



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**USO DE ADITIVOS EN FORMULACIONES DE TENSOACTIVOS
ANFÓTERO-ANIÓNICO CON ULTRA BAJOS VALORES DE TENSIÓN
INTERFACIAL, PARA MEJORAR SU SOLUBILIDAD EN SALMUERAS
DE ALTA SALINIDAD.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS RUBEN CRUCES LIRA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Carlos Mauricio Castro Acuña

VOCAL: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

SECRETARIO: Simón López Ramírez

1er. SUPLENTE: Salvador Guadalupe Hernández Vargas

2° SUPLENTE: Arturo Antonio García Figueroa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA LAB 114, ANEXO
F2. FQ, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Simón López Ramírez

ASESOR TÉCNICO:

Dra. Cecilia de los Ángeles Duran Valencia

SUSTENTANTE:

Luis Ruben Cruces Lira

Dedicatorias

A mis padres Ruth Lira y Ruben Cruces por todo el amor, apoyo y confianza que me han brindado durante toda mi vida. Este triunfo también es suyo.

A mi hermana Jessica, por todo el apoyo, ejemplo y todos los buenos momentos que hemos compartido.

A mi familia, por todo el afecto que siempre me han dado.

A mis amigos: Alberto, Rafael, Christian y Mario, por apoyarme durante toda la carrera, pero, sobre todo, por su sincera amistad.

A Maricruz, porque la felicidad se encuentra en cada sonrisa que me regalas y por la dicha de que nuestros caminos se encontraran. Te amo.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación integral que recibí. Recordare con cariño y orgullo esta etapa de mi vida.

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

Agradezco a los miembros del jurado por la revisión y acertadas observaciones que hicieron al presente trabajo: Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña, Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía, Maestro Salvador Guadalupe Hernández Vargas y al Maestro Arturo Antonio García Figueroa.

Agradezco al Dr. Ernesto Carrillo Nava por brindarme herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Simón López Ramírez por asesorarme y el tiempo que me brindó para la revisión de este trabajo.

A mis compañeros de la USIP, por la experiencia que me comparten todos los días.

Agradezco especialmente a la Dra. Cecilia de los Ángeles Duran Valencia (QEPD) por todo el apoyo, la revisión y el tiempo que me brindó para la realización de este trabajo. Sé que nos volveremos a encontrar...

Índice.

Introducción.	10
Objetivos.	12
Objetivo.	12
Objetivos Particulares.	12
Hipótesis.....	12
Capítulo I Marco Conceptual	15
1.1. Tensión Interfacial.....	15
1.1.1 Reducción de la tensión interfacial.	16
1.2. Tensoactivos.....	18
1.3. Efectos Sinérgicos.	22
1.4 Solubilidad.....	25
1.4.1 Cosolventes.	26
1.4.2 Propiedades físicas y solubilidad de los alcoholes.	27
1.4.3 Mezcla tensoactivo-alcohol.	28
1.4.4 Quelantes.....	29
1.4.5 Aplicaciones de los quelantes en la industria petrolera.	30
Capitulo II Antecedentes.....	32
2.1 Recuperación de hidrocarburos.....	32
2.1.1 Recuperación primaria.....	33
2.1.2 Recuperación secundaria.....	33
2.1.3 Recuperación avanzada (IOR).	34
2.1.4 Recuperación mejorada (EOR).	34
2.1.5 Criterios de selección para procesos químicos.	39
2.1.6 Proceso ASP.	40
2.1.7 Mecanismos de sinergia para el proceso de inyección ASP.....	42
2.1.8 Estatus de la aplicación del proceso ASP.	44
2.1.9 Problemas de incrustación durante el proceso ASP.....	44
2.2 Daño a la formación.....	45
2.2.1 Problemas comunes del daño de formación, factores y mecanismos....	47
2.2.2 Precipitaciones Inorgánicas.	50
2.2.3 Precipitaciones orgánicas.	51
2.2.4 Precipitación de tensoactivo.	52
2.2.5 Cristalización.	52

Capitulo III Desarrollo experimental.....	55
3.1 Obtención de la relación tensoactivo anfótero-aniónico con el menor valor de tensión interfacial.	57
3.1.1 Acondicionamiento de aguas.....	58
3.1.2 Preparación de disoluciones.....	59
3.1.3 Tensión Interfacial.	60
3.2 Selección del cosolvente.....	62
3.2.1 Turbidez.....	63
3.2.2 Prueba de desempeño.....	63
3.3 Efecto de los aditivos en las formulaciones seleccionadas.	64
3.3.1 Adición del quelante.	65
3.3.2 Adición de cosolvente.	65
3.3.3 Obtención de los valores de pH, conductividad y salinidad.....	65
Capitulo IV Resultados	67
4.1 Relación óptima.....	67
4.2 Desempeño de los cosolventes en la formulación seleccionada.....	70
4.3 Función de los aditivos en las formulaciones seleccionadas.	73
4.3.1 Quelante (Q153-I).....	73
4.3.2 Cosolvente (Q752-I).....	80
Capítulo V: Conclusiones y alcances del trabajo realizado.....	86
Anexo A – Nomenclatura.....	90
Anexo B – Dureza total y de calcio en agua	91
Bibliografía	92

Índice de figuras.

Figura 1.1 Desequilibrio de las fuerzas de atracción sobre las moléculas en la interfaz.....	15
Figura 1.2 Representación esquemática de un tensoactivo.....	18
Figura 1.3 Formación de puentes de hidrógeno del butanol con el agua. ⁽²⁷⁾	28
Figura 1.4 Reacción de quelación entre el ion Ca ²⁺ con el EDTA.....	29
Figura 1.5 Estructuras de agentes quelantes.	30
Figura 2.1 Recuperación convencional. ⁽¹³⁾	32
Figura 2.2 Clasificación de los procesos de recuperación mejorada.....	36

