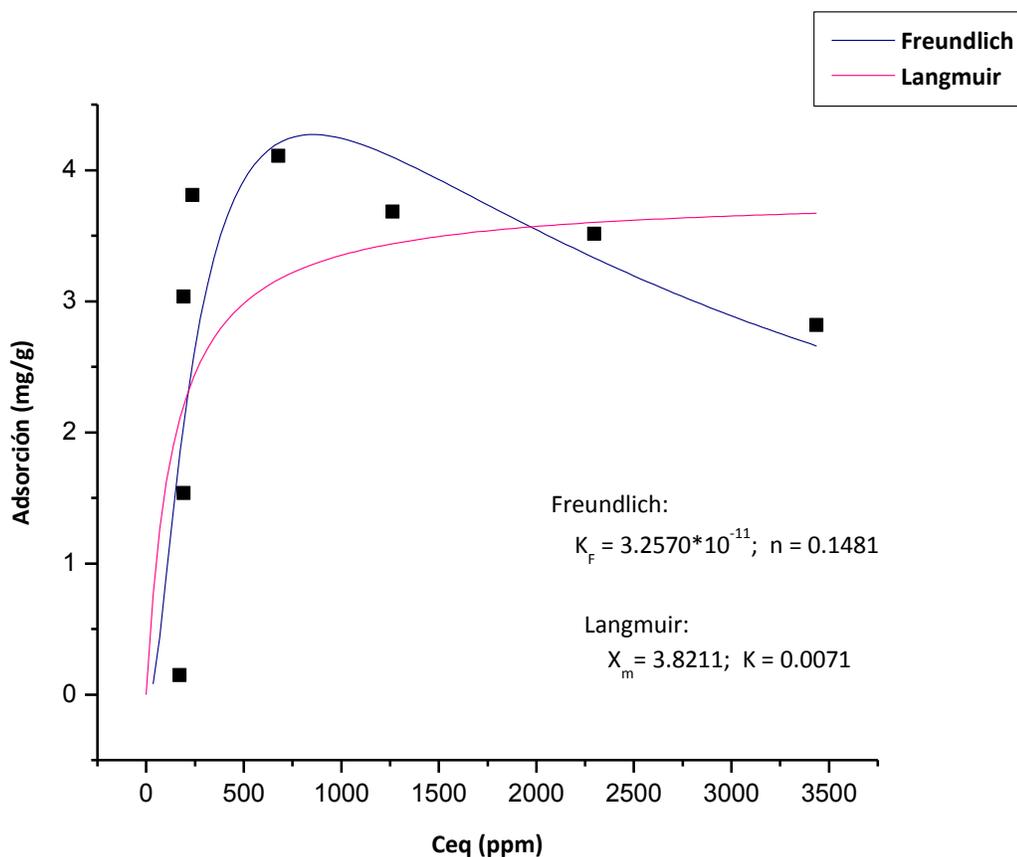
<i>Co inicial (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ceq (ppm)</i>	<i>Adsorción (mg/g)</i>
200	23.115	170.489	0.147
500	36.776	192.914	1.535
800	36.835	193.011	3.035
1000	64.419	238.290	3.808
1500	332.494	678.334	4.108
2000	688.882	1263.344	3.683
3000	1318.800	2297.352	3.513
4000	2012.680	3436.354	2.818



Gráfica 15. Isotherma de adsorción para CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.

V.3.3.3.1. Tendencia de isoterma de adsorción

Como se puede observar en la gráfica anterior, el comportamiento de adsorción para CAHS en agua de formación formulada a temperatura ambiente, al igual que en los otros tipos de agua, es de tipo *monocapa*. Con base a ello, se aplicaron las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir mediante el software OriginPro[®] 8 para definir la tendencia de la isoterma obtenida (Gráfica 16):



Gráfica 16. Isotermas de Freundlich y Langmuir para CAHS en agua de formación formulada a T. amb.

Al comparar los resultados obtenidos, y de acuerdo con los estudios previos, se determinó que el modelo de Freundlich es el más óptimo para explicar el proceso de adsorción que presenta CAHS sobre calcita en agua de formación formulada a temperatura ambiente (Tabla 18):

Tabla 18. Modelos matemáticos propuestos para describir la tendencia de adsorción de CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Parámetros</i>
Freundlich	$X = K_F(C_{eq})^{1/n}$	$K_F = 3.2570 * 10^{-11} L/g surf$ $n = 0.1481$
Langmuir	$X = \frac{X_m * C_{eq}}{(\frac{1}{K} + C_{eq})}$	$X_m = 3.8211 mg_{(surf)}/g_{(roca)}$ $K = 0.0071 L/mg surf$

V.3.3.3.1.1. Interpretación de parámetros obtenidos

De acuerdo con la información proporcionada por los modelos propuestos para explicar la tendencia de adsorción de CAHS sobre calcita en agua de formación formulada a temperatura ambiente se determinó, por un lado, la adsorción máxima de la calcita y la intensidad de adsorción presentada en el medio de trabajo a partir del modelo de Freundlich ($3.2570 * 10^{-11} L/g$ de surfactante y 0.1481 , respectivamente); y por otro, la cantidad de CAHS requerida para formar una capa en la superficie del mineral, así como la constante de equilibrio del sistema ($3.8211 mg_{surf}/g_{roca}$ y $0.0071 L/mg$ de surfactante, respectivamente) mediante la ecuación de Langmuir a las condiciones establecidas.

A manera de explicar la tendencia de los resultados obtenidos, se muestra a continuación una tabla comparativa en la que se pueden apreciar los valores de CMC y de K_F , n , X_m y K para los modelos de Freundlich y de Langmuir, así como datos de adsorción de CAHS a diferentes concentraciones en los distintos medios de trabajo (Tabla 19):

Tabla 19. Datos de CMC, K_F , n , X_m , K y adsorción para CAHS en los diferentes medios de trabajo

<i>Tipo de agua</i>	<i>Co (ppm)</i>	<i>CMC (ppm)</i>	<i>Adsorción (mg/g)</i>	<i>Modelo</i>
HPLC (Salinidad: 0 Dureza:0)	200	281.847	0.307	Freundlich
	500		0.957	$K_F = 2.1607$
	1000		1.887	$n = 2.2742$
	2000		2.214	Langmuir
	3000		2.065	$X_m = 2.5502$
	4000		2.006	$K = 0.0029$
Mar (Salinidad: 30,800.00 ppm; Dureza total: 6499 ppm)	200	385.358	0.654	Freundlich
	500		1.574	$K_F = 2.2045$
	1000		2.181	$n = 2.3352$
	2000		1.918	Langmuir
	3000		2.111	$X_m = 2.4376$
	4000		2.202	$K = 0.0070$
Formación (Salinidad: 203,252.15 ppm; Dureza total: 123,900.00 ppm)	200	527.998	0.147	Freundlich
	500		1.535	$K_F = 3.2570 * 10^{-11}$
	1000		3.808	$n = 0.1481$
	2000		3.683	Langmuir
	3000		3.513	$X_m = 3.8211$
	4000		2.818	$K = 0.0071$

La diferencia observada en los valores de CMC para el compuesto en estudio se puede explicar de la siguiente manera:

En el caso del agua grado HPLC, al entrar en contacto con el surfactante, se presentan interacciones electrostáticas entre las moléculas de agua con el grupo amino de la hidroxisultaina, así como entre el grupo sulfonato y el contra-ión sodio solvatado del compuesto, dando como resultado la formación de agregados micelares a cierta concentración de surfactante.

Por otro lado, en cuanto al agua de mar y al agua de formación, de acuerdo con estudios previos⁶⁵, se ha demostrado que la presencia de sales inorgánicas afecta el proceso de micelización debido a efectos eléctricos, de mezclado intersticial y cosmotrópicos sobre el disolvente, alterando el ambiente fisicoquímico de la solución al formar interacciones intermoleculares con los monómeros del surfactante.

En el caso del agua de mar, de acuerdo con el análisis realizado⁵⁹, al presentar un alto contenido de cationes Na^+ los cuales se encuentran solvatados, las moléculas de agua que los rodean interaccionan con las moléculas del surfactante en solución, de manera que en este medio, las micelas formadas presentan una estructura más compleja, viéndose así modificado el valor de la CMC.

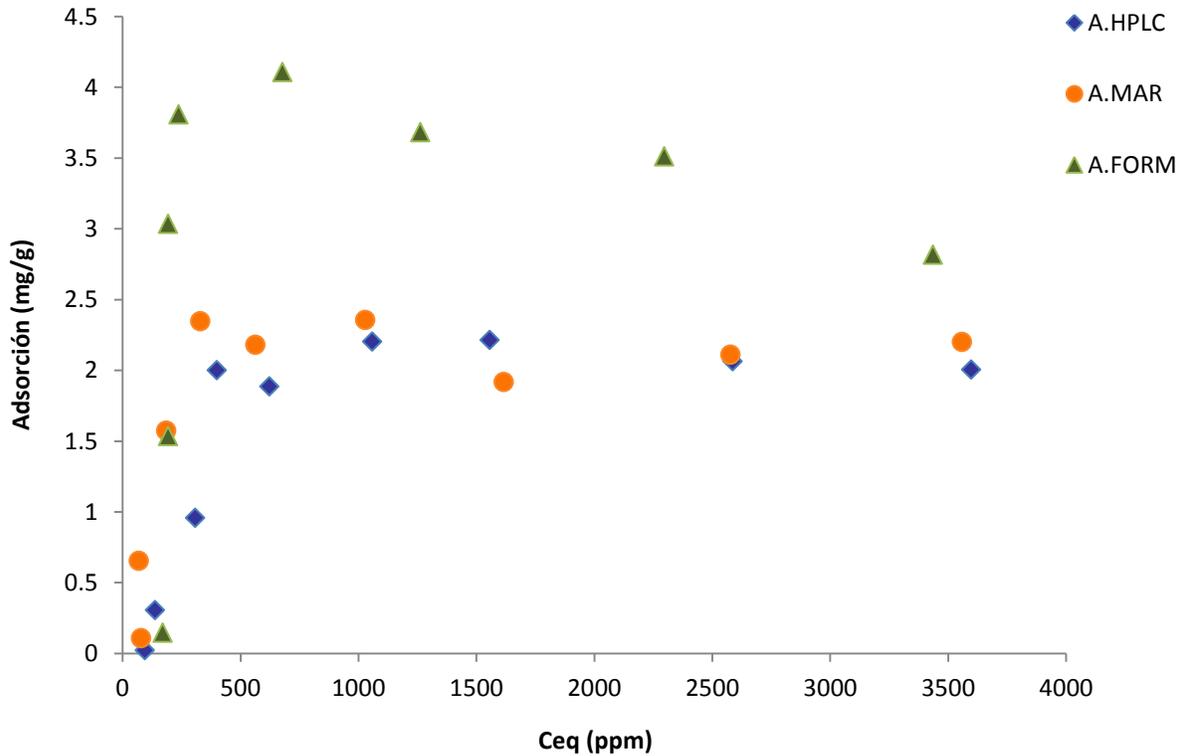
En cuanto al agua de formación, tomando como referencia la información proporcionada por el estudio correspondiente⁶⁰, se puede apreciar que la presencia de cationes Ca^{2+} predomina sobre la de cationes Na^+ , de manera que de acuerdo con *Sabín*⁶⁶, el grado de hidratación de un catión es proporcional a su densidad de carga, la cual depende de su carga eléctrica, por lo que en este caso, el calcio tiene mayor capacidad de hidratación que el sodio como se puede apreciar en la siguiente tabla (Tabla 20):

Tabla 20. Parámetros de hidratación para algunos cationes⁶⁶

<i>Ión</i>	<i>Radio iónico (Å)</i>	<i>Radio hidratado (Å)</i>	<i>Número de hidratación</i>
Li^+	0.68	3.80	5 – 6
Na^+	0.95	3.60	4 – 5
K^+	1.33	3.30	1 – 2
Mg^{2+}	0.65	4.30	6
Ca^{2+}	0.99	4.10	6
Al^{3+}	0.50	4.80	6

De esta forma, los cationes Ca^{2+} solvatados interaccionan a su vez con las moléculas de surfactante en la solución, favoreciendo la formación de agregados micelares constituidos por una mayor cantidad de unidades monoméricas con respecto a los del agua de mar. Esto explica la importante diferencia observada en los valores de CMC para el compuesto en los diferentes medios de trabajo.

En cuanto al fenómeno de adsorción, si se hace un análisis del comportamiento de las diferentes isothermas obtenidas para CAHS (Gráfica 17), se puede observar que los valores de adsorción incrementan conforme lo hace el contenido iónico del disolvente, además de que en todas ellas se presenta una tendencia de adsorción en *monocapa* la cual es característica de sólidos microporosos como la calcita¹⁹.



Gráfica 17. Comparación de las isotermas de adsorción obtenidas para CAHS en los diferentes medios de trabajo a T.amb.

Dicho comportamiento puede explicarse de la siguiente manera:

En cualquier interfase, siempre existe una distribución desigual de cargas entre las fases involucradas, en este caso, entre la superficie del mineral (calcita) y el surfactante CAHS, lo que ocasiona que un lado de la interfase adquiera carga de un determinado signo y el otro lado, la carga de signo opuesto; en el caso de la calcita, ésta presenta una dispersión de carga con tendencia negativa, de manera que para alcanzar la electroneutralidad del sistema, éste tiende a atraer los contra-iones que se encuentran en el medio, formando una primera capa llamada “capa de Stern”, de tal forma que dependiendo de su composición, el sistema determinará la especie química que fungirá como contra-ión en función de la afinidad química entre las especies involucradas. Sin embargo, cuando la presencia de contra-iones es prominente y se rebasa la electroneutralidad del sistema, se da pauta a la formación de una segunda capa eléctrica denominada “capa difusa” en la cual se da un cambio de signo en la carga, cuyo espesor depende del tipo y concentración de los iones que la conforman. El conjunto de estas dos capas constituye lo que se conoce como **“doble capa eléctrica de Stern”**¹⁹ a través de la interfase roca – surfactante (Fig.18)⁶⁷.

