



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**FUNCIONALIDAD DE LAS DIFERENTES FAMILIAS DE TENSOACTIVOS EN
PROCESOS DE RECUPERACIÓN MEJORADA PARA YACIMIENTOS
CARBONATADOS A CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA Y ALTA SALINIDAD.**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Luis Antonio Cervantes Montejano



MÉXICO, D.F.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

VOCAL: MARÍA CRISTINA TORRES LOMELÍ.

SECRETARIO: SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ.

1ER. SUPLENTE: MA GUADALUPE LEMUS BARAJAS.

2 ° SUPLENTE: JACINTO EDUARDO MENDOZA PEREZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA LAB 105, ANEXO F2. FQ, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. CECILIA DE LOS ÁNGELES DURÁN VALENCIA

SUSTENTANTE:

LUIS ANTONIO CERVANTES MONTEJANO

Dedicatoria

Para Demetrio que fuiste y serás a quien más admiro y respeto en este mundo. Te doy gracias por todo lo que me diste en el pasado y aunque no tuve oportunidad de despedirme quiero que sepas que te llevaré en mi corazón por siempre.

A mis bebés (Sebastian, Emiliano, Luis y al nuevo bebé). Quiero decirles que deben seguir con sus estudios, respetar a sus padres y abuelos pero sobre todo que los amo con todo mi corazón.

Con especial cariño para mi mami coco, ya que es la única persona en este mundo que sabe lo difícil y complicado que es ser yo. Muchas gracias por todo el amor que me has brindado, el cariño y paciencia eres lo mejor que tengo en esta vida y te amo.

Para mi papá Luis, por ponerme el ejemplo de un hombre trabajador y por heredarme el carácter que caracteriza a la familia (te amo papá). Gracias por el apoyo brindado por ambos, si ustedes no se hubieran privado de cosas materiales yo no hubiera tenido la oportunidad de estudiar ¡se los agradezco!

A Nely, Lore, Yenny, Luis y Paty. Hermanos los quiero mucho aunque ustedes no me quieran por ser el consentido de mamá y papá. Les deseo lo mejor.

*A mi mamá Lupe y mi mamá Luz, siempre las tengo presente en mi pensamiento.
¡Las quiero!*

Nena! Te quiero mil. Espero la amistad nunca termine. Me quedo con todas las experiencias vividas han sido increíbles.

Pequeña Nilit! Te quiero amiga. Conocerme y pasar tiempo contigo fue genial. La única persona que me ha seguido en la loquera eres tú.

*Muchas gracias a Luis y Karen por **esos momentos tan agradables espero y siempre se pongan.....***

Mi gran amiga Wen! En realidad muy difícil encontrar a alguien sin prejuicios como tú me alegró el tiempo vivido en clases y fuera de estas muchas gracias.

Para mis compañeros de la USIP: Callejas, Clau, Damin, Pau, Serg, Poe, Fer, Gloria, Gris, Humberto, Anita y Roger. Gracias por esas pláticas tan entretenidas a la hora de la comida.

Para mis maravillosos servicios sociales: la pequeña Ingrid, caro y Gaby me ayudaron bastante. Dedicado para las bitches que fueron parte de mi vida diaria (Dalia, poblete, piojo, paco, oso fany y luz).

"Fui a los bosques porque deseaba vivir deliberadamente, quería vivir profundamente y extraer toda la esencia de la vida. Dejar de lado todo lo que no fuera la vida, para no descubrir en el momento de la muerte, que no había vivido."

H. D. Thoreau, La Vida en los Bosques

Agradecimientos

A la máxima casa de estudios del país, la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de estudiar en la mejor facultad de ciencias químicas de México y por supuesto agradezco a la Facultad de Química por formarme profesionalmente durante 5 años.

Al proyecto SENER-CONACYT No. 185183 y a la Unidad de servicios para la industria petrolera (USIP) por brindarme las herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al honorable jurado que se tomó el tiempo de revisar el presente trabajo, al Dr. Luis Miguel Trejo Candelas, Maestra María Cristina Torres Lomelí, Doctora Ma. Guadalupe Lemus Barajas y al Químico Jacinto Eduardo Mendoza Pérez.

Agradezco al Dr. Simón López Ramírez por asesorarme en el tema, por el tiempo brindado en la elaboración del trabajo y por las observaciones realizadas al mismo.

A la Dra. Cecilia de los Ángeles Durán Valencia por la revisión del trabajo y el tiempo brindado.

Un especial agradecimiento a la Maestra Rafaela Gutiérrez Lara por todos los consejos para la estructura del presente trabajo.

Al Ingeniero Mariano Pineda Torres por la revisión del trabajo escrito.

Contenido

.....	1
Resumen	11
Introducción.....	13
Objetivos.....	17
Objetivo general	17
Objetivos particulares	17
Capitulo I. Antecedentes.....	18
Capitulo II. Clasificación de los tensoactivos	30
II.1 Tensoactivos	30
II.1.1 No-iónicos.....	33
II.1.2 Aniónicos	36
II.1.3. Catiónicos	37
II.1.4. Anfóteros	38
Capitulo III. Funcionalidad de las diferentes familias de tensoactivos	42
III.1. No-iónicos	51
III.2. Aniónicos.....	57
III.3 Catiónicos	73
III.4 Anfóteros	81
III.4.1 Betaínas	84
CAPITULO IV. Pruebas de laboratorio.	88
IV.1. No iónicos	88
IV.2. Aniónicos	92
IV.3. Catiónicos.....	101
IV.4 Anfóteros	107
Capitulo V. Aplicaciones de los tensoactivos en procesos EOR.....	118
V.1. No-iónicos	118
V.2. Aniónicos.....	119
V.3. Catiónicos.	121
V.4. Anfóteros.	121
Capítulo VI. Conclusiones.....	122
Bibliografía.....	126

Índice de Figuras

Figura 1. Por ciento de aceite recuperado de crudo vs. Número Capilar.	14
Figura 2. Esquema del proceso de inyección de surfactantes.	15
Figura I. 1 Clasificación general de los Métodos de Recuperación Mejorada.	20
Figura I. 2 Mojabilidad y ángulo de contacto	22
Figura I. 3 Esquema de las partes acidas del aceite sobre una superficie de roca carbonatada.	23
<i>Figura I. 4 Diagrama CMC.</i>	24
Figura I. 5 Micela de tipo S1.....	28
Figura I. 6 Micela de tipo S2.....	28
Figura I. 7 Estructuras propuestas por Winsor (1954) para el caso $R = 1$ Estructura laminar plana (a) y estructura flexible S1/S2 (b).....	29
Figura II.1. 1 Molécula de tensoactivo	30
Figura II.1. 2 Intervalos de solubilidad típicos para tensoactivos.....	31
Figura II.1. 3 Comportamiento de los agentes tensoactivos en la interfase cuando interacciona un agente iónico con un compuesto no iónico a) Grado de etoxilación bajo, b) Grado de etoxilación medio, c) Grado de etoxilación alto.	32
Figura II.1.1. 1 Algunas de las familias de surfactantes no iónicos más estudiadas para la recuperación mejorada de aceite.	35
Figura II.1.2. 1 Estructura del Dodecil bencen sulfonato de sodio.....	36
Figura II.1.4. 1 Glicina	39
Figura II.1.4. 2 Un compuesto iminodipropionato, ejemplo de anfótero débil.	40
Figura II.1.4. 3 Una alquil metil betaina.	40
Figura II.1.4. 4 Estructura de un compuesto anfotérico en su punto isoeléctrico. .	41
Figura III. 1 Efecto de la longitud de la cadena lipofílica en la CMC.....	43
Figura III. 2 Efecto de la ramificación de la cadena hidrofóbica en la superficie molecular efectiva. Nótese el decremento en el área y el incremento en esfericidad al aumentar el número de ramificaciones. Todas las moléculas corresponden a la misma fórmula mínima $C_6H_{13}SO_3^-$	43
Figura III. 3. En (a) Se muestra como estaría un surfactante de gran tamaño en la interfase de agua y aceite; en (b) el surfactante de gran tamaño ha sido sustituido por dos surfactantes: uno de cabeza pequeña con cola grande y el otro con cabeza grande y cola corta; en (b, c y d) se muestra que incrementar el tamaño de la cola de un surfactante con una cabeza pequeña, éste se va desplazando hacia	

la fase aceitosa. Mientras que un surfactante de cola pequeña al incrementar el tamaño de la cabeza, este se va hacia la fase acuosa.	46
Figura III. 4. Mezcla de más de dos surfactantes.	47
Figura III. 5. Mezcla de un surfactante pequeño y una pequeña cantidad de un polímero anfífilo.	47
Figura III. 6. Mezcla de surfactante y alcohol.	49

Figura III.1. 1. Estructura general surfactantes con un bloque naftalénico estudiados por Zhao y colaboradores. El desempeño superficial de estos demostró ser superior a los análogos bencénicos correspondientes.	52
Figura III.1. 2 Efecto de la posición del anillo bencénico en la cadena hidrofóbica.	52
Figura III.1. 3 Efecto del gradiente de polaridad molecular sobre la interfase agua-aceite.	53
Figura III.1. 4 Efecto de la cadena etoxilada en la tolerancia a la dureza. La formación de complejos con cationes metálicos no compromete la solubilidad del surfactante en la fase acuosa.	54
Figura III.1. 5 Estructura de tensoactivos no iónicos con grupos polares. Los puentes de hidrógeno se ilustran como líneas punteadas.	55

Figura III.2. 1 Isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio	58
Figura III.2. 2 Dependencia de la tensión interfacial sobre la concentración de los isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio.	59
Figura III.2. 3 Dependencia de la tensión interfacial sobre el álcali.	59
Figura III.2. 4 Estructuras de los surfactantes tetradecil polioxietileno sulfatos de sodio por la reacción de Guerbert.	61
Figura III.2. 5 Tensión superficial Vs Concentración de surfactantes.	62
Figura III.2. 6 Contribución de grupos EO y PO en surfactantes de sulfatos.	63
Figura III.2. 7 Estructuras de sulfonato y sulfato con mismo grupo lipófilico.	65
Figura III.2. 8 Adición de grupo aromático en un sulfonato y adición de dos grupos etoxilados en un sulfato.	65
Figura III.2. 9 Disminución de la tensión interfacial por efecto del diferente sustituyente en el grupo hidrofílico.	67
Figura III.2. 10 Contribución de grupos EO y PO en surfactantes de sulfatos.	69
Figura III.2. 11 Fracción de surfactante y salinidad óptima.	70

Figura III.3. 1 Formación del par iónico entre un surfactante catiónico y un surfactante natural (aniónico) y la solubilización de solutos orgánicos en mezcla de micelas.	76
Figura III.3. 2 Mecanismo de la alteración de la mojabilidad de carbonatos mediante surfactantes catiónicos. Cuadrados largos: Grupos de carboxilatos aniónicos (-COO-); cuadrados pequeños: otros componentes polares. Círculos: Grupos amonio catiónicos (-N+(CH ₃) ₃).	77
Figura III.3. 3 Surfactantes diméricos con un puente espaciador.	78

Figura III.3. 4 Estructura esquemática de la micela en forma de prolato, para un surfactante dimérico.	79
Figura III.3. 5 Dependencia de la energía libre (ΔG) con respecto a la longitud de cadena espaciadora (ns), de la micelización por unidad de metileno espaciador.	80
Figura III.4. 1 Esquema del comportamiento electrónico de un surfactante anfotérico débil (no betaínico).	82
Figura III.4. 2 Esquema del comportamiento electrónico de un surfactante betaínico.	83
Figura III.4. 3 Surfactante fosfo betaínico.	83
Figura III.4. 4 Concentración micelar crítica de una fosfo betaína como función del número de metilenos entre los átomos con carga.	84
Figura III.4.1. 1 Estructuras que pertenecen al grupo de las betaínas.	85
Figura IV.1. 1 Estructura Tritón X-100.	90
Figura IV.1. 2 Desempeño de una formulación ASP en ausencia y presencia de Tritón X-100 como surfactante.	90
Figura IV.1. 3 Estructura de Tyloxapol.	91
Figura IV.1. 4 Gráficas de tensión interfacial dinámica para: a) Tyloxapol y mezclas binarias tyloxapol/CTAB y b) Sistemas ternarios conteniendo HPAM como polímero y componente sinérgico.	91
Figura IV.1. 5 Agrimul PG2062.	92
Figura IV.1. 6 Tensión interfacial para mezclas del surfactante Agrimul PG2062 y diversos codisolventes.	92
Figura IV.2. 1 Esquema en las diferentes regiones de una isoterma de adsorción.	96
Figura IV.2. 2 Adsorción de alquil aril sulfonatos. Efecto de la longitud de cadena.	97
Figura IV.2. 3 Comparación de estructuras: grupo xileno alquil aril lineal.	98
Figura IV.2. 4 Isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio.	100
Figura IV.2. 5 Dependencia de IFT en función de la concentración de NaOH. ...	101
Figura IV.3. 1 Tensión interfacial vs log C de Arquad 2HT Arquad 2C y la mezcla en agua de formación a 45°C.	103
Figura IV.3. 2 Tensión interfacial vs wt % de la mezcla de Arquad 2HT y Arquad 2C en decano, dodecano y tetradecano (1:4) en agua de formación a 45°C. ...	103
Figura IV.3. 3 Tensión interfacial contra wt % de la mezcla de Arquad 2HT y C16TMAC en agua de formación a 45°C.	104
Figura IV.3. 4 Tensión interfacial de surfactantes géminis y CTAB en queroseno, con agua destilada.	105
Figura IV.3. 5 Tensión interfacial de surfactantes 16-3-16 en petróleo crudo de Zhongyuan, China.	106

Figura IV.3. 6 Tensión interfacial del surfactante [2g/l] a diferentes concentraciones de NaCl.	106
Figura IV.3. 7 Variación de la Tensión interfacial con respecto a la concentración de surfactante a una concentración constante de sal a 50°C. (■) 12 - 3 - 12, CNaCl = 0; (□) 12 -3-12, CNaCl = 200 ppm; (▲) 14-3-14, CNaCl = 0; (△) 14-314, CNaCl = 200 ppm.....	107
Figura IV.4. 1 Variación de la tensión superficial con respecto al pH del N-lauril/muristil-β-amino propionato a tres concentraciones.	108
Figura IV.4. 2 Estructura general del alquil dimetil amonio alcanoato y alquil dimetilamonio alcanosulfonato investigado por Beckett y Woodward.	108
Figura IV.4. 3 Conformaciones de un copolímero anfotérico.	112
Figura IV.4. 4 Valores de la TIF en el experimento de estabilidad a largo plazo.	114
Figura IV.4. 5 Estructura molecular general surfactantes betainicos de Guerbert.	115
Figura V.1. 1 Incremento de aceite contra surfactante.....	118
Figura V.2. 1 Tensión interfacial del tensoactivo Petrostep B-100 variando concentración de álcali.....	120
Figura V.2. 2 Porcentaje de aceite contra tiempo (años).	120
 Índice de tablas	
Tabla II.1.3. 1 Estructura de diferentes surfactantes catiónicos.	38
Tabla III.1. 1 Funcionalidad de los tensoactivos no-iónicos.....	57
Tabla III.2. 1 Valores del punto de Krafft de los diferentes surfactantes.	61
Tabla III.2. 2 Número de Hidratación de diferentes grupos hidrofílicos.	68
Tabla III.2. 3 Valor de HLB contra valor de σ de varios surfactantes.	71
Tabla III.2. 4 Funcionalidad de los tensoactivos aniónicos.....	73
Tabla III.3. 1 Lista de tensoactivos catiónicos utilizados en los procesos de recuperación mejorada.....	74
Tabla III.3. 2 Valores de Tensión interfacial para diferentes tipos de surfactante.	75
Tabla III.3. 3 Tabla de CMC y ΔG a diferentes surfactantes diméricos	79
Tabla III.3. 4 Funcionalidad de los tensoactivos catiónicos.....	81
Tabla III.4.1. 1 Clasificación de las betaínas.	86
Tabla III.4.1. 2 Funcionalidad de los tensoactivos anfotéricos.	87
Tabla IV.2.1. 1 Mediciones de mojabilidad Treiber.....	93

Tabla IV.3. 1 Surfactantes catiónicos, estructura y empresa; estudiados en la investigación de Rosen.	102
Tabla IV.4. 1 Valores de CMC para los diferentes alquil dimetil amonio alcanosulfonatos.	109
Tabla IV.4. 2 Valores de CMC para los diferentes y alquil dimetilamonio alcanosulfonatos.	110
Tabla IV.4. 3 Valores de la tensión interfacial de un compuesto hidroxipropil sulfobetainico al variar la temperatura.....	113
Tabla IV.4. 4 Valores de tensión interfacial de la sulfobetaina a diferentes valores de salinidad.	114

Índice de ecuaciones

$NC = \mu V \gamma \cos \theta$	Ecuación 1	13
$R = ACOACW$	Ecuación I. 1.....	27
$HLD = \ln S - K(EACN) - f(A) + \sigma - aT(\Delta T)$	Ecuación III.2. 1	68
$\ln S^* = K(EACN) - \sigma$	Ecuación III.2. 2	69
$\ln S^*_{mix} = \ln S^*_1 + \{(K_2 - K_1) (EACN) + (\sigma_1 - \sigma_2)\} X_2$	Ecuación III.2. 3..	69
$g\sigma = \gamma$	Ecuación III.3. 1.....	78

Resumen

La situación actual de los yacimientos mexicanos; es decir yacimientos maduros, obliga al desarrollo e implementación de nuevos procesos de recuperación mejorada con el propósito de incrementar los factores de recuperación de los hidrocarburos.

En México los principales yacimientos que contienen un alto porcentaje de hidrocarburo (aceite) remanente y que no puede ser extraído con métodos convencionales son del tipo carbonatados, heterogéneos y fracturados con alta salinidad y alta temperatura. En el mundo se tiene experiencia principalmente en yacimientos del tipo arenisca donde las condiciones fisicoquímicas son diferentes a las del tipo carbonatado. La diferencia radica principalmente en la carga superficial de estos minerales, a las condiciones del yacimiento además de la dureza de las aguas congénitas que forman parte del sistema integral roca fluidos.

La investigación de la recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR, por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”) por inyección de químicos se ha enfocado al desarrollo y estudio de tensoactivos con dos posibles enfoques: el cambio de la afinidad (mojabilidad) hacia el agua de la superficie mineral o la disminución de la tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés “Interfacial tension”) agua-aceite hasta ultra bajos valores. Sin embargo, no todos los tensoactivos producen un cambio favorable en la mojabilidad de la roca, así como no todos son capaces de abatir la IFT a ultra bajos valores, por lo que generalmente se requiere de sus mezclas.

En el presente trabajo se realizó una revisión bibliográfica enfocada al uso de tensoactivos con aplicación a procesos de recuperación mejorada con el objetivo de seleccionarlos de acuerdo a cada familia: no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos, fundamentados en sus estructuras moleculares y sus efectos sobre la tensión interfacial y la mojabilidad, para ser utilizados en yacimientos con alta salinidad, alta dureza y alta temperatura.

La revisión bibliográfica condensa los resultados más relevantes contenidos en la literatura enfocados a la aplicación de tensoactivos en procesos EOR, con el objetivo de identificar patrones estructurales y de composición en la elección y estudio de tensoactivos comerciales.

Introducción

La tensión interfacial entre el aceite y el agua es uno de los factores claves en la investigación de las fuerzas capilares que actúan sobre el aceite atrapado dentro de los poros de la roca del yacimiento. El requisito fundamental de muchos procesos de recuperación mejorada es generar ultra bajos valores de tensión interfacial entre la salmuera y el aceite, a través de la adición de tensoactivos (también llamados surfactantes), para promover el movimiento del aceite residual en el medio poroso.

La recuperación mejorada por inyección de químicos está influenciada por las propiedades de los fluidos, la roca y las interacciones que se presentan entre ellos. Las propiedades que gobiernan estas interacciones son: la afinidad de los fluidos con la superficie de la roca (mojabilidad) y la tensión interfacial. Una relación que conjunta estos parámetros es el Número Capilar, N_c ; que relaciona las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares, es una medida importante de la movilización del aceite atrapado en los procesos de recuperación mejorada.^[1-4]

El N_c se expresa como:

$$N_c = \frac{\mu V}{\gamma \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

μ : viscosidad del líquido

V : velocidad

$\cos \theta$: ángulo de contacto

γ : tensión interfacial entre el aceite y el agua

El valor crítico del número capilar en el cual la recuperación de hidrocarburo es significativa, se encuentra entre un rango de 10^{-4} - 10^{-3} (Figura 1). Por tanto, los métodos de recuperación mejorada tienen como propósito aumentar el número capilar. Conviene entonces examinar lo que se puede hacer para aumentar el número capilar de tres o cuatro órdenes de magnitud. Se puede aumentar la velocidad de la fase acuosa, lo que aumentaría la velocidad (V), sin embargo, tal aumento implica un incremento de la presión de inyección, la cual está limitada por

la presión de fractura del yacimiento. En consecuencia no se puede, de manera práctica aumentar la velocidad. La viscosidad de la fase acuosa se puede modificar, adicionando un polímero, sin embargo no puede ser de manera sustancial ya que este valor está limitado también por la barrera de la presión de fractura. Por tanto la única posibilidad practica es disminuir la tensión interfacial hasta ultra bajos valores y/o modificar la mojabilidad de la roca con la aplicación de agentes tensoactivos.

El enfoque tradicional del aumento del número capilar para reducir la saturación de aceite residual, está orientado a la recuperación mejorada en medios homogéneos. En este proceso se busca disminuir o eliminar las fuerzas capilares que mantienen al aceite atrapado en el poro, a través de la reducción de la tensión interfacial a valores de 0.001 mN/m, esta reducción implica que no existen fuerzas que se oponen al desplazamiento y se tiene acceso a poros más pequeños que potencialmente también pueden contribuir a la producción de hidrocarburo (Figura 2).

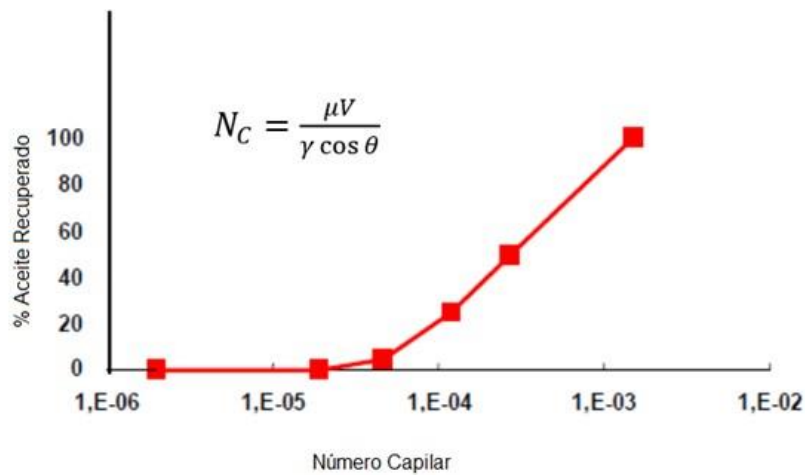


Figura 1. Por ciento de aceite recuperado de crudo vs. Número Capilar.

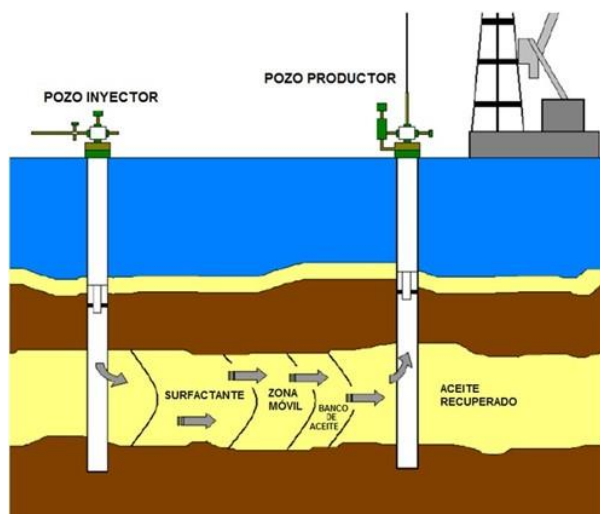


Figura 2. Esquema del proceso de inyección de surfactantes.

En una superficie carbonatada, su afinidad inicial al agua se modifica hacia al aceite, debido a la adsorción de carboxilatos (sales formadas a partir de ácidos carboxílicos provenientes del aceite), bajo esta circunstancia es necesario inyectar al yacimiento productos químicos capaces de revertir esa condición y que además disminuyan la tensión interfacial aceite – agua a ultra bajos valores. Esto con el propósito de promover la movilización del aceite, mejorando la eficiencia de desplazamiento microscópico mediante la reducción de las fuerzas capilares.

Los mecanismos de movilización que contribuyen a la recuperación de aceite por inyección de tensoactivos, son los siguientes:^[3]

- Movilización por baja tensión: Cuando la formulación de la solución acuosa es la adecuada, la tensión interfacial disminuye, y los glóbulos de aceite se deforman fácilmente, se alargan para pasar a través de los poros del yacimiento.
- Movilización por solubilización y ensanchamiento. Cuando un sistema tensoactivo-agua-aceite se encuentra en equilibrio, la fase que contiene una mayor cantidad de tensoactivo, forma una microemulsión, que permite

solubilizar a la otra. Las características de solubilización varían si la microemulsión está en equilibrio en la fase acuosa, aceite o en ambas.

- Movilización por cambio de afinidad (mojabilidad). Cuando se encuentra presente un tensoactivo en una solución, éste puede cambiar la mojabilidad de la roca. Si la roca es mojable por aceite, éste tenderá a penetrar en poros pequeños y a atraparse en ellos. Si se modifica la mojabilidad, el agua sustituirá al aceite en los poros pequeños, permitiendo su salida, por lo que se facilita su recuperación.

Diferentes autores proponen que es la presencia de los ácidos carboxílicos en el aceite que al disociarse en el agua presente en el yacimiento, promueve la formación de carboxilatos aniónicos, que actúan como tensoactivos naturales del aceite; éstos se adsorben en la superficie de la roca, por la parte hidrofílica (cabeza) dejando expuesta la parte lipofílica (cola), la cual es afín al aceite, y por este hecho la mojabilidad de la roca cambia de mojable al agua a mojable al aceite. Cuando se introducen tensoactivos catiónicos forman un par iónico con los tensoactivos naturales del aceite, provocando el cambio de mojabilidad.^[10-20]

La mayoría de los reportes de tensoactivos utilizados en procesos de recuperación mejorada son estudios en rocas de areniscas y arcillas^[7-8], pero cuando se tienen rocas carbonatadas como principal punto de partida, algunas tecnologías no pueden obtener el mismo resultado ya que estos sistemas son aún más complejos que los anteriores. Pruebas de campo^[5-6] realizadas en yacimientos del tipo arenisca muestran el uso de tensoactivos aniónicos con determinadas propiedades como uno de los mejores candidatos para este tipo de procesos que permiten una disminución de tensión interfacial aceite/agua y una baja adsorción en la roca, enfocados a obtener procesos más eficientes y así disminuir los costos del mismo.

Con fundamento en el estado del arte, en este trabajo se presenta un análisis de las principales familias de tensoactivos utilizados en la recuperación mejorada de aceite

en diferentes yacimientos así como los fenómenos fisicoquímicos que existen entre el aceite, el agua y la roca. Finalmente como resultado de la revisión, se establecen las características de los tensoactivos que podrían ser aplicados en una prueba de inyección de químicos, tomando en cuenta las condiciones de yacimiento de alta temperatura y alta salinidad.

Objetivos

Objetivo general

Determinar las estructuras moleculares de las diferentes familias de tensoactivos en función de las propiedades fisicoquímicas del sistema roca-fluidos, tomando en cuenta las características del yacimiento, para la selección de tensoactivos que garanticen un buen desempeño en procesos de recuperación mejorada.

Objetivos particulares

- Identificar de la literatura técnica los diferentes tensoactivos que tienen aplicación en recuperación mejorada.
- Definir el proceso fisicoquímico de la recuperación mejorada en yacimientos carbonatados: cambio de mojabilidad y disminución de la tensión interfacial.
- Explicar la funcionalidad de las diferentes familias de tensoactivos.
- Identificar patrones estructurales y mezclas de tensoactivos para ser utilizados en yacimientos carbonatados con alta salinidad y alta temperatura.
- Seleccionar tensoactivos que satisfacen las condiciones fisicoquímicas apropiadas que garanticen un incremento en los factores de recuperación de hidrocarburos.
- Proponer tensoactivos con potencial aplicación en recuperación mejorada en yacimientos carbonatados de alta salinidad y alta temperatura.

Capítulo I. Antecedentes

Se sabe que en el país el 66% de los yacimientos son carbonatados^[25]; las rocas sedimentarias que componen a estos yacimientos resultan de la litificación de precipitados químicos inorgánicos y orgánicos, así como algunos sedimentos terrígenos. Debido al proceso de depositación y sepultamiento que sufren los sedimentos que forman a las rocas carbonatadas, no se puede definir una composición homogénea, obteniéndose una estructura compleja en la cual se presentan grandes variaciones en las características principales de la roca como porosidad, permeabilidad y tamaño de grano, las cuales afectan la eficiencia de barrido haciendo más difícil la extracción del aceite.

Los principales iones que se encuentran en estas rocas son el calcio, sodio, potasio, magnesio, cloruros, sulfatos y carbonatos. Por otra parte los principales grupos de compuestos químicos que componen las rocas carbonatadas son: carbonatos, silicatos, sulfuros y sulfatos. Dentro de los carbonatos están la calcita, aragonita, dolomita, ankerita, siderita y magnesita. En los silicatos se puede citar el cuarzo, calcedonia, ópalo, glauconita, chamoisita, estilpnomelano y greenalita. En la parte de los sulfuros se encuentran la pirita y la marcasita. Y finalmente en los sulfatos se encuentran el yeso, anhidrita, polihalita y barita^[26].

Los yacimientos carbonatados están formados por diversos tipos de calizas y dolomías, comprenden todas las rocas sedimentarias constituidas en su mayor parte por minerales carbonatados entre los cuales los dos principales son calcita y dolomita. En este tipo de rocas se encuentran las calizas bioclásticas constituidas por la acumulación sobre el fondo marino de los restos de organismos de caparazón o esqueleto calcáreo.