Figura 2.3 Fases en donde se puede presentar daño a la formación durante el proceso de recuperación mejorada (perforación, producción y operaciones de recuperación).....	46
Figura 2.4 Clasificación de los mecanismos del daño a la formación.	49
Figura 3.1 Metodología empleada (■ primera parte, ■ segunda parte y ■ tercera parte).....	56
Figura 3.2 Sistema de filtrado WHEATON empleado para lavar las aguas de trabajo.....	59
Figura 3.3 Tensiómetro de gota giratoria KRUSS SITE 04.	61
Figura 3.4 Turbidímetro HANNA HI 98703.....	63
Figura 3.5 Horno MEMMERET UF75 PLUS.	64
Figura 3.6 Potenciómetro Oakton PC 2700.	66
Figura 4.1 Comportamiento de la tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en M200.	67
Figura 4.2 Comportamiento de la tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en M236.	68
Figura 4.3 Comportamiento de la turbidez con respecto a la concentración de cosolvente adicionada en la formulación Q499-I.....	71
Figura 4.4 Problemas de miscibilidad en la formulación Q499-I al adicionar Q087-I.....	71
Figura 4.5 Resultados obtenidos en la adición de Q752-I a la formulación Q499-I.....	72
Figura 4.6 Prueba de desempeño adicionando Q752-I a la formulación Q499-I....	72
Figura 4.7 Concentraciones adicionadas de Q153-I al agua M236.	74
Figura 4.8 pH obtenido en la adición de Q153-I al agua M236.....	74
Figura 4.9 Prueba de desempeño para la adición de Q153-I en M236.....	75
Figura 4.10 Mejora de solubilidad obtenida con Q153-I en la formulación Q799-I.	76
Figura 4.11 Mejora de solubilidad obtenida con Q153-I en la formulación Q499-I.	76

Figura 4.12 Turbidez obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.....	77
Figura 4.13 Tensión interfacial obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.	78
Figura 4.14 pH obtenido para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.....	78
Figura 4.15 Conductividad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.	79
Figura 4.16 Salinidad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.....	80
Figura 4.17 Mejora de solubilidad obtenida con Q752-I en la formulación Q799-I.	80
Figura 4.18 Mejora de solubilidad obtenida con Q752-I en la formulación Q499-I.	81
Figura 4.19 Turbidez obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionado Q752-I.....	82
Figura 4.20 Tensión interfacial obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.	83
Figura 4.21 pH obtenido para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.....	84
Figura 4.22 Conductividad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.	84
Figura 4.23 Salinidad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.....	85

Índice de tablas.

Tabla 3.1 Tensoactivos empleados.....	57
Tabla 3.2 Relaciones propuestas.....	58
Tabla 3.3 Alcoholes a evaluar.	62
Tabla 4.1 Resultados de tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en agua M200.....	67

Tabla 4.2 Resultados de tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en agua M236.....	68
Tabla 4.3 Resultados de turbidez en la selección de cosolvente.....	70

Índice de ecuaciones.

Ecuación 1.1 Número Capilar.....	16
Ecuación 1.2 Cambio de energía libre sobre la mezcla de dos tensoactivos.....	23
Ecuación 1.3 Solución regular.....	23
Ecuación 2.1 Eficiencia general de recuperación de petróleo.....	36
Ecuación 2.2 Eficacia de barrido macroscópico o volumétrico.....	37
Ecuación 2.3 Relación entre la cantidad de aceite recuperado y el aceite inicial presente en el volumen barrido.....	37
Ecuación 2.4 Recuperación general de petróleo.....	43
Ecuación 2.5 Reacciones de precipitación/disolución.....	50
Ecuación 2.6 Relación de saturación.....	51
Ecuación 2.7 Precipitación de tensoactivos.....	52
Ecuación 3.1 Preparación de disoluciones.....	59
Ecuación 3.2 Peso de agua.....	60
Ecuación 3.3 Tensión Interfacial (Vonnegut).....	61

Introducción.

Una parte de los yacimientos más importantes de México, en los que se ubica la mayor porción de la reserva de hidrocarburos del país, se caracterizan por ser muy heterogéneos y complejos, pues están compuestos por rocas carbonatadas, vulgares, con gran cantidad de fracturas naturales, lo que hace su explotación y desarrollo sumamente complejo, sobre todo cuando se plantean los procesos viables que permitan incrementar la recuperación de los yacimientos.

México posee un volumen original de crudo de 278 mil 994 millones de barriles⁽⁸⁾, del cual un bajo porcentaje ha sido extraído con la tecnología con la que actualmente se cuenta, sin embargo, de acuerdo con información oficial pública,⁽²⁰⁾ estudios realizados por la Comisión Nacional de Hidrocarburos, CNH, señalan que para el año 2017 se han descubierto probables reservas de hidrocarburos con alrededor de 7 mil 600 millones de barriles que aún no han sido extraídos mediante la tecnología implementada en estos campos y 9 mil 88 millones de barriles que posiblemente se puedan adicionar a esta cantidad.⁽²⁰⁾ Esta cantidad de aceite junto con el bajo porcentaje de extracción del volumen total del crudo representa una gran oportunidad de negocio para el país.

La problemática planteada infiere la necesidad de buscar procesos que ayuden a incrementar la recuperación total de petróleo. Tal es el caso de la recuperación mejorada de hidrocarburos mediante la inyección de compuestos químicos, el cual es un proceso que ha despertado interés recientemente en nuestro país, ya que sus características muestran posibilidades de recuperar una parte de las grandes cantidades de aceite remanente, por otro lado, ha dado lugar a investigaciones y trabajo de laboratorio para su aplicación en los yacimientos.

Este proceso involucra la inyección de álcalis, tensoactivos o polímeros. Cuando se inyectan en conjunto se denomina ASP por sus siglas en inglés (alkali/surfactant/polymer) obteniendo buenos resultados debido a que se enfoca en disminuir la tensión interfacial a valores críticos entre la roca y el aceite con la finalidad de reducir las fuerzas capilares que retienen el aceite en los conductos de las rocas y aumentar la recuperación general. Sin embargo, este proceso

involucra ciertos inconvenientes como las pérdidas de tensoactivo debidas a la adsorción de las formulaciones en la roca.

Esto desemboca en una baja eficiencia de recuperación con grandes cantidades de tensoactivo empleadas y la formación de precipitaciones. Dichas precipitaciones dañan la formación (*) alterando variables como la mojabilidad y permeabilidad de la roca que contiene el petróleo causando la aparición de incrustaciones que generan la obstrucción de canales y poros de la roca, obstaculizando la extracción.