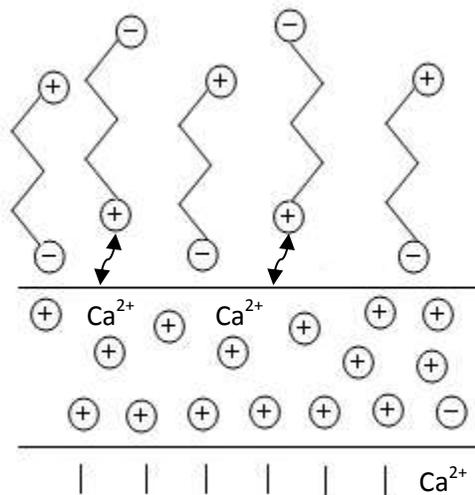


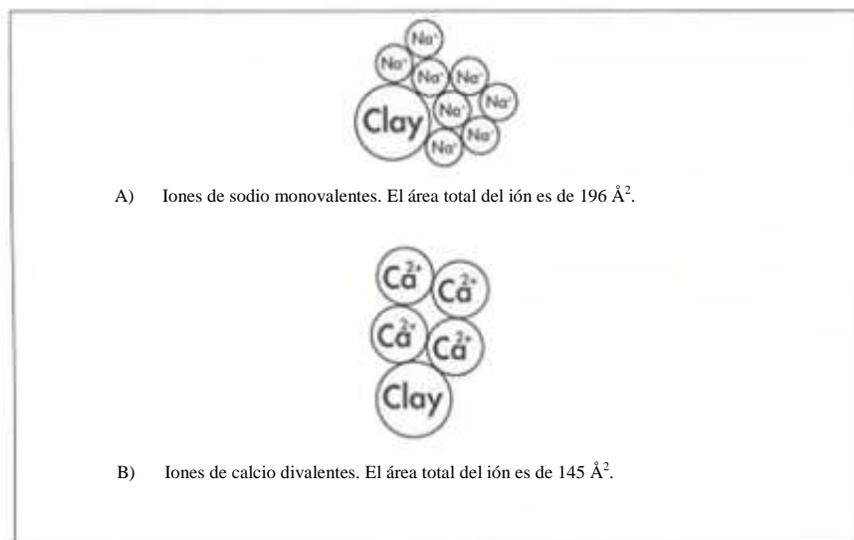
Figura 18. Esquema de la doble capa eléctrica de Stern (↗ = repulsión).

En el caso del agua grado HPLC, debido a la ausencia de iones en solución, la electroneutralidad se logra a través de interacciones entre el grupo amino de CAHS y la superficie de la roca, tomando en cuenta también las fuerzas repulsivas existentes en las moléculas de surfactante entre sí.

En el caso de los sistemas en agua de mar y en agua de formación, la adsorción se ve favorecida por efecto de la doble capa eléctrica formada por el exceso de iones en solución, de manera que ésta adsorbe cierta cantidad de monómeros de surfactante mediante interacciones electrostáticas⁶⁸ en función de la magnitud de dichas fuerzas de acuerdo con las propiedades químicas de los cationes que la conformen.

Específicamente para el agua de mar, al presentar un alto contenido de cationes sodio, éstos se concentran en la superficie del mineral junto con las moléculas de surfactante con las que pueden interaccionar de acuerdo con su capacidad de hidratación.

Por otro lado, para el caso del agua de formación, al ser mayor el contenido de cationes Ca^{2+} en solución, el proceso de adsorción se ve favorecido debido a que los cationes divalentes presentan mayor capacidad de retención con respecto a los monovalentes como el Na^+ , debido a su densidad de carga²⁰ y a su área total⁶⁹, que en este caso es de 145 \AA^2 comparada con la del sodio que es de 196 \AA^2 , por lo que al ser más pequeña la del calcio, éste puede acercarse a los sitios de adsorción del mineral más fácilmente y en mayor proporción (Fig.19)*.



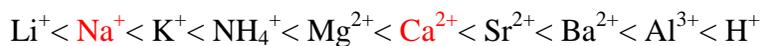
*Clay = Arcilla

Figura 19. Diferencia en el área total de los cationes Na⁺ y Ca²⁺ (69).

De esta forma, en la saturación, la cantidad de surfactante adsorbida depende del catión predominante en solución siguiendo el siguiente orden:

$$\text{Surf} < (\text{surf} + \text{Na}^+) < (\text{surf} + \text{Ca}^{2+}).$$

Lo anteriormente descrito coincide con la serie liotrópica o de Hofmeister²⁰ la cual establece el orden general de adsorción para los diferentes cationes de acuerdo con sus características químicas:



Por otra parte, la tendencia de las isoterms se puede explicar mediante un modelo de orientación llamado *modelo de cuatro regiones*^{19,23} propuesto por Somasundaran y Fuerstenau, el cual considera las interacciones de tipo electrostático, hidrofóbico y micelar que se pueden presentar en un sistema al llevarse a cabo un proceso de adsorción, cuyos postulados se presentan a continuación:

En la región I el surfactante se adsorbe a bajas concentraciones principalmente por interacciones electrostáticas entre las especies monoméricas cargadas aisladas y los sitios activos con carga opuesta en la superficie del mineral; la densidad de adsorción sigue la ecuación de Gouy-Chapman con una pendiente por debajo de las condiciones de fuerza iónica constantes. Las cadenas no polares del surfactante pueden interactuar con alguna región hidrófoba del sustrato.

En la región II al principio, hay un marcado incremento en la densidad de adsorción que resulta de las interacciones electrostáticas entre los sitios superficiales y las especies de surfactante con carga opuesta y las interacciones entre las cadenas no polares del surfactante en solución con las del surfactante adsorbido previamente, de manera que las especies del surfactante actúan como sitios de nucleación para comenzar a formar agregados superficiales llamados *soloides* (coloides superficiales), que incluyen hemimicelas, admicelas, etc. Se ha observado que los surfactantes son adsorbidos mediante los grupos cabeza que apuntan hacia la superficie, mientras los grupos de cola hidrofóbicos apuntan hacia la solución creando zonas hidrofóbicas. Al final de la región la superficie está neutralizada eléctricamente.

En la región III se presenta una menor velocidad de adsorción y cesa la atracción electrostática debido solamente a interacciones hidrofóbicas cadena-cadena contrarrestada por la repulsión electrostática que construye mientras que la superficie comienza a adquirir la misma carga que los iones del surfactante adsorbidos. Se cree que el incremento en el exceso superficial en la zona III se debe al crecimiento de estructuras de la zona II, sin el aumento en la superficie de agregados del surfactante. La presencia de grupos cabeza apuntando hacia la solución vuelve a la superficie hidrofílica una vez más.

En la región IV se presenta la región de meseta que es cuando el surfactante se encuentra por arriba de la CMC, la actividad de los monómeros del surfactante se vuelve constante y cualquier otro incremento de concentración solo contribuye a la micelización en solución con altos niveles de saturación de cobertura superficial y no cambia la densidad de adsorción. La adsorción en esta región se da principalmente a través de interacciones hidrofóbicas entre las cadenas no polares.

Cabe destacar que en las regiones III y IV las moléculas de surfactante se adsorben con una orientación reversa, resultando un decremento en la hidrofobicidad de las partículas en estas regiones.

La forma general de las isothermas, así como la morfología de las estructuras desarrolladas asociadas a cada región, se presenta a continuación (Fig.20)⁷⁰:

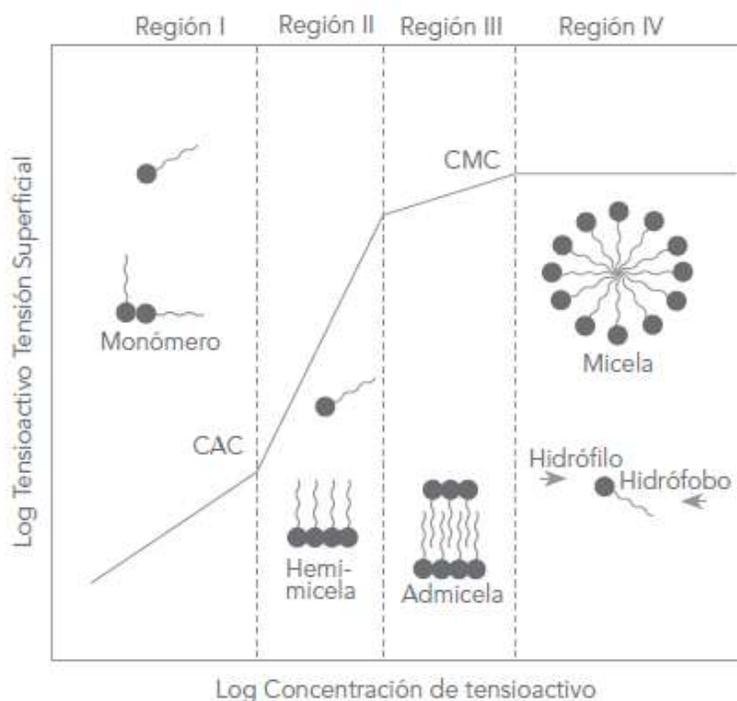


Figura 20. Representación esquemática del crecimiento de agregados micelares en las diferentes regiones de una isoterma de adsorción⁷⁰.

Si se divide la isoterma en tres zonas¹⁹, en cada una ocurre un proceso de adsorción distinto, de manera que se tiene la zona electrostática, la zona electrostática hidrófoba y la zona hidrófoba:

- **Zona electrostática:** Las moléculas de surfactante son adsorbidas electrostáticamente en sitios superficiales cargados. Se evidencia la presencia de un grupo delantero cargado positivamente en la interfase.
- **Zona electrostática e hidrófoba:** Los grupos de cola del surfactante actuarán recíprocamente con cualquier región hidrófoba presente sobre el sustrato y a su vez actuarán como sitios de nucleación para la adsorción.
- **Zona hidrófoba:** En esta zona la adsorción ocurrirá cuando las colas del surfactante en solución se orienten hacia las colas del surfactante ya adsorbido, y será básicamente conducida por hidrofobicidad.

Al comparar los diferentes valores obtenidos para las variables involucradas en los modelos matemáticos aplicados para describir el comportamiento de adsorción de CAHS sobre roca calcita en los diferentes medios de trabajo, se puede observar que:

- 1) La capacidad de la calcita para adsorber moléculas de surfactante decrece en relación inversa con el contenido iónico del medio el cual define la densidad de la doble capa eléctrica, de manera que al ser mayor, las posibilidades de interacción entre el mineral y el surfactante se ven reducidas.
- 2) La fuerza de adsorción entre la calcita y CAHS es mayor conforme decrece la cantidad de iones en solución; esto está relacionado también con la densidad de la doble capa, de tal forma que entre más saturada se encuentre, la intensidad de la interacción entre el mineral y el surfactante es menor.
- 3) Se requiere mayor cantidad de CAHS para formar una capa de surfactante sobre un gramo de roca calcita conforme aumenta el contenido iónico del medio debido a que éste facilita la agregación de monómeros sobre la doble capa, al reducir sus fuerzas repulsivas, mientras que en ausencia de iones ocurre el proceso inverso ya que las unidades monoméricas tienden a permanecer en el seno de la solución, por lo que la capacidad de unificación bajo estas condiciones es menor.
- 4) El valor de la constante de equilibrio de los sistemas en estudio indica que el proceso de adsorción se ve favorecido con la presencia de cationes en solución, de manera que al ser ésta mayor, la doble capa sufre una compactación que facilita la adhesión de moléculas de surfactante, mientras que en ausencia de iones los monómeros se encuentran dispersos en la solución⁷¹.

V.3.4 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de CAHS (70°C)

Debido a la importancia que tiene la temperatura en Recuperación Mejorada, se analizó la influencia de dicho parámetro en el proceso de adsorción del surfactante CAHS sobre roca calcita en diferentes medios preparando para ello, un sistema representativo a una concentración estándar de 2000 ppm de surfactante en agua grado HPLC, agua de mar y agua de formación formulada a una temperatura de operación de 70°C. Tras concluir el proceso de adsorción, se determinó la concentración en el equilibrio, así como la adsorción para cada sistema de trabajo. Para observar más a detalle el efecto de la temperatura en dicho proceso para el compuesto en cuestión, se presentan a continuación los datos obtenidos a temperatura ambiente y a 70°C (Tabla 21):

Tabla 21. Resultados obtenidos para el proceso de adsorción de CAHS sobre roca calcita a diferente temperatura.

<i>Tipo de agua</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Co (ppm)</i>	<i>Área (mAU)</i>	<i>Ceq (ppm)</i>	<i>Adsorción (mg/g)</i>
HPLC	25	2000	989.618	1557.220	2.214
	70		1212.120	1908.115	0.459
Mar	25	2000	1014.230	1616.284	1.918
	70		1171.100	1863.713	0.681
Formación	25	2000	688.882	1263.344	3.683
	70		951.699	1694.757	1.526

A partir de los resultados anteriores, se puede observar que, al igual que en el caso del estudio a temperatura ambiente, la adsorción de CAHS se ve favorecida a mayor contenido de iones en solución por los factores anteriormente discutidos.

Por otro lado, se puede constatar también que existe una relación inversa entre la temperatura y la adsorción de un sistema, comportamiento que es avalado por un estudio de Chorro *et al*⁷², el cual indica que, debido a la naturaleza exotérmica de la mayoría de éstos fenómenos, el grado de adsorción de un sistema disminuye al incrementar su temperatura.