La implementación de métodos de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos, se aplica cuando el yacimiento se encuentra en estado avanzado de producción, por esta razón diferentes industrias concedoras de estas tecnologías han estado desarrollando nuevos productos químicos con el fin de aumentar el factor de

recuperación de aceite, alterando las propiedades fisicoquímicas que caracterizan a los yacimientos, tales como viscosidad, tensión superficial y mojabilidad.

Los mecanismos de recuperación de hidrocarburos, tradicionalmente se dividen en tres categorías: primaria, secundaria y terciaria (recuperación mejorada). Durante la recuperación primaria, el hidrocarburo es producido con la energía natural del yacimiento. La recuperación secundaria se aplica cuando la presión en el yacimiento disminuye a tal punto que esta no proporciona un empuje suficiente para mover a los fluidos hacia los pozos productores, entonces otros fluidos como el agua pueden ser inyectados para aumentar la presión existente en el yacimiento.

Los procesos de recuperación mejorada de hidrocarburo consideran que grandes cantidades de éste, quedaron atrapadas debido al agua que inundó los yacimientos, esto por las fuerzas capilares ^[27]. La EOR es un proceso fisicoquímico que consiste en modificar algunas de las propiedades que definen la estabilidad del sistema roca fluidos. Entre estas propiedades se encuentran: la viscosidad del fluido desplazante y del hidrocarburo, la tensión interfacial agua/aceite y la mojabilidad de la superficie mineral. Los métodos de recuperación tienen el propósito de modificar alguna o todas estas propiedades. Entre los métodos de recuperación mejorada más utilizados se encuentran los térmicos y no térmicos. Los métodos químicos (que son el interés de este trabajo) forman parte de los métodos no térmicos y consisten en la inyección de productos químicos tales como: álcali, surfactante, polímero, y mezclas de estos (Procesos ASP). En la Figura I.1 se muestra la clasificación general de los métodos EOR.

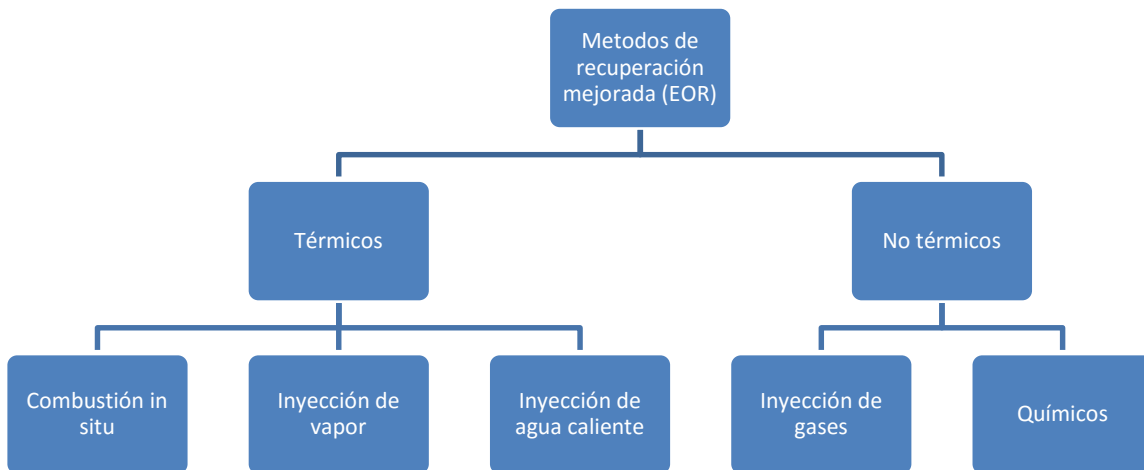


Figura I. 1 Clasificación general de los Métodos de Recuperación Mejorada.

La EOR por inyección de químicos, se refiere a la recuperación de hidrocarburos obtenida al inyectar productos químicos que normalmente no se encuentran en el yacimiento, con la finalidad de alterar las propiedades fisicoquímicas del yacimiento como la mojabilidad y la IFT en el sistema roca-aceite-agua.

En los procesos de inyección de químicos pueden combinarse los agentes químicos de la forma que más convenga al yacimiento. Un proceso de inyección ASP permite la interacción de los agentes químicos álcali surfactante y polímero de manera diferente, según sea el objetivo de su aplicación. El álcali puede utilizarse en las mezclas ASP con dos objetivos principales: el primer objetivo es la disminución de la tensión interfacial mediante la formación de tensoactivos naturales en el yacimiento. Esto se logra mediante la reacción que ocurre entre el álcali y los ácidos orgánicos presentes en el hidrocarburo. El segundo objetivo es la disminución de retención de químicos, al inyectar álcali este acondiciona la formación reduciendo el contenido de iones divalentes y la retención de químicos con lo que se logra mejorar la efectividad del desplazamiento micelar. Por otra parte la inyección de surfactante es para ayudar al álcali a disminuir a ultra bajos valores la tensión

interfacial mientras que el polímero ayuda a incrementar la eficiencia de barrido de los fluidos.

El estudio de las formulaciones adecuadas es un proceso complicado, ya que se debe tener en cuenta la mayor cantidad de variables que intervienen en el proceso, para asegurar su eficiencia y tener un aumento en la producción de hidrocarburo. La inyección de tensoactivos, consiste en adicionar al yacimiento una solución de tensoactivo, que permita disminuir la tensión interfacial y alterar la mojabilidad de la roca, haciéndola preferentemente afín al agua. La decisión sobre qué tensoactivo utilizar depende de factores como la temperatura del yacimiento, la presión, la profundidad, la salinidad y la permeabilidad ^[1]. El uso de productos químicos con determinadas propiedades, pueden potencializar estos procesos de recuperación, permitiéndolos ser más eficientes y con menores costos.

Se define mojabilidad como la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible con dicho sólido. En un yacimiento la mojabilidad se puede alterar con la inyección de un tensoactivo, cambiando las propiedades fisicoquímicas de la roca. La mojabilidad está en función del tipo de fluido (aceite y agua) y de la superficie sólida, de acuerdo a este factor los fluidos se pueden clasificar en: mojables y no mojables. Los fluidos mojables, son aquellos que tienen la mayor tendencia a adherirse a la roca, por lo general es el agua ya que la mayoría de las rocas de yacimiento son preferencialmente mojadas por agua. A los fluidos que no se adhieren a la roca o lo hacen parcialmente se les conoce como no mojables.

El estudio de la mojabilidad se puede hacer a nivel de superficie, a través de la medición del ángulo de contacto (Θ_c). En la Figura 1.2 se muestra la representación de la mojabilidad de los fluidos y el ángulo de contacto.

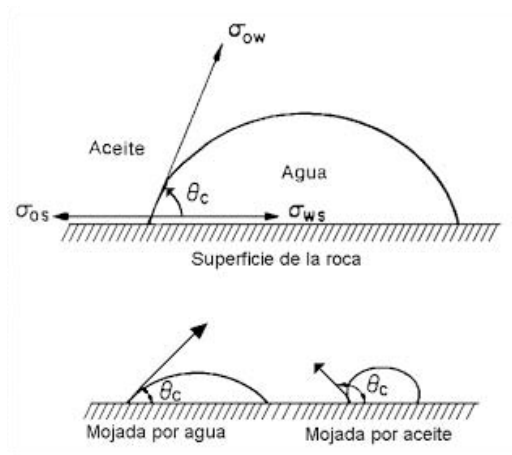


Figura I. 2 Mojabilidad y ángulo de contacto

La mojabilidad de la roca por aceite se explica por la presencia de componentes naturales polares en el aceite. Estos componentes polares, aparentemente de tipo carboxilatos, se adsorben sobre la superficie de la roca y tienden a hacerla mojada por aceite. El efecto depende fuertemente de la naturaleza de la roca; es decir, si está constituida mayormente de sílice, carbonato o arcilla; por lo tanto, no es posible determinar sólo por la composición del aceite la mojabilidad que presentará al contacto con la roca.

Las rocas carbonatadas usualmente tienen cargas positivas en la superficie y una afinidad mayor por los componentes ácidos del aceite. En el caso de las areniscas, cuya carga de superficie es negativa, se tiene una mayor atracción por los componentes básicos del aceite. La Figura I.3 es la representación esquemática de cómo las partes ácidas del aceite se adsorben sobre la superficie de la caliza, generando mayor mojabilidad por aceite.

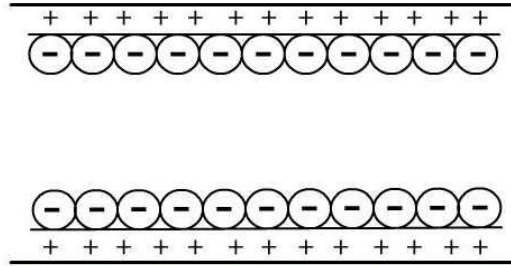


Figura I. 3 Esquema de las partes acidas del aceite sobre una superficie de roca carbonatada.

La tensión interfacial o superficial es una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas que interactúan en la frontera de dos fases. Las fuerzas de atracción como las de Van Der Waals son uniforme a lo largo del fluido, a excepción de la superficie o interface. Este desbalance de fuerzas de atracción tiende a mover las moléculas hacia la superficie o interface, lo que resulta en la formación de una superficie similar a una membrana con una cobertura.

La fuerza de atracción entre las moléculas es directamente proporcional al producto de la masa e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellas. En términos termodinámicos la tensión interfacial es la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas. Se produce porque una molécula cerca de una interfaz tiene interacciones moleculares diferentes de una molécula dentro del fluido estándar. Los tensoactivos se sitúan preferentemente en la interface y por lo tanto disminuyen la tensión interfacial.

Se denomina concentración micelar crítica (CMC)^[6] a la concentración mínima de tensoactivo a partir de la cual se forman micelas en disolución. Este valor es dependiente de las propiedades estructurales de cada tipo de tensoactivo. Los dos principales factores que ayudan a determinar la formación micelar son el grado de repulsión hidrofílica y la atracción hidrofóbica. En el primer caso, la repulsión está mediada por fuerzas eléctricas (caso de los iones), estéricas u osmóticas para tensoactivos no iónicos. En la atracción hidrofóbica, la conjunción se da entre las

fuerzas hidrófobas (Van der Waals principalmente). Esto con lleva a establecer que si la repulsión hidrofílica es pequeña comparada con la atracción hidrofóbica, las moléculas se agregaran fácilmente a bajas concentraciones, así la concentración para llegar a la CMC es baja. Sin embargo, en el caso contrario, si la repulsión es hidrofílica es mayor en comparación con atracción hidrofóbica, las moléculas no se agregarán fácilmente y se podría alcanzar la CMC al aumentar la concentración del tensoactivo, forzando el empaquetamiento.

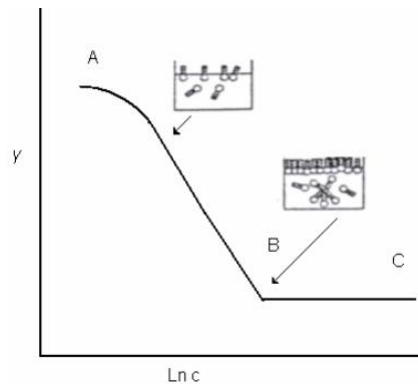


Figura 1. 4 Diagrama CMC.

Se ha reportado que el número de carbonos que posee el tensoactivo en su cadena lineal tiene incidencia sobre el valor de la CMC. Al incrementar la longitud de la cadena hidrocarbonada de manera general la CMC reducirá su valor. El decremento de la CMC se da aproximadamente en un orden de magnitud de 1 por cada grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ que se agrega en la molécula.

Por otra parte el efecto del contraión también influye sobre la CMC y de manera general se postula que este disminuye la repulsión al reducir la repulsión hidrofílica, de esta forma un ión Mg^{2+} tendría mayor efectividad que aquellos con carga positiva monovalente como el Na^+ . Debido a la capacidad de interacción de los agentes divalentes, se presenta en muchos casos la precipitación, lo cual es un efecto indeseado en los agentes utilizados en procesos EOR por inyección de químicos.

Un proceso de gran interés en los métodos de recuperación mejorada es la adsorción del tensoactivo sobre la roca. La adsorción es un proceso donde una

sustancia se adhiere sobre una determinada superficie, y el resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción. Según sea la naturaleza del proceso podemos hablar de adsorción física y adsorción química, la primera regida por fuerzas de atracción débiles y la segunda por enlaces químicos que son fuertes y que normalmente generan una adsorción irreversible. La adsorción de los tensoactivos iónicos en la interfase sólido-líquido juega un importante rol en los procesos EOR. Los tensoactivos son utilizados para ejecutar dos funciones principales, disminuir la IFT y alterar la mojabilidad. La adsorción de los tensoactivos en la interfase sólido-líquido está fuertemente influenciada por los siguientes factores:

1. La naturaleza de la estructura de los grupos en la superficie sólida, que comprende: la densidad de los sitios de adsorción, de las heterogeneidades superficiales y la carga eléctrica de las superficies.
2. La estructura molecular del tensoactivo (iónica, no-iónica, naturaleza del grupo hidrófilo, longitud de la cadena alifática o aromática).
3. Las características de la fase acuosa (pH, temperatura y presencia de electrolitos).

Estos factores determinan el mecanismo por el cual ocurre la adsorción y la eficiencia de la misma. Los mecanismos que producen la adsorción de un tensoactivo a partir de una solución en una interfase sólido-líquido o líquido-líquido son ^[61,62,63]:

1. Intercambio iónico: consiste en el reemplazo de iones adsorbidos en el sustrato por otros iones. Es el caso, por ejemplo, de la adsorción de amonios cuaternarios en sustitución de iones hidrógeno en el proceso de protección contra la corrosión.

2. Puente de hidrógeno: es el proceso de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie, o viceversa. Enlaces de hidrógeno entre tensoactivos y la superficie mineral han sido propuestas para un número de sistemas, particularmente aquellos que contienen grupos hidróxilos, fenólicos, carboxílicos y aminas.
3. Emparejamiento iónico: Es la adsorción de tensoactivos en sitios cargados no ocupados, un ejemplo es la adsorción de tensoactivos catiónicos o anfóteros sobre sitios cargados negativamente.
4. Adsorción por fuerzas de London - Van der Waals: estas fuerzas son producidas entre sustratos y moléculas no polares, y son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión, porque la frecuencia de oscilación de los electrones, que es la responsable de estas fuerzas; está ligada al índice de refracción del medio.
5. Adsorción por rechazo hidrofóbico: es cuando el empaquetamiento de las moléculas de tensoactivo a la interfase asegura un enlace lateral entre la cola lipofílica de una molécula y las moléculas vecinas, permitiendo a las moléculas escapar al ambiente acuoso.
6. Adsorción por polarización de electrones π : ocurre cuando se produce una atracción entre un núcleo aromático y sitio positivo en la superficie del sustrato. La interacción o atracción recíproca entre adsorbato y adsorbente, responsable de la adsorción depende de la naturaleza de fuerzas puestas en juego, las cuales pueden ser de origen químico, denominado quimisorción (enlaces covalentes o electrovalentes); o fuerzas físicas (enlaces del tipo Van der Waals) en este caso se trata de adsorción física o de adsorción de

naturaleza electrostática. Esta última controlada por el pH de la solución junto con la adsorción de los iones inorgánicos.

Para caracterizar el comportamiento de un anfífilo, Winsor propuso la noción de energía de interacción del tensoactivo con el agua y el aceite; así, él estableció una relación cuantitativa entre el tipo de sistema observado y la afinidad relativa del tensoactivo por la fase agua y aceite. Las energías puestas en juego son del tipo electrostáticas. Las primeras (hidrofílicas) se deben a las cargas de los iones y a la presencia de dipolos permanentes, como en el caso de los enlaces por puente de hidrógeno. Las segundas (lipofílicas) se deben al movimiento de los electrones en las moléculas y se conocen como fuerzas de dispersión o fuerzas de London. Para modelar este concepto, Winsor introdujo la relación "R" de las energías de interacción por unidad de área interfacial, entre el anfífilo y el aceite por un lado y el anfífilo y el agua por el otro (Ecuación I.1) [64].

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \text{Ecuación I. 1}$$

Donde los símbolos utilizados por Winsor representan:

C: Interfase formada por el surfactante y eventualmente por algunas moléculas de cosurfactante (alcohol).

O: Fase aceite que puede contener eventualmente una fracción de cosurfactante.

W: Fase acuosa que puede contener sales minerales y una fracción de cosurfactante.

Según la teoría de Winsor, la estructura de una fase que contiene un tensoactivo, agua y aceite varía con el valor de R. Si $R < 1$ las interacciones hidrofílicas son las más fuertes y en la interfase hay más penetración del solvente del lado de la "cabeza polar" del tensoactivo, lo que produce una curvatura y una micela de tipo S1 (Figura I.4).

En presencia de una gran cantidad de aceite, las micelas S1 no pueden solubilizar a éste, por tanto el sistema se separa en dos fases; una fase acuosa compuesta de una solución micelar o de una microemulsión tipo S1, y de una fase de exceso de aceite. Tales sistemas corresponden a la zona difásica del diagrama ternario de tipo I de Winsor. Se utiliza el símbolo $\underline{2}$ para indicar que se trata de un sistema difásico donde el surfactante se encuentra en la fase inferior, acuosa.

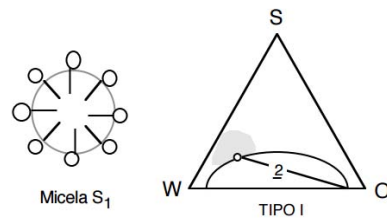


Figura I. 5 Micela de tipo S1.

Si $R > 1$, las interacciones lipofílicas son las más fuertes y la interfase se curva en sentido contrario, produciendo una micela inversa de tipo S2 (Figura I.5). En presencia de una gran cantidad de agua, se forma un sistema difásico compuesto por una solución micelar o una microemulsión inversa de tipo S2, y una fase en exceso de agua. Este caso es el inverso al anterior y corresponde a un comportamiento difásico $\underline{2}$ en un diagrama ternario de Winsor de tipo II.

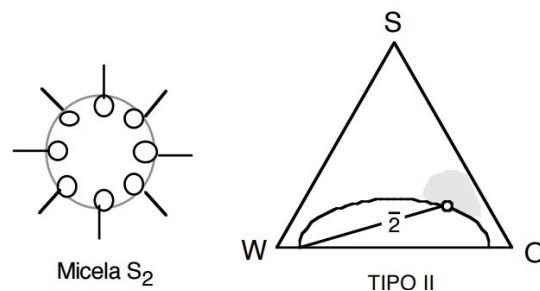
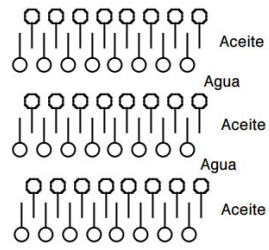
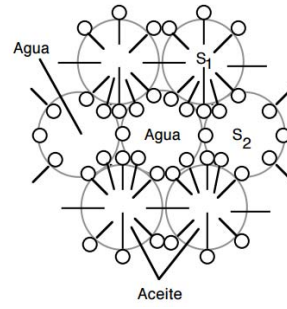


Figura I. 6 Micela de tipo S2.

Cuando $R = 1$, las tendencias hidrofílicas y lipofílicas se equilibran, y se obtiene el caso III de Winsor con dos tipos de estructuras posibles (Figura I.6).



a)



b)

Figura I. 7 Estructuras propuestas por Winsor (1954) para el caso $R = 1$ Estructura laminar plana (a) y estructura flexible S₁/S₂ (b).

Capítulo II. Clasificación de los tensoactivos

II.1 Tensoactivos

Los tensoactivos (también llamados surfactantes) son ampliamente utilizados en diferentes industrias a nivel mundial por su habilidad de modificar las propiedades de las superficies y las interfaces. En el caso de la industria petrolera se utilizan para alterar la mojabilidad, incrementar la solubilidad del aceite en el agua, o para dispersar aditivos ya sea en el aceite o en el agua.

Los tensoactivos tienen dos propiedades esenciales: su actividad interfacial y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas (micelas). Son compuestos con gran actividad tanto en la superficie agua-aire como en la interfaz agua-aceite, esto se refiere a la tendencia de concentrarse en la superficie y disminuir la tensión interfacial o superficial. Los tensoactivos en solución acuosa se caracterizan por tener 2 grupos distintos, la parte hidrofóbica (cola) y la parte hidrofílica (cabeza). En la Figura II.1.1 se muestra la representación esquemática de un tensoactivo.

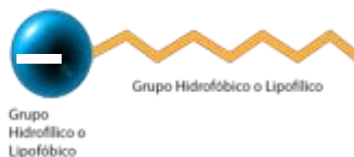


Figura II.1. 1 Molécula de tensoactivo

Por lo general el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada que interactúa muy poco con la solución acuosa, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar o iónico.

Los tensoactivos pueden clasificarse de acuerdo a la naturaleza de la porción iónica (cabeza de la molécula), particularmente con base en el tipo de disociación de su

molécula en solución. Estos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos.

De manera general, se puede observar en la Figura II.1.2 el intervalo de solubilidad para los diferentes tipos de tensoactivos con respecto al pH. El intervalo de solubilidad para los tensoactivos aniónicos va desde un pH de 5 hasta un pH de 14, para los tensoactivos no iónicos el intervalo de solubilidad parte desde un pH de 3 hasta un pH de 12 para los catiónicos va desde 1 a 8 mientras que los catiónicos cuaternarios (generalmente aminas cuaternarias) son prácticamente solubles a cualquier pH. Por último los tensoactivos anfotéricos son insolubles a pH neutro (entre 7 y 8).

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Aniónico														
No- iónico														
Catiónico debil														
Catiónico (cuaternario)														
Anfoetrico														

Figura II.1. 2 Intervalos de solubilidad típicos para tensoactivos.

Debido a que los tensoactivos poseen características hidrofóbicas e hidrofílicas en la misma molécula, pueden presentar fenómenos de adsorción. En los procesos que nos competen, las características químicas de la molécula inciden de manera directa en la tensión interfacial y dicho parámetro depende del arreglo micelar en el sistema bajo estudio. De esta forma un arreglo óptimo de las moléculas en la interfase (empaquetamiento) propiciará un menor valor de tensión interfacial. [5]

Con fines de comparación, en el caso de los tensoactivos iónicos (aniónicos y catiónicos) las unidades se acomodan en la interfase y la estructura resultante depende del grado de repulsión entre dichas unidades. En los tensoactivos del tipo no iónico las moléculas se empaquetaran más cercanamente que los del tipo

iónico debido a que los primeros tiene una menor repulsión eléctrica, sin embargo el arreglo depende de manera directa del grado de hidratación alrededor de la cabeza del tensoactivo, de esta forma un sistema etoxilado voluminoso favorecerá la hidratación estérica, provocando deficiencia de agua en ciertas áreas y en consecuencia un movimiento osmótico de las moléculas, fracturando el sistema micelar.^[5]

En ciertos casos, al mezclar tensoactivos iónicos y no iónicos se puede mejorar el empaquetamiento en la interfase debido a que los tensoactivos no iónicos se pueden posicionar entre las moléculas iónicas y de esta forma contribuir en la disminución de la tensión interfacial. Las mediciones para determinar el grado de atracción entre las moléculas se puede determinar a través del valor de β (parámetro de interacción molecular), de esta forma, se ha observado que al incrementar los valores de etoxilación, el valor de β disminuye^[5]. En la Figura II.1.3 se esquematiza el comportamiento de los tensoactivos no iónicos en presencia de un agente tensoactivo iónico. Se observa como el agente tensoactivo no iónico circunda al iónico, mitigando la carga y provocando que el empaquetamiento sea mayor y en consecuencia β posee un valor más pequeño.

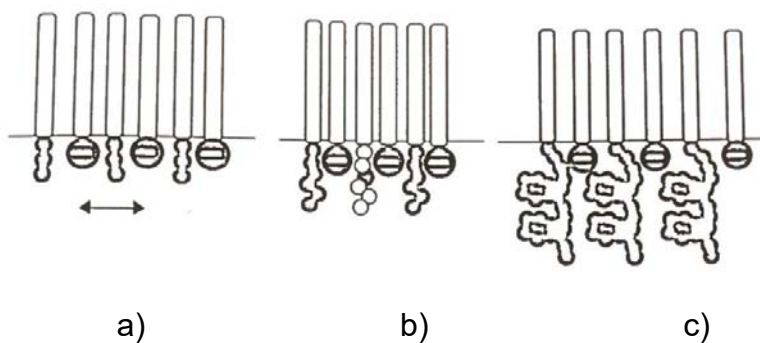


Figura II.1. 3 Comportamiento de los agentes tensoactivos en la interfase cuando interacciona un agente iónico con un compuesto no iónico a) Grado de etoxilación bajo, b) Grado de etoxilación medio, c) Grado de etoxilación alto.

II.1.1 No-iónicos

Los tensoactivos no iónicos son compuestos anfifílicos que no se disocian en disolución acuosa. Su solubilidad en medio acuoso se debe a la presencia de grupos funcionales como el grupo hidroxilo (-OH) capaces de formar puentes de hidrogeno con las moléculas de agua; el grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquilbenceno y a veces una estructura de origen natural como los ácidos grasos, sobre todo cuando se busca una baja toxicidad y una alta biodegradabilidad. [50,60]

Por sus características, los tensoactivos no iónicos presentan una alta tolerancia a la dureza y fuerza iónica. Esta propiedad fisicoquímica es de sumo interés para su potencial aplicación en procesos de EOR, debido a la salinidad y la litología presentes en los yacimientos petrolíferos, en particular en los yacimientos nacionales cuya composición es principalmente carbonatada y con un alto porcentaje de sólidos disueltos [49].

A continuación se enlistan las características principales de los tensoactivos no-iónicos.

1. Es la segunda clase de tensoactivos más grande.
2. Normalmente compatibles con todo tipo de tensoactivos.
3. No son sensibles a aguas duras.
4. Sus propiedades fisicoquímicas no son fuertemente afectadas por electrolitos, en contraste con los tensoactivos iónicos.
5. El desempeño de los compuestos etoxilados disminuye a altas temperaturas.
6. La solubilidad en agua de los tensoactivos no iónicos derivados de azúcares incrementa con la temperatura.

La actividad tensoactiva de esta familia de moléculas combina la reducción de la tensión interfacial (alcanzando ultra bajos valores de IFT en diversos estudios) con una marcada insensibilidad a la salinidad del medio. La aplicación de este tipo de compuestos en la formación de microemulsiones es una estrategia cuyos resultados han demostrado viabilidad y eficiencia en la recuperación de aceite remanente [50].

Otra característica de los tensoactivos no iónicos es la compatibilidad química con cualquier tipo de surfactante iónico. Esto ha llevado al estudio de formulaciones donde un tensoactivo iónico cuidadosamente seleccionado despliega su actividad superficial mientras que un cosurfactante no iónico aporta la tolerancia a dureza y salinidad dando lugar a productos sinérgicos con propiedades muy superiores a las exhibidas por cada componente por separado.

Algunos tensoactivos no iónicos se caracterizan por tener unidades de poliéter o polihidroxi en el grupo polar. En la mayoría de los tensoactivos no iónicos de tipo poliéter, dicha estructura está constituida por bloques de oxietileno (EO); el número típico de unidades de oxietileno en la cadena polar es de 5 a 10, aunque algunos tensoactivos a menudo tienen más unidades etoxiladas en la cadena polar.^[60] Se ha encontrado que la hidratación de esta cadena es el fenómeno ligado al incremento de la solubilidad acuosa, mientras que el carácter no iónico de estos grupos influye en una general insensibilidad a la salinidad y dureza del medio.

Alternativamente, la inclusión de bloques de oxipropileno (PO) es una estrategia para maximizar la penetración en fase oleosa sin comprometer la afinidad del tensoactivo por la fase acuosa. Esto se debe a que, en contraste con los bloques de EO, la presencia de un metilo adicional en las unidades de PO disminuye la capacidad de hidratación de la cadena lipofílica. Esto se refleja, además, en una disminución del punto de nube al incrementar el número de cadenas alcoxiladas.

Las familias químicas más representativas de los tensoactivos no iónicos son alcoholes, ácidos y amidas grasas, así como sus análogos etoxilados, además de derivados conteniendo en su estructura anillos aromáticos como los alquilfenoles etoxilados. Moléculas cuyo grupo polar es un mono o polisacárido son muy empleadas debido a su versatilidad, eficiencia y alta biodegradabilidad; los ésteres de sorbitán; alquil glucósidos y sus derivados alcoxilados son algunos ejemplos de este tipo de tensoactivos (Figura II.1.1.1).

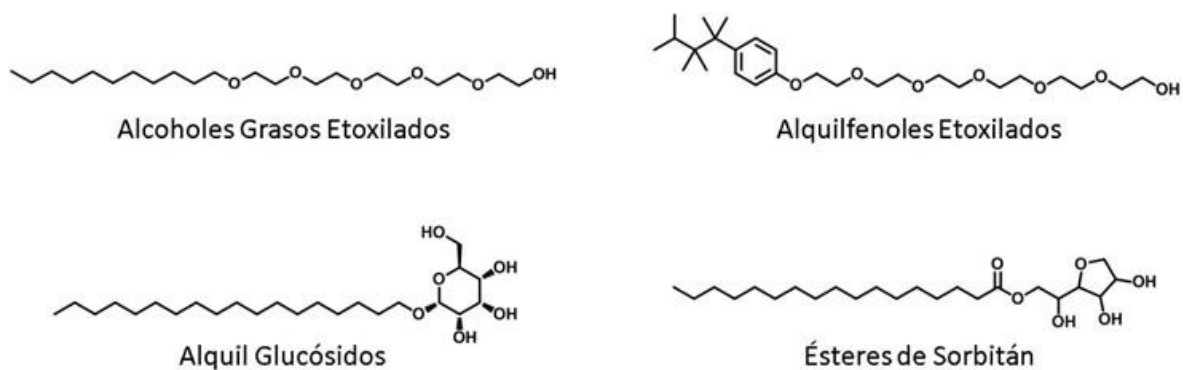


Figura II.1.1. 1 Algunas de las familias de surfactantes no iónicos más estudiadas para la recuperación mejorada de aceite.