La USIP (Unidad de servicios para la industria petrolera) desarrolló una formulación de tensoactivos, cuyo resultado de tensión interfacial en salmueras de alta salinidad se encuentra en el orden de 10^{-3} mN/m. El propósito de este trabajo radica en mejorar la solubilidad de dicha formulación. En una primera etapa, se propuso mejorar la formulación buscando un sustituto para el componente anfótero de la formulación, para lo cual el laboratorio proporcionó una serie de sustitutos (incluyendo el tensoactivo original de la formulación).

Durante el proceso de evaluación, se observó que la formulación original mantuvo su desempeño identificándose también una nueva relación. Si bien se observaron valores ultra bajos de tensión interfacial, la solubilidad de la formulación no mejoró. En una segunda etapa se optó por encontrar algún aditivo (quelantes y alcoholes) para mejorar la solubilidad de la disolución evitando la formación de precipitados e incrustaciones, para ello se realizaron pruebas para determinar la concentración optima que debe ser adicionada tanto para el agente quelante como para el alcohol, así como un proceso de selección para determinar que alcohol genera el mejor porcentaje de mejora de solubilidad.

Finalmente se realizó un seguimiento a las formulaciones con aditivos para verificar que el valor de tensión interfacial no se modificara.

(*) Nota 1: El daño a la formación se refiere al deterioro de la permeabilidad de las formaciones portadoras de petróleo. El concepto se detalla en el capítulo 2.

Objetivos.

Objetivo.

Establecer una relación de aditivos capaz de mejorar la solubilidad de formulaciones de tensoactivos (anfótero-aniónico) con salmuera de alta salinidad, manteniendo el valor de tensión Interfacial agua-aceite.

Objetivos Particulares.

- Definir la relación tensoactivo anfótero-aniónico que presente el menor valor de Tensión Interfacial.
- Seleccionar cual es el aditivo (agente quelante o alcohol), que mejora la solubilidad de las formulaciones previamente establecidas.

Hipótesis.

- Un sustituto del componente anfótero en la formulación de tensoactivos podría generar un menor valor de tensión interfacial.
- La solubilidad de la formulación de tensoactivos podría mejorar mediante la adición de un alcohol (cosolvente). Estos cosolventes serían capaces de generar puentes de hidrogeno con el agua aun teniendo la presencia de cationes divalentes los cuales contribuyen a la alta salinidad del agua.
- El cosolvente elegido no puede ser de cadena larga, ya que estos cosolventes no son miscibles con el agua.
- La solubilidad de la formulación de tensoactivos podría mejorar mediante la adición de un agente quelante. Esto debido a que los agentes quelantes forman un complejo miscible en el agua con cationes divalentes como el calcio y el magnesio presentes en el agua de trabajo.

Metodología:

- Se definen mezclas de tensoactivos (anfótero-aniónico) variando la concentración del tensoactivo anfótero. Proponer distintas relaciones de tensoactivo anfótero-aniónico y elaborarlas con salmuera de alta salinidad previamente acondicionada.
- Realizar la medición de tensión interfacial agua-aceite con el tensiómetro de gota giratoria KRAUSS SITE 04 y seleccionar aquellas relaciones que generen los valores más bajos de Tensión Interfacial.
- Realizar la evaluación de turbidez a temperatura ambiente y a temperatura de yacimiento (pruebas de desempeño) con los alcoholes a evaluar, adicionándolos en la formulación con el valor más bajo de tensión interfacial obtenido anteriormente y eligiendo el que produzca el mejor resultado.
- Evaluar las relaciones seleccionadas adicionando el agente quelante propuesto (determinación de concentración por añadir, tensión interfacial, turbidez, pH, conductividad, salinidad).
- Evaluar las relaciones seleccionadas una vez añadido el alcohol elegido previamente (determinación de concentración por añadir, tensión interfacial, turbidez, pH, conductividad, salinidad).

Este trabajo se divide básicamente en 5 secciones:

Marco conceptual:

Se presenta una revisión de los conceptos básicos empleados y que son necesarios como soporte para entender el trabajo realizado.

Antecedentes:

Consiste en aterrizar lo planteado en el capítulo anterior, en favor de los alcances del presente trabajo, presentando la definición de recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR) por sus siglas en inglés, la cual es la aplicación industrial ligada a los propósitos del presente trabajo.

Desarrollo experimental:

En esta parte se presenta detalladamente cada una de las disoluciones elaboradas que se llevaron a cabo, reactivos, aditivos, procedimientos experimentales, etc., También se menciona la metodología de los equipos empleados para efectuar las mediciones.

Resultados:

Se realiza un análisis para las formulaciones elaboradas abarcando las premisas establecidas dentro de los objetivos para determinar si los resultados esperados se obtuvieron satisfactoriamente.

Conclusiones y alcances del trabajo realizado:

Dentro de este capítulo se discuten las ventajas, desventajas y problemas de las relaciones propuestas contrastando con las hipótesis inicialmente planteadas.

Anexo A: Se muestra la nomenclatura empleada en el presente trabajo.

Anexo B: Se presentan las normas que el laboratorio emplea para determinar dureza total y de calcio del agua de trabajo.

Bibliografía.

Capítulo I Marco Conceptual

1.1. Tensión Interfacial.

En el límite entre el líquido A y B, una molécula de A es atraída por las otras moléculas de A con una fuerza diferente de la ejercida sobre la misma molécula por las moléculas de B. ⁽³⁾ Entonces la tensión interfacial es la energía libre de superficie de la interfaz entre dos líquidos inmiscibles o poco miscibles. La razón de la inmiscibilidad es la gran diferencia en las fuerzas de cohesión entre las moléculas de los dos líquidos. Así en la interfaz habrá una fuerza neta (Figura 1.1).

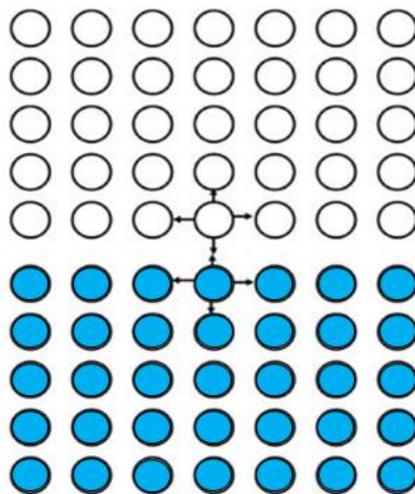


Figura 1.1 Desequilibrio de las fuerzas de atracción sobre las moléculas en la interfaz.