VI. CONCLUSIONES

Por medio del presente trabajo, se desarrolló una metodología por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), en el Instituto Mexicano del Petróleo, para la determinación de adsorción estática sobre roca de tipo calcita a 25°C y 70°C, así como de CMC a temperatura ambiente, para un surfactante de tipo zwitteriónico en diferentes medios acuosos. Sin embargo, dicha metodología deberá ser validada mediante otros métodos y con otro tipo de muestras en trabajos posteriores para verificar la funcionalidad del procedimiento.

A partir del análisis químico de la muestra, se verificó por un lado, su composición química por termogravimetría, y por otro, su naturaleza química mediante espectrofotometría de Infrarrojo, de acuerdo con la información proporcionada por la compañía proveedora del producto.

La determinación del máximo de absorción por UV, fue un punto clave en el desarrollo de la metodología citada, ya que fue uno de los parámetros más importantes en el establecimiento de las condiciones de operación del HPLC para el estudio del surfactante en cuestión. Por otro lado, el conocimiento de la estructura química del compuesto permitió realizar una adecuada elección del tipo de columna de trabajo, de acuerdo con los fines requeridos y en función de sus propiedades, de manera que el conjunto de estos factores, junto con el establecimiento del flujo de trabajo, volumen de inyección y composición de la fase móvil, así como de la temperatura de operación de la columna, hicieron posible la obtención de resultados satisfactorios para los parámetros de interés.

Se analizó el efecto del contenido iónico en el medio de trabajo tanto en la CMC como en los procesos de adsorción del surfactante en estudio. En particular, los datos de CMC indicaron que la presencia de cationes favorece la agregación de monómeros de acuerdo con el grado de hidratación que presentan las especies predominantes en el medio de estudio. En cuanto a los resultados de adsorción, se determinó que el proceso se ve favorecido con la cantidad de cationes en solución al facilitar la unificación de moléculas de CAHS. Por otra parte, se observó que la temperatura disminuye el grado de adsorción del surfactante sobre el mineral de trabajo debido a las características fisicoquímicas del fenómeno.

De acuerdo con el comportamiento de adsorción que presenta CAHS con respecto a la calcita, se aplicaron las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir para describir la tendencia de las isotermas obtenidas en los distintos medios de trabajo, debido a que se trata de modelos que explican procesos de adsorción de tipo *monomolecular* como es el caso; sin embargo, el de Freundlich fue el que resultó más óptimo al tratarse de un modelo

experimental que toma en cuenta consideraciones más próximas a las características reales del proceso; no obstante, la aplicación de ambos modelos fue enriquecedora, ya que a partir de ellos se pudo conocer la máxima capacidad de adsorción de la calcita, la intensidad de la interacción, la cantidad requerida para formar una capa de surfactante sobre el mineral de trabajo, así como la viabilidad del proceso dependiendo del contenido iónico del medio a temperatura ambiente.

Se aplicó el *modelo de cuatro regiones* para explicar el comportamiento de las diferentes isotermas obtenidas mediante el que se describe químicamente y a detalle la formación de agregados moleculares a lo largo del proceso de adsorción de CAHS sobre calcita en los diferentes medios de trabajo a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a la falta de eventos en el intervalo de concentraciones antes de llegar al valor de la CMC para el compuesto, no fue posible distinguir claramente sus distintas regiones y zonas de adsorción a partir de los gráficos trazados.

En general, el estudio realizado en el presente trabajo fue de gran importancia debido a que la información generada a partir de él, constituye una parte del análisis que se realizará al producto CAHS para evaluar su funcionalidad, por un lado, al estimar el efecto que el fenómeno de adsorción tiene en la determinación de otros parámetros de interés, y por otro, al tomar en cuenta las pérdidas por adsorción que se podrían presentar en la aplicación del compuesto a Recuperación Mejorada en un posible futuro. Es importante señalar que los datos obtenidos a 70°C son los de mayor relevancia, ya que son los que se utilizan en otras áreas de trabajo para estudiar la factibilidad de aplicación de un producto a otras escalas a nivel técnico-económico.

Haciendo una comparación con los datos obtenidos a partir del estudio de productos químicos desarrollados en el IMP⁴⁹, se puede observar que se presenta menor adsorción con el uso del surfactante hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS); sin embargo, cabe señalar que además de éste, se determinan y toman en consideración otros parámetros importantes como son: la tolerancia a la salinidad, el efecto espumante, el cambio de mojabilidad y el porcentaje de recuperación obtenido con su uso para evaluar la funcionalidad real de un producto de acuerdo con los fines para los que se desee emplear.

En caso de que la metodología desarrollada sea validada, se tomará como referencia para posteriores estudios de otros compuestos químicos cuyos resultados serán tomados en cuenta para evaluar su probable desempeño en los posibles campos de aplicación.

REFERENCIAS

1. Salager, J. L. & Fernández, A. (2004). *Surfactantes. Generalidades y Materias primas*. Cuaderno FIRP S301-PP. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Plan Piloto en Especialidades Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Recuperado el 25 de agosto de 2012 del sitio web de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de los Andes: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S301.pdf>.
2. *Surfactantes y clasificación*. (s. f.) [En línea]. Recuperado de: <http://lqi.tripod.com/FQAv/surfact.htm> [Consulta: 5 de noviembre de 2012].
3. Morales, L. A. (2007). *Estudio del proceso de transferencia de calor convectivo en nanofluidos*. Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica, Fundación Universidad del Norte. División de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Mecánica, Barranquilla, Colombia.
4. *Micelas*. [En línea]. Recuperado de: <http://www2.uah.es/biomodel/model2/lip/inicio.htm> [Consulta: 8 de noviembre de 2012].
5. Latorre, R., López, B.J., Bezanilla, F. & Llinás, R. (1996). *Biofísica y Fisiología celular*. Universidad de Sevilla. Serie: Ciencias (N° 49). Sevilla, España. Secretariado de Publicaciones, 35.
6. *Ciencia. Células procariotas*. [En línea] Recuperado de: http://www.galileog.com/ciencia/biologia/celulas/celulas_procariotas.htm [Consulta: 12 de noviembre de 2012].
7. Findlay, A., Levitt, B. P. (1979). *Química física práctica de Findlay* (9° ed.). (S. Senent, Trad.). Barcelona, España. Reverté. 454.
8. Salager, J. L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa*. Versión N° 2. Cuaderno FIRP S201-A. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales en español. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Recuperado el 16 de noviembre de 2012 del sitio web de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de los Andes: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf>.

9. Cruz, M. E. (s. f.). *Determinación de la concentración crítica micelar de algunos detergentes por tres técnicas*. Recuperado el 30 de diciembre de 2012 de: <http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/CMC.pdf>.
10. Otero, R. B. (2007). *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Tesis doctoral. Grupo de Fotoquímica y Ftofísica Molecular. Departamento de Química Física. Facultad de ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, España.
11. Documento. *Teoría de manual de prácticas PAPIME 2011*. FES Cuautitlán, 2011.
12. Salager, J. L. (2005). *Recuperación Mejorada del Petróleo*. Cuaderno FIRP S357-C. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales en español. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Recuperado el 18 de octubre de 2012 del sitio web de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de los Andes: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S357C.pdf>.
13. Strand, S., Høgenesen, E.J. & Austad, T. (2006). Wettability alteration of carbonates – Effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 275 (1 – 3), 1 – 10.
14. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y. & Goddard III, W.A. (2010). New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *J. Petroleum Science Engineering*, 71 (1 – 2), 23 – 29.
15. Bavière, M., Bazin, B. & Noïk, C. (1988). Surfactants for EOR: Olefin Sulfonate Behavior at High Temperature and Hardness. *SPE Reservoir Engineering*, 3 (2), 597 – 603.
16. Rostami, R.R., Strand, S. & Austad, T. (2011). Combined Surfactant – Enhanced Gravity Drainage (SEGD) of Oil and the Wettability Alteration in Carbonates: The Effect of Rock Permeability and Interfacial Tension (IFT). *Energy Fuels*, 25 (5), 2083 – 2088.
17. Zamudio, L. S., López, S., Hernández, R., Mena, V. Y., García, N. A., Ríos, A., Ortega, A., Mendoza, J., Lozada, M. & Buenrostro, E. (2010). *Composición espumante para alta temperatura y salinidad*. N° 297297. WO 2010/068082 A1.
18. Vijayaraghavan, K., Nikolov, A. & Wasan, D. (2006). Foam formation and mitigation in a three-phase gas-liquid-particulate system. *A. Colloid Interface Science*, 123 - 126, 49 – 61.

19. Avendaño, J. A. (2008). *Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas*. Tesis para optar al grado de Magíster Scientiae en Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, Mérida, Venezuela.
20. *Lección 17. Procesos de adsorción*. (s. f.). Recuperado el 15 de agosto de 2012 de: <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>.
21. Canache, M. C. (2006). *Estudio sobre la aplicabilidad de la inyección ASP (alcalino-surfactante-polímero) para el mejoramiento de la producción de crudos pesados*. Trabajo Especial de Grado para obtener el título de Ingeniero de Petróleo, Universidad de Oriente. Núcleo de Monagas. Escuela de Ingeniería de Petróleo, Maturín, Venezuela.
22. Leyva, R. R. Curso-Taller: *Remoción de arsénico en aguas. Fundamentos de adsorción*. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado. Recuperado el 16 de agosto de 2012 del sitio web de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/taller08/Presentaciones/4c%20Fundamentos%20de%20Adsorcion%20Roberto%20Leyva.pdf>.
23. Zhang, R. & Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *A. Colloid Interface Science*, 123-126, 213 – 229.
24. Zhang, L. & Somasundaran, P. (2006). Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *J. Petroleum Science Engineering*, 52, 198 – 212.
25. Borgohain, G. S. (2011). Adsorption – Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery. *Transp Porous Med*, 90, 589 – 604.
26. Mannhardt, K., Schramm, L.L. & Novosad, J.J. (1993). Effect of Rock Type and Brine Composition on Adsorption of Two Foam-Forming Surfactants. *SPE Advanced Technology Series*, 1 (1), 212 – 218.
27. Mi-Na, Z., Xue-Pin, L. & Bi, S. (2005). Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *J. Society Leather Technologists Chemists*, 90, 1 – 6.
28. Vega, G. A., Lara A. E. & Lemus M. R. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays L*). *Cienc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 26 (4), 821 – 827.

29. *Capítulo 4. Adsorción.* (s. f.) [En línea]. Recuperado de: <http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf> [Consulta: 5 de septiembre de 2012].
30. *Adsorción en Sólidos Mesoporosos.* (s. f.) [En línea]. Recuperado de: <<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>> [Consulta: 7 de septiembre de 2012].
31. *Tema 4. Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad* [En línea]. Recuperado de: <<http://www.uco.es/~iq2sagr/TranspAdsGases.pdf>> [Consulta: 9 de septiembre de 2012].
32. *Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea.* Química Física Avanzada. Cuarto curso. Curso 2009 – 2010. Recuperado el 10 de septiembre de 2012 del sitio web del Departamento de Química Física de la Universitat de València: http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf.
33. Pinzón, J. A. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *R. Colombiana de Química*, 26 (1), 1 – 14.
34. *Apuntes científicos. Adsorción.* (s. f.) [En línea]. Recuperado de: <<http://www.apuntescientificos.org/adorcion-ibq2.html>> [Consulta: 22 de diciembre de 2012].
35. Romero, G. J., Parra, V. F., Cano, R. I., Rodríguez, E., Ríos, A. J., Fuentes, H. R., *et al.* (2007). Biosorción de Pb (II) por biomasa de *Agave tequilana Weber* (AGAVE AZUL). *Rev. Mex. de Ing. Quím*, 6 (3), 295 – 300.
36. Desbene, P. L., Desmazieres, B. & Basselier, J. J. (1989). Analytical study of non-ionic surfactants used in enhanced oil recovery. Optimization of analytical conditions in reversed-phase partition chromatography. *J. Chromatography*, 461, 305 – 313.
37. Viswanathan, K. V. & Somasundaran, P. (1988). A new method of determining the Effective Hydrophobicity of Surfactants and Chelating Agents by HPLC. *J. Colloid Interface Science*, 126 (2), 634 – 637.
38. Rodríguez, R., Linares, R. & Guadalupe, E. (2009). Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, 12 (24), 108 – 117.

39. Victoria, R. N. (2003, 13 de agosto). *Definición de cromatografía*. A,D,AM editorial. Recuperado el 16 de febrero de 2012 de: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002325.htm>.
40. Fernández, P. *Experimentación en Química Analítica. Curso 2007-2008. Práctica N° 5. Separación y Determinación de antioxidantes mediante HPLC*. Recuperado el 18 de febrero de 2012 de Webs de Profesorado de la UCLM: <http://www.uclm.es/profesorado/pablofernandez/p-1-docencia-experimentacion%20en%20quimica%20analitica.htm>.
41. Serrano, L. A. (2003, 13 de agosto). *Apuntes química cromatografía*. Sitio de estudiantes y docentes universitarios. Copyright 1999-2001. Recuperado el 22 de febrero de 2012 de: <http://www.lafacu.com/apuntes/quimica/cromatografia/default/.htm>.
42. *Cromatografía*. (2010, 26 de enero). Recuperado el 25 de febrero de 2012 de: <http://www.pucpr.edu/marc/facultad/santos/Lizette%20Santos%20-%20M%C3%A9todos%20de%20Biotecnolog%C3%ADa/Cromatograf%C3%ADa.pdf>.
43. *Cromatografía*. (2007, 17 de enero). Recuperado el 25 de febrero de 2012 de: <http://www.textoscientificos.com/quimica/cromatografia>.
44. Lamarque, A., Zygodlo, J., Labuckas, D., López, L., Torres, M. & Maestri, D. (2008). *Fundamentos teórico-prácticos de Química Orgánica* (1° ed.). Córdoba, Argentina. Grupo Editor Encuentro. 56 – 70.
45. *Clasificación de los métodos cromatográficos*. (2007, 17 de enero). Recuperado el 20 de febrero de 2012 de: <http://www.textoscientificos.com/quimica/cromatografia/clasificacion>.
46. Dario, C. R. (1998, 21 de enero). *Técnicas de separación, cromatografía*. Sección de La Red Latinoamericana de Química. Barquisimeto Lara 301. Recuperado el 21 de febrero de 2012 de: <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/cromatografia/croma.htm>.
47. Gonzalo, G., Muga, J., Pérez, F. & Quispe, E. *Cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Aplicación en compuestos orgánicos* [En línea]. Lima, Perú. 2009. Recuperado el 21 de febrero de 2012 del sitio web de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, Depto Académico de Química Básica y Aplicada de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Universidad del Perú, Decana de América).

Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/17065477/HPLC-Aplicaciones-en-compuestos-organicos>.

48. Servicios técnicos de Investigación. (1996, 1 de octubre). *Cromatografía de alto rendimiento*. Universidad de Alicante. Recuperado el 2 de marzo de 2012 de: <http://www.ua.es/es/investigación/sti/cliq.htm>.
49. Barquero, Q. M. (2004). *Mecanismos y Aplicaciones de la Cromatografía Líquida de Alto Desempeño*. Serie química 5 (1° ed.). San José, Costa Rica. Editorial de la Universidad de Costa Rica, 10 – 13.
50. Gómez, R. R. & Serrano, A. A. (s. f.). *Cromatografía. Principios y aplicaciones*. Recuperado el 19 de agosto de 2012 de: <http://es.scribd.com/doc/96105715/CG-Principios>.
51. *Tema 1. Cromatografía*. Fundamentos de Bioquímica y Biología Molecular Aplicada (Licenciatura en Biología) (Versión 1) (s. f). Recuperado el 15 de marzo de 2012 de: <http://www2.uah.es/jcdiez/biologia%20sanitaria/metodos%20biologia%20molecular/TEMA-2/notas1.pdf>.
52. *Consideraciones teóricas y parámetros cromatográficos*. (2007, 17 de enero). Recuperado el 26 de febrero de 2012 de: <http://www.textoscientificos.com/quimica/cromatografia/parametros>.
53. INSTRUCTIVO técnico para el uso del equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución. MACROPROCESO 05LA. 05LA-0618-TEM-IT-25. 05LA-03-04-FGG-01. Versión 1.1 MAP. Vigente a partir de 31/03/11. 3 – 5.
54. *Tema 4. Cromatografía de líquidos de alta resolución* [En línea]. Recuperado de: <<http://www.slideshare.net/ivvivarchavsky/hplc-15483718>> [Consulta: 3 de enero de 2013].
55. MANUAL de usuario TENSOR. ©2002 BRUKER OPTIK GmbH.
56. INSTRUCTIVO técnico para el uso del equipo de análisis termogravimétrico y térmico diferencial. MACROPROCESO 05LA. 05LA-0618-TEM-10. 05LA-03-04-FGG-01. Versión 1.1 MAP. Vigente a partir de 21/01/11. 3.

57. INSTRUCTIVO técnico para el uso del equipo de Ultravioleta-Visible. MACROPROCESO 05LA. 05LA-0618-TEM-IT-03. 05LA-03-04-FGG-01. Versión 1.1 MAP. Vigente a partir de 30/03/12. 3,4.
58. Productos de Cromatografía para análisis y purificación, 2005-2006. Supelco®. Sample Preparation/Purification. Solid Phase Extraction. ENVI-Disk Holder & Accessories. 219, 220.
59. INFORME DE ENSAYO. Diagrama de análisis Stiff - Davis. Muestra: Agua de Mar de 8 m. N° de muestra: SFQM-11-122. Fecha: 08/09/11. MACROPROCESO 05LA. 05LA-03-05-FG-16. Versión 1.1 MAP.
60. INFORME DE ENSAYO. Análisis Físico-Químico del agua activo Bellota-JUJO (JUJO 69). Fecha de análisis: 29/11/11. MACROPROCESO 05LA. 05LA-03-05-FG-16. Versión 1.1 MAP.
61. BITÁCORA DE TRABAJO. Dr. David Aaron Nieto Alvarez, 2011.
62. HOJAS DE DATOS DE SEGURIDAD. Disponibles en: <<http://www.stepan.com>>.
63. Walter, P. S. & Lori, J. D. (1986). *Procedimiento para preparar una composición acuosa de champú acondicionador del cabello*. N° 584.012. Estados Unidos de América. AG1K 7/075.
64. MANUAL: Chromatography Products. 2009-10. Lit. Cat. # GNCT1104-INT. Edición INT 2009/10. Restek Corporation ©2009. 292, 293.
65. Guzmán, N. M., Fernández, J. F., Parada, M., Orbegozo, C., Rodríguez, M. A., Padrón, A., *et al.* (2010). Efecto del catión, del anión y del co-ión sobre la agregación de líquidos iónicos en solución acuosa. *Quim. Nova*, 33 (8), 1703 – 1708.
66. Sabín, J. D. *Estabilidad coloidal de nanoestructuras liposómicas*. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Física, España.
67. Paria, S. & Khilar, K. 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 – 95.

68. Ge, L., Vernon, M., Simon, S., Maham, Y., Sjöblom, J. & Xu, Z. (2012). Interactions of divalent cations with tetrameric acid aggregates in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, 238 – 245.
69. Alther, G. (2004). Some Practical Observations on the Use of Bentonite. *Env. & Eng. Geoscience*, X (4), 347 – 359.
70. Riojas, H. H., Gortáres, P., Mondaca, I. & Balderas, J. J. (2011). Influencia de los surfactantes en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *R. Facultad de ciencias básicas. Universidad Militar Nueva Granada*, 7 (1), 94 – 115.
71. Duran, A., Zamalvide J. P., García, P. F. & Hill, M. *Propiedades físico-química de los suelos* [En línea]. [Recuperado el 3 de enero de 2013]. Disponible en: <<http://www.fagro.edu.uy/~edafologia/curso/Material%20de%20lectura/quimicas/pfq.pdf>>.
72. Chorro, M., Kamenka, N., Faucompre, B., Partyka, S., Lindheimer, M. & Zana, R. (1996). Micellization and adsorption of a zwitterionic surfactant: N-dodecyl betaine - effect of salt. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 110 (3), 249 – 261.

GLOSARIO

Aceite extra-pesado: Es la porción de petróleo que tiene fracciones relativamente altas de componentes pesados, alta densidad específica (baja densidad API) y alta viscosidad (debajo de 10,000 cP), a condiciones de yacimiento. Debe ser tratado químicamente para reducir su densidad y remover contaminantes antes de utilizarse en las refinerías, por lo que su producción generalmente presenta dificultades y altos costos. Los métodos de recuperación más comunes son los térmicos. Por lo general, requiere de la adición de diluyentes (condensados del gas o petróleos livianos) para que pueda ser transportado por oleoductos.

Admicelas: Son agregados que conforman la segunda capa de un tensoactivo que se adsorbe sobre una primera, orientada en sentido opuesto.

Adsorción estática: Proceso en el que el adsorbente extrae de una determinada cantidad de líquido el adsorbato que se encuentra en solución en pequeñas cantidades.

Agua de formación: Es el agua naturalmente presente en los yacimientos que sale a la superficie junto con el gas y el petróleo presentes en el momento de la perforación. Este tipo de agua se caracteriza por ser generalmente caliente y con un alto contenido de sales. Puede contener metales pesados, fracciones de crudo en emulsión o dilución y material radioactivo. Debe ser reinyectada o tratada apropiadamente para evitar daños ambientales y a la salud. Puede contaminar el agua subterránea para consumo humano.

Análisis térmico diferencial (DTA): Es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un compuesto de referencia al someterse al mismo programa de temperaturas.

Ángulo de contacto: Es el ángulo que se forma en la superficie de un líquido al entrar en contacto con la superficie un sólido. Su valor depende principalmente de la relación existente entre las distintas fuerzas de adhesión y cohesión de los dos medios. Cuando las fuerzas adhesivas son muy grandes, en comparación con las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto tendrá un valor menor de 90 grados, por lo que el líquido mojará la superficie del sólido, mientras que ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) indican una baja mojabilidad, por lo que el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

Área interfacial: Es el espacio donde interactúan dos materiales al ponerse en contacto.

Área superficial: Es la superficie total de la partícula (externa + poros) por gramo de sólido determinada por un método específico a condiciones establecidas. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. Está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido, las propiedades electrostáticas de los materiales, la dispersión de luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, la cristalización, la retención de humedad, entre otros factores.

Balance hidrofílico/lipofílico (HLB): Es un sistema de clasificación empírico de tensoactivos que hace referencia al balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrofílicos y lipofílicos presentes en la estructura de un surfactante. Utiliza una escala relativa de 0 a 20 basándose en la afinidad por aceite o agua, de manera que los compuestos con valores de HLB bajo tienen mayor carácter lipofílico, mientras que los que presentan valores altos, son compuestos más hidrofílicos. El concepto de HLB se basa en la máxima estabilidad de emulsiones aceite/agua.

Condensación capilar: Es la transformación de un vapor en líquido dentro de la estructura porosa de un material en el transcurso de la capilaridad, de manera que los poros se llenan con el líquido el cual se separa de la fase gaseosa a través de un menisco. Frecuentemente se acompaña por histéresis.

Contra-ión: Es un ión en solución que tiene carga opuesta a la de la especie iónica con la que se asocia en la superficie de un elemento del soluto manteniendo la neutralidad eléctrica.

Cosmotrópicos: Se refiere a iones generalmente pequeños con alta densidad de carga que al hidratarse fácilmente estabilizan las interacciones moleculares del agua, especialmente puentes de hidrógeno. Ejemplos de ellos son el Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} .

Desgasificación: Es un proceso en el que se remueven gases disueltos en líquidos, generalmente en agua o soluciones acuosas, usando aspiración o calor.

Desorción: Se refiere a la eliminación de materia desde un medio adsorbente, usualmente para recuperar material.

Detector de Arreglo de Fotodiodos (PDA): Es un arreglo lineal de fotodiodos discretos en un circuito integrado de chips (IC). En espectroscopía se coloca en el plano de la imagen de un espectrómetro para permitir la detección simultánea de todo un rango de longitudes de onda. Es especialmente útil en el registro del espectro de absorción de UV/VIS. La resolución de un análisis espectral está determinada por el número de diodos implementados en un rango de longitud de onda específico. Estos detectores están

acoplados a eluatos de dispositivos de separación por peso molecular, hidrofobicidad (fase reversa) o intercambio iónico.

Detergencia: Se refiere al proceso de limpieza de un sustrato sumergido en cierto medio, mediante un baño líquido, generalmente con el uso de fuerza mecánica y en presencia de un surfactante el cual remueve material no deseado del sustrato, poniéndolo en solución o dispersión. Este proceso se ve afectado principalmente por la concentración y estructura del surfactante, la dureza y los aditivos del medio y se termina cuando el material indeseado se mantiene en suspensión sin adherirse nuevamente al sustrato.

Diodo: Es un dispositivo electrónico semiconductor de dos terminales que permite el paso de la corriente eléctrica en un solo sentido, con características similares a un interruptor, pudiendo actuar como elemento rectificador o detector.

Factor de recuperación: Porcentaje de petróleo extraído de un yacimiento con respecto al volumen total contenido en el mismo.

Fotodiodo: Es un semiconductor construido con una unión PN que conduce una cantidad de corriente eléctrica proporcional a la cantidad de luz que incide sobre él, por lo que se puede utilizar como dispositivo detector de luz. Está expuesto a la luz a través de una cobertura cristalina y a veces en forma de lente, sensible a la incidencia de luz visible o infrarroja. Están construidos de silicio (para detección de luz visible) y de germanio (para la luz infrarroja).

Fuerzas capilares: Son el resultado de los efectos combinados de las tensiones superficial e interfacial de la roca y de los fluidos, el tamaño y geometría del poro y la mojabilidad característica del sistema.

Hemimicelas: Son agregados moleculares que forman una monocapa de tensoactivo sobre la superficie de un compuesto debido a la interacción atractiva “hidrófoba” entre las colas de tensoactivo.

Histéresis: Es la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado, sin lograr volver completamente a su estado original.

Imbibición espontánea: Es un proceso espontáneo en el que un fluido mojante desplaza o expulsa a otro menos afín a un determinado medio poroso, penetrando en el mismo bajo la acción de fuerzas capilares.

Mezclado intersticial: Se refiere a la unión de sustancias químicas a través de los espacios que existen entre sus átomos.

Mojabilidad: Es la capacidad de un líquido de difundirse o adherirse a una superficie sólida. Depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambos medios y se puede determinar a partir del ángulo de contacto entre éstos.

Monocromador: Es un dispositivo óptico que dispersa la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen y que permite seleccionar y transmitir un intervalo muy estrecho de éstas que pasa por la muestra o llega al detector, a partir de una fuente emisora. Su función principal es obtener una radiación monocromática a una longitud de onda determinada.

Permeabilidad: Es la conductividad de un cuerpo poroso a los fluidos o capacidad de los fluidos para desplazarse entre los espacios que conectan los poros de una masa porosa.

Presión capilar: Es la diferencia de presión entre dos fluidos inmiscibles, a través de la interfase que los separa, cuando se ponen en contacto con un medio poroso.

Recuperación mejorada de hidrocarburos: Se refiere a los procedimientos de obtención de petróleo por inyección de fluidos que normalmente no se encuentran en los yacimientos.

Roca clástica: Son rocas que se forman a partir de la acumulación, compactación y cementación de partículas y fragmentos de rocas de mayor grado de degradación (sedimentos).

Serie liotrópica: Es la representación, en orden decreciente, de la capacidad de intercambio de los diferentes cationes en base, primeramente a su valencia y después al grado de hidratación cuando los iones tienen la misma valencia.

Sitios de nucleación: Son los lugares donde se desarrollan nuevos núcleos cristalinos por la asociación específica de moléculas en una solución supersaturada.