Existen estudios enfocados al diseño de nuevas moléculas y a la optimización de formulaciones incluyendo productos comerciales y sintéticos^[48-47]. La investigación sobre sistemas mixtos de tensoactivos y polímeros ha atraído cada vez más atención por la importancia de la teoría asociada, sus potenciales aplicaciones y por la reducción de la tensión interfacial a ultra bajos valores^[48,49]; además, las formulaciones basadas en tensoactivos no iónicos han demostrado alta eficiencia en la recuperación de aceite.^[50]

Dentro de los estudios de productos comerciales reportados en la literatura, la aplicación de alquilfenoles etoxilados hacia el campo de los procesos de recuperación mejorada, es una de las áreas que ha recibido el mayor enfoque. En particular, el uso del tensoactivo Tritón X-100 como componente único, así como dentro de formulaciones mixtas ha sido ampliamente analizado y numerosos reportes muestran que es posible alcanzar parámetros fisicoquímicos adecuados para su aplicación en EOR^[48,51-53]. Además, alquilpoliglucósidos como el Agrimul 2062 son cada vez más estudiados debido a su alto desempeño, compatibilidad con tensoactivos iónicos y alta tolerancia a condiciones demandantes como altas temperaturas, alta salinidad y dureza^[50,54-56].

El creciente interés en el estudio de dímeros (tensoactivos *gémínis*) y oligómeros de agentes tensoactivos, especialmente de tipo no iónico^[48], es debido a que éstos se caracterizan por valores mucho más bajos de concentración micelar crítica (CMC) y una mayor reducción de la tensión interfacial (IFT) que los correspondientes tensoactivos monoméricos. El estudio del efecto que tiene sobre la tensión interfacial la mezcla de tensoactivos, dímeros u oligómeros, así como su efecto en la recuperación de hidrocarburos son temas relativamente poco estudiados^[48,57].

II.1.2 Aniónicos

Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en disolución acuosa se disocian en grupos polares cargados negativamente como carboxilatos ($-\text{COO}^-$), sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$), sulfatos ($-\text{SO}_4^{2-}$) o fosfatos ($-\text{PO}_4^{3-}$) unidos a una cadena alquílica lineal o ramificada de 10 a 18 átomos de carbono y su contraión, un catión, que por lo regular es un metal alcalino o un amonio cuaternario^[2].

Frecuentemente, los tensoactivos aniónicos son agregados a los fluidos de tratamiento de pozos. Estos producen una carga negativa al disociarse en solución acuosa y aunque la mayoría de los minerales presentes en los yacimientos también tienen carga negativa cuando tienen un pH neutro o alto, la adsorción que presentan es mínima. Un ejemplo de este tipo de tensoactivo es el dodecil bencen sulfonato de sodio (Figura II.1.2.1).

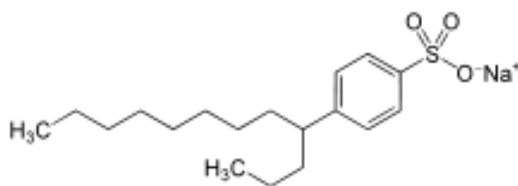


Figura II.1.2. 1 Estructura del Dodecil bencen sulfonato de sodio.

Los tensoactivos aniónicos presentan grupos unidos a una cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Si la cadena de carbonos es muy corta, el tensoactivo presenta una alta solubilidad en agua y en caso contrario, cuando la cadena es muy larga el

compuesto tendrá baja solubilidad con mayor capacidad de formación de micelas y podrá emplearse en sistemas no acuosos como aceites lubricantes. Las sales de sodio y potasio de ácidos grasos de cadena recta de menos de 10 átomos de carbono son muy solubles, pero con más de 20 átomos de carbono son insolubles para utilizarse en medio acuoso.

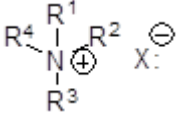
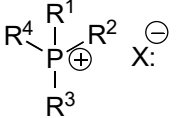
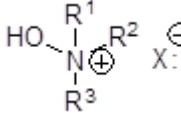
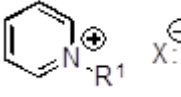
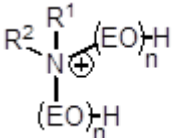
La aplicación de tensoactivos aniónicos en EOR se debe principalmente a que estos productos proporcionan una disminución mayor en la tensión interfacial de sistemas agua/aceite, comparado con las otras familias de tensoactivos, además de la amplia disponibilidad con que se cuenta en el mercado y por ende su bajo costo.

Los derivados de los alquilbencensulfonatos lineales son un tipo especial de tensoactivos aniónicos que presentan una distribución de anillos bencénicos al azar a lo largo de una cadena lineal. La longitud de la cadena de la mayoría de los compuestos es de 12 átomos de carbono. Son solubles en agua y se ionizan completamente, la solubilidad no se ve afectada por el pH o por la dureza del agua. Son resistentes a la hidrólisis ácida y alcalina. Sus sales de sodio no son solubles en disolventes orgánicos excepto los alcoholes.

II.1.3. Catiónicos

Los tensoactivos catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfifilo y un anión generalmente del tipo halogenuro (bromo, cloro, etc.). La gran mayoría de estos surfactantes son sales cuaternarias de amonio, sales de fosfónio, hidroxil amonio, cloruros de alquil piridino, halogenuros de alquil etoxi-amonio cuaternario, entre otros (Tabla II.1.3.1). Su carga positiva les permite adsorberse muy fácilmente sobre sustratos cargados negativamente como en las areniscas o silicatos. Esta propiedad los hace agentes antiestáticos y suavizadores de ropa, son también agentes hidrófobos e inhibidores de corrosión. La carga positiva que ellos confieren a la superficie sobre la cual se adsorben los hace también buenos dispersantes de partículas sólidas. Muchos de ellos presentan propiedades bactericidas.^[9]

Tabla II.1.3. 1 Estructura de diferentes surfactantes catiónicos.

Estructura	Nombre
	Sales cuaternarias de amonio
	Sales de fosfónio
	Hidroxil amonio
	Cloruro de alquil piridino
	Halogenuros de alquil etoxi-amonio cuaternario

II.1.4. Anfóteros

Los tensoactivos anfotéricos o zwitterionicos son compuestos que presentan en la misma molécula grupos catiónicos y aniónicos, característica que le confiere propiedades químicas únicas. Debido a que algunas compuestos con estructuras definidas presentan propiedades sobre la disminución de la tensión interfacial, son candidatos plausibles para utilizarlos en proceso de EOR. Los compuestos anfotéricos y en especial las betaínas son agentes que son activamente estudiadas a nivel internacional por las características que presentan.

Estos compuestos muestran sensibilidad a los cambios de pH, los cuales pueden comportarse como aniónicos a pH alcalinos y catiónicos a pH ácido. En el pH muy cercano de su punto isoeléctrico existen principalmente como anfóteros y muestran mínima solubilidad en agua además de que son menos espumantes y presentan poca detergencia.

Uno de los compuestos anfóteros que es sensible al pH es el ácido de la β -N-alquilaminopropiónico. Su punto isoeléctrico es a un pH aproximado de 4. Es muy soluble en soluciones acuosas de ácidos y bases fuertes. Estos derivados pueden solubilizar a compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo su solubilidad es baja en disolventes orgánicos, incluyendo el etanol. Las N-alquilbetaínas son otro tipo de compuestos anfóteros que son sensibles al pH, son compatibles con toda clase de tensoactivos. En soluciones acuosas y neutras son compatibles con los alcalinotérreos y otros iones metálicos (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , etc) y a pH bajos forman precipitados con los tensoactivos aniónicos.

La definición de la IUPAC, para un zwitterión (o sal interna) es un compuesto neutro que tiene cargas eléctricas de signo opuesto. Ejemplo de compuestos zwitteriónicos son los aminoácidos, los cuales poseen un grupo amonio y un carboxilato. En la Figura II.1.4.1 se muestra la glicina, la cual posee esta característica.

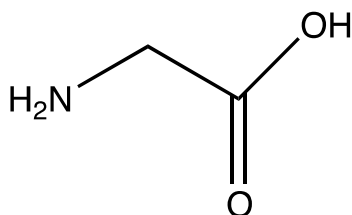


Figura II.1.4. 1 Glicina

Los tensoactivos zwitterionicos, debido a su estructura química tienen características ácido-base; estos son capaces de reaccionar químicamente tanto como un ácido o como una base, incidiendo en parámetros importantes como la solubilidad del compuesto. Por esta razón, estas sustancias son también llamadas anfóteros^[3].

Los tensoactivos anfóteros se pueden dividir en dos grandes rubros:

- Los que contienen nitrógeno con características “débiles” (Figura II.1.4.2) que son aquellos en donde este átomo es parte de una amina secundaria o terciaria y puede adquirir carga positiva debido a la conjunción con el ión H^+ (protonación).

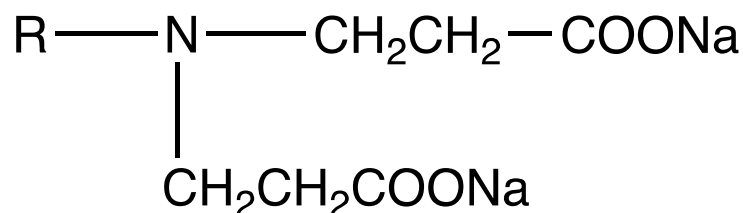


Figura II.1.4. 2 Un compuesto iminodipropionato, ejemplo de anfótero débil.

- Los que contienen un nitrógeno “fuerte” (amonio cuaternario) los cuales, debido a que se encuentran en un estado positivo constante, no son afectados en intervalo considerable por los cambios de pH. Este grupo de compuestos también son llamados betaínicos, nombre que se deriva de la betaína, un compuesto que se encuentran en la planta *Beta vulgaris* (betabel). Un ejemplo de este tipo de anfótero se muestra en la Figura II.1.4.3.

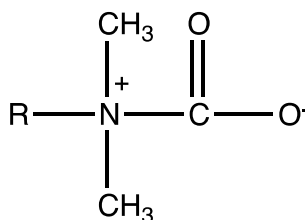


Figura II.1.4. 3 Una alquil metil betaina.

Los compuestos anfotéricos son solubles en agua debido a la parte iónica que poseen y son dependientes del valor del pH del sistema. Cuando estos compuestos se encuentran en su punto isoeléctrico (neutral), la carga formal desaparece debido

al fenómeno de *tail-biting* (interacción entre el grupo catiónico con el aniónico en la misma molécula, (Figura II.1.4.4.) y se da la precipitación en medio acuoso.

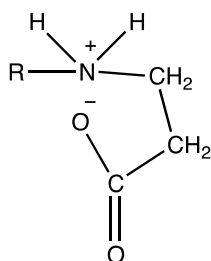


Figura II.1.4. 4 Estructura de un compuesto anfotérico en su punto isoeléctrico.

El intervalo de pH en donde se presenta el punto isoeléctrico es dependiente de la estructura química del compuesto y puede encontrarse dicho punto en valores tan extremos, por ejemplo desde un pH de 2 o de 9 debido principalmente al tipo de fuerza que posea el átomo de nitrógeno. Por ejemplo, en el caso de las betaínas (Figura II.1.4.3.), éstos compuestos poseen una carga formal positiva, el punto isoeléctrico se encuentra alrededor de un pH cercano a 9, al decrementar el pH se promueve una mayor densidad negativa sobre el grupo carboxilato hasta llegar al punto en que la carga positiva del nitrógeno fuerte es prácticamente neutralizada. En contraste, los compuestos derivados del iminodipropionato (Figura II.1.4.2.), el cual posee dos grupos carboxilo en su molécula y un nitrógeno débil, presenta un valor de punto isoeléctrico a un pH alrededor de 3. Al observar la molécula, se puede apreciar que al disminuir el pH, uno de los carboxilatos eventualmente podría interaccionar con un protón lo cual propiciaría llegar a un punto isoeléctrico en la molécula, llegando a pH menores a 4, debido a las características del compuesto, en la práctica, realmente se produce un dipolo y por ello disminuye la carga formal.

Capítulo III. Funcionalidad de las diferentes familias de tensoactivos

Los procesos EOR por inyección de químicos se enfocan en dos posibles casos: el cambio en la mojabilidad de la superficie de la roca o una disminución en la tensión interfacial (IFT) agua-aceite. Existen estudios enfocados al diseño de nuevas moléculas, a la investigación de compuestos naturales^[3-5] y a la optimización de formulaciones incluyendo productos comerciales y sintéticos. La investigación sobre sistemas mixtos de tensoactivos y polímeros ha atraído cada vez más atención por la importancia de la teoría asociada, sus potenciales aplicaciones y por la reducción de la tensión interfacial a ultra bajos valores. ^[6, 7]

La cadena o cola hidrocarbonada presente en un tensoactivo es la porción molecular encargada de penetrar en la fase oleosa; la longitud, morfología y composición de esta cola son los parámetros estructurales que dictan la magnitud de dicha penetración. La estructura más elemental de una cola lipofílica corresponde a una cadena hidrocarbonada lineal. Esta configuración representa la máxima penetración en el aceite, además de ir ligada a un máximo de biodegradabilidad, minimizando así el impacto ambiental del producto surfactante. En la Figura III. 1a se observa que la Concentración Micelar Crítica es más baja para tensoactivos no iónicos que para surfactantes iónicos con cadenas hidrofóbicas idénticas. En la Figura III.1b se observa que un incremento en la longitud de la cadena lipofílica se refleja en una disminución de la CMC, independientemente del tipo de surfactante. Se ha establecido un límite empírico de 20 carbonos en la cadena hidrocarbonada con el fin de no comprometer la solubilidad en la fase acuosa.

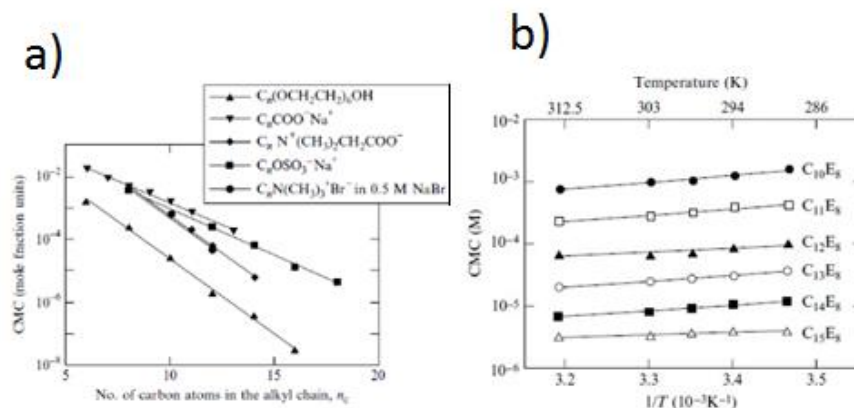


Figura III. 1 Efecto de la longitud de la cadena lipofílica en la CMC.

Para una cadena lipofílica de composición fija, la presencia y el número de ramificaciones tiene un impacto importante en la interacción con su fase afín (aceite), así como en la actividad superficial neta. En la Figura II.2 se puede apreciar que un aumento en la ramificación de la cadena redonda en una reducción de la superficie lipofílica efectiva ligado a un aumento en la esfericidad molecular.

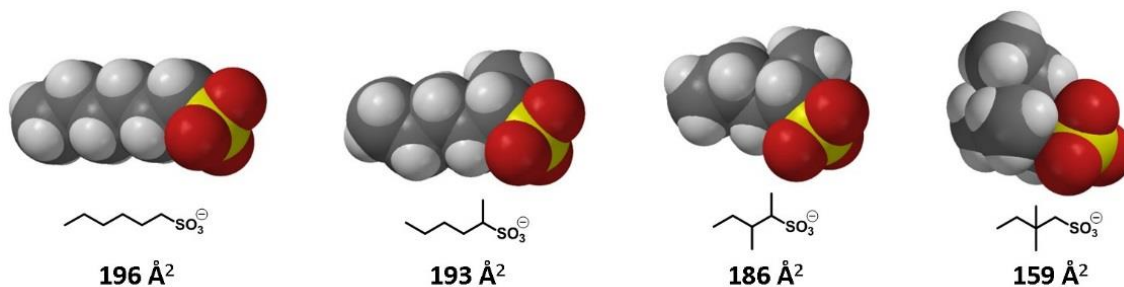


Figura III. 2 Efecto de la ramificación de la cadena hidrofóbica en la superficie molecular efectiva. Nótese el decremento en el área y el incremento en esfericidad al aumentar el número de ramificaciones. Todas las moléculas corresponden a la misma fórmula mínima C₆H₁₃SO₃⁻.

Dado lo anterior, la presencia de ramificaciones reduce el área de interacción y por lo tanto la penetración en la fase oleosa. Esta reducción de la superficie molecular al aumentar el número de ramificaciones está ligada a un menor desempeño en el abatimiento de la IFT. Es importante, por lo tanto, equilibrar el número y presencia

de ramificaciones en busca de una relación CMC/IFT óptima. Además, se deduce que una manera indirecta de incrementar la afinidad de un surfactante por la fase acuosa es ramificando su cadena hidrofóbica.

Otro factor ligado a la presencia de ramificaciones es el empaquetamiento molecular en la interfase, el cual influye fuertemente en la concentración micelar crítica. Una cadena hidrocarbonada con ramificaciones presenta un acomodo interfacial menos denso que el análogo lineal correspondiente, debido a interacciones de tipo estérico. Así, la presencia de ramificaciones típicamente se asocia a una reducción en la CMC, así como a una mayor tendencia hacia la formación de micelas.

Por otra parte mezclas de tensoactivos con una gran variedad de aditivos se han aplicado en los procesos de recuperación mejorada, sin embargo existen pocos estudios en los cuales se explique el efecto fisicoquímico de la mezcla. Estos estudios se deben de realizar con surfactantes altamente puros, para que los resultados de su actividad puedan ser explicados. Sin embargo, en los procesos de recuperación mejorada el uso de surfactantes puros sería costoso y en los casos prácticos no importa tanto su pureza. [23]

La mezcla de surfactantes en los procesos, son usados por dos razones:

1. Los surfactantes comerciales son mezclas, porque en su fabricación se utilizan materias primas que ya en sí mismas son mezclas o en su síntesis se producen varias distribuciones de surfactantes.
2. Las propiedades de mezcla de surfactantes en algunos casos son mejores que las propiedades de los surfactantes de forma individual.

Una característica que ocurre frecuentemente cuando se realiza una mezcla de surfactantes es que su desempeño es mejor que cada uno de ellos por separado, esto es debido a una sinergia entre los diferentes surfactantes de la formulación. La

razón de esta sinergia es porque al formar la mezcla de surfactantes la entropía del sistema aumenta.

Por lo cual, en las formulaciones de surfactantes para la recuperación mejorada de aceite se debe encontrar, de preferencia si es posible, una mezcla de surfactantes en la cual pueda producirse la mayor sinergia entre los diferentes componentes de la formulación. Por lo tanto, es importante que el tamaño de la cabeza, y el tamaño de la cola de cada uno de los surfactantes que forman la mezcla, sea la idónea para producir la actividad necesaria.

Se tiene entendido que cuando el tamaño de la cabeza y la cola del tensoactivo se incrementan, el desempeño del surfactante tiende a incrementarse, pero existe un límite más allá del cual la separación de fase puede tomar lugar, debido a la restricción de la solubilidad. Cuando un tensoactivo con un gran tamaño, tanto de la cabeza como de la cola, de cada lado de la interfase es remplazado por una mezcla de dos tensoactivos: uno teniendo una cola larga y una cabeza pequeña (adsorbido dentro del lado aceitoso de la interfase) y otro más con una cabeza grande y una pequeña cola (adsorbido dentro del lado acuoso de la interfase), se obtiene un par adsorbido más extendido en ambos lados de la interfase. La combinación resultante de esta mezcla es preferible que a un solo surfactante muy grande y de esta forma se puede tener un alto desempeño, pero sin problemas de precipitación. En la Figura III.3 se muestra de izquierda a derecha que esto puede volverse más significativo conforme la diferencia entre las dos especies se incrementa, aunque hay un límite debido a la partición selectiva de las especies en el bulto de las fases, y así su posible desaparición de la interfase.

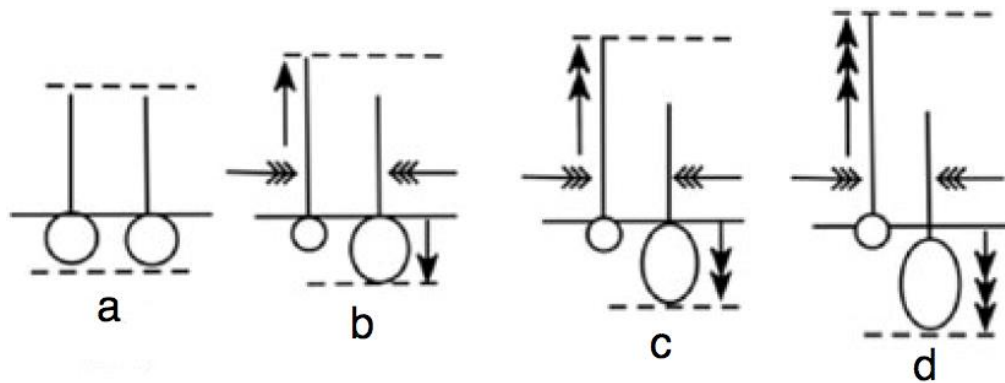


Figura III. 3. En (a) Se muestra como estaría un surfactante de gran tamaño en la interfase de agua y aceite; en (b) el surfactante de gran tamaño ha sido sustituido por dos surfactantes: uno de cabeza pequeña con cola grande y el otro con cabeza grande y cola corta; en (b, c y d) se muestra que incrementar el tamaño de la cola de un surfactante con una cabeza pequeña, éste se va desplazando hacia la fase aceitosa. Mientras que un surfactante de cola pequeña al incrementar el tamaño de la cabeza, este se va hacia la fase acuosa.

En la Figura III.4 se indica que una mezcla de surfactantes puede provocar una baja repulsión entre moléculas vecinas en ambos lados y por consiguiente se alcanza un arreglo más compacto de las moléculas. Esto puede resultar en un decremento en el área superficial ocupado por el promedio de las moléculas en la interfase. Éste tipo de sinergia ha sido confirmada con diferentes tipos de mezclas. Aunque, esto ha sido conocido desde hace 30 años, sorprendentemente ha sido recientemente mencionado como una novedad, que una mezcla de tres surfactantes presenta una mejor sinergia que una con dos. Esto es, probablemente relacionado con la regla: que entre más compleja la mezcla, es mejor. Sin embargo, esto no es estrictamente correcto, pero indica una tendencia, que al aumento de la entropía a través de un arreglo más desordenado, produce un mayor cambio en la energía libre.

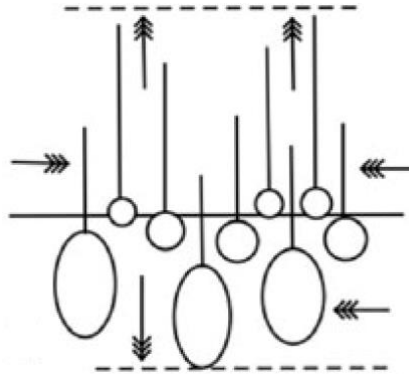


Figura III. 4. Mezcla de más de dos surfactantes.

Cuando un surfactante extra largo llamado copolímero bloque anfifílico (por ejemplo de 70 unidades de isopreno y 100 unidades de óxido etileno) se introduce en proporciones muy pequeñas como se muestra en la Figura III.5 las especies enormes con un peso molecular de 30-50 veces mayor del surfactante natural, se adsorberán en la interfase como moléculas individuales, similares a las pequeñas que ocupan una gran proporción del área (por ejemplo del 99%). Porque una cabeza y cola extremadamente grande del surfactante producen un enorme incremento en el desempeño en ambos lados. Por lo tanto, la presencia de un anfifilo (en una pequeña cantidad) produce un estímulo en el desempeño del surfactante.

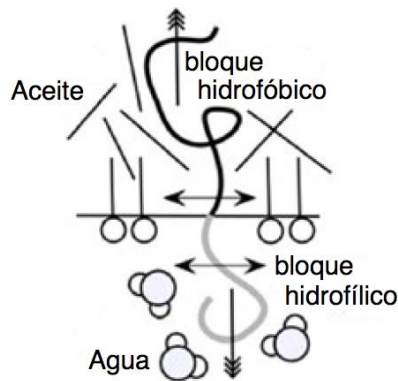


Figura III. 5. Mezcla de un surfactante pequeño y una pequeña cantidad de un polímero anfifilo.

Esto puede ser, debido a que un bloque hidrofóbico forma enlaces de van der Waals entre las colas de los surfactantes y las moléculas del aceite. Estas interacciones pueden llegar a ser tan fuertes que cuando el bloque hidrofílico del copolímero interactúa con la fase acuosa en presencia de una gran cantidad de sales interactuando con éste bloque, evita la precipitación del polímero, porque sería necesario romper una gran cantidad de enlaces formados en la fase oleosa, la cual involucraría una gran cantidad de energía. Esto produce que las moléculas del surfactante no se precipiten con la concentración de iones divalentes en el agua, por lo tanto una pequeña introducción de este copolímero, estabiliza al surfactante en la interfase y esta concentración de copolímero debe ser pequeña para que se distribuya en toda el área interfacial, y éstas no desplacen a las del surfactante y se logre el efecto deseado.

En las mezclas de surfactantes, se han encontrado que se producen cambios estructurales en la asociación de sustancias anfífilas de las micelas. Puede que una micela se transforme en un cristal líquido o en una microemulsión. Los cristales líquidos se forman de una estructura molecular con una gran variedad de arreglos. En la recuperación mejorada de aceite la ausencia de cristales líquidos es absolutamente requerida para asegurar una baja viscosidad. Pero resulta que, en la formulación en la cual la tensión interfacial tiende a ser baja, es frecuente la formación de un cristal líquido lamelar. Sin embargo, la eliminación de los cristales líquidos se logra a través del efecto de producir desorden en la interfase o en la micela. La primera forma de aumentar la entropía del sistema es aumentar la temperatura, pero esto no es posible en muchas situaciones prácticas. La segunda forma es añadir un alcohol u otros cosurfactantes a la mezcla. Otras alternativas, son producir otros efectos de desorden debido a la estructura del surfactante, como por ejemplo: surfactantes con ramificaciones. También, se pueden combinar ambos efectos es decir utilizar un alcohol e introducir un surfactante ramificado. [23,27]

Los alcoholes que no son muy hidrofílicos ni muy lipofílicos migran preferentemente a la interfase, y de esta forma ocupan un área con una baja interacción con el aceite

y agua. Esto produce desorden en la interfase y una menor interacción con las moléculas vecinas del surfactante y de esta forma no se forma el cristal líquido. Como una consecuencia, la presencia del alcohol elimina la probabilidad que ocurra la formación del cristal líquido, y además, de que no ocurra la precipitación. Los alcoholes que se han utilizado para este fin son: el *sec*-butanol o *ter*-pentanol, éstos tienen las interacciones adecuadas con el agua y el aceite, y de esta forma, esencialmente no afectan la formulación. Sin embargo, sus ramificaciones hacen inevitable la influencia a separar a las moléculas del surfactante adsorbidas en la interfase (Figura III.6).

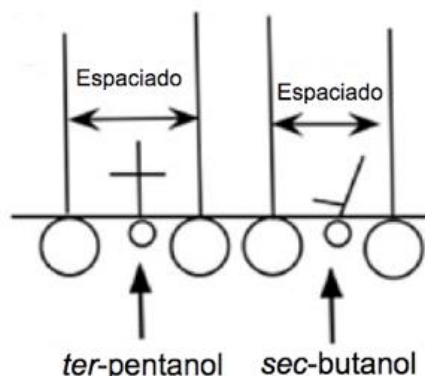


Figura III. 6. Mezcla de surfactante y alcohol.

El efecto de la hidrofiliidad y lipofiliidad de un alcohol en la interfase depende de su concentración. Algunas veces, un alcohol hidrofílico en bajas concentraciones cambia a lipofílico en altas concentraciones, como se ha reportado para *sec*-butanol o *ter*-pentanol. En todos los casos, el coeficiente de partición del alcohol no permanece constante con el cambio de la concentración del alcohol. Cuando la concentración del alcohol es suficientemente alta para que una gran parte migre hacia la fase oleosa, tiende a acumularse en el aceite cerca de la interfase, como especies polares del aceite, dando como resultado una fase aceitosa más hidrofílica interaccionando con el surfactante. Interacciones adicionales han sido encontradas porque se ha mostrado que la partición del aceite y el agua, cambia con la salinidad.

Un estudio sistemático ha mostrado que los alcoholes exhiben tres diferentes comportamientos dependiendo del tamaño de su cola. Muy cortas los alcoholes son solubles en el agua (metanol o etanol) producen una contribución hidrofílica de poca importancia. Su adsorción en la interfase reduce el desempeño del surfactante . [23]

En los alcoholes intermedios (*iso*-propanol, *sec*- y *ter*-butanol y *ter*-pentanol) su partición entre el agua y el aceite es de interés, debido a que prácticamente no afecta la formulación, pero éstos alcoholes se adsorben más en la interfase, y como consecuencia el desempeño se ve modificado, en particular con las colas ramificadas por la repulsión lateral estérica como se muestra en la Figura III.6. El alcohol más usado para este propósito es el *sec*-butanol.

Muchos alcoholes de cadena larga, como el *n*-octanol o de colas grandes, esencialmente no se adsorben en la interfase, y por consecuencia, no afectan las formulaciones. Esencialmente desaparecen, y una gran cantidad de ellos migra así a la fase oleosa. Esto puede llevar a concluir que esto no afecta la actividad del surfactante, pero la experiencia indica que esto no es así. Muchos alcoholes lipofílicos tienden a mejorar el desempeño, y el efecto es fuerte cuando el alcohol es más lipofílico, por ejemplo cuando se adsorbe menos en la interfase. Esto es, justo lo contrario a la premisa de Winsor porque obviamente significa que el efecto no es debido, de alguna forma, a lo que sucede en la interfase. La solubilización aumenta fuertemente al añadir alcoholes de alto peso molecular como el decanol o dodecanol. La forma de explicar este hecho es, debido a la segregación de las moléculas del alcohol (justo como si fuera parecido a un aceite polar) cercana a la interfase, pero estos alcoholes estarían dentro del bulto de la fase oleosa [23].