Mientras más grande sea la diferencia en las fuerzas de cohesión, más grande será la tensión interfacial. Si la diferencia es lo suficientemente pequeña los dos líquidos se mezclarán. La tensión interfacial también depende de las interacciones específicas entre las moléculas de los dos líquidos. Por ejemplo: El sistema agua/octano tiene una tensión interfacial de 51 mN/m ⁽¹²⁾, mientras que el sistema agua/octanol tiene una tensión de solo 8 mN/m. ⁽¹²⁾ Claramente el grupo hidroxilo del octanol se enfrenta a la fase acuosa y esto reduce la tensión interfacial considerablemente. Este es el fenómeno que es utilizado por las moléculas de

tensoactivo, teniendo una parte muy polar y una parte no polar, de esta forma se reduce la tensión interfacial entre líquidos orgánicos y agua. ⁽¹²⁾

1.1.1 Reducción de la tensión interfacial.

En la inyección de compuestos con tensoactivos, la tensión interfacial se ha considerado como uno de los factores más importantes que afectan la eficiencia de la recuperación de aceite, ya que se cree que solo valores ultra bajos de tensión interfacial entre el fluido que se inyecta y el aceite crudo son necesarios para conseguir una recuperación significativamente alta de aceite y una baja saturación residual del aceite, esto debido a que el fluido de inyección que contenga una tensión interfacial baja puede recuperar aceite adicional de los poros capilares y de los canales pequeños de las rocas de formación. ⁽¹⁴⁾

Para explicar la función de la reducción de la tensión interfacial, primero necesitamos introducir la relación entre el número capilar y la saturación residual de aceite. El número capilar N_c , está definido de acuerdo con la Ecuación 1.1:

$$N_c = \frac{u\mu}{\sigma(\cos\theta)}$$

Ecuación 1.1 Número Capilar.

Donde μ es la viscosidad del fluido de desplazamiento, u es la velocidad de desplazamiento de Darcy, θ es el ángulo de contacto y σ es la tensión interfacial entre el fluido de desplazamiento y el fluido desplazado (aceite). ⁽²⁴⁾

Muchos valores experimentales muestran que, si el número capilar incrementa, las saturaciones residuales disminuyen (Lake, 1989). La relación entre la saturación residual y el número capilar es conocida como la curva de desaturación capilar. Stegemeier (1977) resumió algunos datos publicados entre el número capilar y la saturación residual de aceite. Sus datos muestran que reduciendo la saturación residual de aceite a la mitad el número capilar debe incrementarse 1000 veces. De la definición de número capilar (ecuación 1.1) si se omite $\cos\theta$ por simplicidad, existen tres formas para reducir la saturación residual:

1- Incrementar la velocidad de inyección del fluido.

2- Incrementar la viscosidad del fluido de desplazamiento.

3- Reducir la tensión interfacial.

Es fácil de entender que el número capilar no puede incrementarse 1000 veces por las primeras dos formas. Se sabe que la tensión interfacial entre una solución de tensoactivo y aceite se puede reducir de 20-30 mN/m a un orden de 10^{-3} mN/m. En otras palabras, la adición de un tensoactivo puede aumentar el valor del número capilar 1000 veces.

Una cognitiva común presentada por Krumrine, Falcole y Campbell (1982) es que el valor de tensión interfacial debajo de 10^{-1} mN/m es necesario para comenzar a movilizar el aceite crudo y valores en el orden de 10^{-3} mN/m son necesarios para recuperar el aceite eficientemente. ⁽¹⁴⁾ El estudio también demuestra que solo los valores en el orden de 10^{-1} mN/m pueden afectar la permeabilidad del aceite/agua y los valores en el orden de 10^{-3} mN/m son necesarios para lograr el número capilar requerido. ⁽¹⁴⁾

Todas las tensiones interfaciales referidas como “bajas” o “mínimas” se encuentran en el orden de 10^{-3} mN/m. La fase acuosa estándar tiene una concentración total de tensoactivo de 0.2%w.

Debido a la baja tensión interfacial las gotas de aceite pueden desplazarse más fácilmente a través de los poros de la roca porque se reducen las fuerzas capilares que las mantienen cautivas. ⁽²⁴⁾

La tensión interfacial directamente afecta la eficiencia del desplazamiento microscópico en la inyección de compuestos químicos y por lo tanto una tensión interfacial baja indica que se puede lograr una buena eficiencia microscópica ⁽²⁾.

Las variables que se han identificado para lograr una tensión interfacial baja en un sistema agua/aceite/tensoactivo/electrolito son: El peso molecular promedio del tensoactivo y la distribución del peso molecular, la estructura molecular del tensoactivo, la concentración de tensoactivo, tipo y concentración del electrolito, estructura y peso molecular promedio de la fase oleosa, la temperatura del sistema y la edad del sistema. Esta lista incluye variables que pueden ser

deliberadamente adaptadas para obtener una tensión interfacial baja en la inyección de compuestos químicos con tensoactivos para un campo en particular y otras que se puede esperar que varíen durante la producción de un campo o de un campo a otro. Algunas variables se encuentran en ambos grupos. ⁽¹⁵⁾

1.2. Tensoactivos.

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas. La palabra tiene un origen griego con *amphi* que significa "ambos" y *phil* que significa "me gusta"; es decir que poseen la capacidad de interactuar con una molécula que presenta a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrófobo o lipofílico) y por lo tanto, ubicarse en la interfase (área donde dos fases inmiscibles entran en contacto) de los mismos. Esto se debe a su estructura, ya que todos los tensoactivos tienen al menos un grupo principal polar y al menos una cola hidrofóbica que prefiere estar en un ambiente apolar y es esta afinidad por las interfaces lo que otorga sus principales características: reducir la tensión interfacial y aumentar la solubilidad. ⁽⁹⁾

La Figura 1.2 muestra la estructura de un tensoactivo con un grupo polar en la cabeza y un grupo hidrofóbico en la cola. ⁽¹²⁾

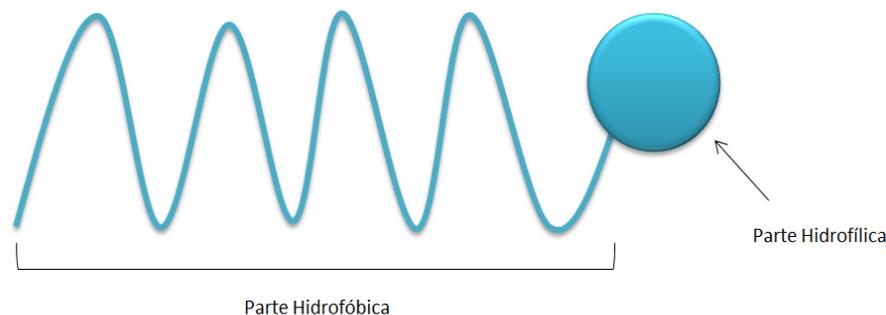


Figura 1.2 Representación esquemática de un tensoactivo.