Sólidos macroporosos: Son sólidos con un tamaño de poro mayor a 500 Å.

Sólidos mesoporosos: Son aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å.

Sólidos microporosos: Son sólidos con un tamaño de poro menor a 20 Å.

Superficie específica: Es la relación entre el área superficial total y la masa, volumen, o área en la sección transversal de un sólido bajo condiciones establecidas. Representa el área que el material posee por unidad de masa; en sólidos porosos generalmente se expresa en unidades de m^2/g .

Tension interfacial: Es una medida de la energía libre presente en la interfase de dos líquidos inmiscibles que resulta del desequilibrio de las tensiones superficiales de los dos líquidos, evitando que se emulsionen espontáneamente.

Tensión superficial: Es la cantidad de energía necesaria para aumentar, a temperatura constante y de modo reversible, la superficie de un líquido por unidad de área o de forma equivalente, es la fuerza normal que actúa por unidad de longitud en el borde de una superficie libre del líquido en equilibrio y que tiende a contraer dicha superficie. Es causada por las fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas del fluido y depende de la naturaleza de éste, del medio que lo rodea y de la temperatura.

Termograma: Es una representación gráfica de la variación de temperatura entre la muestra y el compuesto de referencia en función del tiempo o de la temperatura.

Termogravimetría (TG): Técnica mediante la cual se mide, de manera continua, el peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura mientras ésta se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

ANEXOS

ANEXO 1⁵²

- **Principales parámetros de un cromatograma de picos**

1. *Pico de aire*: Corresponde a la detección de una cantidad muy pequeña de aire que entra a la columna cuando se introduce la muestra en el cromatógrafo.

2. *La línea base*: Es la parte del registro que corresponde a la fase móvil pura (gas portador).

3. *Altura del pico (h)*: Es la distancia entre la cima del pico y la línea base. En el caso de que el vértice sea redondeado se trazan rectas tangentes a los dos puntos de inflexión de las laderas; el punto de intersección entre las dos rectas determina la altura del pico.

4. *Anchura del pico (W)*: Es la longitud de la prolongación de la línea de base comprendida entre las intersecciones con las laderas del pico o con las líneas tangentes.

5. *Anchura del pico en la semialtura ($W_{h/2}$)*: Es la distancia paralela a la línea base entre las dos laderas del pico, tomada a la mitad de la altura de éste.

6. *Área del pico (S)*: Es la comprendida entre el pico y la prolongación de la línea de base. Los dispositivos integradores se dedican a obtener dicho parámetro en los picos del cromatograma.

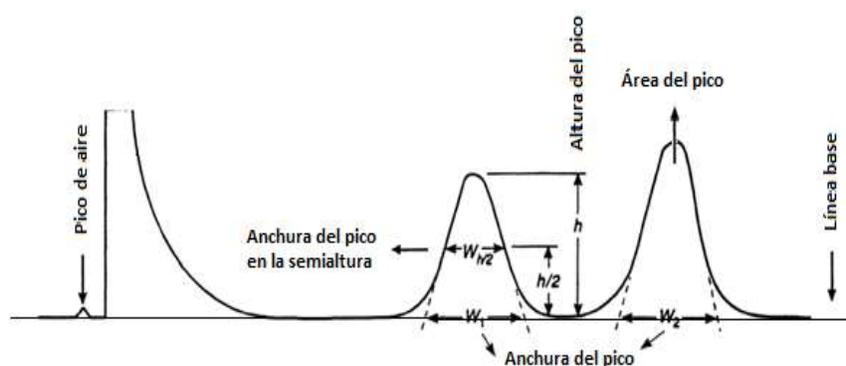


Figura 21. Esquema de los principales parámetros de un cromatograma de picos.

- **Principales parámetros cromatográficos**

1. *Tiempo cero* (t_0): Llamado también *tiempo muerto* (t_m), es el tiempo de retención del componente inerte o gas portador ($K=0$).

2. *Tiempo de retención* (t_R): Es el tiempo transcurrido entre el momento en que se introduce la mezcla en el sistema cromatográfico y el instante en que se detecta la señal propia de un componente en su máxima intensidad.

3. *Tiempo de retención corregido* (t'_R): Es el tiempo que transcurre entre la aparición de la señal de un componente inerte y la del componente de interés:

$$t'_R = t_R - t_0$$

4. *Tiempo de retención relativa* (r_{ip}): Es la razón entre los tiempos de retención corregidos de un componente dado y de otro que se toma como patrón de referencia (p):

$$r_{ip} = \frac{t'_R}{t'_p}$$

5. *Volumen de retención* (V_R): Es el volumen de fase móvil necesario para transportar el soluto de un extremo a otro del sistema cromatográfico. Se define como:

$$V_R = t_R * F_m$$

Donde F_m es el flujo de la fase móvil que se puede definir como:

$$F_m = \frac{\pi * d^2}{4} * \varepsilon$$

Donde:

d = Diámetro interior del soporte utilizado; ε = Porosidad de la fase estacionaria

6. *Volumen cero o muerto* (V_0 o V_m): Es el volumen de eluyente que se consume sin detectar ningún componente. Se define igual que el volumen de retención pero el tiempo utilizado es el tiempo muerto:

$$V_m = t_m * F_m$$

7. *Volumen de retención verdadero* (V'_R): Es la diferencia entre el volumen de retención y el volumen muerto de un componente.

$$V'_R = V_R - V_m \quad \text{ó} \quad V'_R = (t_R - t_0) * F_m$$

8. *Coefficiente de partición o de reparto* (K): Se define como el cociente entre la concentración de soluto presente en la fase estacionaria y la concentración de éste en la fase móvil a temperatura constante:

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

9. *Velocidad lineal media* (u): Es la velocidad a la que se desplazan las moléculas de soluto a lo largo de una columna. Viene dada por la expresión:

$$\bar{u} = \frac{L}{t_m}$$

Donde L es la longitud de la columna.

10. *Factor de selectividad* (α): Es la relación entre los tiempos de retención de dos componentes:

$$\alpha = \frac{t_{Ry} - t_m}{t_{Rx} - t_m} = \frac{K_y}{K_x}$$

Dependiendo del valor de α se tiene una idea aproximada del comportamiento de la separación cromatográfica:

$\alpha > 2$ se obtiene una mala separación debido a que se necesita mucho tiempo para realizarla.

➤ $1 < \alpha < 2$ se obtiene una buena separación cromatográfica.

11. *Factor de capacidad (K')*: Relaciona volúmenes o tiempos de retención de un componente respecto a la fase móvil. Se puede definir como:

$$K' = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad \text{ó} \quad K' = \frac{V_R - V_m}{V_m} \quad a \quad F_m = ctte$$

12. *Eficacia de la columna (N)*

Para definir la *eficacia* se utiliza el concepto de *plato teórico* que es la sección teórico-transversal en la que se realiza el equilibrio de partición durante el flujo de fase móvil. El número de platos teóricos mide la capacidad de la columna para separar los componentes de una muestra (eficiencia). La eficiencia se puede observar directamente a partir del cromatograma, observando la agudeza de los picos.

$$N = \frac{L}{H} = 16 \left(\frac{t'_R}{a_i} \right)^2 \quad H = \frac{L}{16} (t'_R/a_i)^2$$

Donde:

$N = N^\circ$ platos teóricos; $H =$ Altura de cada plato
 $L =$ Longitud de la columna $t'_R =$ Tiempo de retención corregido de un componente
 $a_i =$ Anchura del pico cromatográfico

13. *Resolución (R ó Rs)*: Expresa la capacidad separadora que se puede obtener en un sistema cromatográfico para dos componentes dados. Se define como:

$$R_s = \frac{t_{RB} - t_{RA}}{\frac{1}{2}(a_A + a_B)}$$

Donde a_A y a_B son las anchuras de los picos del cromatograma de los componentes A y B.

Si R_s es próximo a 0.7, se obtendrá una mala resolución; si R_s es próximo a 1.5 se obtendrá una buena resolución.

La resolución depende de la interacción entre la fase estacionaria y la fase móvil, pudiendo ser manipulada a través de la elección de diferentes mezclas de disolventes y de distintos tipos de relleno.

La resolución se puede observar directamente sobre el cromatograma. Se tiene una buena resolución si los picos no se solapan, y si cada uno de ellos está bien delimitado.

Una pobre resolución se debe principalmente a:

- Exceso de muestra en la columna.
- La columna o placa es corta.
- La fase móvil no discrimina los componentes.
- La columna es demasiado gruesa.

14. *Retención relativa ($r_{x:p}$):* Se utiliza para disminuir el efecto de errores, sobre todo, en el conocimiento del peso de la fase estacionaria en la columna.

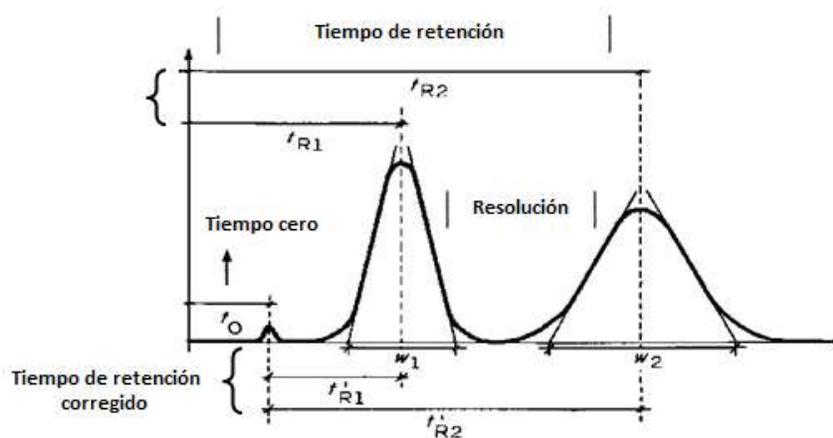


Figura 22. Representación gráfica de los parámetros cromatográficos más importantes.

ANEXO 2

- **Análisis fisicoquímico para agua de mar de la zona de Paraíso, Tabasco a 8 m de profundidad.**

 INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO 150507 LABORATORIO DE ANALISIS Y TRATAMIENTO DE AGUA SECCIÓN DE ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS				
INFORME DE ENSAYO				
CLAVE: SFQI-11-122-122		FECHA: 2011-09-08		HOJA: 1 de 2
DATOS DEL SOLICITANTE				
SOLICITANTE: Ing. Arturo Medina González			(Número asignado a la solicitud por la sección: SFQS-11-064)	
			(Número asignado a la solicitud en SAP: 00054)	
			(Número asignado a la solicitud por el cliente en SAP: S.00.00.28-2011)	
PROYECTO: F.33653.02.002				
UBICACIÓN: IMP-Sede, Edificio 27, López Portillo y Weber (ala D), piso: 2, cub. 207.			Teléfono: 01(55)9175 7101, o extensión 7101	
			Correo electrónico: amedinag@imp.mx	
DATOS DEL LABORATORIO				
Método utilizado:				
pH (NMX-AA-008-SCFI-2000)		Dureza Total (como CaCO ₃) (NMX-AA-072-SCFI-2001)		
Salinidad (APHA 2520, 2005)		Dureza de Calcio (como CaCO ₃) (APHA 3500 Ca B, 2005)		
Cloruros (Cl-) (NMX-AA-073-SCFI-2001)		Dureza de Magnesio ((como CaCO ₃) (Dureza total - dureza de calcio)		
Sulfatos (como SO ₄ ²⁻) (NMX-AA-074-1981)		Conductividad (NMX-AA-093-SCFI-2000)		
Alcalinidad a la "F" (NMX-AA-036-SCFI-2001)				
Alcalinidad a la "M" (NMX-AA-038-SCFI-2001)				
Equipo utilizado				
pH (Potenciómetro Denver inventario 157770)		Dureza Total (como CaCO ₃) (Bureta IMP-761)		
Salinidad (Conductímetro inventario 0143836)		Dureza de Calcio (como CaCO ₃) (Bureta IMP-761)		
Cloruros (Cl-) (Bureta IMP-1625)		Dureza de Magnesio ((como CaCO ₃) (Dureza total - dureza de calcio)		
Sulfatos (Espectrofotómetro Genesys 6 inventario 140996)		Conductividad (Conductímetro inventario 0143836)		
Alcalinidad a la "F" (Bureta IMP-760)				
Alcalinidad a la "M" (Bureta IMP-760)				
IDENTIFICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA				
NÚMERO CONSECUTIVO	CLAVE ASIGNADA POR EL CLIENTE	DESCRIPCIÓN	FECHA MUESTREO (AÑO-MES-DÍA)	RECEPCIÓN EN EL LABORATORIO (AÑO-MES-DÍA)
SFQM-11-122	Agua de Mar de 8 mts	Agua	Sin dato	2011-09-05
RESULTADOS DEL ENSAYO				
ANÁLISIS	RESULTADO OBTENIDO	FECHA DE ANÁLISIS (AAAA-MM-DD)		
Dureza de Calcio (como CaCO ₃) (mg/L)	1139	2011-09-08		
Dureza de Magnesio (como CaCO ₃) (mg/L)	5360	2011-09-05		
Dureza Total (como CaCO ₃) (mg/L)	6499	2011-09-05		
Alcalinidad a la "M" (como CaCO ₃) (mg/L)	165	2011-09-05		
Alcalinidad a la "F" (como CaCO ₃) (mg/L)	0	2011-09-05		
Cloruros (Cl-) (mg/L)	19927	2011-09-05		
Sulfatos (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	2695.3	2011-09-07		
pH (Unidades de pH) (a 25°C)	8.00	2011-09-05		
Salinidad (PPT) (partes por mil)	30.8	2011-09-05		
OBSERVACIONES La muestra se recibió en las instalaciones de la Sección de Análisis Fisicoquímicos del Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Agua, ubicada en el IMP sede.				
DOCUMENTOS QUE SE ANEXAN: Ninguno				
REALIZO LA PRUEBA			EJECUTIVO DE LABORATORIO	
Ing. Mario Guzmán Rodríguez Responsable de la Sección de Análisis Fisicoquímicos			Ing. Mario Guzmán Rodríguez	
Ing. Germán B. Quiroz Sosa Especialista			Encargado del despacho del Laboratorio	
Este informe no debe ser reproducido, excepto en su totalidad, sin la autorización por escrito del laboratorio				
Este informe solo aplica a las muestras reportadas y sometidas a prueba				
El laboratorio está en la mejor disposición de recibir comentarios, quejas o sugerencias del servicio proporcionado.				
MACROPROCESO (SILA PROPORCIONA)				
SOLUCIONES DE LABORATORIO				
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO Eje Central Lázaro Cárdenas 152, San Bartolomé Atepahuacán Gustavo A. Madero, Distrito Federal, CP 07730 Sección de Análisis Fisicoquímicos ubicada en el IMP sede, Edificio 2A, sótano, cubículo S-16, ext 8463 05LA-05-06-FG-16 Versión 1.1 MAP				

ANEXO 3

- Análisis fisicoquímico de agua de formación para yacimiento de aceite extra-pesado en el sur de Tabasco.

	INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO LABORATORIO DE PRODUCTIVIDAD DE POZOS-0214	
	INFORME DE ENSAYO	
CLAVE: I-00478-275	FECHA: 2011-DICIEMBRE-02	HOJA 2 DE 3

ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL AGUA ACTIVO BELLOTA-JUJO (JUJO 69).

POZO: JUJO 69 INSTALACIÓN: _____ ACTIVO: _____
 PUNTO DE MUESTREO: _____ FECHA DE MUESTREO: _____ FECHA DE ANÁLISIS: 2011-NOV-29

PROPIEDADES FÍSICAS.					
TEMPERATURA.....	20.0 °C		GASES EN SOLUCIÓN. (mg/l)		
pH.....	8.01	@ 20 °C	ÁCIDO SULFÚDRICO (H ₂ S).....	---	
DENSIDAD.....	1.1538	g/cm ³ @ 20 °C	BIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	---	
CONDUCTIVIDAD.....		µS/cm @ 20 °C	OXÍGENO DISUELTO (O ₂).....	---	
TURBIDEZ.....	24	FTU			
COLOR.....	129	Pt-Co			
OLOR.....					
PROPIEDADES QUÍMICAS.					
CATIONES:	(mg/L)	(meq/L)	ANIONES:	(mg/L)	(meq/L)
SODIO (Na ⁺).....	23 142.62	1 006.652	CLORUROS (Cl ⁻).....	123 300.00	3 477.864
POTASIO (K ⁺).....	---	---	SULFATOS (SO ₄ ²⁻).....	50.00	1.041
CALCIO (Ca ²⁺).....	40 360.00	2 013.972	CARBONATOS (CO ₃ ²⁻).....	0.00	0.000
MAGNESIO (Mg ²⁺).....	390 085.691.30	450.952	BICARBONATOS (HCO ₃ ⁻).....	108.80	1.810
HIERRO (Fe ²⁺).....	1.90	0.058	HIDROXIDOS (OH ⁻).....	---	---
MANGANESO (Mn ²⁺).....	---	---	NITRITOS (NO ₂ ⁻).....	---	---
BARIO (Ba ²⁺).....	91-32	---	NITRATOS (NO ₃ ⁻).....	---	---
ESTRONCIO (Sr ²⁺).....	16.00	---	FOSFATOS (PO ₄ ³⁻).....	---	---
TOTAL:	69 095.82	3 480.684	TOTAL:	123 459.80	3 480.684
SÓLIDOS DISUELTOS Y EN SUSPENSIÓN.					
	(mg/L)			(mg/L)	
SÓLIDOS TOTALES.....	---		DUREZA TOTAL como CaCO ₃	123 500.00	
SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES (SDT).....	192 555.62		DUREZA DE CALCIO como CaCO ₃	100 900.00	
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST).....	---		DUREZA DE MAGNESIO como CaCO ₃	23 000.00	
GRASAS Y ACEITES.....	---		ALCALINIDAD A LA "F" como CaCO ₃	0.00	
SILICE SOLUBLE (SiO ₂).....	---		ALCALINIDAD A LA "M" como CaCO ₃	90.00	
ÓXIDO FÉRRICO (Fe ₂ O ₃).....	---		SALINIDAD como NaCl.....	203 252.15	
ACIDEZ como CaCO ₃	---		ÍNDICE DE ESTABILIDAD.....	1.17980	
			TENDENCIA.....	INCRUSTANTE	
PROPIEDADES BACTERIOLÓGICAS.					
	(Colonias/ml.)			(Colonias/ml.)	
BACTERIAS MESOFÍLICAS AERÓVIAS.....	---		BACTERIAS REDUCTORAS DEL SULFATO.....	---	

ANEXO 4:

- Metodología para la formulación de agua de formación sintética.

Para llevar a cabo la formulación del agua de formación sintética del yacimiento en estudio, primeramente se determina la electroneutralidad del agua muestreada para verificar las condiciones de trabajo. (Tabla 22):

Tabla 22. Determinación de la electroneutralidad de la muestra de agua de formación analizada.

CATIONES					
	Sales a usar	valencia	P.M. (g/mol)	mg/L	meq/L
Sodio (Na ⁺)	NaCl	1	22.990	23,142.62	1,006.64
Calcio (Ca ²⁺)	CaCl ₂ • 2H ₂ O	2	40.080	40,360.00	2,013.97
Magnesio (Mg ²⁺)	MgCl ₂ • 6H ₂ O	2	24.305	3,900.08	320.93
Bario (Ba ²⁺)	BaCl ₂ • 2H ₂ O	2	137.3	91.22	1.33
Estroncio (Sr ²⁺)	SrCl ₂ • 6H ₂ O	2	87.62	1,600.00	36.52
Hierro (Fe ³⁺)	FeCl ₃ • 6H ₂ O	3	55.840	1.90	0.10
					3,379.491
					<i>Cationes</i>
ANIONES					
	Sales a usar	valencia	P.M. (g/mol)	mg/L	meq/L
Cloro (Cl ⁻)	NaCl	1	35.450	123,300.00	3,478.14
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	NaHCO ₃	1	60.980	109.80	1.80
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Na ₂ SO ₄	2	96.020	50.00	1.04
					3,480.980
					<i>Aniones</i>
ELECTRONEUTRALIDAD	-1.479				

Con base en la información anterior, se realiza un balance de materia en el que se establece una serie de reacciones estequiométricas para determinar la cantidad a utilizar de cada una de las sales de trabajo propuestas (Fig.23):

BALANCE						
1)	Ca^{2+}	+	2Cl^-	=	CaCl_2	\longrightarrow $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	1 mol		2 mol		1 mol	1 mol
P.M. (g/mol)	40.0800		35.4500		110.9800	146.9600
(g/L)	40.3600		71.3953		111.7553	147.9867
(mol/L)	1.0070		2.0140		1.0070	1.0070
2)	Mg^{2+}	+	2Cl^-	=	MgCl_2	\longrightarrow $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1 mol		2 mol		1 mol	1 mol
P.M. (g/mol)	24.3050		35.4500		95.2050	203.1450
(g/L)	3.9001		11.3769		15.2770	32.5975
(mol/L)	0.1605		0.3209		0.1605	0.1605
3)	2Na^+	+	SO_4^{2-}	=	Na_2SO_4	
	2 mol		1 mol		1 mol	
P.M. (g/mol)	22.9900		96.0200		142.0000	
(g/L)	0.0239		0.0500		0.0739	
(mol/L)	0.0010		0.0005		0.0005	
4)	Fe^{3+}	+	3Cl^-	=	FeCl_3	\longrightarrow $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1 mol		3 mol		1 mol	1 mol
P.M. (g/mol)	55.8400000		35.4500000		162.1900000	270.1300000
(g/L)	0.0019000		0.0036186		0.0055186	0.0091314
(mol/L)	0.0000340		0.0001021		0.0000340	0.0000340
5)	Na^+	+	HCO_3^-	=	NaHCO_3	
	1 mol		1 mol		1 mol	
P.M. (g/mol)	22.9900		60.9800		83.9700	
(g/L)	0.0414		0.1098		0.1512	
(mol/L)	0.0018		0.0018		0.0018	
6)	Ba^{2+}	+	2Cl^-	=	BaCl_2	\longrightarrow $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	1 mol		2 mol		1 mol	1 mol
P.M. (g/mol)	137.3		35.4500		208.2000	244.1800
(g/L)	0.0912		0.0471		0.1383	0.1622
(mol/L)	0.0007		0.0013		0.0007	0.0007
7)	Sr^{2+}	+	2Cl^-	=	SrCl_2	\longrightarrow $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1 mol		2 mol		1 mol	1 mol
P.M. (g/mol)	87.62		35.4500		158.5200	266.4600
(g/L)	1.6000		1.2947		2.8947	4.8657
(mol/L)	0.0183		0.0365		0.0183	0.0183

Figura 23. Balance de materia para las sales de trabajo propuestas.

En este punto, se contabiliza la cantidad en g/L que se ha utilizado tanto de Na^+ como de Cl^- en cada sal de trabajo y dichos valores se restan de la concentración total para cada ión en el agua de formulación. Hecho esto, las cantidades restantes se convierten a moles y se compara el valor obtenido para cada especie química. En función del reactivo limitante, se realiza el balance de materia para el NaCl en la solución como se muestra a continuación:

Na⁺ Total en Stiff	23.1426	g/L		
Na⁺ en NaHCO₃	0.0414	g/L		
Na⁺ en Na₂SO₄	0.0239	g/L		
	23.0773	g/L	1.003796498	Moles de Na ⁺ que faltan de repartir
Cl⁻ Total en Stiff	123.3000	g/L		
Cl⁻ en CaCl₂ • 2H₂O	71.3953	g/L		
Cl⁻ en MgCl₂ • 6H₂O	11.3769	g/L		
Cl⁻ en FeCl₃ • 6H₂O	0.0036186	g/L		
Cl⁻ en BaCl₂ • 2H₂O	0.0471	g/L		
Cl⁻ en SrCl₂ • 6H₂O	1.2946816	g/L		
	39.1824	g/L	1.105285774	Moles de Cl ⁻ que faltan de repartir
Electroneutralidad	-1.479			
Balance Na⁺				

8)	Na ⁺	+	Cl ⁻	=	NaCl
	1 mol		1 mol		1 mol
P.M. (g/mol)	22.9900		35.4500		58.4400
(g/L)	23.0773		35.5846		58.6619
(mol/L)	1.0038		1.0038		1.0038

Esta reacción se plantea al final del procedimiento debido a que el exceso de Na^+ y Cl^- lo constituye la sal que se encuentra de forma natural en el agua de formulación.

Por último, con base en la información anterior, se determinan las cantidades a usar para cada sal en función del volumen de agua formulada que se desee preparar (Tabla 23):

Tabla 23. Cantidades de reactivos a utilizar para la formulación de agua de formación sintética en función del volumen a preparar.

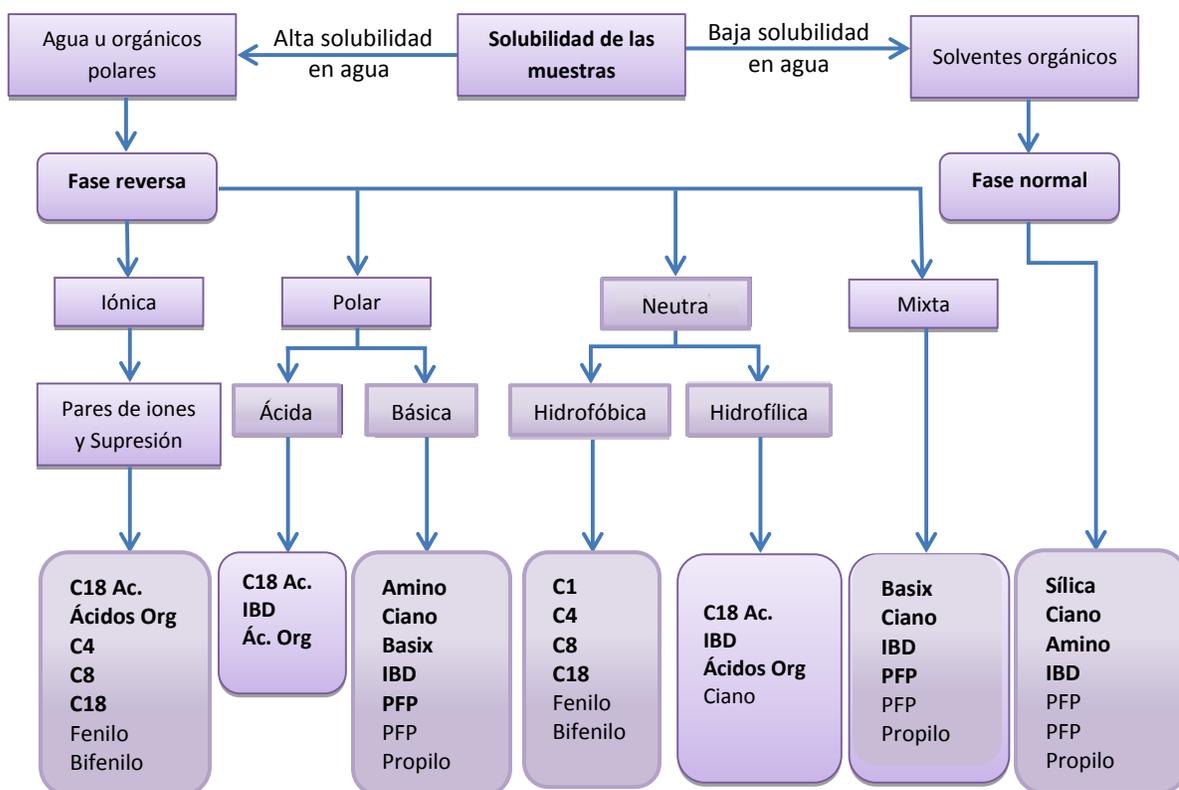
Sales hidratadas	P.M. (g/mol)	Concentración (g/L)	0.5 litros (g)	1 litro (g)	2 litros (g)	4 litros (g)
CaCl ₂ • 2H ₂ O	146.96	147.9867	73.993	147.9867	295.9733	591.9467
MgCl ₂ • 6H ₂ O	203.145	32.5975	16.299	32.597	65.1950	130.3899
Na ₂ SO ₄	142.00	0.0739	0.037	0.074	0.1479	0.2958
FeCl ₃ • 6H ₂ O	270.13	0.0092	0.005	0.00919	0.01838	0.03677
NaHCO ₃	83.97	0.1512	0.076	0.151	0.3024	0.6048
NaCl	58.44	58.6619	29.331	58.662	117.3237	234.6475
BaCl ₂ • 2H ₂ O	244.18	0.1622	0.081	0.1622	0.3245	0.6489
SrCl ₂ • 6H ₂ O	266.46	4.8657	2.433	4.8657	9.7315	19.4630
Salinidad:		244.5083	244.508	244.508	244.508	244.508

ANEXO 5

• **Criterios de selección de una columna para HPLC**

Al elegir la mejor columna de trabajo, se debe tomar en cuenta la composición química de la fase estacionaria, su capacidad de retención, el tamaño de partícula y las dimensiones de la columna. La identificación de la mejor fase estacionaria para lograr una óptima separación, es el paso más crítico en la selección de una columna y tal decisión debe basarse en la solubilidad de la muestra y en las diferencias químicas entre los compuestos de interés. La figura 24 representa una herramienta útil para la elección de la fase estacionaria.