III.1. No-iónicos

Los tensoactivos no iónicos no producen cambios sustanciales en la mojabilidad de la roca, numerosos estudios demuestran que son capaces de abatir la tensión interfacial a valores bajos ^[1] y ultrabajos,^[2] además, formulaciones basadas en tensoactivos no iónicos han demostrado altas eficiencias en la recuperación de aceite.^[8]

Una estrategia de diseño molecular aplicada a la cola hidrofóbica de los tensoactivos es la inclusión de grupos aromáticos (benceno, naftaleno) como bloque hidrocarbonado polarizable^[24]. Estos grupos pueden adaptarse a medios de polaridad diversa (en contraste con las cadenas alifáticas, fuertemente repulsivas a medios muy polares) y, adecuadamente posicionados en la cadena, han demostrado ser excelentes para mejorar la actividad interfacial de compuestos tensoactivos. El buen desempeño de los tensoactivos no iónicos se basa en esta premisa.

En la literatura se ha explorado la aplicación de homólogos naftalénicos cuyo bloque aromático bicíclico incrementa la eficiencia en la disminución de la tensión interfacial y la CMC con respecto a sus análogos bencénicos (Figura III.1.1)^[35-38].

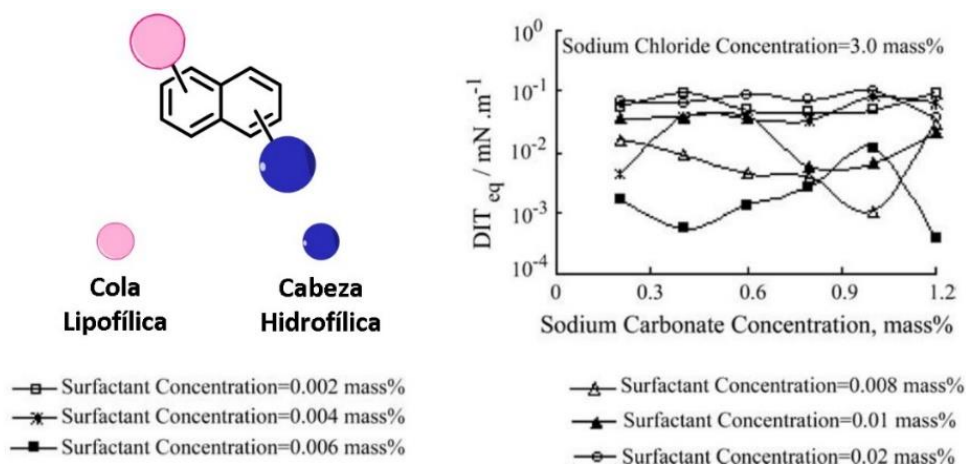


Figura III.1. 1. Estructura general surfactantes con un bloque naftalénico estudiados por Zhao y colaboradores. El desempeño superficial de estos demostró ser superior a los análogos bencénicos correspondientes.

En el proceso de selección y diseño de tensoactivos es importante comprender la relación entre la presencia de un grupo aromático, su ubicación dentro de la molécula y el impacto de estos parámetros en la actividad superficial. La literatura concluye que la ubicación de este componente estructural está directamente ligada a su desempeño como tensoactivo. Diversos estudios han demostrado que la configuración óptima incluye al anillo bencénico (o naftalénico) entre la cadena alifática hidrocarbonada y la cabeza polar (Figura III.1.2).

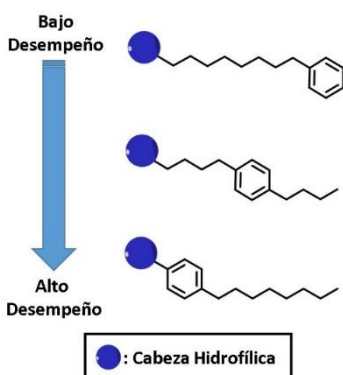


Figura III.1. 2 Efecto de la posición del anillo bencénico en la cadena hidrofóbica.

Una estrategia para maximizar la eficacia de compuestos tensoactivos consiste en el diseño de arquitecturas moleculares con un gradiente de polaridad suave. Esto se vería reflejado en una interfase difusa con una baja tensión interfacial asociada (Figura III.1.3). En el estudio de la estructura y propiedades de emulsiones, esta ausencia de una interfase bien definida es conocida como fase de Winsor tipo III y para su obtención es necesaria una minimización de la IFT en un rango de valores menores a 10^{-2} mN/m. Para lograr disminuir la tensión a ultrabajos valores es recomendable la introducción de puentes alcoxilados. La figura 7 muestra el efecto sobre la tensión interfacial al agregar bloques de óxido de etileno y óxido de propileno entre la cadena hidrofóbica y la cabeza polar de tensoactivos tanto iónicos como no iónicos^[21].

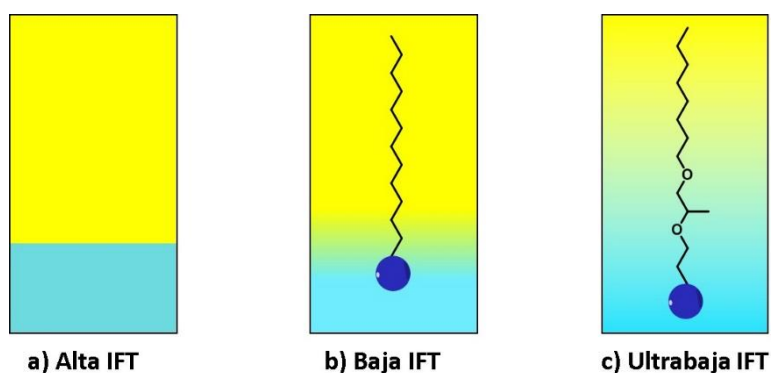


Figura III.1. 3 Efecto del gradiente de polaridad molecular sobre la interfase agua-aceite.

Los Bloques de óxido de etileno representan una extensión de la cadena con un alto contenido de oxígeno. La disponibilidad de los pares electrónicos libres de este heteroátomo se reflejan en la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, facilitando la penetración del tensoactivo hacia la fase acuosa, aumentando así la solubilidad en este medio. La formación de enlaces coordinados con cationes se refleja en una alta tolerancia a la dureza y salinidad (ver Figura III.1.4).

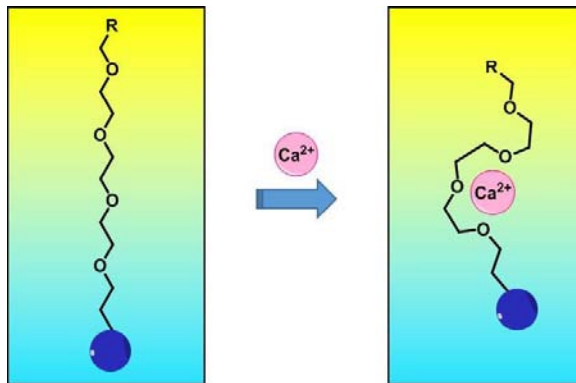


Figura III.1. 4 Efecto de la cadena etoxilada en la tolerancia a la dureza. La formación de complejos con cationes metálicos no compromete la solubilidad del surfactante en la fase acuosa.

Por otra parte, los Bloques de óxido de propileno al poseer un grupo metilo adicional en comparación con las unidades de oxietileno, presentan una mayor afinidad por la fase oleosa. Su introducción en una molécula surfactante redunda en una mayor penetración en el aceite y usualmente va asociada a una reducción en la CMC debido al acomodo más voluminoso de estos grupos en la interfase, en comparación con bloques EO o cadenas alifáticas lineales. La presencia de átomos de oxígeno tiene como finalidad el aumento de la solubilidad en aceite sin comprometer la afinidad por la fase acuosa.^[25-26]

Los grupos polares de tipo poliéter(C-O-C) o poliol(C-OH) presentes en los tensoactivos no iónicos son estructuras cuya hidratación redunda en una importante penetración en fase acuosa (Figura III.1.5), en comparación con las cabezas polares típicas presentes en surfactantes iónicos como los sulfatos o las sales cuaternarias de amonio, de tamaño relativamente pequeño. La presencia de poliglucósidos y bloques de oxietileno en conjunto con cadenas lipofílicas grandes confieren a estas moléculas una importante actividad en la interfase agua-aceite, siendo excelentes agentes de abatimiento de la IFT, ya sea por sí solos o en formulaciones conteniendo mezclas de surfactantes^[11, 30].

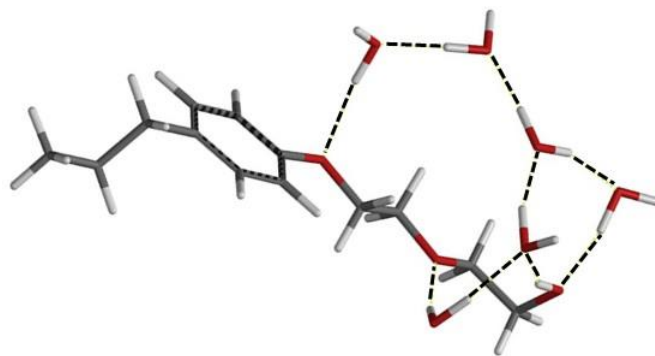


Figura III.1. 5 Estructura de tensoactivos no iónicos con grupos polares. Los puentes de hidrógeno se ilustran como líneas punteadas.

Debido a la ausencia de cargas formales, la interacción electrostática entre la porción hidrofílica de los tensoactivos no iónicos y las superficies minerales es relativamente débil. Esto representa dos factores a equilibrar^[27]:

- a) Se da una alteración mínima de la mojabilidad presente en la superficie rocosa. Esto implica que los mecanismos de imbibición no se vean favorecidos.

- b) Debido a la debilidad de las interacciones surfactante-superficie (mayoritariamente de tipo ion-dipolo) se observan pérdidas por adsorción relativamente bajas en el empleo de surfactantes no iónicos.

En lechos rocosos, donde la composición natural del medio incluye carboxilatos u otras especies adsorbidas, los surfactantes no iónicos muestran poca competencia por los sitios vacantes de adsorción en las superficies minerales. Esto se debe a que la débil interacción roca-surfactante no es suficiente para contrarrestar la afinidad de la cadena polar por la fase acuosa^[27]. En contraste, el cambio en mojabilidad de diversas superficies ha sido estudiado empleando mezclas de surfactantes iónicos en combinación con productos no iónicos, donde el anclaje superficial es atribuido a la cabeza iónica y, mediante interacciones cola-cola, el grupo polar del surfactante no iónico queda expuesto^[33, 34]. Esto es de interés en el estudio de EOR, donde los yacimientos carbonatados exhiben una mojabilidad preferencial al aceite debido a la presencia de carboxilatos naturales adsorbidos.

La tabla III.1.1 resume el efecto que tiene la cadena lipofílica, la ramificación de la molécula, la presencia de un anillo aromático, grupos propoxi y etoxi, sobre la tensión interfacial, la CMC, el n_{\min} , la solubilidad y la tolerancia a la salinidad. En la tabla III.1.1 se observa que un aumento en la cadena lipofílica de un tensoactivo no iónico se refleja en un decremento de la tensión interfacial, CMC, solubilidad y tolerancia a la salinidad mientras que el n_{\min} aumenta. Cuando se ramifica la cadena de un tensoactivo no-iónico la tensión interfacial, n_{\min} y la solubilidad disminuye mientras que la CMC y la tolerancia a la salinidad aumenta. Cuando se agrega un anillo aromático en la cola de un tensoactivo no-iónico, la tensión interfacial y la CMC disminuye, mientras el n_{\min} , la solubilidad y la tolerancia a la salinidad aumenta. La inclusión de un grupo etoxi en la cadena lipofílica, disminuye la tensión interfacial, la CMC y el n_{\min} al igual que favorece la solubilidad y la tolerancia a la salinidad. Por último la inclusión de grupos propoxi disminuye la IFT, CMC y la tolerancia a la salinidad mientras que aumenta la solubilidad y el n_{\min} .

Tabla III.1. 1 Funcionalidad de los tensoactivos no-iónicos.

Surfactante No iónico	IFT	CMC	n_{min}	Solubilidad acuosa	Tolerancia a la Salinidad
Aumento de la cadena lipofílica	↓	↓	↑	↓	↓
Ramificación de la cadena lipofílica	↓	↑	↓	↓	↑
Anillo aromático	↓	↓	↑	↑	↑
Grupos EO	↓	↓	↓	↑	↑
Grupos PO	↓	↓	↑	↑	↓



Disminuye



Aumenta

III.2. Aniónicos

El peso molecular de un tensoactivo aniónico disminuye los valores de tensión interfacial (IFT) de una manera importante, esto hace que se deba tener un análisis muy minucioso de la manera en que se pueda modificar la parte lipofílica de la molécula sin sacrificar otras propiedades. A continuación se hace un análisis, basándose en reportes de la literatura, se pueden realizar modificaciones estructurales en esta porción de la molécula para lograr mejorar algunas propiedades de un tensoactivo que puede exhibir en un sistema agua-aceite.

Este análisis se basa principalmente en el efecto que puede mostrar las variaciones de las tensiones superficiales e interfaciales al realizar modificaciones puntuales en el segmento hidrofóbico de una molécula anfifílica. Es importante resaltar que para obtener resultados en los cuales se pueda tener gran certeza de cómo una estructura determinada puede influir en el cambio o variación de determinadas propiedades, se debe saber con exactitud de que molécula se está refiriendo, para ello es fundamental realizar estudios con sistemas estructurales monodispersos.

En el estudio de la IFT entre isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio, se sintetizaron 3 isómeros (Figura III.2.1) para realizar el análisis de la variación estructural que exhiben estos tres compuestos con relación a la tensión interfacial en un sistema de solución de surfactante/n-octano [9].

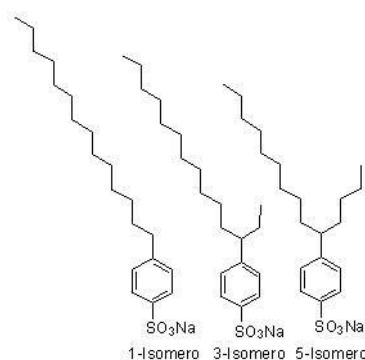


Figura III.2. 1 Isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio

Inicialmente se determinó la concentración mínima a la cual cada uno de los tensoactivos alcanza su menor tensión interfacial en un sistema solución del surfactante/n-octano con 1.8% NaOH. En la Figura III.2.2 se observa que el 5-isomero es el surfactante que alcanza el menor valor de tensión interfacial y las concentraciones mínimas están alrededor del 0.05% para los tres compuestos.

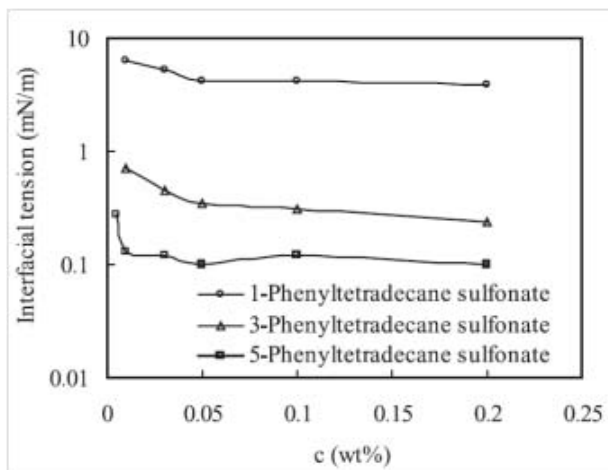


Figura III.2. 2 Dependencia de la tensión interfacial sobre la concentración de los isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio.

Una vez que se obtuvo el valor mínimo de la concentración del surfactante para alcanzar los mínimos valores de IFT, se realizó el análisis de la influencia del álcali sobre las tensiones interfaciales de los isómeros, arrojando de nuevo que el surfactante que exhibía mejor comportamiento fue el 5-isómero (Figura III.2.3).

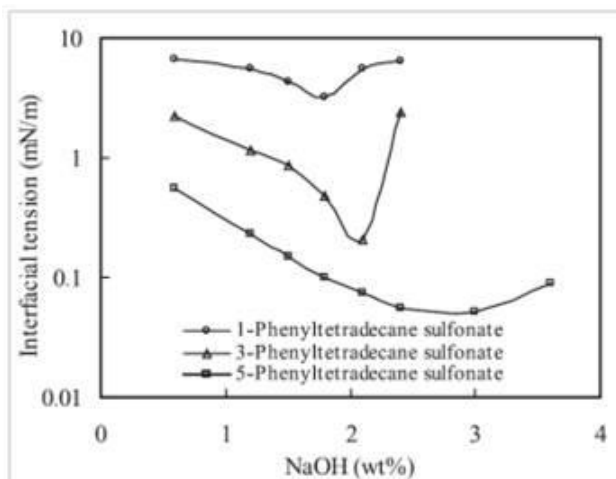


Figura III.2. 3 Dependencia de la tensión interfacial sobre el álcali.

La energía interfacial de los grupos CH_3 es menor que la de los grupos CH_2 [10]. El comportamiento de la IFT disminuye de la siguiente manera: 1-isómero > 3-isómero

> 5 isómero, esto se debe al mayor blindaje que exhibe la cadena más larga en el 5-isomero sobre los dos átomos de carbono, impidiendo que el grupo metilo pueda actuar en la interfase para disminuir la tensión interfacial. En la Figura 6 los mínimos de tensión interfacial para el 1-isómero, 3-isómero y 5-isómero, aparecen en alcalinidades de 1.8, 2.1 y 3.0 %wt respectivamente. Con el movimiento del anillo de benceno a la mitad de la cadena alifática, la solubilidad de este tipo de tensoactivos en el agua aumenta. Así que para el 5-isómero se debe emplear más álcalis para empujar las moléculas de surfactante hacia la interfase y alcanzar su mínimo valor de IFT, al igual que se requiere más álcalis para el 3-isomero que para el 1-isómero.

Gracias a estos estudios se puede concluir que una molécula de la familia de los fenilalquil sulfonatos de sodio que presente mayor simetría en la sustitución alquímica del anillo aromático podría exhibir una tensión interfacial más baja y soportará valores más altos de alcalinidad que sus isómeros correspondientes.

En el estudio del efecto de los grupos etoxilados (EO) en la tensión superficial de una serie de alquil sulfatos ramificados, se realiza la síntesis de una serie tetradecil polioxietileno sulfatos de sodio a través de la reacción de Guerbert, para posteriormente realizar el análisis en el comportamiento de la tensión superficial de esta serie de compuestos, teniendo en cuenta el número de grupos etoxilados que se agregan entre el segmento lipofílico e hidrofílico ^[15]. En la Figura III.2.4 se muestran las estructuras de los tensoactivos tetradecil polioxietileno sulfatos de sodio.

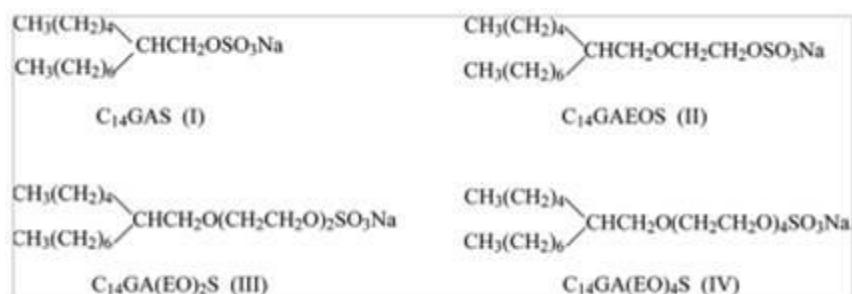


Figura III.2. 4 Estructuras de los surfactantes tetradecil polioxietileno sulfatos de sodio por la reacción de Guerbert.

En la Tabla III.2.1 se observa el efecto de los grupos etoxilos sobre el punto de Krafft, observándose que a medida que aumenta el número de grupos etoxilos en la estructura (grupos más hidrofílicos, en comparación a las cadenas alquílicas), puede aumentar la solubilidad del surfactante en agua y el punto o la temperatura de Krafft disminuye, esto debido a que los grupos etoxilos causan que la energía cada vez sea menor para que el surfactante llegue a su punto de turbidez.

Tabla III.2. 1 Valores del punto de Krafft de los diferentes surfactantes.

Tensoactivo	Punto Krafft (°C)
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	16
C ₁₄ H ₂₉ SO ₄ Na	30
C ₁₄ GAS (I)	10.6
C ₁₄ GAEOS (II)	5.9
C ₁₄ GA(EO) ₂ S (III)	2
C ₁₄ GA(EO) ₄ S (IV)	>0

Por comparación, el punto de Krafft de los tensoactivos aniónicos lineales C₁₂H₂₅SO₄Na y C₁₄H₂₉SO₄Na con los surfactantes que tienen ramificaciones (I, II, III y IV), es mayor debido a que al disminuir las fuerzas intermoleculares en estado sólido, las fuerzas para romper esta energía tan baja debe ser menor y por ende la disminución en esta propiedad.

También se realiza un análisis en el comportamiento de la tensión superficial que exhiben los surfactantes etoxilados (Figura III.2.5).

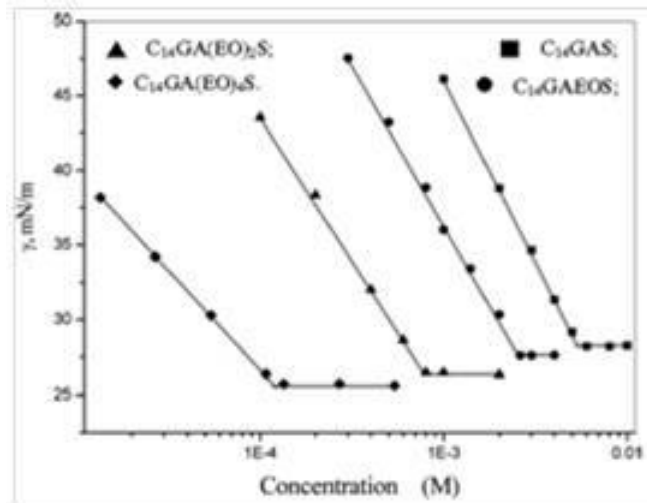


Figura III.2. 5 Tensión superficial Vs Concentración de surfactantes.

En la Figura III.2.5 se observa que a medida que aumenta el número de grupos etoxilos disminuye γ_{cmc} [tensión superficial a la cual se encuentra la concentración micelar crítica (CMC)]. El surfactante I tiene una actividad superficial más alta que su análogo sin grupos etoxilo y a su vez los surfactantes II, III y IV exhiben una actividad superficial más alta que I; además de los cuatro surfactantes el que exhibe mayor actividad superficial es el que posee más grupos etoxilos (surfactante IV).

Se puede concluir que la presencia de grupos etoxilos en la estructura de los surfactantes aumenta su actividad superficial debido al cambio de gradiente de polaridad que estos grupos le proporcionan al sistema, favoreciendo la disminución de las tensiones superficiales y por ende disminuyendo los valores de CMC.

Para tener un análisis más detallado del efecto que provoca el grupo funcional del segmento hidrofílico de la molécula se debe conocer la CMC, ya que por debajo de esta concentración se tiene al surfactante formando una monocapa en la interfase y disminuyendo gradualmente la tensión interfacial. Las concentraciones que se

encuentran por debajo de la CMC, son favorables ya que se orientan principalmente en la interfase pero cuando estas concentraciones sobrepasan la CMC se forman micelas, que es la forma en la cual se agrega el surfactante en el bulto de la solución, promoviendo que la tensión disminuya. El estudio de las estructuras que permitan tener los mejores resultados IFT, no son sencillos de analizar, en la actualidad se estudian [16] estos sistemas, para comprender la influencia de las partes hidrofílicas e hidrófobas de los surfactantes.

La aplicación de un surfactantes en el proceso de imbibición espontanea hace que el proceso sea más eficiente disminuyendo la IFT. El uso de surfactantes de sulfatos Etoxilados (EO) y Propoxilados (PO) se justifica por su tolerancia a cationes divalentes y a altas temperaturas de yacimiento (Figura III.2.6).

El uso de carbonato de sodio en la formulación de dos surfactantes con el fin de potencializar sus propiedades y mejorar los procesos, es debido a que el carbonato de sodio es un secuestrante de iones calcio, lo que ayuda a que el surfactante se adsorba en menor cantidad.

Los surfactantes que contienen en su estructura anillos bencénicos, grupos EO y PO, son puestos en contacto con salmueras duras, los surfactantes por su alta propiedad hidrofílica tienden a disminuir la tensión sin que precipiten.

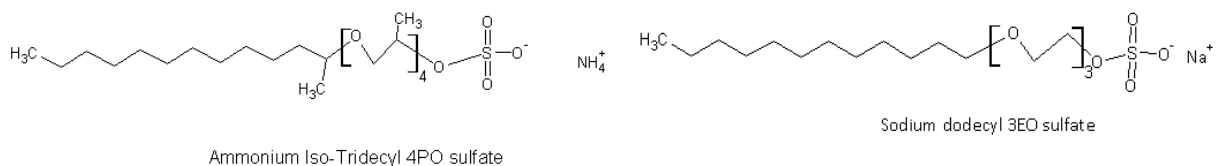


Figura III.2. 6 Contribución de grupos EO y PO en surfactantes de sulfatos.

Las principales pruebas para determinar el comportamiento de la roca y el agua son pruebas de ángulo de contacto, estas revelan que algunos tensoactivos aniónicos con determinadas características modifican la mojabilidad preferencialmente del aceite al agua, sin que se adsorba una alta cantidad de surfactante, aunque por

diferencia de carga y dependiendo del pH del medio, la adsorción del surfactante es un proceso que no se puede evitar, pero si se puede influenciar para disminuirlo.

Mientras que otras clases de surfactantes no pueden hacer los dos efectos al mismo tiempo de reducción de IFT a bajos valores y cambiar la mojabilidad de la roca, los surfactantes aniónicos que presentan adiciones específicas pueden tener los mejores resultados.

La adsorción de un surfactante aniónico sobre dolomita se reduce significativamente con ayuda de co-surfactantes y con el aprovechamiento de los cationes que se encuentran en el medio. La mezcla de un surfactante aniónico/co-surfactante, provoca un cambio de mojabilidad además de utilizarse a bajas concentraciones. La mezcla de dos surfactantes aniónicos tiende a aumentar el porcentaje de recuperación y cambia la mojabilidad de la roca, se propicia por el efecto sinérgico de la mezcla de surfactantes, para potencializar sus propiedades y provocar las disminuciones en la IFT y la baja adsorción.

Un surfactante aniónico promueve la disminución de la IFT, cuando se tienen dos fases que generalmente no son miscibles una respecto a la otra (agua/aceite), ambas fases están separadas por una barrera energética que es conocida como la interfase.

El grupo hidrofílico, juega un papel muy importante en la selección de un surfactante aniónico, por que dependiendo de su conformación molecular puede volverse altamente soluble en el agua, disminuyendo gradualmente la IFT a ultrabajos valores en un orden de magnitud de (10^{-3} mN/m). En la literatura se mencionan que los mejores grupos para poder obtener los mejores resultados son moléculas que contienen en su estructura segmentos de: oxígeno, anillos aromáticos, grupos Etoxilados (EO) y grupos Propoxilados (PO) ^[17].

En la Figura III.2.7 se muestra la variación de un grupo sulfonato ($-\text{SO}^{-3}$) presente en la molécula de dodecil sulfonato de sodio (SDSn) y un grupo sulfato ($-\text{SO}^{-4}$) ubicado en la molécula de dodecil sulfato de sodio (SDS) con el mismo número de carbonos en la parte hidrofílica, permite una disminución de la tensión. La adición de un oxígeno, cambia la IFT en un sistema de agua-hexano (estudios de laboratorio), surgiendo un primer criterio de selección: el grupo sulfato puede hidrolizarse a determinadas condiciones de temperatura y pH, en cambio el grupo sulfonato es más estable a estas condiciones siendo más resistente a la hidrólisis.

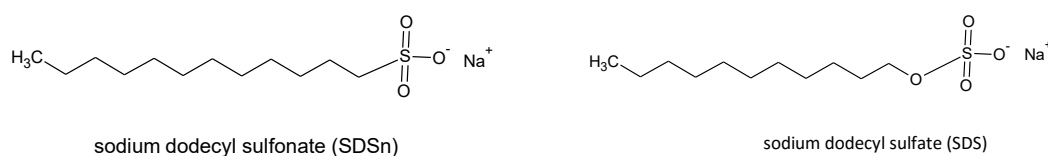


Figura III.2. 7 Estructuras de sulfonato y sulfato con mismo grupo lipófilico.

La adición de otro tipo de sustituyente en la parte polar del surfactante puede potencializar su propiedad hidrofílica, permitiendo que tenga mayor interacción con el agua, esto favorece directamente la disminución de la IFT, los principales sustituyentes que pueden potencializar dicha propiedad en la interfase son comúnmente anillos de benceno y grupos etoxilados (Figura III.2.8).

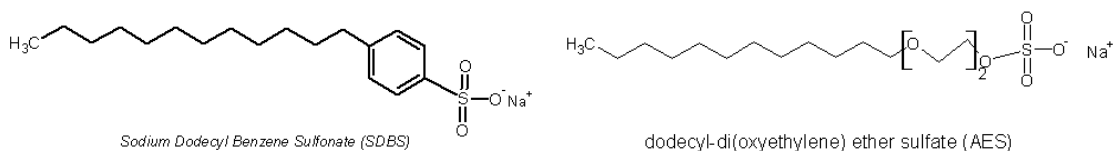


Figura III.2. 8 Adición de grupo aromático en un sulfonato y adición de dos grupos etoxilados en un sulfato.

El cambio del sustituyente disminuye la tensión, ya que el grupo aromático tiene una alta electronegatividad [18], esto se debe al sistema π del anillo de benceno, lo

que al estar muy cerca de un grupo ($-\text{SO}^{-3}$) le confiere mayor interacción con las moléculas de agua, este mismo anillo de benceno en la interfase produce un comportamiento que puede ser altamente favorable. Cuando se comienza a formar la monocapa está tiene una alta rigidez y estabilidad como producto de la interacción de los anillos aromáticos vecinos, en donde estos anillos por sus enlaces π tienden a distribuirse de manera simétrica, mientras que los grupos sulfonatos ($-\text{SO}^{-3}$) presentan una fuerza de repulsión (Coulomb) entre ellos, dicha repulsión tienden a disminuir, y acercarse al equilibrio electroestático, ya que las moléculas de oxígeno del grupo sulfonato interactúan con las moléculas de agua, presentando una interacción del tipo Van der Waals.