Los tensoactivos pueden ser clasificados en cuatro categorías de acuerdo con su tipo de carga: aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva), no iónicos (sin carga) y anfóteros (contienen carga negativa y carga positiva). ⁽¹⁴⁾

Los tensoactivos no iónicos se pueden clasificar de la siguiente forma: alcoholes, éteres, alcanolamidas, esteres y óxidos de aminas.

Casi el 70% del total de reservas de petróleo ⁽¹⁵⁾ que han sido examinadas seguirá en el subsuelo cuando la producción por técnicas estándar deje de ser económica. Un proceso de recuperación terciaria exitoso, para suplementar los métodos actuales de bombeo bajo fuerzas naturales, seguido de una inyección de agua, se ha convertido en un objetivo de investigación urgente. La inyección de compuestos con tensoactivos se encuentra a la vanguardia de los mecanismos propuestos. ⁽¹⁵⁾

El proceso de inyección de compuestos con tensoactivos resulta en un mecanismo clave para reducir la tensión interfacial entre el aceite y el fluido de desplazamiento, por otro lado, los tensoactivos tienen una alta eficiencia a la hora de reducir la tensión interfacial.

El mecanismo, ocasionado a la reducción de tensión interfacial, está asociado con un aumento en el número capilar, el cual es una relación adimensional de las fuerzas viscosas con las capilares. Los datos experimentales muestran que mientras el número capilar aumenta, las saturaciones residuales del aceite se reducen (Lake, 1989). Por lo tanto, si la tensión interfacial se reduce mediante la adición de tensoactivos, la recuperación de aceite se incrementa. ⁽²³⁾

Cuando se inyecta un tensoactivo se debe verificar que sea soluble en el agua de inyección para evitar daño a la formación, las medidas que se pueden implementar para mejorar la solubilidad del tensoactivo serán discutidas más adelante.

Existen dos tipos diferentes de inyección con tensoactivos. Aquellos que utilizan altas concentraciones de tensoactivo y los que utilizan bajas concentraciones.

El procedimiento Maraflood es ejemplo de un proceso con alta concentración de tensoactivos que ha sido probado para recuperación mejorada bajo condiciones de campo. Una pequeña capa de solución micelar de tensoactivo como un sulfonato de petróleo es utilizado a una concentración de 12 %v. ⁽¹⁵⁾ El desplazamiento de aceite es un proceso miscible al inicio en este tipo de sistemas, pero Healy y Reed han demostrado que la micro emulsión monofásica de aceite, agua y tensoactivo involucrada por primera vez se descompone en una emulsión multifásica cuando la mezcla diluye la capa de tensoactivo. El desplazamiento

posterior se realiza mediante un proceso inmisible, la alternativa es usar una concentración continua baja de tensoactivo (2%w o menos) para que todo el desplazamiento sea inmisible. ⁽¹⁵⁾ Una ventaja de este procedimiento es que se requiere de una cantidad menor de tensoactivo en general. Un inconveniente que se presenta son las pérdidas de tensoactivo debido a la adsorción en la roca lo que puede afectar seriamente la recuperación de aceite. ⁽¹⁵⁾

Si la tensión interfacial entre el aceite y el agua se puede reducir lo suficiente, entonces gotas adicionales de aceite pueden ser desplazadas. Las soluciones de tensoactivo han sido formuladas para lograr los valores de tensión interfacial requeridos. ⁽⁴⁾

Las moléculas de tensoactivo en un sistema aceite/salmuera/tensoactivo se pueden dividir en la fase aceitosa y en la fase acuosa. Algunas veces una fase intermedia puede formarse conteniendo aceite y salmuera. La adición de tensoactivo puede disminuir la tensión interfacial de 1 mN/m a 0.025 mN/m (Rudin, Bernard y Wasan, 1995). ⁽¹⁴⁾ De acuerdo con el comportamiento de fases elaborado por Wade, Morgan, Jacobson y Schechter (1977), el valor más bajo de tensión interfacial ocurre cuando la fase sin tensoactivo (fase aceitosa y/o la fase que contiene la salmuera) se disolvió al máximo en la fase intermedia, la cual contiene el tensoactivo. ⁽¹⁴⁾

Debido a que los tensoactivos tienen un precio elevado, las concentraciones bajas de tensoactivo son comúnmente estudiadas en el proceso de inyección. Los resultados son satisfactorios dado que los tensoactivos son muy efectivos a bajas concentraciones. El desplazamiento de un sistema de baja concentración de tensoactivo depende principalmente de la utilidad del sistema reduciendo la tensión interfacial (Amaefule y Handy, 1982). ⁽¹⁴⁾

Valores bajos de tensión interfacial entre la fase aceitosa y acuosa han sido observados cuando las concentraciones de tensoactivo se encuentran por debajo de 0.5 %w. ⁽¹⁴⁾ Sin embargo, existen estudios donde se obtienen valores ultra bajos de tensión interfacial utilizando formulaciones tensoactivo-alcohol con altas concentraciones de tensoactivo (5 %w) variando la concentración de alcohol en un

rango de 1-10 %w. ⁽¹¹⁾ La obtención de los valores ultra bajos de tensión interfacial depende fuertemente del electrolito, así como de la concentración de tensoactivo y la longitud de la cadena del aceite. ⁽¹¹⁾

Las interacciones de tensoactivos reducen las saturaciones residuales entonces las permeabilidades relativas se incrementan. Sheng (2011) analizó las relaciones de permeabilidad de una fase acuosa a una fase oleica partiendo de datos relativos de permeabilidad y encontró que la relación relativa de permeabilidad disminuye en un rango alto de saturación de la fase acuosa, cuando la tensión interfacial disminuye. Entonces la eficiencia del barrido de aceite es mejorada debido a la inyección de tensoactivos.