Figura 24. Selección de la fase estacionaria



Las columnas en fase reversa tienen buen desempeño para compuestos solubles en agua hidrófobos. Por otro lado, algunas fases estacionarias contienen grupos funcionales polares y no polares, por lo que pueden utilizarse tanto en fase normal como en fase reversa (por ejemplo Ultra IBD, Allure[®] Basix y Allure[®] PFP Propilo). Aunque las fases estacionarias de cadena alifática son históricamente las más comúnmente empleadas en las separaciones, muchas fases más nuevas dan mejores resultados. Las fases alquiladas son las más adecuadas para el análisis de compuestos neutros con una alta relación C:X donde la mayor distinción entre los analitos es su hidrofobicidad. Sin embargo, para el análisis de compuestos con alta polaridad, aromáticos o halogenados, las fases estacionarias no- alquiladas frecuentemente presentan mucha mejor selectividad. (Fig.25).

La capacidad de retención es otra consideración importante, la cual se ve influenciada por el área superficial y por el porcentaje de carbono en el material del empaque. El área superficial es inversamente proporcional al tamaño del poro; sin embargo, empaquetamientos de poro grande, como por ejemplo, de 300 Å, son preferibles cuando se analizan moléculas más grandes para permitir su paso a través de la columna.

El tamaño de partícula y las dimensiones de la columna también influyen en la elección de ésta. Al seleccionar el tamaño de partícula, la primera consideración a tomar en cuenta es la eficiencia (platos/metro) contra la presión de la columna. Conforme el tamaño de partícula disminuye, teóricamente, la eficiencia incrementará proporcionalmente de manera que el rango del caudal de trabajo es mucho más amplio. Las dimensiones de la columna incluyen diámetro interno (ID) y longitud, donde el ID más comúnmente utilizado en columnas de HPLC es de 4.6 mm. En teoría, la resolución y la presión deben ser independientes del ID de las columnas siempre y cuando el caudal se ajuste para mantener la misma velocidad lineal de la fase móvil (el caudal es proporcional al área de sección transversal de la columna). La siguiente tabla muestra los caudales óptimos aproximados para cuatro IDs de las columnas. (Tabla 24).

Tabla 24. Caudales óptimos aproximados para varios IDs de columnas analíticas.

<i>ID (mm)</i>	<i>Partículas de 5 µm Caudal óptimo (mL/min)</i>	<i>Partículas de 3 µm Caudal óptimo (mL/min)</i>
4.6	1.00	1.5
3.2	0.50	0.73
2.1	0.20	0.31
1.0	0.05	0.07

Figura 25. Comparación de la fase estacionaria

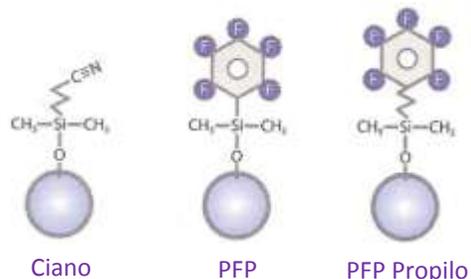
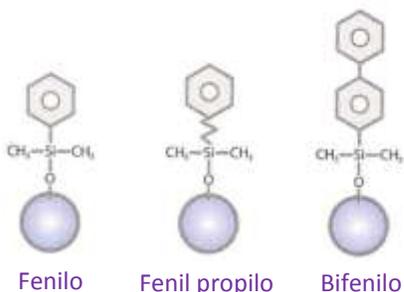


Fases alquilo (e.g. C18)

Las fases estacionarias de base alquilo, como C18, son las más adecuadas para analizar moléculas hidrofóbicas con una alta relación C:X

Fases alquilo modificadas

Una fase estacionaria de base alquilo con un grupo o una ramificación polar, presenta significativamente mayor interacción con compuestos polares que una fase alquilo tradicional.



Fases fenilo y bifenilo

Las fases estacionarias fenilo interactúan con compuestos que contienen grupos aromáticos o enlaces insaturados, mediante interacciones π - π . Las fases bifenilo presentan mayor interacción debido a la concentración más intensa de anillos aromáticos.

Fases ciano y fluoradas

Las bases fluoradas, como la pentafluorofenil propilo (PFP propilo) y las fases de base ciano, interactúan fuertemente con analitos básicos, halogenados y que contienen nitrógeno.



Fases amino y sílica

Las fases amino y de base sílica se utilizan tradicionalmente en la separación en fase normal de analitos polares.

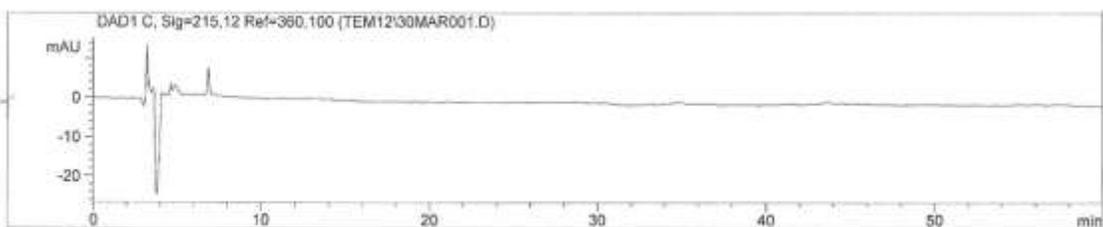
ANEXO 6

- Estándar de calibración para CAHS en agua grado HPLC a T.amb.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\30MAR001.D

Sample Name: BCO.HPLC-R

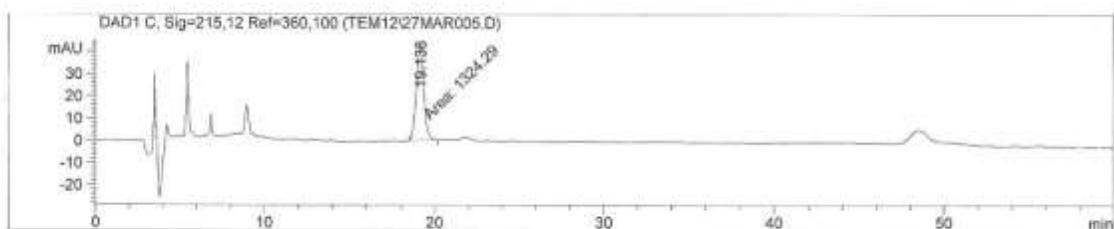
```
-----  
Injection Date : 30/03/2012 10:19:43 a.m.      Seq. Line : 1  
Sample Name    : BCO.HPLC-R                    Location  : Vial 1  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                           Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 30/03/2012 10:20:00 a.m. by David Nieto  
                (modified after loading)  
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 30/03/2012 02:50:52 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\27MAR005.D

Sample Name: AMPSOL HPLC.2000

```
-----  
Injection Date : 27/03/2012 02:27:37 p.m.      Seq. Line : 5  
Sample Name    : AMPSOL HPLC.2000              Location  : Vial 5  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                           Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 27/03/2012 10:17:21 a.m. by David Nieto  
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 28/03/2012 12:00:54 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)
```



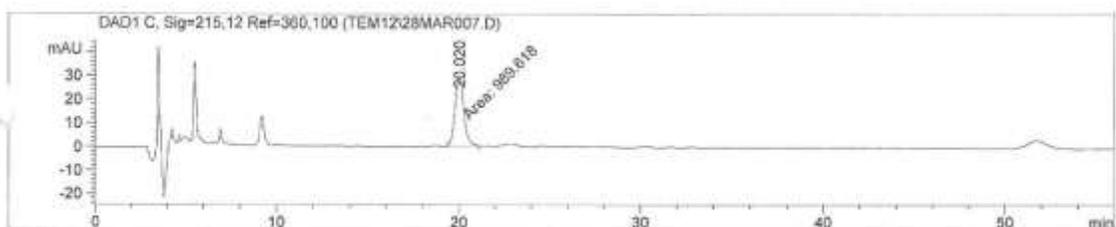
ANEXO 7

- Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\28MAR007.D

Sample Name: AMPSOL HPLCR2000

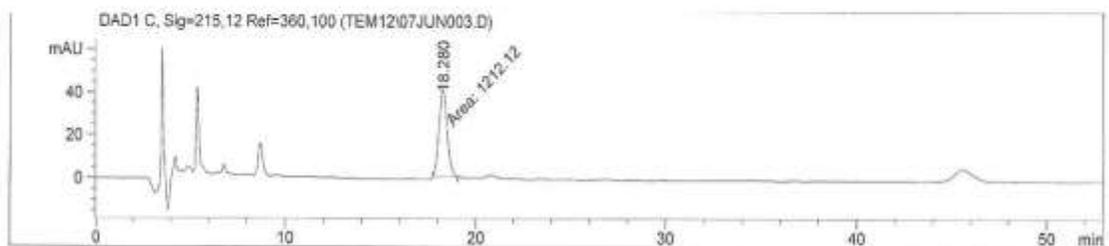
```
-----
Injection Date : 28/03/2012 04:06:36 p.m.      Seq. Line : 7
Sample Name    : AMPSOL HPLCR2000             Location  : Vial 7
Acq. Operator  : David Nieto                  Inj       : 1
                                                Inj Volume: 15 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 28/03/2012 05:00:42 p.m. by David Nieto
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 29/03/2012 12:28:09 p.m. by David Nieto
-----
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\07JUN003.D

Sample Name: AMSOL.RH.2000T70

```
-----
Injection Date : 07/06/2012 02:50:22 p.m.      Seq. Line : 3
Sample Name    : AMSOL.RH.2000T70             Location  : Vial 3
Acq. Operator  : David Nieto                  Inj       : 1
                                                Inj Volume: 15 µl
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 07/06/2012 10:29:08 a.m. by David Nieto
-----
```



ANEXO 8

- **Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua grado HPLC a T.amb.**

- a) Primero se determina la cantidad de surfactante en solución, partiendo del volumen de análisis de la muestra:

Concentración inicial:

$$2000 \frac{mg}{L} CAHS (1.5 * 10^{-5} L) = 0.030 mg CAHS_{(total)}$$

- b) Se calcula el valor de la concentración al equilibrio tras concluir el proceso de adsorción a partir de la ecuación correspondiente utilizando los datos de área de los cromatogramas de adsorción. Con dicho valor, se determina la cantidad de CAHS en el volumen de inyección:

Concentración al equilibrio:

$$y = 0.6341x + 2.1845$$

$$C_{eq} = 1557.220 ppm CAHS_{(solución)}$$

$$1557.220 \frac{mg}{L} CAHS_{(sol)} (1.5 * 10^{-5} L) = 0.023 mg CAHS_{(sol)}$$

- c) Se sustraen las cantidades antes y después del proceso de adsorción del surfactante para conocer la cantidad adsorbida tanto en la alícuota como en el sistema de trabajo:

0.030 mg CAHS _(inicial)	0.007 mg CAHS _(ads) → 1.5 * 10 ⁻⁵ L
0.023 mg CAHS _(sol)	* 8.855 mg CAHS_(ads) ← 0.02 L
0.007 mg CAHS_(ads)	

- d) Se obtiene la adsorción por gramo de roca dividiendo la cantidad de CAHS adsorbida entre los 4 g de mineral utilizados:

$$\frac{8.855 mg CAHS_{(ads)}}{4 g(roca)} = 2.214 \frac{mg CAHS_{(ads)}}{g calcita}$$

*Nota: Los valores en negritas se determinaron tomando en cuenta todas las cifras significativas involucradas en las operaciones correspondientes.