La Figura III.2.9 muestra como la IFT disminuye, cuando al grupo hidrofílico se le aumenta el número de oxígenos, este efecto se puede ver claramente en la molécula que tiene 2 grupos EO, los cuales hacen que sea más hidrofílica, en comparación a la que tiene en su estructura un grupo aromático. Cabe mencionar que los grupos ($-\text{SO}^{-4}$) presentan el problema de la hidrólisis, pero la incorporación de grupos EO hace que la molécula sea más estable cuando en el medio se encuentren iones sodio (Na^+) provocando una disminución de la IFT mayor respecto a las otras moléculas de surfactante. Dicho comportamiento se debe a que las moléculas del surfactante presentan una atracción del tipo dipolo-dipolo lo cual le da estabilidad al sistema.

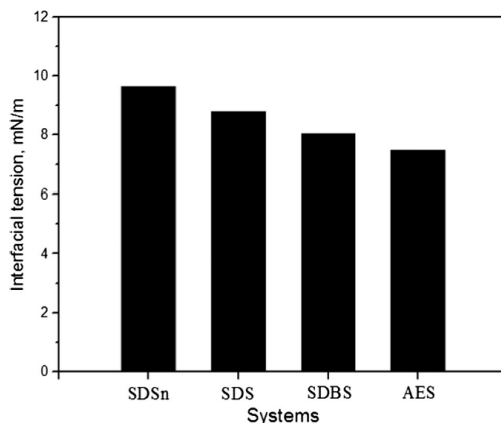


Figura III.2. 9 Disminución de la tensión interfacial por efecto del diferente sustituyente en el grupo hidrofílico.

El aumento del tamaño del grupo polar con la incorporación de más unidades repetitivas de EO hace que el surfactante tenga una mayor proporción de oxígenos disponibles que puedan interactuar fuertemente con las moléculas de agua, provocando una mayor interacción electrostática, a este efecto se le atribuye la disminución de la IFT del agua respecto al aceite. Cuando el surfactante posee más grupos EO, se produce la solvatación.

La tabla III.2.2 muestra la fuerte tendencia que tienen las diferentes adiciones en el grupo hidrofílico, al tener mayor solubilidad, mayor cantidad de oxígenos van a interactuar con la fase acuosa. Esto se puede determinar en función de la distribución radial, dicho parámetro puede ser calculado ^[19] para poder entender el comportamiento del grupo hidrófobo con el agua respecto al grupo hidrofílico. En la tabla se observa la magnitud con que el agua tiende a proteger las moléculas de oxígeno que se encuentran en el surfactante, indicando que a mayor cantidad de grupos que contengan oxígeno, más fuerte va a hacer la solvatación del agua hacia el surfactante. La molécula que tiene mayor interacción con el agua es la dodecildi-(oxietileno) éter sulfato de sodio (AES), cuando esta molécula es comparada con el dodecilibenceno sulfonato de sodio (SDBS), la fuerte interacción del grupo aromático

permite que la hidrólisis sea muy poco probable de presentarse. El surfactante aniónico SDBS tiene mejor tolerancia a la temperatura y a la salinidad.

Tabla III.2. 2 Número de Hidratación de diferentes grupos hidrofílicos.

Numero de hidratación	-SO ⁻³	-SO ⁻⁴	H Benceno	OEO1	OEO2	Total
SDSn	16.4					16.4
SDS		18.4				18.2
SDBS	15.4		3.6			19.0
AES		17.9		1.6	1.2	20.9

La influencia de la relación del grupo hidrofílico respecto al grupo hidrofóbico, puede ser analizada con el valor de HLB (balance hidrofílico-lipófilico por sus siglas en inglés), este parámetro indica que tan afín es el surfactante por un solvente polar, o un solvente apolar, actualmente investigadores ^[19-20] establecen nuevos parámetros para determinar la formulación óptima. El HLD (Desviación Hidrofílica-Lipofílica por sus siglas en inglés), determina las condiciones más favorables para tener sistemas de microemulsión óptimos. El HLB presenta ciertas limitantes a la hora de hacer selección para tener un sistema estable, ya que no considera salinidad del medio, temperatura, concentración y uso de co-surfactante, mientras que el HLD considera estos factores de gran importancia.

El cálculo del HLD, se puede simplificar de la siguiente manera:

$$HLD = \ln S - K(EACN) - f(A) + \sigma - aT(\Delta T) \quad \text{Ecuación III.2. 1}$$

donde:

S= salinidad basado sobre la fase acuosa en %wt

K= es una constante empírica dependiendo de la cabeza del surfactante

EACN (ACN)= número de carbonos alcanos equivalentes al aceite

f(A)= es función del tipo y concentración de alcohol(co-surfactante)

σ = parámetro característico del surfactante

a_T = temperatura constante y empírica del tipo sistema de microemulsión

(ΔT) = diferencia de temperatura con $T_{ref}= 25^\circ C$

El HLD solo aplica para surfactantes aniónicos y no iónicos, en presencia de un co-surfactante. Si se utiliza solo un surfactante la ecuación 1, se reduce a:

$$\ln S^* = K(EACN) - \sigma \quad \text{Ecuación III.2. 2}$$

$$\ln S^*_{mix} = \ln S^*_1 + \{(K_2 - K_1) (EACN) + (\sigma_1 - \sigma_2)\} X_2 \quad \text{Ecuación III.2. 3}$$

Donde S^* es la salinidad óptima para la cual se tendrá el mejor sistema. La ecuación 2 es para un solo componente y la ecuación 3 es para mezclas de surfactantes.

Anteriormente se mencionó, el efecto de la adición de EO en el grupo hidrofílico, resultando ser favorable para poder formar sistemas más estables, pero bajo determinadas condiciones la hidrólisis resulta ser un efecto secundario no deseado para moléculas de sulfato, con la adición de grupos EO, la hidrolisis se reduce. Cuando se adiciona un grupo PO al grupo hidrofílico, las propiedades del surfactante mejoran. El grupo PO tiene la característica de disminuir la hidrolisis y el metilo que conforma al grupo PO, tiende a tener una fuerte transición entre las fase acuosa y aceitosa, mostrando una mejor estabilidad del sistema (Figura III.2.10).

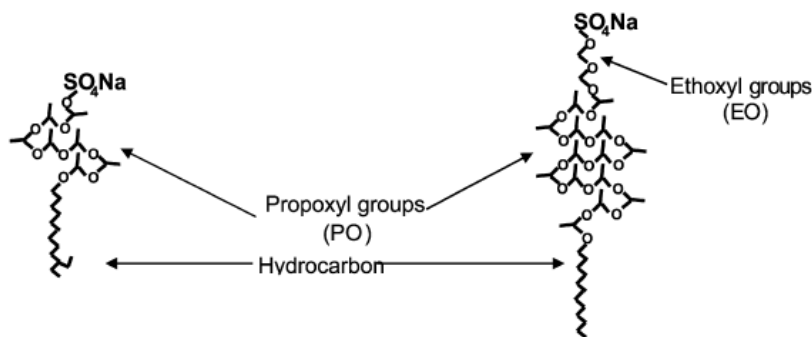


Figura III.2. 10 Contribución de grupos EO y PO en surfactantes de sulfatos.

La adición de numerosos grupos EO y PO en la parte hidrofílica dificultan el análisis con el HLB, mientras que el HLD permite dar un amplio grado de entendimiento acerca del comportamiento en la fase acuosa y como estos grupos contribuyen a tener un sistema más estable en presencia de sales.

La importancia radica en los valores que se obtienen para cada uno de estos surfactantes, los valores de σ y K , son reportados en la literatura para algunos surfactantes aniónicos y la relación que guardan respecto a que tan hidrofílico puede ser. El valor de σ proporciona directamente la propiedad hidrofílica o lipofílica, si tiene un valor muy negativo sugiere que la parte hidrofílica es muy grande respecto a la otra parte y por el contrario si es un valor positivo la molécula es altamente lipofílica.

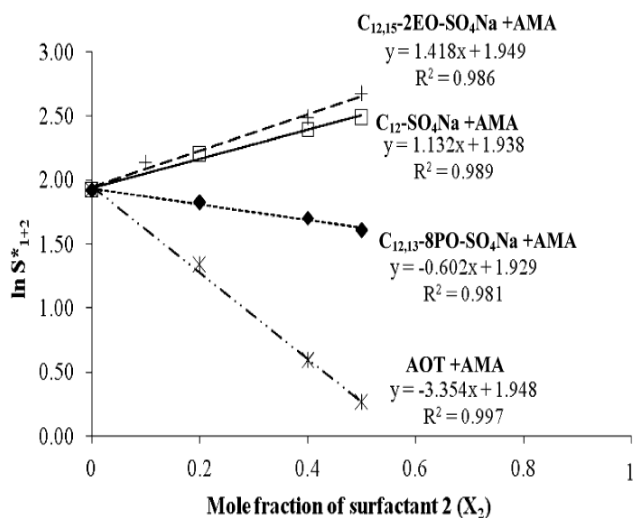


Figura III.2. 11 Fracción de surfactante y salinidad óptima.

Como se muestra en la Figura III.2.11, se utiliza un surfactante constante (AMA aniónico) y se hacen variaciones con otros surfactantes de diferente estructura molecular, la linealidad permite determinar el valor de σ (ecuación 3) para el sistema completo, las tendencias que sigue cada uno de ellos, indica que a medida que sean más grandes las pendientes más hidrofílico es la mezcla de surfactantes, en este caso los grupos EO permiten que el surfactante sea más hidrofílico, pero en

contraste la alta adición de grupos PO hace que el sistema sea hidrófobico, este efecto se debe a que los metilos (-CH₃) que tiene el PO en su estructura no permitan una libre interacción con las moléculas de agua del surfactante y por lo tanto la afinidad al agua del surfactante disminuya.

Por lo tanto, el aumento de grupos PO no hace al surfactante más hidrofílico, pero si hace que sea más estable a la temperatura, la primer selección sería sobre el surfactante C_{12,15}-(EO)₂-SO₄Na por lo antes explicado.

La tabla III.2.3 proporciona información, de C_{12,13}-(PO)₃-SO₄Na, en donde se presenta el valor negativo mínimo de σ , indicando que el surfactante posee una alta afinidad al agua, por lo tanto la adición en el grupo hidrofílico hace que sea más polar, permitiéndole ser más soluble a la fase acuosa.

Tabla III.2. 3 Valor de HLB contra valor de σ de varios surfactantes.

Surfactante	Núm. de Carbonos en la cadena lipofílica	Núm. de PO	Núm. de EO	HLB	σ
C _{12,13} -(PO) ₃ -SO ₄ -Na	12-13	3	-	39.95	1.77
C _{12,13} -(PO) ₈ -SO ₄ -Na	12-13	8	-	38.80	0.78
C ₁₂ -(PO) ₁₄ -(EO) ₂ -SO ₄ -Na	12	14	2	39.51	0.74
C ₁₀ -(PO) ₁₈ -(EO) ₂ -SO ₄ -Na	10	18	2	38.91	1.99

Mientras que por el otro extremo el valor más grande de σ lo posee C₁₀-(PO)₁₈-(EO)₂-SO₄Na, indicando que el surfactante es el más hidrófobico de todos, esto se atribuye a la alta cantidad de grupos PO en su estructura y los grupos EO ejercen su propiedad mínimamente, porque la alta electronegatividad se favorece en los PO preferencialmente.

Si se tomara en cuenta el valor del HLB, presentaría un ligero error, ya que el valor mínimo de HLB lo tiene el C_{12,13}-(PO)₈-SO₄Na con 38.80 y no el C₁₀-(PO)₁₈-(EO)₂-

SO₄Na con 38.91, la decisión sería errónea, debido a que el HLB no puede ser determinado con las mismas condiciones que el HLD.

La formación del par iónico puede remover la capa de aceite crudo adsorbida sobre la superficie de la roca, logrando exponer la superficie carbonatada que originalmente era mojada por agua. En cambio, los surfactantes aniónicos, forman una capa en la superficie de la roca carbonatada, esta capa de surfactante adsorbido puede cambiar la mojabilidad del medio poroso a una más mojada por el agua. En este caso, las interacciones hidrofóbicas son mucho más débiles que las interacciones par iónico, lo cual explica por qué los surfactantes catiónicos funcionan mejor que los surfactantes aniónicos en la alteración de la mojabilidad en rocas con carga superficial positiva hacia un estado más mojado por el agua. La carga superficial de la roca depende fuertemente del pH del medio.

La tabla III.2.4 resume el efecto que tiene la cadena lipofílica, la ramificación de la molécula, la simetría de la ramificación, la presencia de: un anillo aromático, grupos propoxi y etoxi, sobre la tensión interfacial, la CMC, el n_{min} , la solubilidad y la tolerancia a la salinidad. La tabla III.2.4 muestra que un aumento en la cadena lipofílica de un tensoactivo aniónico disminuye la IFT, CMC, solubilidad y la tolerancia a la salinidad, aumentando el n_{min} y la adsorción en superficies cargadas positivamente como la calcita y dolomita. Cuando se ramifica la cadena de un tensoactivo aniónico la IFT, la solubilidad y la adsorción en superficies positivas disminuye, mientras la CMC, el n_{min} y la tolerancia a la salinidad aumenta. La simetría de la ramificación de la cadena lipofílica disminuye la IFT, la tolerancia a la salinidad y la adsorción en superficies cargadas positivamente, mientras que la CMC, el n_{min} , y la solubilidad aumentan. Cuando se agrega un anillo aromático en la cola de un tensoactivo aniónico, la IFT, la CMC y la adsorción disminuye y el n_{min} , aumenta. La inclusión de un grupo etoxi en la cadena lipofílica, disminuye la IFT y la CMC, favorece la solubilidad y la tolerancia a la salinidad y aumenta el n_{min} . Por último la inclusión de grupos propoxi disminuye la IFT, la CMC y la tolerancia a la salinidad, aumenta la solubilidad y el n_{min} .

Tabla III.2. 4 Funcionalidad de los tensoactivos aniónicos.

Surfactante aniónico	IFT	CMC	n_{min}	Solubilidad acuosa	Tolerancia a la Salinidad	Adsorción sobre superficies cargadas (+)
Aumento de la cadena lipofílica						
Ramificación de la cadena lipofílica						
Simetría de la ramificación cadena lipofílica						
Anillo aromático						
Anillo aromático disustituido						
Grupos Etoxilo						
Grupos Propoxilo						



Disminuye



Aumenta

III.3 Catiónicos

Los tensoactivos catiónicos que se han utilizado en recuperación mejorada se enlistan en la Tabla III.3.1, estos tensoactivos se han utilizado en yacimientos carbonatados.^[2-5,7;16,17,22] La familia de tensoactivos catiónicos individualmente son buenos para alterar la mojabilidad de la roca pero no llegan a ultra bajos valores de tensión interfacial (Tabla III.3.2), condición deseable para aumentar el factor de recuperación en yacimientos homogéneos. Estos tensoactivos han dado buenos

resultados en yacimientos carbonatados fracturados, en los cuales no es necesario llegar a ultra bajos valores de tensión interfacial, sino que el objetivo es alterar la mojabilidad de la roca para promover la imbibición espontánea.

Tabla III.3. 1 Lista de tensoactivos catiónicos utilizados en los procesos de recuperación mejorada.

Surfactante catiónico	Fórmula Química	Estructura
Bromuro octil trimetil amonio	$C_{11}H_{26}BrN$	
Bromuro decil trimetil amonio	$C_{13}H_{30}BrN$	
Bromuro dodecil trimetil amonio	$C_{15}H_{34}BrN$	
Bromuro de n-decil trifenilfosfonio	$C_{10} Ph_3PBr$	
Bromuro de n-dodecil trifenilfosfonio	$C_{12} Ph_3PBr$	
Bromuro de tetra decil Trimetil amonio	$C_{17} H_{30} NBr$	
Cloruro cetil trimetil amonio	$C_{19}H_{42}NCl$	
Bromuro cetil trimetil amonio	$C_{19}H_{42}NBr$	

Tabla III.3. 2 Valores de Tensión interfacial para diferentes tipos de surfactante.

Concentración de Surfactante (%wt)	Salmuera	Aceite	Tensión Interfacial (mN/m)
C ₁₂ TAB, 1	1	A	0.81
C ₁₂ TAB, 1	1	B	6.41
C ₁₂ teAB 5	1	A	0.76
C ₁₆ TAB 1	1	A	0.38
Hiamina, 0.2	2	A	0.48
C ₁₀ TAB, 2.5	1	A	1.11

C_nTAB= Bromuro alquil trimetil amonio Salmuera 1= 44940 ppm de SDT, salmuera 2= 22490 de SDT. Aceite A= Crudo del mar del Norte con heptano, Aceite B= heptano puro.

Dado que los tensoactivos catiónicos son buenos alterando la mojabilidad en rocas carbonatadas conviene entender el proceso fisicoquímico por el cual alteran la mojabilidad en estos sistemas. Los hidrocarburos contienen a menudo ácidos alquilcarboxílicos (como los ácidos nafténicos), es decir moléculas susceptibles de presentar una carga negativa. Tales moléculas pueden adsorberse sobre la superficie del sólido en los sitios positivos y llegar a recubrirla como si fuera una capa de pintura. Visto desde fuera la superficie tendrá el aspecto de una capa de estas moléculas orgánicas y como consecuencia no será mojable por el agua sino por el aceite, y las gotas de aceite tendrán tendencia en "pegarse" en la superficie lo que significa un cambio de mojabilidad original al agua, hacia el aceite. Estos fenómenos de adsorción son extremadamente importantes en los métodos de recuperación mejorada.^[6]

Partiendo de este hecho, se supone que al agregar un surfactante catiónico, el cambio de la mojabilidad de la roca puede deberse a la formación del par iónico entre el surfactante catiónico y los ácidos carboxílicos o nafténicos del aceite. El mecanismo de la mojabilidad de los surfactantes en yacimientos carbonatados ha sido ampliamente estudiado.^[2-7,9-13,19-21] La formación del par iónico entre las cabezas cargadas de las moléculas del surfactante y los componentes del crudo

adsorbidos en la roca, alteran la mojabilidad de ésta, provocando que sí, la roca era mojable por el aceite cambie a ser mojable por el agua.

Las micelas del par iónico son formadas cuando la concentración de los surfactantes excede la concentración micelar crítica (CMC). Cerca de la CMC ocurre la asociación de los monómeros del surfactante uno con otro para formar micelas, los cuales tienen un interior hidrofóbico. Cuando una fase de aceite está en contacto con una solución micelar acuosa, ocurre la partición de las moléculas de aceite en el núcleo de estas moléculas, un proceso conocido como solubilización. La solubilización es expresada como la cantidad de aceite solubilizado por masa, volumen, o moles del surfactante presente en la micela en saturación. Por lo tanto, sistemas con alta capacidades de solubilidad son deseables (Figura III.3.3).^[7]

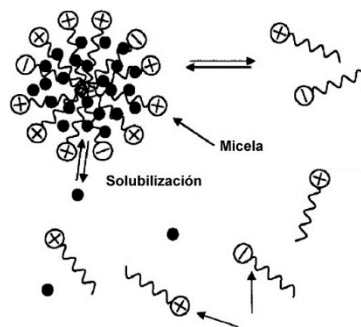


Figura III.3. 1 Formación del par iónico entre un surfactante catiónico y un surfactante natural (aniónico) y la solubilización de solutos orgánicos en mezcla de micelas.

Las moléculas con carga negativa son susceptibles de adsorberse sobre una superficie cargada positivamente (calcitas, dolomitas). Debido a esto, en los yacimientos carbonatados, la inyección del agua no penetraría fácilmente dentro de la matriz porosa con baja mojabilidad al agua y no podría ocurrir el desplazamiento del aceite en la roca. La alteración de la mojabilidad en yacimientos carbonatados preferentemente más hacia una condición de mojable al agua será beneficiosa en

la recuperación de aceite, donde el proceso de imbibición espontánea ocurre, como un mecanismo significativo para la recuperación mejorada del aceite. Tensoactivos catiónicos del tipo C_nTAB (bromuro de alquil trimetil amonio) mostraron la promoción de la imbibición espontánea en medios porosos carbonatados. El mecanismo para la alteración de la mojabilidad propuesto es el de la desorción de los ácidos carboxílicos orgánicos fuertemente adsorbidos en la superficie por la formación del par iónico con los monómeros de los surfactantes catiónicos, estos son entonces disueltos en la fase aceitosa y en las micelas (Figura III.3.4).^[6,11,13]

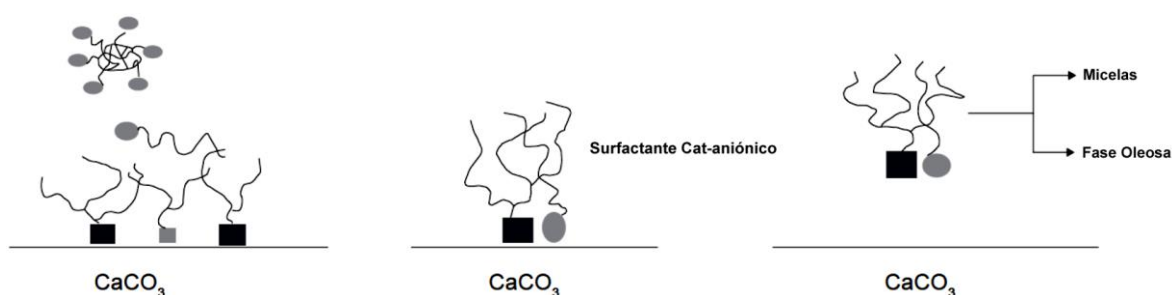
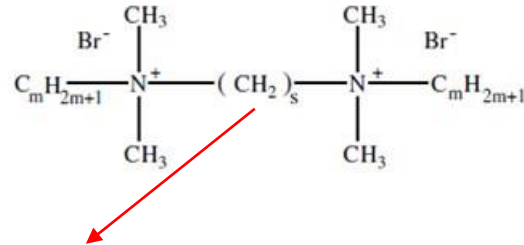


Figura III.3. 2 Mecanismo de la alteración de la mojabilidad de carbonatos mediante surfactantes catiónicos. Cuadrados largos: Grupos de carboxilatos aniónicos ($-COO^-$); cuadrados pequeños: otros componentes polares. Círculos: Grupos amonio catiónicos ($-N^+(CH_3)_3$).

Las observaciones previas sugieren que las mezclas de surfactantes catiónicos y surfactantes naturales aniónicos exhiben un comportamiento sinérgico (por ejemplo baja CMC, una alta mejora de solubilización) cuando la mezcla se realiza en una relación apropiada, esta sinergia, puede ayudar a que los sistemas de surfactantes catiónico y aniónico tengan una tendencia de minimizar la precipitación.^[3,7] En la Figura III.3.4 se esquematiza el mecanismo sugerido para el cambio de mojabilidad cuando se utiliza un surfactante catiónico, el cual como ya se ha mencionado anteriormente forma un par iónico con el surfactante natural del aceite.

Por otra parte para obtener valores ultra bajos de tensión interfacial utilizando tensoactivos catiónicos es necesario recurrir a los surfactantes géminis o diméricos

(SD). En la Figura III.3.5 se muestra la estructura del bis(bromuro de amonio cuaternario) la cual corresponde a este tipo de tensoactivos. [16,17, 24-26]



Puente espaciador

Figura III.3. 3 Surfactantes diméricos con un puente espaciador.

Los Surfactantes Diméricos, son aquellos formados por una estructura de 2 cabezas polares y 2 colas no polares unidas por una cadena de polimetilenos, como un puente espaciador, en donde el número de metilenos (CH₂) puede tener diferentes valores (s = 2, 3, 4, 6, 8, 10).^[25] Actualmente, esta clase de surfactantes han despertado gran interés en el ámbito académico e industrial en la recuperación mejorada de aceite. Debido a que cuentan con mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con surfactantes catiónicos de una sola cadena.

Al incrementarse la longitud del puente espaciador del SD impide el crecimiento de micelas en el agua. Además, los resultados sugieren que el valor de la tensión interfacial está relacionado con la longitud del puente espaciador. Surfactantes diméricos con una cadena de dos o tres metilenos provocan la mayor disminución de la energía libre de Gibbs, la cual está directamente relacionada con la tensión interfacial (Ecuación III.3.1).^[25]

$$g^{\sigma} = \gamma$$

Ecuación III.3. 1

Donde:

g^{σ} , es la Energía de Gibbs por unidad de área

γ , es tensión interfacial

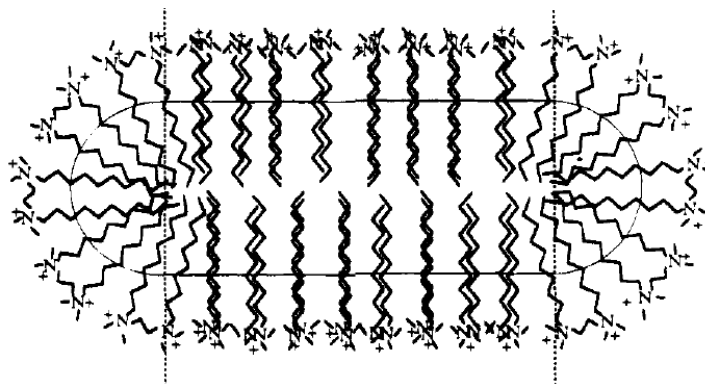


Figura III.3. 4 Estructura esquemática de la micela en forma de prolato, para un surfactante dimérico.

Los estudios de la concentración micelar crítica con respecto al número de metilenos del puente espaciador han mostrado que los SD con dos o tres metilenos forman micelas en forma de prolato (Figura III.3.6.) y SD con un puente espaciador de metilenos mayor de cuatro forman una micela esférica, encontrando que la energía libre de Gibbs cuyos valores más negativos, son aquellos para los que se encuentra un puente espaciador entre dos o tres metilenos. (Tabla III.3.3 y Figura III.3.7).^[25]

Tabla III.3. 3 Tabla de CMC y ΔG a diferentes surfactantes diméricos

Puente espaciador	CMC (wt %)	ΔG° (KJ/mol)
2	0.347	-60.9
3	0.373	-57.4
4	0.512	-53.1
6	0.566	-52.6
8	0.482	-52.9

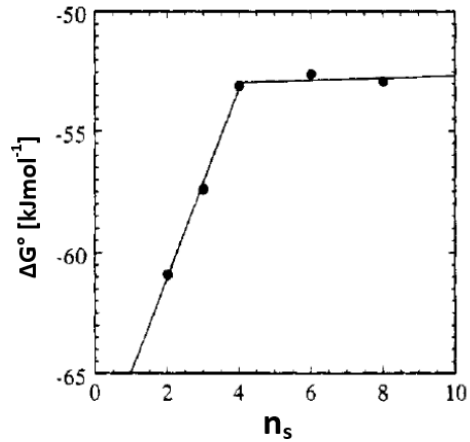












Figura III.3. 5 Dependencia de la energía libre (ΔG) con respecto a la longitud de cadena espaciadora (n_s), de la micelización por unidad de metileno espaciador.

La tabla III.3.4 resume el efecto que tiene la cadena lipofílica, la cabeza del tensoactivo, la ramificación de la cadena lipofílica, la presencia de: un anillo y el aumento de la salinidad del medio, sobre la tensión interfacial y la CMC. La tabla III.3.4 muestra que un aumento en la cadena lipofílica de un tensoactivo catiónico disminuye la IFT y la CMC. Un aumento en el tamaño de la cabeza de un tensoactivo catiónico se refleja en el aumento de la tensión interfacial y en la disminución de la CMC. Cuando se ramifica la cadena de un tensoactivo catiónico la IFT y la CMC disminuyen. Por último la inclusión de anillos aromáticos y el aumento de la salinidad del medio disminuyen la IFT y la CMC.

Tabla III.3. 4 Funcionalidad de los tensoactivos catiónicos.

Surfactante Catiónico	IFT	CMC
Aumento del tamaño de la cadena lipofílica		
Aumento del tamaño de la cabeza		
Ramificación de la cadena lipofílica.		
Grupos Aromáticos		
Aumento de la Salinidad del medio		

 Disminuye

 Aumenta

III.4 Anfóteros

En el caso de los surfactantes anfotéricos, como en su estructura poseen grupos aniónicos y catiónicos, este último puede actuar para disminuir la repulsión entre las partes con carga negativa, de esta forma se promueve un mejor arreglo en la interfase. Cabe mencionar que este efecto generalmente no se observa cuando se mezcla agentes tensoactivos catiónicos y aniónicos que posean cadenas largas (aproximadamente 20 carbonos de las cadenas combinadas), debido a que se pueden formar compuestos insolubles.

Las características químicas de los compuestos anfóteros son diferentes entre ellos; las betaínas al poseer un nitrógeno cuaternario en su estructura, se comportan de

manera diferente en comparación con aquellas que poseen un nitrógeno “débil” (no betaínico) el cual es susceptible en mayor medida a los cambio de pH. En la figura III.4.1 se explica esquemáticamente el efecto del pH sobre el comportamiento electrónico de una anfótero no-betaínico.

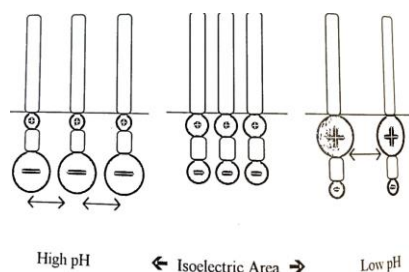


Figura III.4. 1 Esquema del comportamiento electrónico de un surfactante anfotérico débil (no betaínico).

Como se puede observar, a valores de pH altos, la carga electrónica negativa prevalece en la molécula, provocando un importante efecto de repulsión entre las unidades. Cuando el compuesto se encuentra a valores de pH bajos, la carga neta positiva aumenta y también se aprecia un cierto grado de repulsión.

En el caso de los compuestos betaínicos, como se encuentra una carga formal positiva en la molécula, a altos valores de pH arriba del punto isoeléctrico, existe una densidad electrónica negativa importante en los carboxilos de la molécula, pero el nitrógeno cuaternario no pierde la carga (Figura III.4.2.). Por otro lado, a valores bajos de pH, la densidad electrónica es menor en la región carbonílica y el anfótero se comporta como un surfactante catiónico. El grado de repulsión que se observa es menor en comparación con los surfactantes anfotéricos no betaínicos, por lo que se espera un mejor arreglo de las moléculas en la interfase y en consecuencia un valor menor de tensión interfacial. Esta es una de las características por las cuales los anfóteros betaínicos son blancos de investigaciones en procesos EOR.