Las concentraciones de tensoactivos utilizadas en pruebas piloto son de 0.2-0.3 %w. ⁽²²⁾

Similarmente, en el caso de la inyección de tensoactivos, es primordial que los estudios de laboratorio se enfoquen en investigar los efectos de la salinidad, temperatura del yacimiento, la naturaleza del aceite y la concentración de los tensoactivos ya que son variables que influyen enormemente en la reducción de la tensión interfacial entre el fluido inyectado y el aceite del yacimiento. Por su parte, los estudios de comportamiento de fases permiten determinar las concentraciones óptimas a inyectar, minimizando así los costos del proyecto ⁽⁷⁾.

Otra razón importante para investigar la inyección de tensoactivos a bajas concentraciones con aditivos es para reducir los costos del proceso, ya que los tensoactivos son comúnmente más caros que los alcoholes o los álcalis.

Debido a esto mientras se diseña una formulación óptima para obtener valores ultra bajos de tensión interfacial, se tiene que tomar en cuenta el costo final de la formula.

1.3. Efectos Sinérgicos.

En prácticamente todas las aplicaciones, se utilizan mezclas de tensoactivos en vez de emplearlos individualmente.

En muchas aplicaciones se utilizan mezclas de tensoactivos en vez de tensoactivos individuales con el propósito de mejorar las propiedades del producto. Se puede utilizar una mezcla de dos tensoactivos con diferente carga ya que la mezcla de ciertos tipos de tensoactivos ayudará a conseguir una tensión interfacial aún más baja comparada con utilizar solo uno de los componentes de la mezcla. ⁽¹⁴⁾

En la mayoría de los casos cuando se mezclan deliberadamente los diferentes tipos de tensoactivos, lo que se busca es la sinergia, es decir la condición cuando las propiedades de la mezcla son superiores a las alcanzadas con los componentes individuales por si mismos (con ello se mejora la eficiencia de desorción del hidrocarburo), por lo tanto, la sinergia es la energía de cambio molecular de la mezcla de tensoactivos diferentes. La sinergia está influenciada por los tipos de interacciones moleculares en la solución, por la fuerza de Van der Waals, la fuerza de Coulomb y el enlace por puente de hidrógeno. ⁽⁹⁾ Todas estas interacciones se relacionan con la estructura molecular de los tensoactivos, por lo tanto, el estudio de la relación entre la estructura de los tensoactivos es muy importante. Aunque algunas reacciones sinérgicas entre ciertos tensoactivos es conocida y ha sido usada por años, la investigación de sinergismo en términos cuantitativos es muy reciente y se basa en determinar las interacciones moleculares entre tensoactivos. ⁽⁹⁾ Conociendo las propiedades individuales de los tensoactivos y los valores de los parámetros de interacción molecular, es posible predecir si puede haber sinergismo en una mezcla de tensoactivos. Cuando se mezclan dos tensoactivos con diferentes estructuras moleculares, el intercambio de energía molecular a menudo se produce por el intercambio de las fuerzas intermoleculares entre ellos. ⁽⁹⁾

Las interacciones moleculares entre dos tensoactivos adsorbidos en varias interfaces son medidas con el parámetro β , que indica la naturaleza y la fuerza de

estas interacciones. El valor del parámetro beta está relacionado con el cambio de energía libre sobre la mezcla de dos tensoactivos (Ecuación 1.2):

$$\Delta G = \beta X(1 - X)RT$$

Ecuación 1.2 Cambio de energía libre sobre la mezcla de dos tensoactivos.

Donde X es la fracción mol del primer tensoactivo en la mezcla (en base únicamente de tensoactivo) adsorbida en la interface y $(1 - X)$ es la fracción mol del segundo tensoactivo.

La ecuación de la solución regular (Rubingh, 1979) para β es la siguiente (Ecuación 1.3):

$$\beta = \left[W_{AB} - \left(\frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} \right) \right] RT$$

Ecuación 1.3 Solución regular.

Donde W_{AB} es la energía de interacción molecular entre los tensoactivos mezclados, W_{AA} es la energía de interacción molecular entre el primer tensoactivo antes de mezclarse con el segundo, W_{BB} es la energía de interacción molecular entre el segundo tensoactivo antes de mezclarse con el primero, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. ⁽²¹⁾ Es conveniente una forma de entender su significado. Para interacciones de atracción, el signo de β es negativo, para interacciones de repulsión es positivo. Entonces un valor negativo de β indica que cuando se mezclan dos tensoactivos pueden experimentar una gran atracción o poca repulsión, un valor positivo de beta indica poca atracción o mucha repulsión en la mezcla en relación con su estado previo. ⁽²¹⁾ Un valor cercano a cero indica que no hay cambios o muy pocos en las interacciones al mezclar. ⁽²¹⁾

De las propiedades relevantes de los tensoactivos individuales y de los valores de los parámetros de interacción molecular, es posible predecir si la sinergia existirá en la mezcla de tensoactivos y/o la cantidad de materiales a la que el sinergismo

será el máximo y el valor óptimo de la propiedad superficial pertinente en ese punto.

Actualmente las mezclas que contienen solo dos tensoactivos han sido investigadas. Sin embargo, el método es teóricamente aplicable a cualquier número de componentes (Holland, 1983). En un sistema multicomponente la interacción más fuerte entre dos tensoactivos usualmente determina las propiedades del sistema entero y la evaluación de esa interacción probablemente será suficiente para permitir una predicción de las propiedades de la mezcla.

En la literatura ⁽²¹⁾ se pueden encontrar listas con valores de parámetros de interacción molecular para mezclas de tensoactivos de muchos tipos. La mayoría de las mezclas muestran un valor de beta negativo, que indica una mayor atracción después de haber sido mezclados.