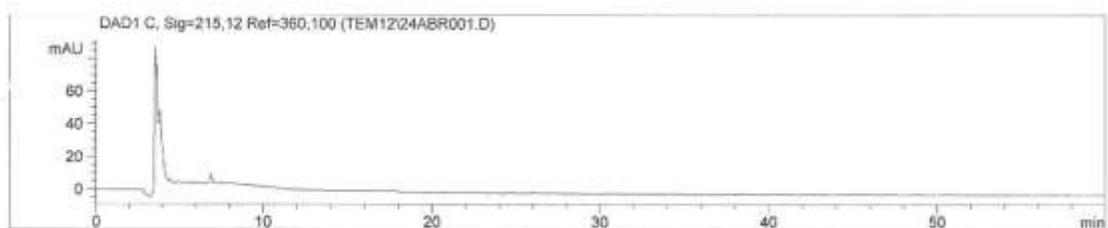
ANEXO 9

- Estándar de calibración para CAHS en agua de mar a T.amb.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\24ABR001.D

Sample Name: BCO.ROCA.MAR.PAR

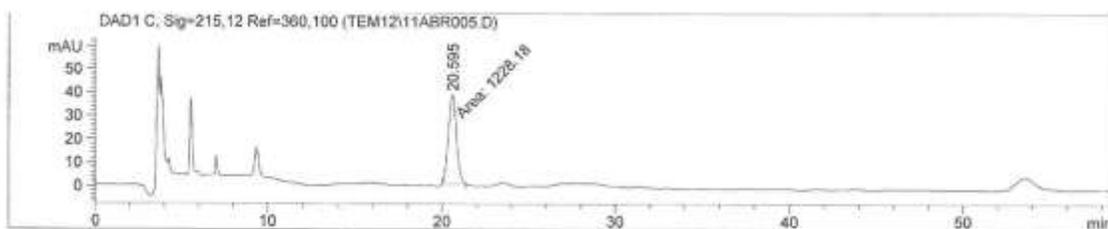
```
-----  
Injection Date : 24/04/2012 12:11:06 p.m.      Seq. Line : 1  
Sample Name    : BCO.ROCA.MAR.PAR              Location  : Vial 1  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                                    Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 24/04/2012 12:09:47 p.m. by David Nieto  
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 24/04/2012 05:03:05 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\12ABR002.D

Sample Name: AMPHSOL.2000 M.P

```
-----  
Injection Date : 12/04/2012 11:56:36 a.m.      Seq. Line : 2  
Sample Name    : AMPHSOL.2000 M.P              Location  : Vial 2  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                                    Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 11/04/2012 05:28:53 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)  
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 13/04/2012 08:58:53 a.m. by David Nieto
```



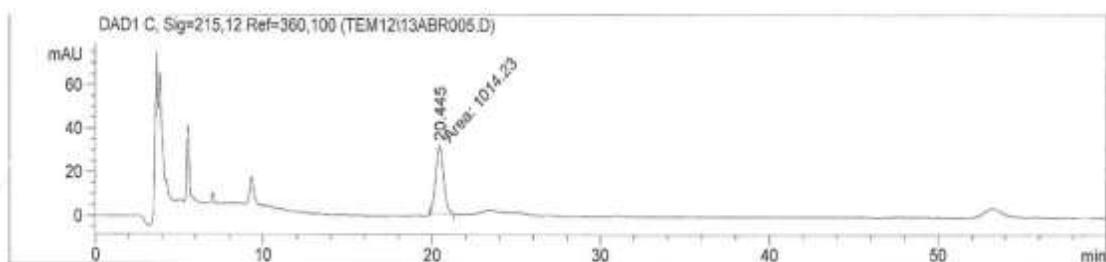
ANEXO 10

- Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\13ABR005.D

Sample Name: AMPSOL.2000 R.MP

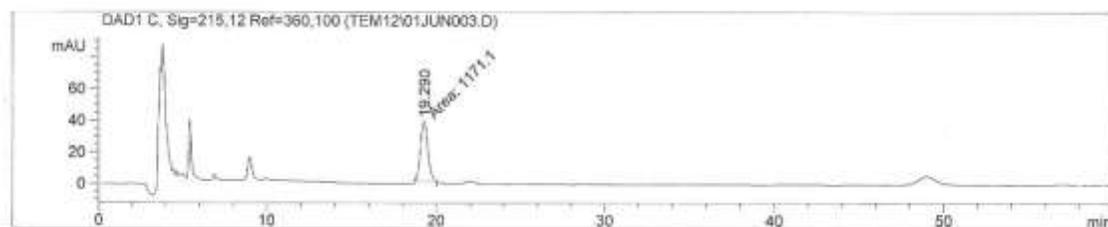
```
-----  
Injection Date : 13/04/2012 03:38:23 p.m.      Seq. Line : 5  
Sample Name    : AMPSOL.2000 R.MP              Location  : Vial 5  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                                    Inj Volume: 15 µl  
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 13/04/2012 08:58:53 a.m. by David Nieto
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\01JUN003.D

Sample Name: AMSOL.2000.R.M70

```
-----  
Injection Date : 01/06/2012 11:56:36 a.m.      Seq. Line : 3  
Sample Name    : AMSOL.2000.R.M70             Location  : Vial 3  
Acq. Operator  : David Nieto                   Inj       : 1  
                                                    Inj Volume: 15 µl  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 29/05/2012 01:29:09 p.m. by David Nieto  
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 07/06/2012 10:29:08 a.m. by David Nieto
```



ANEXO 11

- **Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua de mar a T.amb.**

a) Se determina la cantidad inicial de CAHS en el volumen de inyección:

Concentración inicial:

$$2000 \frac{mg}{L} CAHS (1.5 * 10^{-5} L) = 0.030 mg CAHS_{(total)}$$

b) Se calcula el valor de la concentración al equilibrio del sistema con la ecuación correspondiente y se determina la cantidad de surfactante en el sobrenadante de la alícuota:

Concentración al equilibrio:

$$y = 0.634x - 10.494 \qquad \qquad \qquad \mathbf{Ceq = 1616.284 ppm CAHS_{(sobrenadante)}}$$

$$1616.284 \frac{mg}{L} CASH_{(sobrenad)} (1.5 * 10^{-5} L) = \mathbf{0.024 mg CAHS_{(sobrenad)}}$$

c) Se restan las cantidades de CAHS antes y después de la adsorción para conocer la cantidad adsorbida en la muestra y en el sistema de trabajo:

0.030 mg CAHS _(inicial)	0.006 mg CAHS _(ads) → 1.5 * 10 ⁻⁵ L
0.024 mg CAHS _(sol)	* 7.674 mg CAHS_(ads) ← 0.02 L
0.006 mg CAHS_(ads)	

d) Se calcula la adsorción del surfactante por gramo de roca:

$$\frac{7.674 mg CAHS_{(ads)}}{4 g_{(roca)}} = \mathbf{1.918} \frac{mg CAHS_{(ads)}}{g_{calcita}}$$

*Nota: Los valores en negritas se determinaron tomando en cuenta todas las cifras significativas involucradas en las operaciones correspondientes.

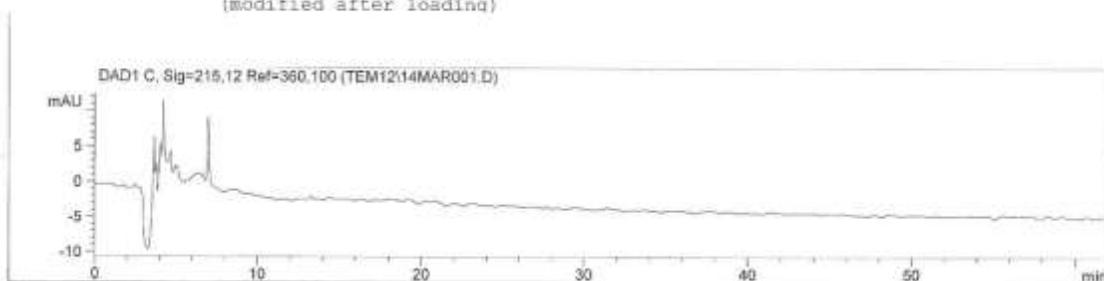
ANEXO 12

- Estándar de calibración para CAHS en agua de formación formulada a T.amb.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\14MAR001.D

Sample Name: BCO.RJ

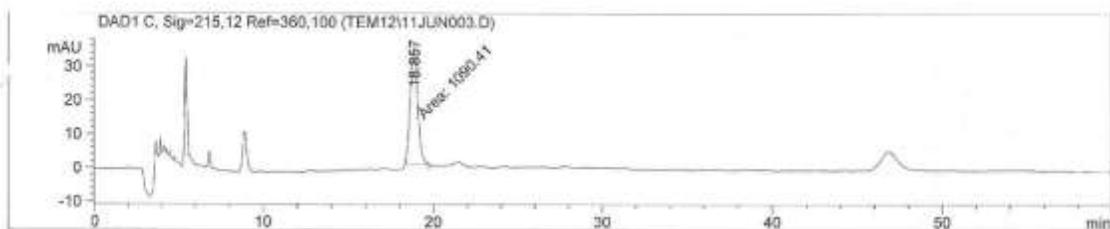
```
-----  
Injection Date : 14/03/2012 12:19:42 p.m.      Seq. Line : 1  
Sample Name    : BCO.RJ                        Location  : Vial 1  
Acq. Operator  : David Nieto                  Inj       : 1  
                                           Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 14/03/2012 12:18:44 p.m. by David Nieto  
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 14/03/2012 04:25:32 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\11JUN003.D

Sample Name: AMPHOSOL.J.2000

```
-----  
Injection Date : 11/06/2012 02:19:47 p.m.      Seq. Line : 3  
Sample Name    : AMPHOSOL.J.2000              Location  : Vial 3  
Acq. Operator  : David Nieto                  Inj       : 1  
                                           Inj Volume: 15 µl  
  
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 11/06/2012 12:17:08 p.m. by David Nieto  
                (modified after loading)  
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M  
Last changed   : 12/06/2012 12:40:04 p.m. by David Nieto
```



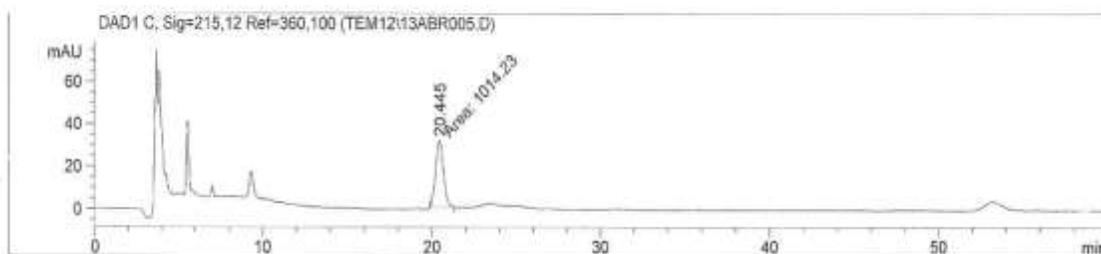
ANEXO 13

- **Adsorción estática de CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.**

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\13ABR005.D

Sample Name: AMPSOL.2000 R.MP

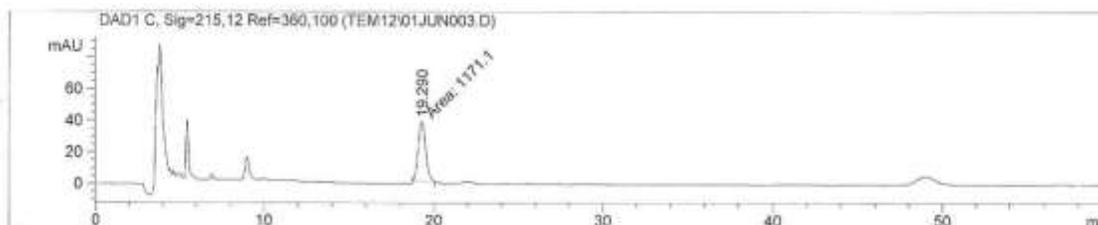
```
=====
Injection Date : 13/04/2012 03:38:23 p.m.   Seq. Line : 5
Sample Name    : AMPSOL.2000 R.MP           Location  : Vial 5
Acq. Operator  : David Nieto                Inj       : 1
                                           Inj Volume: 15 µl
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 13/04/2012 08:58:53 a.m. by David Nieto
=====
```



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\TEM12\01JUN003.D

Sample Name: AMSOL.2000.R.M70

```
=====
Injection Date : 01/06/2012 11:56:36 a.m.   Seq. Line : 3
Sample Name    : AMSOL.2000.R.M70          Location  : Vial 3
Acq. Operator  : David Nieto                Inj       : 1
                                           Inj Volume: 15 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 29/05/2012 01:29:09 p.m. by David Nieto
Analysis Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\JPSG.M
Last changed   : 07/06/2012 10:29:08 a.m. by David Nieto
=====
```



ANEXO 14

- **Cálculo de adsorción estática para CAHS sobre roca calcita en agua de formación formulada a T.amb.**

a) Se calcula la cantidad de surfactante en la alícuota:

Concentración inicial:

$$2000 \frac{mg}{L} CAHS (1.5 * 10^{-5} L) = 0.030 mg CAHS_{(total)}$$

b) Se determina la concentración al equilibrio del sistema y la cantidad de CAHS en solución:

Concentración al equilibrio:

$$y = 0.6092x - 80.747$$

$$C_{eq} = 1263.344 ppm CAHS_{(solución)}$$

$$1263.344 \frac{mg}{L} CAHS_{(sol)} (1.5 * 10^{-5} L) = 0.019 mg CAHS_{(sol)}$$

c) Se calcula la cantidad de surfactante adsorbida en la muestra y en el sistema de trabajo:

0.030 mg CAHS _(inicial)	0.011 mg CAHS _(ads) → 1.5 * 10 ⁻⁵ L
0.019 mg CAHS _(sol)	* 14.733 mg CAHS_(ads) ← 0.02 L
0.011 mg CAHS_(ads)	

d) Se obtiene la adsorción de CAHS por gramo de mineral calcita:

$$\frac{14.733 mg CAHS_{(ads)}}{4 g_{(roca)}} = 3.683 \frac{mg CAHS_{(ads)}}{g_{calcita}}$$

*Nota: Los valores en negritas se determinaron tomando en cuenta todas las cifras significativas involucradas en las operaciones correspondientes.