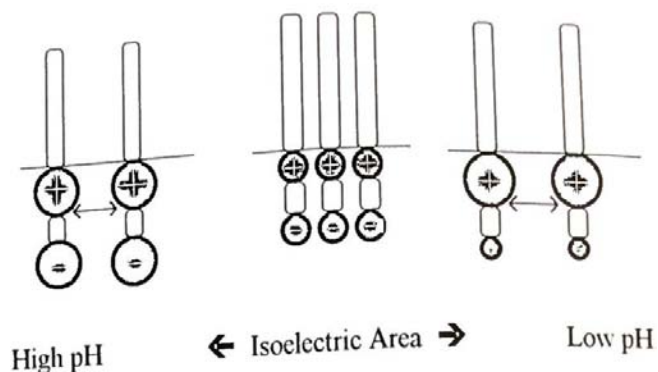


Figura III.4. 2 Esquema del comportamiento electrónico de un surfactante betaínico.

Se ha descrito en la literatura la influencia del número de metilenos (n) entre las cargas positivas y negativas sobre la CMC para los agentes anfotéricos y en específico los betaínicos. En la Figura III.4.3. se muestra la estructura del tensoactivo fosfo betaínico el cual tiene un grupo metileno entre las cargas. En la Figura III.4.4. se observa la dependencia de la concentración micelar crítica con respecto al número de grupos metilenos.

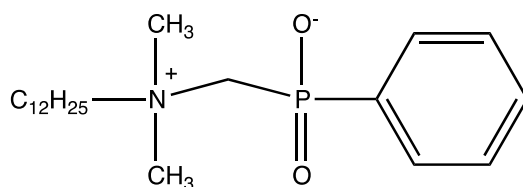


Figura III.4. 3 Surfactante fosfo betaínico.

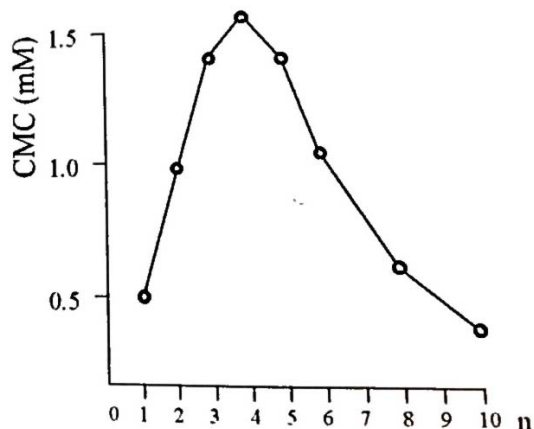


Figura III.4. 4 Concentración micelar crítica de una fosfo betaína como función del número de metilenos entre los átomos con carga.

La Figura III.4.4. indica que el valor de la CMC aumenta al incrementar el número de metilenos hasta llegar a un valor de $n=4$ donde se presenta el máximo. Después de ese punto, la CMC disminuye. Este fenómeno puede ser explicado a través de los efectos repulsión hidrofílica y la atracción hidrofóbica; al aumentar el número de metilenos de $n=1$ hasta $n=4$, el momento dipolar de la cabeza también se ve favorecido, haciendo esta porción más hidrofílica y por ende, existe un efecto de repulsión que promueve la entropía del sistema. Cuando $n>4$, la atracción hidrofóbica es mayor que la repulsión hidrofílica, por lo que nuevamente la CMC disminuye.

III.4.1 Betaínas

Las betaínas, son compuestos zwitteriónicos que comúnmente están conformados por una amina cuaternaria y un grupo carboxílico los cuales se encuentran adyacentes. Este nombre ha sido designado también para otros compuestos con características estructurales similares, como son los derivados sulfonios o fosfonios (figura III.4.1.1).

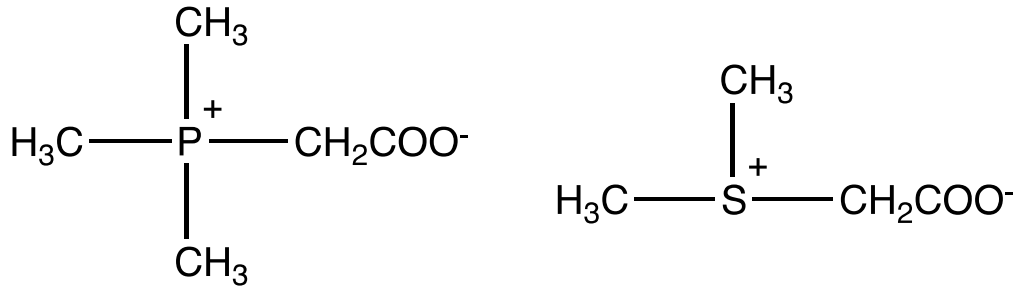


Figura III.4.1. 1 Estructuras que pertenecen al grupo de las betaínas.

Las estructuras anteriores no presentan actividad como surfactantes debido a que la parte hidrófila en ellas es reducida. Solo cuando el grupo metileno unido al átomo catiónico es remplazado por una cadena que contiene entre 8 a 20 carbonos aproximadamente se asume que ya pueden presentar características como surfactantes. La actividad en la tensión interfacial de las betaínas difiere de los anfóteros comunes, debido al nitrógeno cuaternario y la carga que este posee el cual evita que la molécula exista como un surfactante aniónico en soluciones alcalinas. Existe una gran cantidad de compuestos betaínicos, en la Tabla III.4.1.1. se muestra la clasificación de estos compuestos y la estructura fundamental.

Tabla III.4.1. 1 Clasificación de las betaínas.







Tipo de betaínas	Estructura fundamental
Alquibetainas	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$
Alquilamidobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Sulfobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Sulfobetainas y Sulfatobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{OSO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Fosfinatobetainas y fosfonatobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{R})\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OR})\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Sulfoniobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{S}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Fosfoniobetainas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

Estos compuestos poseen entre grupos un intervalo amplio de puntos isoeléctricos y además mantienen un carácter dipolar sobre un amplio margen de pH. Como surfactantes no tiene carácter aniónico significativo ya que en condiciones alcalinas no son capaces de donar iones hidrógeno. Por otra parte, en presencia de agentes ácidos fuertes pueden formar las sales externas, sin embargo las sulfo betaínas que poseen un grupo fuerte (sulfonato) no presentan este comportamiento. Estos últimos compuestos son generalmente compatibles con soluciones alcalinas, lo cual es una ventaja en procesos ASP, además, por estas características son compatibles con una gran cantidad de surfactantes y en la mayoría de los casos no forman sales con iones externos.

Por otra parte, la mayor parte de las betaínas son químicamente estables en medio ácido y alcalino debido a las propiedades del nitrógeno cuaternario. Se presenta inestabilidad debido a otros grupos que son susceptibles a ello, como en el caso del grupo CONR_2 en las amido betaínas.

La tabla III.4.1.2 resume el efecto que tiene la cadena lipofílica, y la presencia de un anillo, sobre la tensión interfacial, la CMC y la tolerancia a la salinidad. La tabla III.4.1.2 muestra que un aumento en la cadena lipofílica de un tensoactivo anfótero disminuye la IFT, la CMC y aumenta la tolerancia a la salinidad. La inclusión de un anillo aromático disminuye la IFT y la CMC mientras que aumenta la tolerancia a la salinidad debido a que estos compuestos no forman sales con compuestos externos.

Tabla III.4.1. 2 Funcionalidad de los tensoactivos anfotéricos.

Surfactante Anfótero	IFT	CMC	Tolerancia a la salinidad
Aumento del tamaño de la cadena lipofílica			
Grupos Aromáticos			

 Disminuye

 Aumenta

CAPITULO IV. Pruebas de laboratorio.

Para la mayor recuperación de aceite en yacimientos homogéneos, como se había mencionado se debe incrementar el N_c , el cual depende de la viscosidad, la velocidad de flujo, tensión interfacial y el ángulo de contacto. Debido a que la velocidad de flujo y la viscosidad se pueden cambiar hasta un cierto valor límite para no fracturar la roca, la única variable para que pueda aumentar el N_c es con un valor ultra bajo de la tensión interfacial.

Dentro de los estudios de productos comerciales reportados en la literatura, la aplicación de alquilfenoles etoxilados hacia el campo de la EOR es una de las áreas que ha recibido el mayor enfoque.

Se ha investigado la comparación de aceite recuperado entre un surfactante catiónico ($C_{12}TAB$) y un no-iónicos (alcohol etoxilado, EA). En general la eficiencia de $C_{12}TAB$ fue superior a los EA en relación con la recuperación de aceite en pruebas de imbibición espontánea en núcleos carbonatados. Para los experimentos de los núcleos pequeños, cerca del 40% - 45% de aceite original del lugar (OOIP) fue recuperado usando $C_{12}TAB$, mientras que EA recuperó en promedio el 10%.^[3,4,6,19]

IV.1. No iónicos

El uso del tensoactivo Tritón X-100 como componente único, así como dentro de formulaciones mixtas ha sido ampliamente analizado y numerosos reportes muestran que es posible alcanzar parámetros fisicoquímicos adecuados para su aplicación en EOR^[6, 10-12]. Además, alquilpoliglucósidos como el Agrimul 2062 son cada vez más estudiados debido a su alto desempeño, compatibilidad con surfactantes iónicos y alta tolerancia a condiciones demandantes como altas temperaturas, alta salinidad y dureza.^[8,1315,30]

Por otra parte, el creciente interés en el estudio de dímeros (tensoactivos *gémis*) y oligómeros de agentes tensoactivos, especialmente de tipo no iónico,^[6] es debido

a que éstos se caracterizan por valores mucho más bajos de concentración micelar crítica (CMC) y una mayor reducción de la tensión interfacial (IFT) que los correspondientes tensoactivos monoméricos. El estudio del efecto que tiene sobre la tensión interfacial la mezcla de surfactantes, dímeros u oligómeros, así como su efecto en la recuperación de petróleo son temas relativamente poco estudiados^[6,16].

Algunos tensoactivos no iónicos se caracterizan por tener unidades de poliéter o polihidroxi en el grupo polar. En la mayoría de surfactantes no iónicos de tipo poliéter, dicha estructura está constituida por bloques de oxietileno (EO); el número típico de unidades de oxietileno en la cadena polar es de 5 a 10, aunque algunos surfactantes a menudo tienen más unidades etoxiladas en la cadena polar^[19]. Se ha encontrado que la hidratación de esta cadena es el fenómeno ligado al incremento de la solubilidad acuosa, mientras que el carácter no iónico de estos grupos influye en una general insensibilidad a la salinidad y dureza del medio.

Alternativamente, la inclusión de bloques de oxipropileno (PO) es una estrategia muy utilizada para maximizar la penetración en fase oleosa sin comprometer la afinidad del tensoactivo por la fase acuosa. Esto se debe a que, en contraste con los bloques de EO, la presencia de un metilo adicional en las unidades de PO disminuye la capacidad de hidratación de la cadena lipofílica. Esto se refleja, además, en una disminución del punto de nube al incrementar el número de cadenas alcoxiladas.

A pesar de su baja adsorción, estudios demuestran cambios reversibles en la mojabilidad de núcleos de dolomita^[28], arenisca^[27, 29] y en superficies de cuarzo^[32], empleando surfactantes no iónicos de cadena etoxilada variable. Estos cambios, instantáneos y reversibles, reflejan un mecanismo que puede aprovecharse para la recuperación mejorada de hidrocarburo, además del abatimiento de la IFT que es el área de máximo desempeño para esta familia de surfactantes.

Debido a su relativa inercia química y baja adsorción en superficies minerales, la literatura enfatiza la relativa insensibilidad de los surfactantes no iónicos a los intervalos de pH empleados en procesos de EOR [29, 9]. Hay reportes, sin embargo, de una disminución drástica del punto de nube en surfactantes del tipo alquilfenol etoxilado en presencia de álcalis[31].

El Triton-x 100 (Figura IV.1.1.), ha demostrado alcanzar valores ultra bajos de tensión interfacial de 0.017 mN/m aproximadamente (Figura IV.1.2.a). En un estudio con formulaciones sinérgicas el triton-x 100 aporta una alta tolerancia a salinidad y dureza, manteniendo un buen desempeño al abatir la IFT (Figura IV.1.2.b).

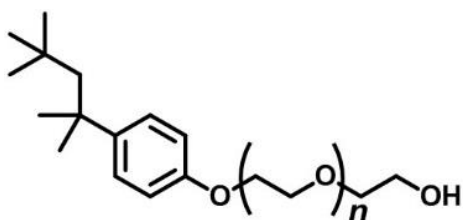


Figura IV.1. 1 Estructura Tritón X-100

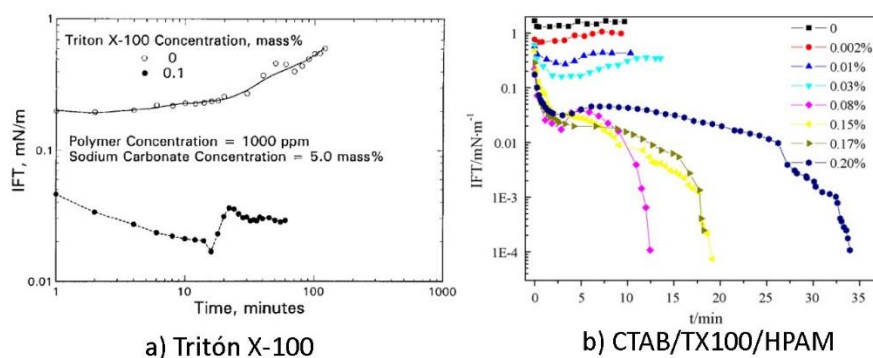


Figura IV.1. 2 Desempeño de una formulación ASP en ausencia y presencia de Tritón X-100 como surfactante.

Un oligómero comercial del Tritón X-100 es el tensoactivo tyloxapol (Figura IV.1.3.). En formulaciones conteniendo CTAB y HPAM, ha alcanzado valores ultrabajos de

IFT de $1 \cdot 10^{-4}$ mN/m mostrando un efecto sinérgico entre los componentes de la mezcla ASP (Figura IV.1.4.).

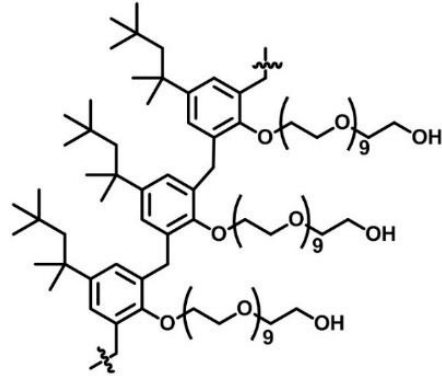


Figura IV.1. 3 Estructura de Tyloxapol

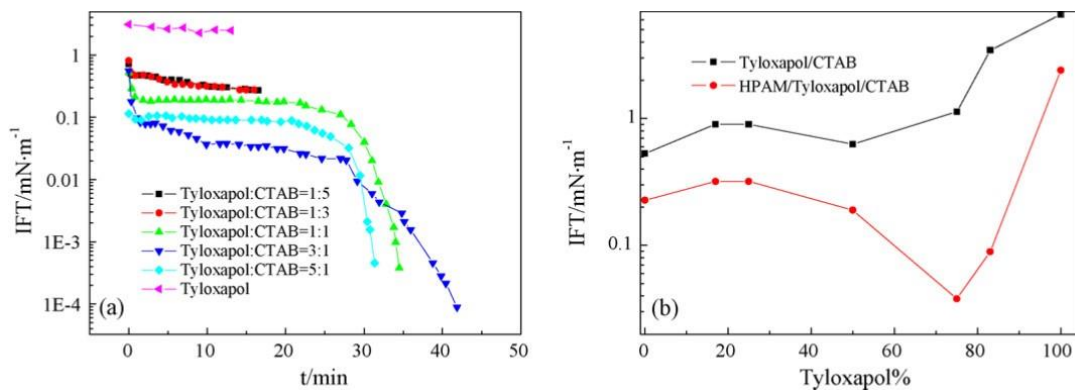


Figura IV.1. 4 Gráficas de tensión interfacial dinámica para: a) Tyloxapol y mezclas binarias tyloxapol/CTAB y b) Sistemas ternarios conteniendo HPAM como polímero y componente sinérgico.

El tensoactivo no iónico Agrimul PG2062 (Figura IV.1.5.) pertenece a la familia de los alquilpoliglucósidos y ha demostrado alcanzar valores ultrabajos de IFT en formulaciones conteniendo alcoholes lineales como codisolventes (Figura IV.1.6.). Su disponibilidad comercial y alta biodegradabilidad lo hacen un candidato importante cuando se busca equilibrar eficiencia con un mínimo impacto ambiental.

Otro factor de interés es la tolerancia de este tipo de surfactantes a las altas temperaturas.

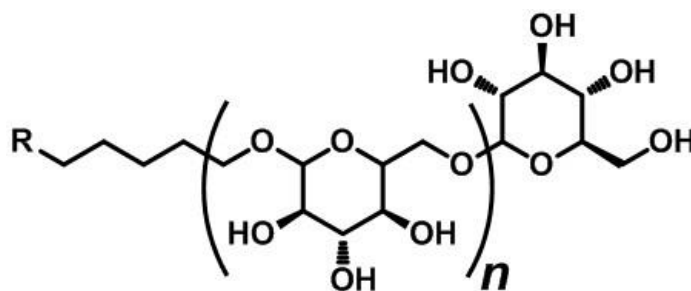


Figura IV.1. 5 Agrimul PG2062

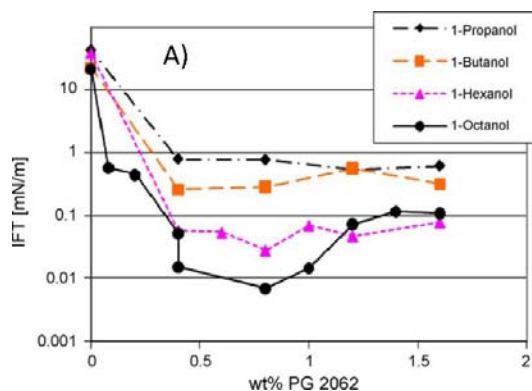


Figura IV.1. 6 Tensión interfacial para mezclas del surfactante Agrimul PG2062 y diversos codisolventes.

IV.2. Aniónicos

Anderson^[21] presentó una recopilación y análisis del trabajo de laboratorio que se ha efectuado, resumiendo la investigación de Treiber quien determinó la mojabilidad de 55 yacimientos del área de Texas, con los resultados mostrados en la tabla IV.2.1.

Tabla IV.2.1. 1 Mediciones de mojabilidad Treiber

	Angulo de contacto (grados)	Yacimientos silicatos	Yacimientos carbonatados	Total de yacimientos
Mojado por agua	0-75	13	2	15
Mojabilidad intermedia	75-105	2	1	3
Mojado por aceite	105-180	15	22	37

En experimentos realizados con tensoactivos catiónicos y aniónicos, una de las diferencias que marca el autor^[7], es la magnitud de la alteración de la mojabilidad de una superficie, en donde remarca que el surfactante catiónico es más notorio el efecto del cambio de mojabilidad mientras que un surfactante aniónico provoca una ultrabaja tensión interfacial. La salmuera que utilizan es de yacimiento y tiene 175.55 g/L de solidos totales disueltos, la salmuera contiene iones de sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}) los cuales son determinantes de salinidad y dureza, por lo que el tensoactivo aniónico es capaz de reducir la tensión interfacial a valores por debajo de 1 dina/cm mientras que con el tensoactivo catiónico no es posible, cabe mencionar que ambas pruebas fueron hechas cercanas a la CMC de cada producto y además a una misma concentración para poder compararlas.

Los tensoactivos anionicos pueden remover los carboxilatos orgánicos adsorbidos de la superficie de la roca (surfactantes naturales), por solubilización de las micelas debido a los efectos hidrofóbicos que pueden guiar preferentemente a la mojabilidad de la roca por el agua o a mojabilidades intermedias y por ende un incremento en la permeabilidad relativa del aceite. Un ejemplo de esto es el empleo de una serie de tensoactivos alquil sulfatos etoxilados ^[22], en donde al ser empleados a bajas concentraciones (0.05 wt%) puede alterar la mojabilidad de la

roca a regímenes de mojabilidad intermedia debido a la variación del ángulo de contacto como lo sugiere Anderson^[21].

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".

Por otra parte, la piedra caliza es una roca sedimentaria integrada principalmente por el mineral calcita 'carbonato de calcio' 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.

En este sentido, un aspecto de gran relevancia es el estudio de los fenómenos de adsorción que se podrían presentar en la aplicación de la inyección del tensoactivo aniónico por lo que su determinación resulta fundamental para el desarrollo de la EOR.

Existen muchos mecanismos propuestos para la adsorción y comprensión de los efectos de la estructura del tensoactivo en estos fenómenos. El modelo para explicar el comportamiento que presentan los diferentes tipos de surfactantes es el modelo de cuatro regiones propuesto por Somasundaran y Fuerstenau^[23], 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, el cual se describe a continuación.

En la región I de la Figura IV.2.1., el tensoactivo se adsorbe a bajas concentraciones, principalmente por interacciones electrostáticas entre las especies monoméricas cargadas y los sitios activos con carga opuesta en la superficie del

mineral. Las cadenas no polares del surfactante pueden interactuar con alguna región hidrófoba del sustrato^[24].

En la región II al principio, hay un marcado incremento en la 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 hemi-micelas. Se ha observado que los tensoactivos son adsorbidos mediante los grupos hidrofílicos 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 debida 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 adsorbente. 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 hidrofílicos 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 inversa, resultando un decremento en la hidrofobicidad del surfactante en estas regiones.

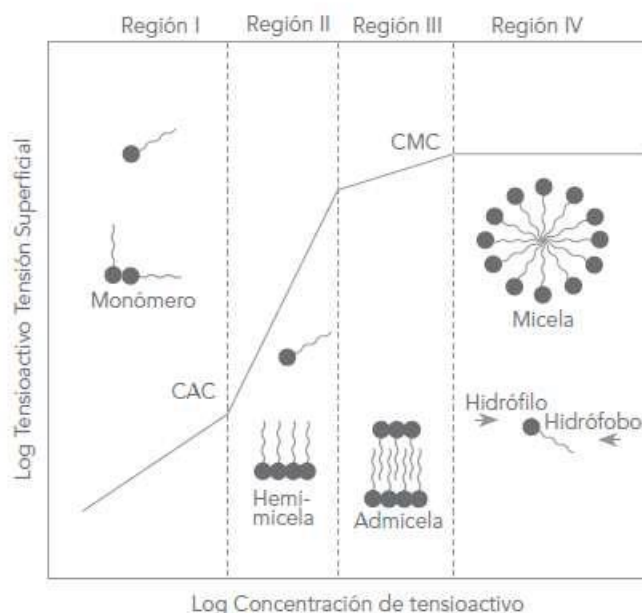


Figura IV.2. 1 Esquema en las diferentes regiones de una isoterma de adsorción.

Por lo cual se investigó la dependencia de la estructura tanto de la parte hidrofóbica e hidrofílica en la adsorción del tensioactivo en un sólido (alúmina) a un pH de 8.2 y temperatura de 75°C. Se realizó la prueba de la adsorción de diferentes tipos de tensioactivos que se presentan a continuación.

- Dodecil sulfonato
- Octil, decil, dodecil y tetradecilbenceno sulfonato
- Ramificaciones de hexadecilbenceno sulfonato
- Alquil aril ortoxileno sulfonato
- Sulfonato etoxilado

En la Figura IV.2.2. se observa el efecto que tiene el aumento de la longitud de la cadena de los grupos alquilo. Con el aumento en la longitud de la cadena lineal del tensoactivo, se observa el aumento de la adsorción en todas las regiones excepto la región micelar. Por lo cual se infiere que el uso de tensoactivos con largas cadenas (generalmente mayor a 18 átomos de carbono) ocasionaría una alta pérdida de éste en la roca, ocasionando que el surfactante se adsorba y se tenga una baja recuperación de aceite.

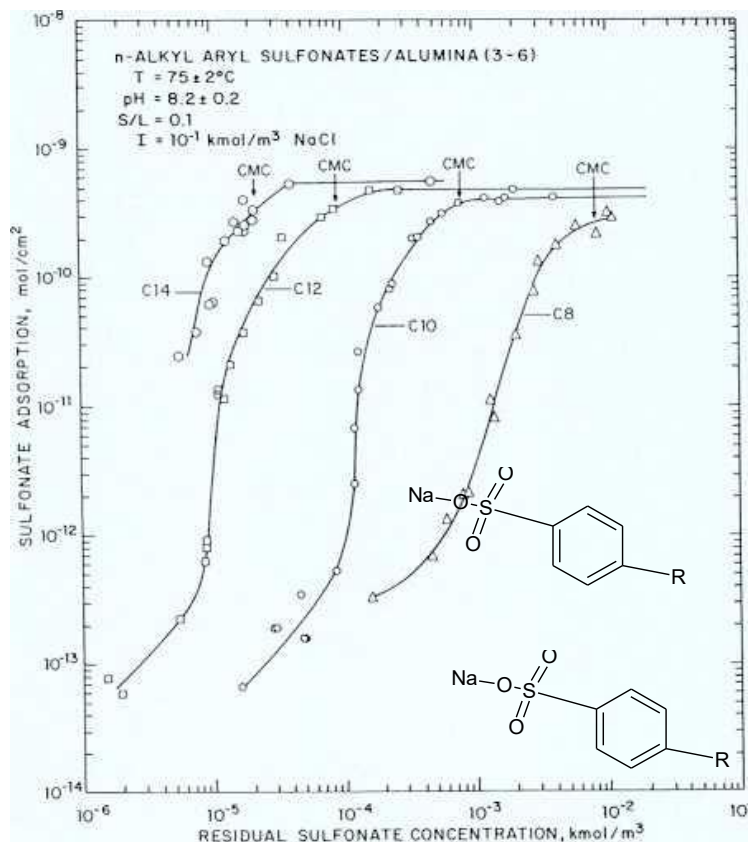


Figura IV.2. 2 Adsorción de alquil aril sulfonatos. Efecto de la longitud de cadena.

Se puede observar en la Figura IV.2.3., que los tensoactivos ramificados tiene una menor adsorción que el alquil aril de 14 átomos de carbono a pesar que el compuesto ramificado simétrico en su cadena alquil es más grande, cabe destacar como ya se mencionó anteriormente que los más simétricos son los que disminuyen

la tensiones interfaciales a ultra bajos valores. Además de que el efecto de la hemimicelización se redujo.

La presencia de sustituciones de alquilo en el anillo aromático disminuyó la adsorción. El efecto de hemi-micelización también se redujo aparentemente debido al impedimento estérico producido por el grupo xileno el cual se observa en la siguiente figura. Por lo cual es un fuerte candidato en un proceso EOR ya que este tipo de compuesto también presenta ultra bajos valores de IFT (Figura IV.2.2.).

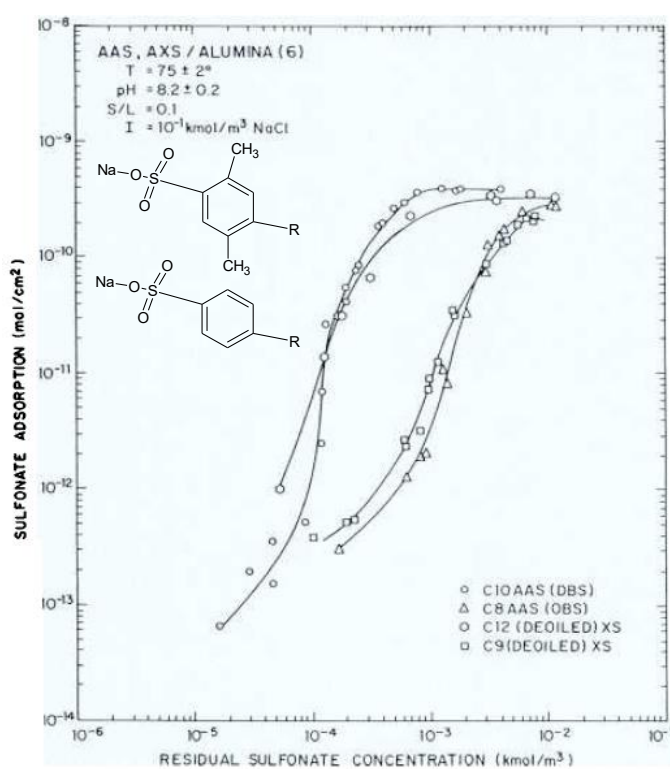


Figura IV.2. 3 Comparación de estructuras: grupo xileno alquil aril lineal.

El papel importante que juega la estructura de los tensoactivos en la determinación de la adsorción como se puede apreciar es evidente. Algunos de los tensoactivos aniónicos mencionados pueden producir una baja tensión interfacial y algunos otros tienen una excelente tolerancia a la salinidad. El conocimiento de la estructura de tales tensoactivos en la adsorción puede ser útil en el desarrollo de estos agentes para que satisfagan diversos requisitos en procesos de EOR. La pérdida de los

surfactantes debido a la adsorción, es un aspecto importante que debe tenerse en cuenta en el diseño de un proceso de EOR, debido a que esto impacta la economía del proceso.

En los procesos de recuperación el empleo de álcali es un factor importante a considerar ya que este puede reaccionar con el crudo para formar compuestos que pueden generar una sinergia con el surfactante para disminuir más la IFT así como presentar el efecto contrario.

Los álcalis son sales inorgánicas que tienen la característica de poder modificar el pH del medio. Los álcalis más comúnmente empleados son el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio y el silicato de sodio. Sin embargo, estos compuestos químicos presentan la desventaja de que la mayoría de las rocas de yacimiento tienden a reaccionar con ellos, neutralizando su efecto hasta cierto punto, reduciendo su concentración ^[25].

Aunque el beneficio del álcali no se obtiene en todos los aceites; sólo algunos tipos de crudos con cantidades suficientes de compuestos ácidos orgánicos son idóneos para reaccionar con el álcali y lograr los beneficios anteriormente mencionados.

El grupo de Jie Yang se encargó de analizar el comportamiento de IFT de una serie de tres isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio (Figura IV.2.4.), en el cual se varía la cadena alquilo y se determina cuál es la estructura más eficaz entre ellos para ser empleado en un proceso EOR^[64].