La interacción entre dos tensoactivos se debe principalmente a las fuerzas electroestáticas. Las fuerzas de las interacciones atractivas electroestáticas decrecen en el siguiente orden: aniónico - catiónico > aniónico - anfótero capaz de aceptar un protón > catiónico - anfótero capaz de perder un protón > aniónico - POE (polioxietileno) no iónico > catiónico - POE no iónico. ⁽²¹⁾

Las mezclas de tensoactivo con el mismo tipo de carga (aniónico - aniónico, catiónico - catiónico, no iónico - no iónico, anfótero - anfótero) muestran solo interacciones débiles (valores negativos de β , en el orden de -1 o menos) en una interface solución acuosa - aire, sin embargo, pueden mostrar interacciones significativas en otras interfaces. ⁽²¹⁾

Los grandes valores negativos de β observados en los casos de dos tensoactivos con cargas opuestas son consecuencia de las interacciones electroestáticas atractivas que experimentan después de ser mezclados. ⁽²¹⁾

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que los valores experimentales pueden variar de los obtenidos teóricamente para las condiciones donde se pueda presentar la máxima sinergia, por lo que los cálculos deben ser usados para propósitos de estimación, tal condición se observa claramente cuando los

tensoactivos comerciales contienen impurezas, ocasionando que los parámetros de interacción molecular sean diferentes a los registrados en la bibliografía de los tensoactivos nominales. Cuando se sospecha de la presencia de estas impurezas, es conveniente obtener los valores de interacción experimentalmente.

1.4 Solubilidad.

Existen dos criterios esenciales para que el proceso de inyección de compuestos químicos se lleve a cabo exitosamente. El primero como ya se mencionó anteriormente es que la tensión interfacial debe reducirse a un valor crítico para superar las fuerzas capilares que retienen el aceite residual en los poros de la roca. El segundo criterio involucra la mala solubilidad de las formulaciones generando pérdidas de tensoactivo en la roca de yacimiento, las cuales deben ser pequeñas e incluso deberían de eliminarse completamente.

Con una mala solubilidad, la concentración de la sección efectiva del tensoactivo es relativamente baja en comparación con los tensoactivos con buena solubilidad. La mala solubilidad de las formulaciones resulta en una alta adsorción después de que la solución de tensoactivo entra en contacto con la roca. ⁽¹⁴⁾

Los mecanismos para que ocurran las pérdidas de tensoactivo incluyen: retención de partículas ricas en tensoactivo, fases líquidas ricas en tensoactivo inmiscibles, adsorción en las paredes de los poros o minerales asociados y partición del tensoactivo en una fase oleosa residual; también se pueden presentar pérdidas de tensoactivo debido a la precipitación del tensoactivo causado por las salmueras del yacimiento con alta salinidad y la presencia de iones divalentes, esto genera un aumento en la cantidad de tensoactivo junto con pérdidas económicas y baja recuperación de aceite. ⁽¹⁹⁾

Considerando la importancia que generan las pérdidas de tensoactivo en la obtención de un proceso exitoso, es relevante mejorar la solubilidad de las formulaciones de tensoactivo, ya que solo una solución casi clara es capaz de propagarse profundamente dentro del yacimiento para generar las interacciones necesarias entre las moléculas de tensoactivo y el aceite crudo. ⁽¹⁴⁾

Esto se puede obtener adicionando co-tensoactivos con un bajo peso equivalente. Por otro lado, muchas formulaciones contienen alcohol, comúnmente llamados cosolventes (también llamados co-tensoactivos) tales como los alcoholes de cadena corta. ⁽¹⁹⁾ La presencia de iones divalentes en las salmueras se puede tratar con la adición de un agente quelante.

Aparte de las pérdidas de tensoactivo, existen otros problemas que deben ser considerados; la salinidad óptima y el nivel de pH son importantes entre ellos ya que la tensión interfacial puede modificarse debido a estos parámetros. ⁽¹⁴⁾

La optimización de una formulación de tensoactivos para un aceite dado se puede lograr con los siguientes criterios:

- 1- Una apropiada selección de tensoactivo y alcohol.
- 2- La adecuada selección de la relación alcohol-tensoactivo presente en la formulación.

El proceso de optimización no es un procedimiento trivial dado que las relaciones alcohol-tensoactivo pueden variar en un amplio rango. ⁽¹¹⁾ Por lo que las pruebas experimentales son fundamentales a la hora de establecer la mejor relación alcohol-tensoactivo para el sistema a evaluar.

1.4.1 Cosolventes.

La inyección de compuestos químicos está limitada considerablemente por el costo de los químicos como los tensoactivos. Sin embargo, en la literatura se ha mostrado que el uso de aditivos tal como los alcoholes posee la capacidad de reducir la tensión interfacial entre el tensoactivo y el aceite, incluso cuando es agregado en bajas concentraciones; como consecuencia: el costo de los químicos es reducido utilizando concentraciones bajas de tensoactivo y con la adición de un alcohol. Algunos alcoholes comúnmente empleados en el proceso de inyección de compuestos químicos son el etanol y el propanol ⁽²⁾.

1.4.2 Propiedades físicas y solubilidad de los alcoholes.

La mayoría de los alcoholes comunes, de hasta 11 o 12 átomos de carbono, son líquidos a temperatura ambiente.

Los puentes de hidrógeno son un tipo de enlace que tiene una fuerza de aproximadamente 21 kJ (5 kcal) por mol: son más débiles que los enlaces covalentes típicos de 300 a 500 kJ, pero mucho más fuertes que las atracciones dipolo-dipolo. ⁽²⁷⁾

El agua y los alcoholes tienen propiedades parecidas porque contienen grupos hidroxilo que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno. Los alcoholes forman enlaces por puente de hidrógeno con el agua (Figura 1.3), y varios de los alcoholes de baja masa molecular son miscibles con el agua (solubles en cualquier proporción). ⁽²⁷⁾

Anteriormente se mencionó al alcohol como un tensoactivo no iónico, esto se debe a que el grupo hidroxilo posee un carácter hidrofílico debido a su afinidad por el agua y otras sustancias polares. El grupo alquilo del alcohol posee un carácter hidrofóbico ya que actúa como un alcano; quebranta la red de enlaces por puente de hidrógeno y las atracciones dipolo-dipolo de un disolvente polar como el agua. ⁽²⁷⁾ El grupo hidroxilo es muy polar y es capaz de establecer puentes de hidrógeno con otras moléculas de alcohol.