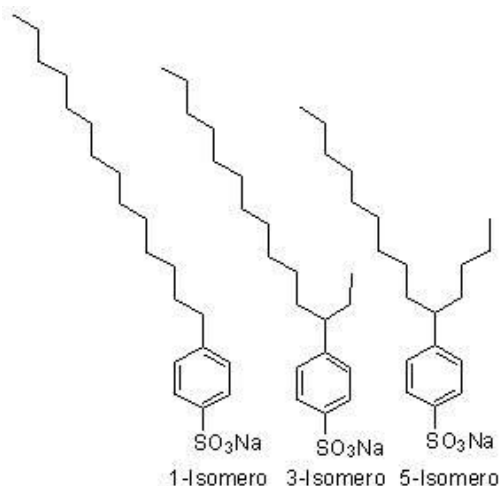


Figura IV.2. 4 Isómeros del feniltetradecano sulfonato de sodio.

Se realizó la medición de la tensión interfacial de los tres isómeros en presencia de crudo de un yacimiento Daqing, China a diferentes concentraciones de álcali en donde se encontró que para concentraciones bajas de álcali (3g/l) la más baja IFT obtenida es para el tensoactivo simétrico, pero a concentraciones mayores de álcali su comportamiento es de una “V” a diferencia de los otros tensoactivo que disminuyen a un más su IFT. El aumento de la IFT a mayores concentraciones de álcali en el caso del isómero más simétrico, esto es atribuido a la estructura de la molécula ya que los iones Na^+ hacen que la distancia intermolecular se reduzca y que los grupos metilo se interpongan resultando en el aumento de la IFT, cuando las partes hidrofóbicas se juntan demasiado y se comportan como una sola cola^[64].

Así mismo en el caso de los otros dos isómeros la disminución a ultra bajos valores es debido a que el álcali formó otros compuestos (surfactantes naturales) que presentaron una sinergia logrando obtener valores más bajos de tensión interfacial como se puede ver en la siguiente Figura IV.2.5.

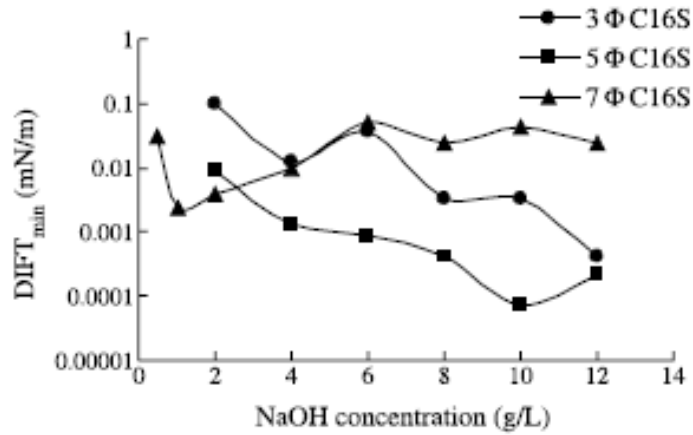
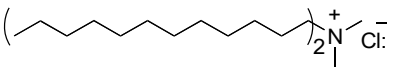
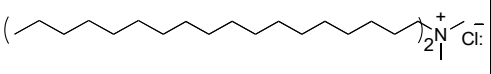
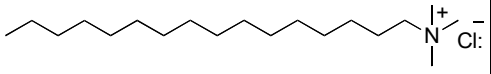


Figura IV.2. 5 Dependencia de IFT en función de la concentración de NaOH.

IV.3. Catiónicos

El grupo de Rosen,^[15] encontró que la combinación de varios surfactantes catiónicos comerciales logran un efecto sinérgico sobre la tensión interfacial, obteniéndose valores ultra bajos (Tabla IV.3.1.). Los experimentos consistieron en mezclar dos surfactantes comerciales y medir la tensión interfacial utilizando tres tipos de hidrocarburos: decano, dodecano y tetradecano.

Tabla IV.3. 1 Surfactantes catiónicos, estructura y empresa; estudiados en la investigación de Rosen.

Surfactante	Fórmula química	Estructura química	Empresa
Arquad 2C (Cloruro di-dodecil- dimetil amonio)	$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Cl$		Akzo Nobel
Arquad 2HT (Cloruro di-octadecil- dimetil amonio)	$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$		Akzo Nobel
C16TMAC (Cloruro de cetil trimetil amonio)	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$		Fluka

En la Figura IV.3.1, se muestran los valores obtenidos de tensión interfacial contra el logaritmo de la concentración del surfactante para el Arquad 2HT, Arquad 2C y la mezcla de los dos. El cambio de pendiente observado en las tres curvas corresponde a la Concentración Micelar Crítica (CMC), el cual para el caso de la mezcla de los surfactantes es aproximadamente el promedio del valor individual del Arquad 2HT y Arquad 2C. La determinación se llevó a cabo en agua de formación de 4,098.5 ppm de sólidos totales disueltos (STD), la fase de hidrocarburo es tetradecano, a una temperatura de 45° C y una relación peso 1:4 de la mezcla de los surfactantes.

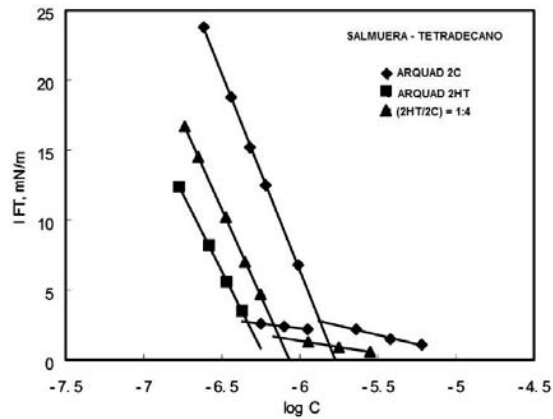


Figura IV.3. 1 Tensión interfacial vs log C de Arquad 2HT Arquad 2C y la mezcla en agua de formación a 45°C.

En la Figura IV.3.2, se determina la tensión interfacial de la mezcla Arquad 2HT y Arquad 2C (en una relación 1:4) a diferentes concentraciones en por ciento peso, utilizando los tres tipos de hidrocarburos (decano, dodecano y tetradecano), se observa que a una concentración de 0.01 wt% se obtiene el valor más bajo de tensión interfacial para el decano y dodecano, mientras que para el tetradecano el valor más bajo de tensión se obtiene a 0.005 wt%. [15]

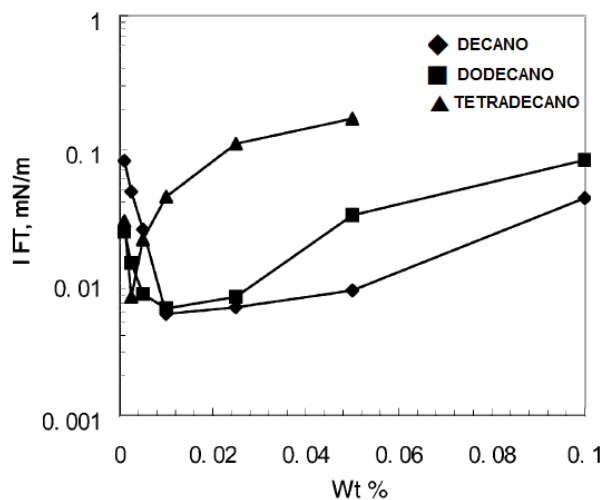


Figura IV.3. 2 Tensión interfacial vs wt % de la mezcla de Arquad 2HT y Arquad 2C en decano, dodecano y tetradecano (1:4) en agua de formación a 450 C.

Por otra parte, realizaron la mezcla del surfactante Arquad 2HT con cloruro de cetil trimetil amonio ($C_{16}TMAC$), a dos relaciones en peso (1:4 y 1:8) en decano. Los valores de tensión interfacial contra concentración de surfactante se presentan en la Figura IV.3.3, se observa que con la mezcla (1:8) se obtienen un valor de tensión interfacial de 10^{-2} , en una concentración de 0.0015 wt%, sin embargo, para la mezcla (1:4) se obtiene un valor de IFT de 10^{-1} , en una concentración 0.002 wt%.

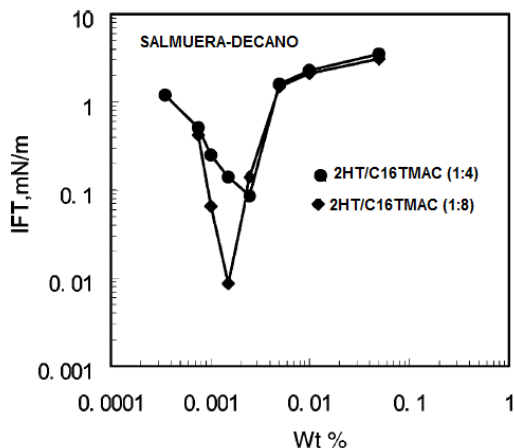


Figura IV.3. 3 Tensión interfacial contra wt % de la mezcla de Arquad 2HT y $C_{16}TMAC$ en agua de formación a 450 C.

Es importante resaltar que la disminución de la tensión interfacial usando mezclas de surfactantes, dependerá de la salinidad del agua que se utilice en la formación de la mezcla así como también del tipo de aceite presente.

Como ya se había mencionado los SD, son aquellos formados por una estructura de 2 cabezas polares y 2 colas no polares unidas por una cadena de polimetilenos (puente espaciador) en donde el número de metilenos (CH_2) puede tener diferentes valores ($s = 2, 3, 4, 6, 8, 10$).^[25] Actualmente, esta clase de surfactantes han despertado gran interés en el ámbito académico e industrial en la recuperación mejorada de aceite. Debido a que cuentan con mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con surfactantes catiónicos de una sola cadena. A continuación se muestran algunos resultados experimentales de este estudio. En la Figura IV.3.4 se

muestra el cambio de la IFT cuando se aumenta la concentración de los surfactantes 16-3-16 y 16-4-16, (en donde el 16 representa el número de carbonos en la cadena lipofílica y 3 o 4 representa el número de metilenos en el puente espaciador para los SD) y C₁₆TAB, como disminuye la tensión interfacial al aumentar la concentración del surfactante. Es importante notar que el SD 16-3-16 llegan a un valor de IFT= 0.002 mN/m a una concentración de= 0.1 g/l y el SD 16-4-16 llega a un valor de IFT= 0.004 a una concentración de= 0.04 g/l, en agua destilada.^[16]

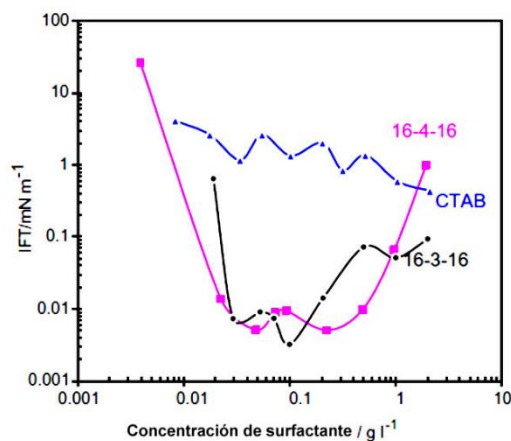


Figura IV.3. 4 Tensión interfacial de surfactantes géminis y CTAB en queroseno, con agua destilada.

En la Figura IV.3.5 se observa los valores obtenidos de tensión interfacial contra concentración de surfactante, con el surfactante 16-3-16 y el crudo de Zhongyuan, China. El valor de tensión interfacial que alcanza el surfactante géminis es del orden de 10⁻⁵ a una concentración de 2 wt%, en agua destilada.^[16]

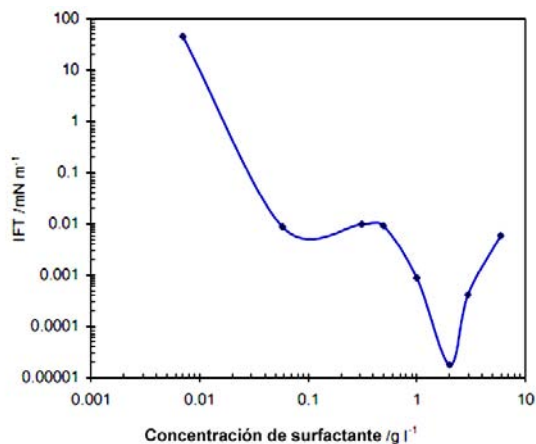


Figura IV.3. 5 Tensión interfacial del surfactantes 16-3-16 en petróleo crudo de Zhongyuan, China.

En la Figura IV.3.6 se muestran los valores obtenidos de tensión interfacial contra concentración de salmuera, se puede observar que a bajas concentraciones de salmuera la tensión interfacial disminuye y conforme va aumentando permanece constante, hasta una salinidad de 150,000 ppm por lo cual este tipo de surfactante catiónicos al parecer no requieren de una salinidad óptima.^[16]

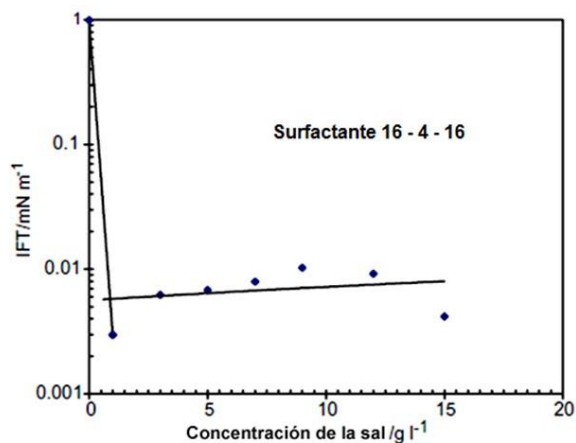


Figura IV.3. 6 Tensión interfacial del surfactante [2g/l] a diferentes concentraciones de NaCl.

En la Figura IV.3.7 se presentan los resultados de la tensión interfacial como función de la concentración de surfactante géminis y una concentración constante de NaCl (200 ppm). Se observa que la adición de sal tiene un remarcable efecto en la tensión interfacial entre el aceite y la solución de surfactante, el cual disminuye significativamente la CMC y favorece la reducción de la tensión interfacial. Esto indica que el NaCl tiene un efecto positivo en la disminución de la tensión interfacial aceite-agua, debido a que ésta modifica el Balance Lipofílico Hidrofílico (HLB) de la interfase aceite-agua.^[26]

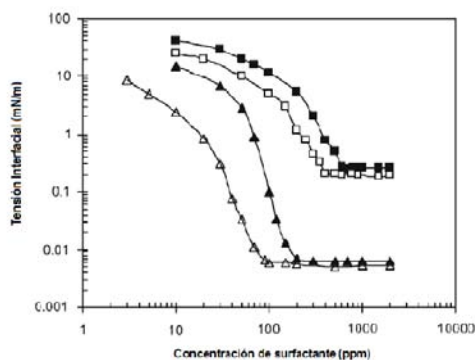


Figura IV.3. 7 Variación de la Tensión interfacial con respecto a la concentración de surfactante a una concentración constante de sal a 500C. (■) 12 - 3 - 12, CNaCl = 0; (□) 12 -3-12, CNaCl = 200 ppm; (▲) 14-3-14, CNaCl = 0; (△) 14-314, CNaCl = 200 ppm.

IV.4 Anfóteros

En la figura IV.4.1 se puede apreciar el cambio de la tensión superficial al variar el pH cuando se utiliza el N-lauril/miristil- β -amino propionato, el cual es un anfótero débil. La figura indica que a valores de pH cercanos a 5, la tensión superficial es mínima y se alcanza el menor valor con una concentración de 0.01%, lo que indica dependencia directa con el pH.

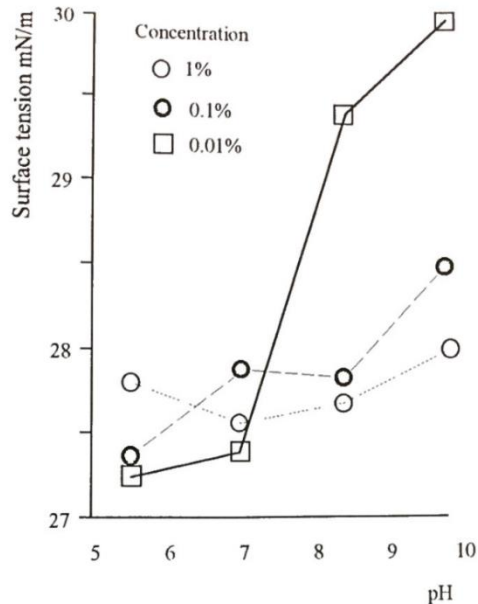


Figura IV.4. 1 Variación de la tensión superficial con respecto al pH del N-lauril/muristil-β-amino propionato a tres concentraciones.

Beckett y Woodward [7] y otros investigadores [1] han reportaron trabajos sobre el efecto que posee la longitud de la cadena alifática en la estructura de compuestos betaínicos sobre la CMC. Los investigadores reportan resultados a partir del uso de alquil-dimetil amonio alcanoatos y alquil dimetilamonio alcanosulfonatos. Se trabajaron cadenas alifáticas desde $n=8$ hasta $n=16$ (Figura IV.4.2.). Los hallazgos encontrados se muestran en la tabla IV.4.1. IV.4.2. Se reporta que aunque también se trabajó con métodos conductimétricos, estos no son adecuados para la determinación de la CMC para estos compuestos, debido al comportamiento químico peculiar que poseen las betaínas.

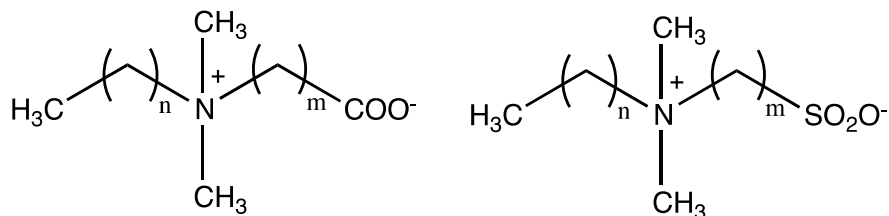


Figura IV.4. 2 Estructura general del alquil dimetil amonio alcanoato y alquil dimetilamonio alcanosulfonato investigado por Beckett y Woodward.

Tabla IV.4. 1 Valores de CMC para los diferentes alquil dimetil amonio alcanoatos.

Cadena alquilica	m	Temp °C	CMC (mM)
Octil	1	21	217
Decil	1	23	18
Undecil	1	23	6.6
Dodecil	1	10	2.0
Dodecil	1	30	3.05
Dodecil	2	25	3.5
Dodecil	3	25	6.0
Dodecil	4	25	6.5
Dodecil	5	25	5.1
Dodecil	6	25	3.8
Dodecil	7	-	1.5
Dodecil	10	-	0.13
Tridecil	1	25	0.795
Tetradecil	1	23	0.18
Pentadecil	1	25	0.056
Hexadecil	1	23	0.02
Hexadecil	3	25	0.01
Hexadecil	5	25	0.01

Tabla IV.4. 2 Valores de CMC para los diferentes y alquil dimetilamonio alcanosulfonatos.

Cadena alquilica	M	Temp °C	CMC (mM)
Octil	3	0	167.2
Octil	3	25	161.2
Decil	3	25	30.0
Dodecil	2	25	8.5
Tetradecil	3	25	0.3
Hexadecil	3	25	0.028
Hexadecil	4	25	0.030
Hexadecil	6	45	0.010
Octadecil	3	20	0.024
Octadecil	3	50	0.19
Octadecil	3	70	0.31

En las tablas anteriores se puede apreciar que la CMC disminuye al incrementarse el número de carbonos de la cadena alifática, en concordancia con la ecuación de Kleeven:

$$\text{Log(CMC)} = A - B * N \quad \text{Ecuación IV.4.1}$$

En donde N es el número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica, A y B son constantes empíricas resultado del modelo.

Debido a que las alquilbetainas pueden existir como zwitteriones o surfactantes catiónicos dependiendo del pH del medio, la concentración micelar crítica exhibe un comportamiento complicado; la CMC de estos compuestos es significativamente alta en soluciones ácidas diluidas en comparación con las soluciones alcalinas, esto

debido a que a bajos valores de pH la mayor parte del surfactante se encuentra en su forma catiónica.

Diversos estudios de compuestos anfotéricos se han realizado para su aplicación en procesos de ASP. En gran medida, se ha podido corroborar que los compuestos betaínicos, en específico el grupo sulfobetaínico es de los principales grupos que se están estudiando en este momento a nivel internacional.

Hong y colaboradores disertaron sobre la importancia de los polímeros anfotéricos en comparación con los compuestos comunes como los derivados de poliacrilamida por ejemplo: la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHP). Se indica que los compuestos derivados de PHP se degradan fácilmente en presencia de oxígeno a una temperatura mayor a 86 °C, por otra parte cuando el polímero es bombeado pasa a través de la perforación y el poro, las cadenas de los polímeros se fracturan, lo que merma la viscosidad del polímero decrementando la capacidad de barrido de aceite. Además, la tolerancia en medios ácidos, alcalinos con altas concentraciones de sales es baja. Por otra parte, las interacciones que se producen entre la roca y el polímero son del tipo débil, debido a la energía asociada entre el hidrógeno y la roca (específicamente las del tipo areniscas). En comparación con los agentes anfotéricos, por las características químicas que poseen pueden mejorar estos aspectos mecanísticos que son fundamentales en el proceso de recuperación de hidrocarburo. El anfótero tiene la capacidad de reaccionar con la superficie de la roca de arenisca o carbonatada a través de electroneutralización, formando uniones estables. ^[8]

El mecanismo de acción de estas moléculas puede denotarse de dos formas: como tensoactivos que inducen una tensión interfacial ultrabaja y como polímeros en donde sus propiedades viscosificantes ayudan a barrer el hidrocarburo. Debido a su estructura, por ejemplo, algunos agentes como el FT-213, un copolímero con unidades catiónicas y aniónicas, la interacción de sus grupos funcionales provocan diversas conformaciones micelares que ayudan a cambiar la mojabilidad de la roca.

[8] Los autores indican que puede presentarse especialmente dos conformaciones y que en ciertas condiciones se pueden crear capas trapezoidales. En la Figura IV.4.3. se presenta las conformaciones antes mencionadas.

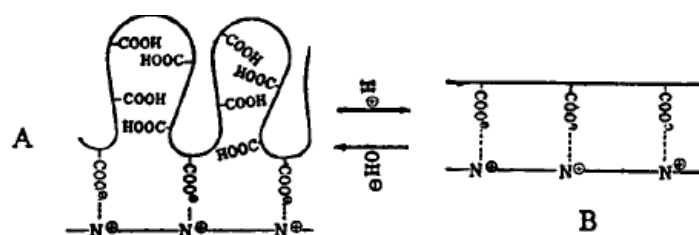


Figura IV.4. 3 Conformaciones de un copolímero anfotérico.

En la literatura también se mencionan otras ventajas importantes sobre los agentes anfotéricos en torno a su uso con fines de eliminar los agentes alcalinos y realizar solo un proceso SP que puede ser benéfico para el proceso de recuperación. Cui *et al* [9] indica que generalmente la carga superficial de las rocas es positiva (carbonatos), por lo que el uso de agentes aniónicos como sulfonatos y alquilbencensulfonatos son efectivos en la reducción de la IFT y presentan una baja adsorción debido al uso de agentes alcalinos que permiten mitigar la carga positiva de la roca. Sin embargo, el uso del álcali (especialmente agentes alcalinizantes fuertes como NaOH) puede acarrear efectos adversos en el proceso como la adherencia al poro y la formación de precipitados. Es por ello que se han estudiado otros agentes alcalinos como aquellos derivados de boratos y carbonatos o más aún, la aplicación de una técnica libre de álcali (proceso SP por ejemplo), sin embargo, si no se usa el álcali en conjunción con los agentes surfactantes iónicos clásicos generalmente se utiliza una mayor cantidad del compuesto, debido a la adherencia del mismo sobre la roca. Pero las investigaciones indican que los compuestos zwitteriónicos o surfactantes anfotéricos poseen ciertas características que los hace buenos candidatos para procesos del tipo SP. En esta investigación, Cui y colaboradores revelan que las betaínas se unen a la superficie de la roca en primera instancia por interacción electrostática seguida por la interacción cadena-cadena lo que hace que se forma la micela sobre la superficie rocosa.

La investigación en torno a la actividad surfactante de las betainas es extensa. En la literatura existen diversas moléculas que demuestran una baja tensión interfacial en las pruebas realizadas y en la mayoría de los casos son sulfobetainas. [10-13] Zhan y colaboradores [17] reportan los estudios de caracterización, resistencia a la temperatura, tolerancia a la concentración de sal y estabilidad de un derivado hidroxipropil sulfobetainico. En la Tabla IV.4.3. se muestran los resultados de la tensión interfacial de este compuesto a diferentes temperaturas.

Tabla IV.4. 3 Valores de la tensión interfacial de un compuesto hidroxipropil sulfobetainico al variar la temperatura.

Sa Conc., wt% Temp., °C	0.05	0.10	0.20	0.30
20	7.26×10^{-3}	5.08×10^{-3}	4.62×10^{-3}	5.92×10^{-3}
30	6.37×10^{-3}	6.26×10^{-3}	4.20×10^{-3}	5.34×10^{-3}
40	6.91×10^{-3}	5.34×10^{-3}	3.81×10^{-3}	4.82×10^{-3}
50	5.42×10^{-3}	4.81×10^{-3}	3.50×10^{-3}	4.29×10^{-3}
60	4.88×10^{-3}	4.53×10^{-3}	4.16×10^{-3}	3.95×10^{-3}
70	6.20×10^{-3}	4.22×10^{-3}	4.83×10^{-3}	4.62×10^{-3}
80	5.34×10^{-3}	3.52×10^{-3}	4.19×10^{-3}	4.91×10^{-3}
90	5.61×10^{-3}	3.95×10^{-3}	4.65×10^{-3}	5.31×10^{-3}

El experimento se realizó midiendo la tensión interfacial entre el tensoactivo y el aceite, el cual contenía una salinidad de 84,000 mg/L. La concentración del tensoactivo fue de 0.05%w hasta 0.30%w. Como se puede observar en la Tabla IV.4.3., en todos los casos de temperatura, el valor de la tensión interfacial es menor a 8×10^{-3} , lo cual es óptimo para un proceso de recuperación mejorada por inyección de tensoactivos. Además, los menores valores de IFT se encuentran a las temperaturas más altas, lo que indica que en un yacimiento a temperaturas mayores a 80 ° C se tendría la capacidad de formar la fase Winsor III.

En cuanto al efecto de la salinidad, el valor de la tensión interfacial es mayor a la concentración de 0.05%w y una salinidad de 140,000 mg/L, sin embargo, los datos (Tabla IV.4.4.) indican que para las otras condiciones la IFT se encuentran en rangos de 10^{-3} e incluso en una potencia de 10^{-4} con una salinidad 60,000 mg/L. En este caso, probablemente a esta concentración y con base en la teoría, se pudo

formar micelas cilíndricas que permitirían un decremento substancial a ultra bajos valores de la IFT.

Tabla IV.4. 4 Valores de tensión interfacial de la sulfobetaina a diferentes valores de salinidad.

Sa Conc., wt% Salinity, mg/L	0.05	0.10	0.20	0.30
20,000	5.31×10^{-3}	3.91×10^{-3}	1.86×10^{-3}	4.62×10^{-3}
40,000	3.59×10^{-3}	2.34×10^{-3}	1.35×10^{-3}	2.67×10^{-3}
60,000	9.23×10^{-4}	8.06×10^{-4}	7.22×10^{-4}	8.63×10^{-4}
80,000	2.06×10^{-3}	1.59×10^{-3}	8.91×10^{-4}	2.09×10^{-3}
100,000	3.18×10^{-3}	2.55×10^{-3}	2.83×10^{-3}	4.92×10^{-3}
120,000	5.89×10^{-3}	3.81×10^{-3}	3.19×10^{-3}	6.28×10^{-3}
140,000	1.16×10^{-2}	6.89×10^{-3}	5.88×10^{-3}	8.90×10^{-3}

Otro importante parámetro medido por estos autores fue la estabilidad a largo plazo del tensoactivo. En este caso se realizó la prueba a condiciones de yacimiento (TDS= 84,000 mg/L, T= 95°C). La concentración de la sulfobetaina fue del 0.2%w, al igual que la del polímero. En la Figura IV.4.4. se puede observar que la estabilidad de este compuesto (hydroxipropilsulfobetaina) es óptima durante 180 días.

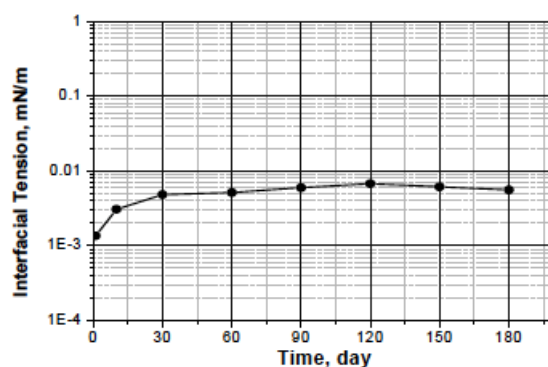


Figura IV.4. 4 Valores de la TIF en el experimento de estabilidad a largo plazo.

Los resultados antes mencionados conllevan a establecer que este tipo de compuesto podría ser un candidato adecuado en yacimientos con alta salinidad y alta temperatura.

Existen en la literatura también esfuerzos por tratar de obtener moléculas híbridas en donde se conjuga en una sola molécula betainas como cabeza iónica y cadenas etoxiladas. La estructura general de estos compuestos se muestra en la Figura IV.4.5.

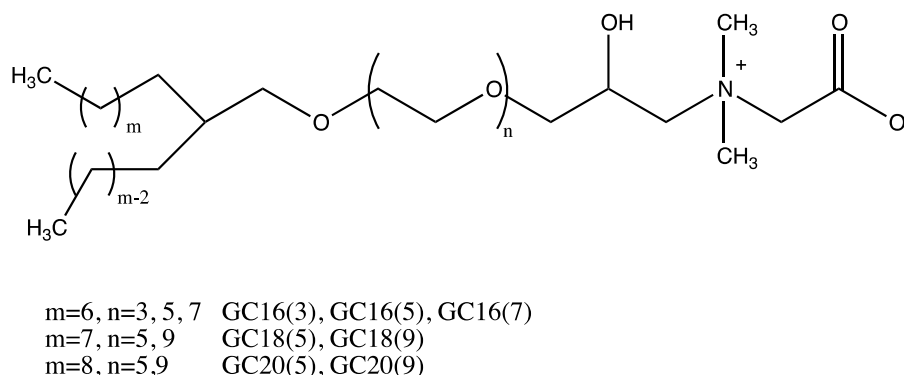


Figura IV.4. 5 Estructura molecular general surfactantes betainicos de Guerbert.

Los estudios de las estructuras híbridas se reporta en el trabajo de Zhu *et al.* , en donde, los autores realizan la síntesis y pruebas que se han hecho utilizando copolímeros de HPAM (poliacrilamida parcialmente hidrolizada) y EDAB (erucil dimetil aminobetaina), con el objetivo de mejorar las propiedades generales de la HPAM. ^[19] Los resultados indican una mejoría en las propiedades lo que impacta en un menor valor de IFT. Otros esfuerzos han sido en torno a la mezcla de surfactantes anfotéricos y polímeros como HPAM y AMPS (copolímero de 2acrilamido-2-metil propano sulfonato y acrilamida)^[65].

Algunas fuentes citan como polímeros inteligentes multifuncionales a compuestos anfotéricos débiles y betaínicos. McCormick y Lowe ^[21] reportan varios experimentos utilizando diversas estructuras anfotéricas y reportan resultados importantes en polímeros y surfactantes más complejos. En este trabajo, se define dos principales tipos de polímeros multifuncionales inteligentes (SMFPs, por sus siglas en inglés) para su uso en la recuperación mejorada de aceite: los del tipo I, que principalmente comprenden aquellos anfóteros que tienen la capacidad de disminuir la tensión interfacial. Por otra parte, los del tipo II agrupan a las moléculas

que tienen un alto peso molecular y que tiene como fin aumentar la viscosidad del medio^[65].

En el caso de compuestos tipo II, se dividen en polielectrolitos (PE's) (sustancias conformadas por unidades de cationes o aniones) y los polizwiteriónicos (PZ's), los cuales poseen ambas funcionalidades como cationes y aniones). Los polímeros polizwiteriónicos a su vez pueden ser del tipo polianfolito (aniones y cationes en unidades separadas) o polibetainas (aquellos polímeros en donde en la misma unidad básica se encuentra el catión y el anión). Debido a las diferencias en estructura, existen diferencias en el comportamiento a nivel químico. Por ejemplo, los PE's presentan un decremento en el volumen hidrodinámico (parámetro asociado a la viscosidad) cuando se adiciona al medio electrolitos de bajo peso molecular. Esto ocurre debido a que el electrolito se asocia a la parte iónica del polímero y disminuye la repulsión entre las cadenas, lo que provoca que el polímero colapse. En contraste, los polímeros zwiteriónicos tienden a colapsar en medios en donde no hay electrolitos; en el momento que se adiciona el electrolito, la interacción electrostática del polímero es blindado, por lo que puede adoptar diferentes conformaciones que aumentan el volumen hidrodinámico. Este fenómeno es conocido como efecto antipolielectrolito^[65].

Como se puede observar, existe un importante número e investigaciones en el laboratorio reportadas en tono a los compuestos anfotéricos con potencial uso en campo de EOR, sin embargo, hasta el momento del cierre de esta investigación, no se cuenta con mucha información sobre pruebas en campo, En este último rubro se seguirá buscando información^[65].

Con base en lo encontrado, se puede afirmar que las surfactantes de origen anfotéricos son plausibles para ser usados en el proceso de EOR. En especial, los compuestos que pertenecen al grupo de las botainas y en específico las sulfobetainas pueden ser candidatos a estudio por el grupo de investigación. Por otra parte, la extensión de los carbonos entre los átomos cargados en la molécula

influye de manera directa en la CMC y a su vez, en los valores de tensión interfacial. Cabe mencionar que según los reportes, se pueden obtener valores de TIF en el rango de 10^{-4} mN/m. Además, lo encontrado en la revisión indica la importancia en la selección de la parte hidrofóbica de la molécula anfipática, y deberá estar definido el número de carbonos involucrado en la misma, además de los grupos funcionales que pueden afectar las propiedades de volumen hidrodinámico, como en el caso de los polímeros.

Capítulo V. Aplicaciones de los tensoactivos en procesos EOR

Pruebas de campo en formaciones de dolomita han determinado la efectividad del uso de tensoactivos como técnica de recuperación mejorada^{ref1}. La mayoría de las aplicaciones de campo descritas en la literatura son procesos por desplazamiento en donde el objetivo es disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite.

V.1. No-iónicos

En el estudio de Weiss, se utiliza un surfactante no-iónico (polioxietilen alcohol) el cual fue inyectado en un campo cerca de Worland, Wyoming Estados Unidos. Como primera etapa inyectaron el tensoactivo a 700 ppm posteriormente incrementaron la concentración a 1500 ppm.

En la figura IV.1.1. Se muestra el incremento de aceite contra la cantidad de surfactante agregado, se observa que los barriles de aceite aumentan considerablemente cuando se llega a las 70 lbm/ft de surfactante. La cantidad mínima que se requiere para el éxito del tratamiento fue de 60 lbm/ft de surfactante.

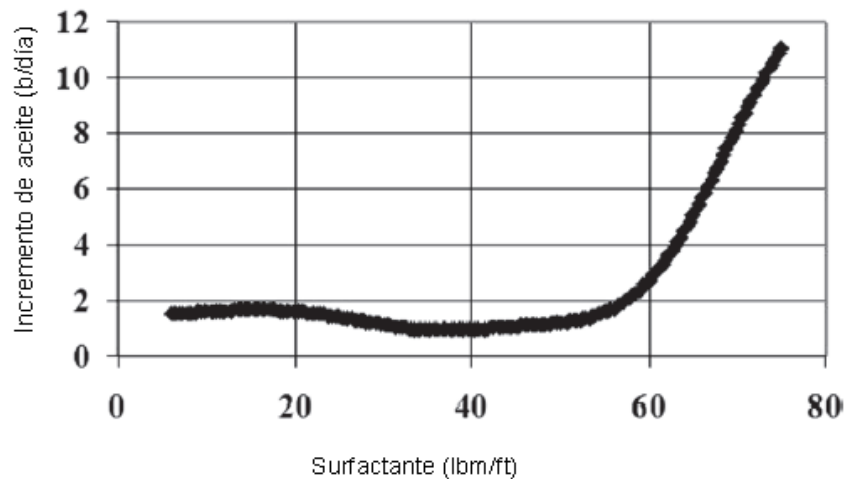


Figura V.1. 1 Incremento de aceite contra surfactante.

El trabajo de Rilian es otro estudio reportado en la bibliografía del uso de tensoactivos no-ionicos con aplicación en un campo de Indonesia (Semoga). El

campo consiste en 3 formaciones: Telisa (arenisca compacta), Baturaja (carbonatada) y Talang Akar (arenisca). El enfoque de su trabajo fue sobre la formación Baturaja. Antes de la inyección del surfactante se sabía que el yacimiento tenía el 87% de corte de agua lo que indica un yacimiento mojado por aceite. La solución que propusieron fue alterar la mojabilidad del yacimiento inyectando un surfactante no iónico para desplazar el aceite que se encuentra atrapado en la superficie de la roca.

El surfactante pudo reducir la tensión superficial entre la roca y el aceite y cambiar la mojabilidad de la roca de mojada por aceite a ligeramente mojada por agua. La inyección del surfactante disminuyó el 8% el corte de agua e incrementó la producción de aceite aproximadamente a 5,800 bbls en un periodo de 3 meses.

V.2. Aniónicos

Estudios realizados en el laboratorio de diferentes formulaciones Alkali-Surfactante-Poimero (ASP) para su posterior aplicación en campo mostraron valores ultrabajos de tensión interfacial, utilizando una concentración de tensoactivo aniónico (Petro stepp B100) de 0.1%w. La Figura IV.2.1 muestra el efecto del tensoactivo sobre la tensión interfacial variando la concentración de carbonato de sodio (álcali), se observa que el tensoactivo reduce la tensión interfacial en un orden de 10^{-3} mN/m.

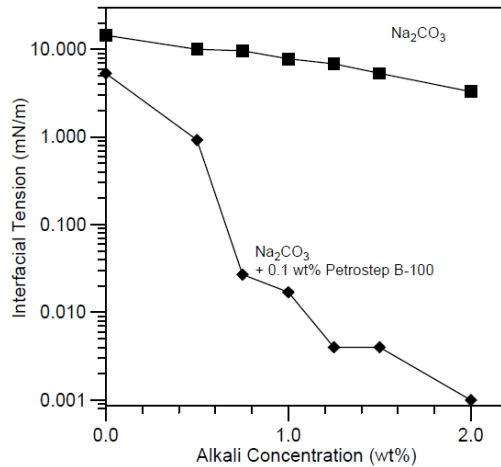


Figura V.2. 1 Tensión interfacial del tensoactivo Petrostep B-100 variando concentración de álcali.

El estudio de Jay Vargo sirvió para realizar la prueba en un campo de Cambridge en Estados Unidos. El campo está compuesto principalmente de areniscas con dolomita y anhidrita. El propósito del proceso ASP fue aumentar el factor de recuperación de petróleo, mejorando el control de la movilidad del aceite residual con ayuda del polímero y reduciendo la tensión interfacial con ayuda del álcali y surfactante. El proceso de inyección ASP comenzó en el año de 1994 dando como resultado un factor de recuperación de aceite de 60.9%. La Figura IV.2.2 muestra el porcentaje de aceite recuperado hasta el año de 1999.

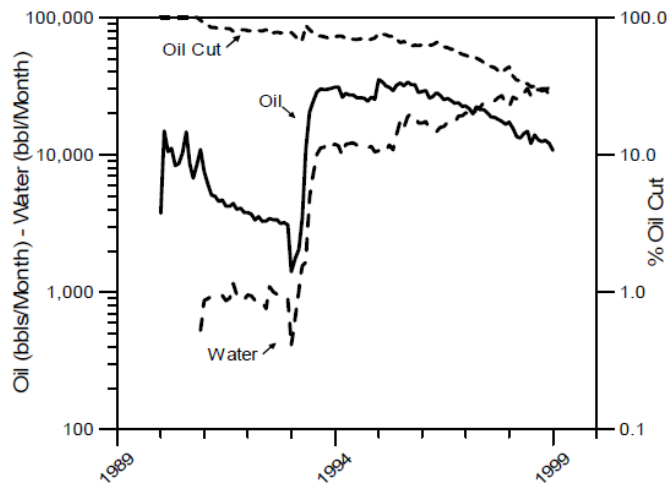


Figura V.2. 2 Porcentaje de aceite contra tiempo (años).

V.3. Catiónicos.

Una aplicación de los tensoactivos catiónicos en los procesos de EOR es utilizarlos como geles en el tratamiento ácido de la matriz, principalmente para aumentar la viscosidad del ácido. El grupo de H.A. Nasr-El-Din utilizó un tensoactivo catiónico base amina cuaternaria con una cola lipofílica de 18 carbonos. Las pruebas de desplazamiento en el laboratorio indicaron que el surfactante catiónico retrasó la irrupción ácida en núcleos carbonatados y aumentó la caída de presión a través del núcleo. Mientras que el rendimiento del tensoactivo se validó con las pruebas de campo.

V.4. Anfóteros.

Existe un importante número e investigaciones en el laboratorio reportadas en tono a los compuestos anfotéricos con potencial uso en campo de EOR, sin embargo, hasta el momento, no se cuenta con información sobre pruebas en campo.

Capítulo VI. Conclusiones.

En la selección de productos para ser utilizados en procesos de recuperación mejorada se debe de llevar a cabo un detallado análisis de:

- El tipo de Roca en el yacimiento
- Características del aceite
- Salinidad del agua
- Dureza del agua
- pH
- Temperatura

De estos factores depende principalmente el tipo de estructura de tensoactivo que se seleccionará, debido a que algunos productos que se encuentran en el mercado, no están diseñados para poder funcionar en condiciones específicas de salinidad y temperatura; además la mayoría de los surfactantes tiene que ser acompañado de otra especie química.

Es de suma importancia conocer el comportamiento del yacimiento para los procesos de recuperación mejorada de petróleo, ya que dependiendo del tipo de yacimiento que se trabajara, así serán las características particulares que se tendrán en cuenta para la correcta selección de un surfactante.

El análisis de la contribución de cada fragmento del surfactante permitirá hacer una selección más restringida de todos los productos que se tienen de fácil acceso, permitiendo incrementar el porcentaje de certeza en la selección del producto idóneo.

Para la familia de tensoactivos no iónicos los factores estructurales a considerar para el mejor desempeño del surfactante en procesos de recuperación mejorada son:

- a) Una cadena hidrocarbonada que equilibre penetración y lipofilia con una baja CMC y buena formación de microemulsiones. Una cadena lipofílica adecuadamente ramificada es la estructura molecular más empleada para este fin.
- b) La funcionalización con un grupo aromático ha demostrado mejorar la actividad superficial. Estudios demuestran que un bloque naftalénico es aún más eficiente que el anillo de benceno comúnmente empleado para este fin.
- c) Un bloque alcoxilado que optimice la tolerancia a la salinidad, el empaquetamiento interfacial y la penetración en la fase acuosa. La inclusión de bloques alcoxilados, propoxilados o ambos es una estrategia para la modulación de estas propiedades una vez establecidas las condiciones puntuales de trabajo. Además, estudios demuestran un cambio en la mojabilidad al aumentar el número de grupos etoxilo.
- d) Un grupo hidrofílico tolerante a la presencia de cationes polivalentes y con una alta estabilidad térmica y química.

Los surfactantes del tipo aniónicos presentan valores de ultra baja tensión interfacial a una salinidad óptima, esto es importante ya que se desea tener estos valores y por ende se obtendrá un proceso más eficiente. Los factores estructurales a considerar con respecto a los tensoactivos aniónicos para encontrar ultra bajos valores de IFT son:

- a) Una estructura química que posee un anillo bencénico alquilsustituido entre los segmentos lipofílico e hidrofílico, puede disminuir los valores de IFT, los niveles de adsorción del surfactante sobre la roca carbonatada y aumentar la tolerancia a la salinidad del medio; de aquí un criterio importante para la selección adecuada de los surfactantes con potencial empleo en un proceso de EOR.

- b) Tensoactivos aniónicos con grupos etoxilos (EO) y/o propoxilos (PO) entre los dos fragmentos lipofílico e hidrofílico, proporcionan un aumento en la actividad superficial y por ende en una disminución en los valores de la IFT.
- c) La cadena lipofílica ramificada disminuye la tensión interfacial, aumenta la solubilidad del agua y disminuye la adsorción sobre la superficie de la roca carbonatada.

En caso de los tensoactivos catiónicos para obtener valores ultra bajos de tensión interfacial es necesario hacer mezclas o formulaciones de surfactantes catiónicos. El desempeño de una formulación depende del tipo de aceite, la salinidad, el tipo de roca y el surfactante; dentro de los surfactantes cuándo son catiónicos, el cambio de la mojabilidad se debe a la formación del par iónico entre el surfactante catiónico y los ácidos carboxílicos del aceite. Los factores a considerar en la elección de un tensoactivo catiónico son:

- a) La actividad del surfactante es mejor cuando se combinan varios de éstos, con diferente longitud de cadena lipofílica y diferentes tamaños de la parte polar. En la recuperación mejorada de aceite se ha encontrado que los surfactantes con mejor desempeño son las sales cuaternarias de amonio con una cadena lipofílica entre $C_{12} - C_{18}$. La polidispersidad de las colas en mezclas de surfactantes no debe ser muy grande, se encontró en varias publicaciones, que una combinación de cadenas entre $C_{12} - C_{18}$ es la más adecuada para estos propósitos de recuperación de aceite. Otros factores como la introducción de co-surfactantes (alcoholes) y polímero bloque anfifílicos pueden cambiar el desempeño de la formulación, pero la incorporación depende de las condiciones del yacimiento.

- b) Valores ultra bajos de tensión interfacial pueden conseguirse mediante dos formas: la primera es mediante una mezcla de dos surfactantes. La segunda forma es mediante surfactantes diméricos catiónicos. La disminución de IFT cuando se combinan los dos surfactantes comerciales, se debe a una sinergia entre los diferentes tamaños de la cadena lipofílica, esta combinación provoca una mayor entropía en el sistema. Por otro lado, en los surfactantes diméricos o géminis su desempeño se debe a que forman una micela de forma prolato, la cual provoca una disminución en la energía libre de Gibbs y por consiguiente una disminución de la tensión interfacial.

- c) Los surfactantes catiónicos del tipo amina cuaternaria se adsorben en menor proporción sobre una superficie carbonatada, no se hidrolizan y no precipitan en presencia de iones calcio y magnesio.

Para los tensoactivos anfóteros los resultados de la investigación documental indican que los compuestos pertenecientes al grupo de las betainas y en especial las sulfobetainas permiten obtener valores ultrabajos de tensión interfacial, incluso en condiciones del yacimiento en donde existen temperaturas elevadas y altas concentraciones de sales.

Bibliografía.

1. Gurgel, A., Moura, A., Dantas, N. C., Barros-Neto, E. L., Dantas-Neto, A. A Review on Chemical Flooding methods applied in Enhanced oil recovery. *Brazilian J. Pet. Gs.*, 2(2), 83-95 (2008).
2. Robert, W. S., Foulser, Stephen, G. Goodyear, Russell, J. New Concepts in Relative Permeabilities at high Capillary Numbers for Surfactant Flooding. *Transport in Porous Media*. 6, 223-240 (1991).
3. Salager, Jean-Louis. Recuperación Mejorada del Petróleo. Cuaderno FIRP S357-C Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Versión 2 Venezuela (2005).
4. Norman, C., Trombetta, J. C. El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. TIORCO. Notas Técnicas. (2007).
5. Zhang, D. L., Liu, S., Puerto, M., Miller, C. A., Hirasaki, G. J. Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations. *J. Pet. Sci. Eng.*, 52, 213-226 (2006).
6. Golabi, E., Azad, F. S., Ayatollahi, S. S., Hosseini, S. N., Dastanian, M. Experimental Study of Anionic and cationic surfactants effects on reduce of IGT and wettability alteration in carbonate rock. *Int. J. Pet. Sci. Eng. Res.*, 3,1-8 (2012).
7. Al-Hashim, H. S., Obiora, V., Al Yousef, H. Y., Fernandez, F., Nofal, W. Alkaline Surfactant Polymer Formulation for Saudi Arabian Carbonate Reservoirs. *SPE/DO*. 35353, 79-96 (1996).
8. Wu, Y., Iglauer, S., Shuler, P., Tang, Y., Goddard III, W.A. Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery. *Tenside Surf. Det.*, 47, 152-161 (2010).
9. Salager, J.L. Surfactantes. Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Versión 2 Venezuela. (2002).
10. Standnes, D. C. Enhanced Oil Recovery from Oil-Wet Carbonate Rock by Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions. Stavanger College, Stavanger, (2001).
11. Standnes, D. C. Austad, T. Wettability alteration in chalk 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *J. Pet. Sci. Eng.* 28, 123–143 (2000).
12. Standnes, D. C., Austad, T. Wettability alteration in carbonates Low-cost ammonium surfactants based on bio-derivatives from the coconut palm as active chemicals to change the wettability form oil-wet to water-wet conditions. *Colloids Surf A: Phy. Eng. Asp.* 218, 161-173 (2003).
13. Jarrahiana, Kh., Seiedi, O.; Sheykhani, M.; Vafaie Sefti, M.; Ayatollahi, Sh. Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects.* 410, 1-10 (2012).
14. Yefei, W., Huaimi, X., Weizhao, Y., Baojun, B., Xinwang, S., Jichao, Z. Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Pet.Sci.* 8, 463-476 (2011).
15. Fuangswasdia, A. Charoensaenga, D.A., Sabatinib, J.F., Scamehornc, E.J., Acosta, K., Osathaphane, Khaodhiare, S. Mixtures of Anionic and cationic

- surfactants with single and Twin head groups: Solubilization and Adsorption of Styrene and Ethylcyclohexane. *J. Surf. Det.* 9, 29-37 (2006).
16. Anderson, W. Wettability Literature Survey- Part 1: Rock/oil/brine Interactions and the Effects of core handling on Wettability. *J. Petr. Tech. SPE13932*, 1125-1144 (1986).
 17. Mohan, K. Alkaline Surfactant Flooding for Tight Carbonate Reservoirs. *SPE 129516-STU*. 1-12 (2009).
 18. Bukley, J.S. Effective wettability of minerals exposed to crude oil. *Current Opinion in Colloid Interface Sci.* 6, 191-196 (2001).
 19. Legens, C., Palermo, T., Toulheat, H., Fafet, A., Koutsoukus, P. Carbonate rock wettability changes induced by organic compound adsorption. *J. Pet. Sci. Eng.* 20, 227-282 (1998).
 20. Salehi, M., Johnson, S.J., Liang, J. Mechanistic Study of Wettability alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs. *Langmuir.* 24, 14099-14107 (2008).
 21. Rosen, M.J., Wang, H., Shen, P., Zhu, Y. Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at Very Low Surfactant Concentrations. *Langmuir.* 21, 3749-3756 (2005).
 22. Chen, H., Han, L., Luo, P., Ye, Z. The interfacial tension between oil and Gemini surfactant solution. *Surf. Sci.* 552, L53-L57 (2004).
 23. Chen, H., Han, L., Luo, P., Ye, Z. The ultralow interfacial tension between crude oils and Gemini surfactant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 872-874 (2005).
 24. Ding, B., Zhang, Guicai., Ge, Jijiang., Liu, X. Research on Mechanisms of Alkaline Flooding for Heavy Oil. *Energy Fuels.* 24, 6346-6352 (2010).
 25. Rangel-Germán, E. El futuro de la producción de aceite en México EOR e IOR. Comisión Nacional de Hidrocarburos, (2012).
 26. Prothero, R.; Schwab, F. *Sedimentary Geology: An Introduction to Stratigraphy* New York: W. H. Freeman, 2004.
 27. Sun, J., Sun, L., Liu, W., Liu, X., Li, X., Shen, Q. Alkaline consumption mechanisms by crude oil: A comparison of sodium carbonate and sodium hydroxide. *Colloids and Surfaces A.* 315, 38-43 (2008).
 28. Hornof, V., Neale, G.H., Gholam-Hosseini, M. J. Effects of Flow Rate and Alkali-to-Acid Ratio on the Displacement of Acidic Oil by Alkaline Solutions in Radial Porous Media. *Colloid and Interface Science.* 231, 196-198 (2000).
 29. Dong, M., Liu, Q., Li, A. Displacement mechanisms of enhanced heavy oil recovery by alkaline flooding a micromodel. *Particuology.* 10, 298-305 (2012).
 30. Chen, F., Jiang, H., Bai, X., Zheng W. Evaluation the performance of sodium metaborate as a novel alkali in alkali/surfactant/polymer flooding. *J. Ind. and Eng. Chem.* 19, 450-457 (2013).
 31. Engelhardt, G., Felsche, J., Sieger, P. The Hydrosodalite System $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Formation, Phase Composition, and De- and Rehydration Studied by ^1H , ^{23}Na , and ^{29}Si MAS-NMR Spectroscopy in Tandem with Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and IR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1173-1182 (1992).

32. Kazempour, M., Gregersen, C.S., Alvarado, V. Mitigation of anhydrite dissolution in alkaline floods through injection of conditioned water. *Fuel*. 107, 330–342 (2013).
33. Liu, Q., Dong, M., Yue, X., Hou, J. Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine. *Colloid and Surfaces A*. 273, 219–228 (2006).
34. Wanli, K., Yi, L., Baoyan, Q., Guangzhi, L., Zhenyu, L., Jichun, H. Interaction between alkali/surfactant/polymer and their effects on emulsion stability. *Colloid and Surfaces A*. 175, 243–247 (2000).
35. Li, M., Lin, M., Wua, Z., Christy A. A. The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion. *Fuel*. 84, 183–187 (2004).
36. Zhongyun, L., Jia, J., Qingjun L. Research Progress of Weak alkaline and Non-alkaline Compound Flooding Technology Used in The Oilfield. *IJES*. 1, 34-38 (2011).
37. Liu S. Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery Process. Thesis, The Academic Seal of Rice University. (2008).
38. Lu, W., Bazin, B., Ma, D., Liu, Q., Han, D., Wu, K. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. *J. of Petroleum Science and Engineering*. 77, 209-218 (2011).
39. Garret, D.E. Borates Handbook of deposits processing properties and use. 1998, Academic Press. 453.
40. Tang, M., Zhanga, G., Ge, J., Jiang, P., Liu, Q., Pei, H. Investigation into the mechanisms of heavy oil recovery by novel alkaline flooding. *Colloids and Surfaces A*. 421, 91–100 (2013).
41. Pei, H., Zhanga, G., Ge, J., Zhang, L., Wang, H. Effect of polymer on the interaction of alkali with heavy oil and its use in improving oil recovery. *Colloids and Surfaces A*. 446, 57–64 (2014).
42. Touhami, Y., Hornof, V., Neale, G.H. Dynamic interfacial tension behavior of acidified oil/surfactant-enhanced alkaline systems 1. Experimental studies. *Colloid and Surfaces A*. 132, 61-74 (1998).
43. Guo, J.; Liu, Q.; Li, M.; Wu, Z.; Christy, A. A. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. *Colloid and Surfaces A*. 273, 213–218 (2006).
44. Useche, Yino. Modelaje numérico del proceso de inyección de álcali-surfactante-Polímero. ASP, a escala de laboratorio usando el simulador STARS. Trabajo especial de grado, (2013).
45. Ahmadi, M. A., Shadizadeh, S. R. Implementation of a high-performance surfactant for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng*. 110, 66-73 (2013).
46. Ahmadi, M. A., Shadizadeh, S. R. Experimental investigation of adsorption of a new nonionic surfactant on carbonate minerals. *Fuel*. 104, 462-467 (2013).
47. Ahmadi, M. A., Shadizadeh, S. R. Adsorption of Novel Nonionic Surfactant and Particles Mixture in Carbonates: Enhanced Oil Recovery Implication. *Energy & Fuels*. 26, 4655-4663 (2012).
48. Zhu, Y., Xu, G., Gong, H., Wu, D., Wang, Y. Production of ultra-low interfacial tension between crude oil and mixed brine solution of Triton X-100 and its oligomer Tyloxapol with cetyltrimethylammonium bromide induced by hydrolyzed polyacrylamide. *Colloids Surf. A*. 332, 90-97 (2009).

49. Torres, L., Moctezuma, A., Avendaño, J. R., Muñoz, A., Gracida, J. Comparison of bio- and synthetic surfactants for EOR. *J. Pet. Sci. Eng.* 76, 6-11 (2011).
50. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y., Goddard III, W. A. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *J. Pet. Sci. Eng.* 71, 23-29 (2010).
51. Hosseini, S. N., Shuker, M. T., Golabi, E. Experimental Study of IFT Reduction in Fracture Carbonate Reservoir by Triton X-100. *Int. IJPGE.* 1, 128-138 (2013).
52. A.R. Zangeneh Var, D. Bastani and A. Badakhshan. Experimental Study of the Chemical Stimulation of Iranian Fractured Carbonate Reservoir Rocks as an EOR Potential, the Impact on Spontaneous Imbibition and Capillary Pressure. *Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering.* 17, 37-45 (2010).
53. Taylor, K. C., Nasr-El-Din, H. A. The effect of synthetic surfactants on the interfacial behavior of crude oil/alkali/polymer systems. *Colloids Surf. A.* 108, 49-72 (1996).
54. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y., Goddard III, W. A. Alkyl polyglycoside surfactant-alcohol cosolvent formulations for improved oil recovery. *Colloids Surf. A.* 339, 48-59 (2009).
55. Wu, Y., Iglauer, S., Shuler, P., Tang, Y., Goddard III, W. A. Alkyl Polyglycoside-Sorbitan Ester Formulations for Improved Oil Recovery. *Tenside Surf. Det.* 47, 280-287 (2010).
56. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y., Goddard III, W. A. Enlargement of cationic alkyl polyglycoside micelles by ionic liquid. *Colloids Surf. A.* 339, 48-59 (2009).
57. Borse, M. S.; Devi, S. Importance of head group polarity in controlling aggregation properties of cationic Gemini surfactants. *Adv. Coll. Int. Sci.* 123–126, 387–399 (2006).
58. Hou, J., Liu, Z., Zhang, S., Yue, X., Yang, J. The role of viscoelasticity of alkali/surfactant/polymer solutions in enhanced oil recovery. *J. Pet. Sci. Eng.* 47, 219-235 (2005).
59. Chiu, Y. C., Kuo, P. R. An empirical correlation between low interfacial tension and micellar size and solubilization for petroleum sulfonates in enhanced oil recovery. *Colloids Surf. A.* 152, 235-244 (1999).
60. Holmberg, K.; Jonsson B.; Kronberg, B.; Lindman, B.; "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution". Copyright 2002 John Wiley & Sons, Ltd.
61. Salager, Jean Louis. Adsorción y mojabilidad. FIRP S160A. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Versión 2 Venezuela. (1998).
62. Salager, Jean Louis. Fenómenos interfaciales y surfactantes en la industria petrolera. FIRP S340-C. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Versión 3 Venezuela. (2007).
63. Salager, Jean Louis. Fenómenos interfaciales en el destintado en el papel de servicio. FIRPS847-A. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Versión 3 Venezuela. (2007).
64. Yang Jie, Qiao Weihong, Li Zongshi, Cheng Lvbo. Effects of branching in hexadecylbenzene sulfonate isomers on interfacial tension behavior in oil/alkali systems. *El Sevier. Fuel* 84 (2005) 1607–1611.

65. Zhu, D., Zhang, J., Han, Y., wang, H., feng, Y. Laboratory Study on the Potential Use od HPAM/VES Hybrid in High-Temperature and High-Salinity oil reservoirs. Journal of Chemistry, 2013, 1-8 (2013).

Anexo

Para consulta de información de productos tensoactivos ingresal a las siguientes páginas:

<http://www.sasol.com>

<http://www.tcp.mx>

<http://es.stepan.com/default.aspx>

<http://www.dow.com/es/mexico>