El grupo alquilo hace menos hidrofílico al alcohol, aunque le da solubilidad en disolventes orgánicos polares. La solubilidad del alcohol en agua disminuye conforme el grupo alquilo se hace más grande porque el grupo hidroxilo constituye una parte relativamente pequeña en comparación con la porción del alquilo.

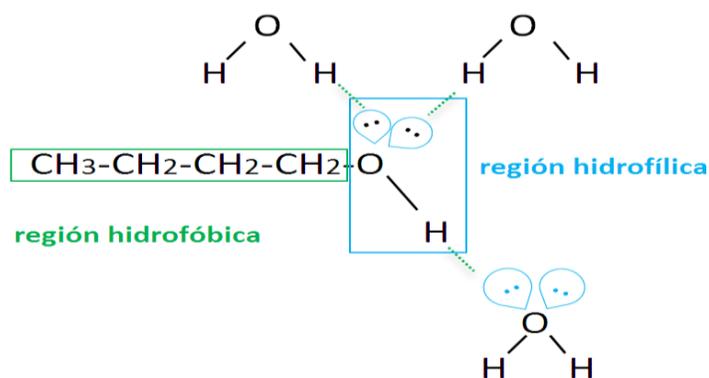


Figura 1.3 Formación de puentes de hidrógeno del butanol con el agua. ⁽²⁷⁾

1.4.3 Mezcla tensoactivo-alcohol.

Originalmente los alcoholes fueron adicionados a los tensoactivos para mejorar su solubilidad ⁽²⁶⁾ en muchos casos los alcoholes pueden aumentar la solubilidad en agua de los tensoactivos y disminuir la adsorción del tensoactivo en las paredes de los poros ⁽²⁵⁾, sin embargo, los alcoholes han jugado un rol preponderante en modificar las propiedades interfaciales de los tensoactivos. Algunas de las aplicaciones más comunes son las siguientes: cristal líquido, adsorción, punto de nube, fenómeno de reparto, emulsión, polaridad del solvente, tensión interfacial, soluciones micelares y mojabilidad. ⁽¹⁷⁾

Los alcoholes mezclados con tensoactivos forman puentes de hidrógeno con el agua. El alcohol puede tener el potencial para lograr un equilibrio hidrofílico. ⁽⁹⁾ Dichas condiciones, indican que para determinados tensoactivos se puede obtener una miscibilidad con el agua generando una disolución clara debido a la formación de puentes de hidrógeno a una determinada concentración adicionada de alcohol.

Otro motivo por el cual los alcoholes son añadidos es para ajustar la salinidad óptima de las formulaciones que contienen tensoactivos aniónicos. ⁽⁴⁾ Algunos experimentos indican que cuando el peso molecular del alcohol aumenta, disminuye la salinidad óptima afectando la obtención de una máxima solubilización. ⁽²⁶⁾

Existen experimentos que demuestran como la tensión interfacial de las mezclas alcohol-tensoactivo aumenta conforme se incrementa la concentración de alcohol,

incluso a concentraciones mayores de 10 %w, se encuentran incrementos en el orden de magnitud. Estos resultados indican que la tensión interfacial óptima depende de la cantidad de alcohol añadida y es casi independiente del tipo de alcohol. ⁽²⁵⁾

1.4.4 Quelantes.

Existen diferentes métodos químicos y mecánicos de remoción de incrustaciones en la industria petrolera, por ejemplo, la implementación de agentes quelantes, los cuales son sustancias orgánicas cargadas negativamente, cuyas moléculas pueden formar varios enlaces con un simple ion metal, a través de enlaces covalentes coordinados solubles en agua; a este proceso se le conoce como quelación, el cual culmina en la formación de estructuras estables de tipo anillo que rodean los iones metálicos, tales como Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y Ba^{2+} , quienes ocupan la totalidad de sus sitios de coordinación, desactivando así las interacciones con otros iones en solución, haciendo un compuesto estable y fácil de disolver. Un ejemplo de este tipo de reacciones se presenta en la Figura 1.4. La influencia de agentes quelantes en procesos de disolución los hace versátiles y favorables en diferentes aplicaciones.

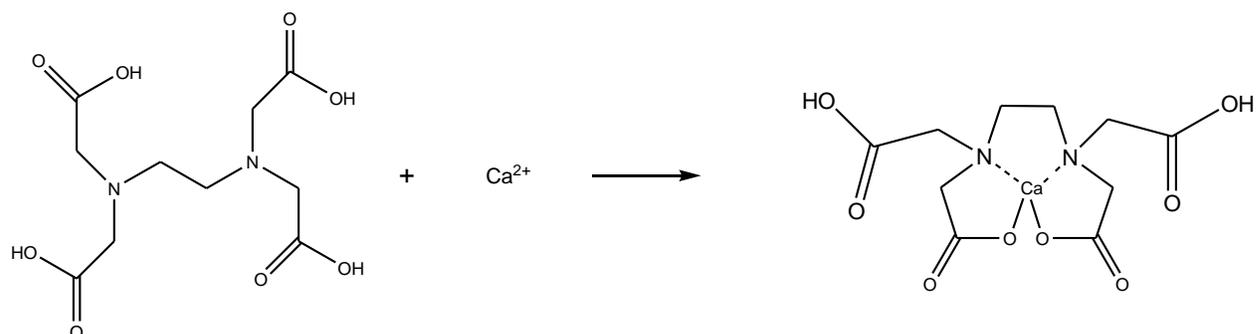


Figura 1.4 Reacción de quelación entre el ion Ca^{2+} con el EDTA.

En los tratamientos de estimulación, los agentes quelantes ofrecen diversas ventajas, tales como: velocidades de reacción retardadas, tasas de corrosión bajas y beneficios para el medio ambiente; otra de sus aplicaciones es la remoción de incrustaciones.

1.4.5 Aplicaciones de los quelantes en la industria petrolera.

Algunos de los quelantes más utilizados en la industria petrolera se muestran en la Figura 1.5.

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), y sus derivados han sido utilizados ampliamente para el control de la precipitación de hierro, y para la disolución de incrustaciones o agentes espesantes en fluidos de perforación de yacimientos como los son las formulaciones de tensoactivo.

Los agentes quelantes derivados de ácido hidroxiamonopolicarboxílico (HACA), poseen la ventaja adicional de la alta solubilidad en ácido y su rol principal es la acidificación matricial, (Frenier, 2000).

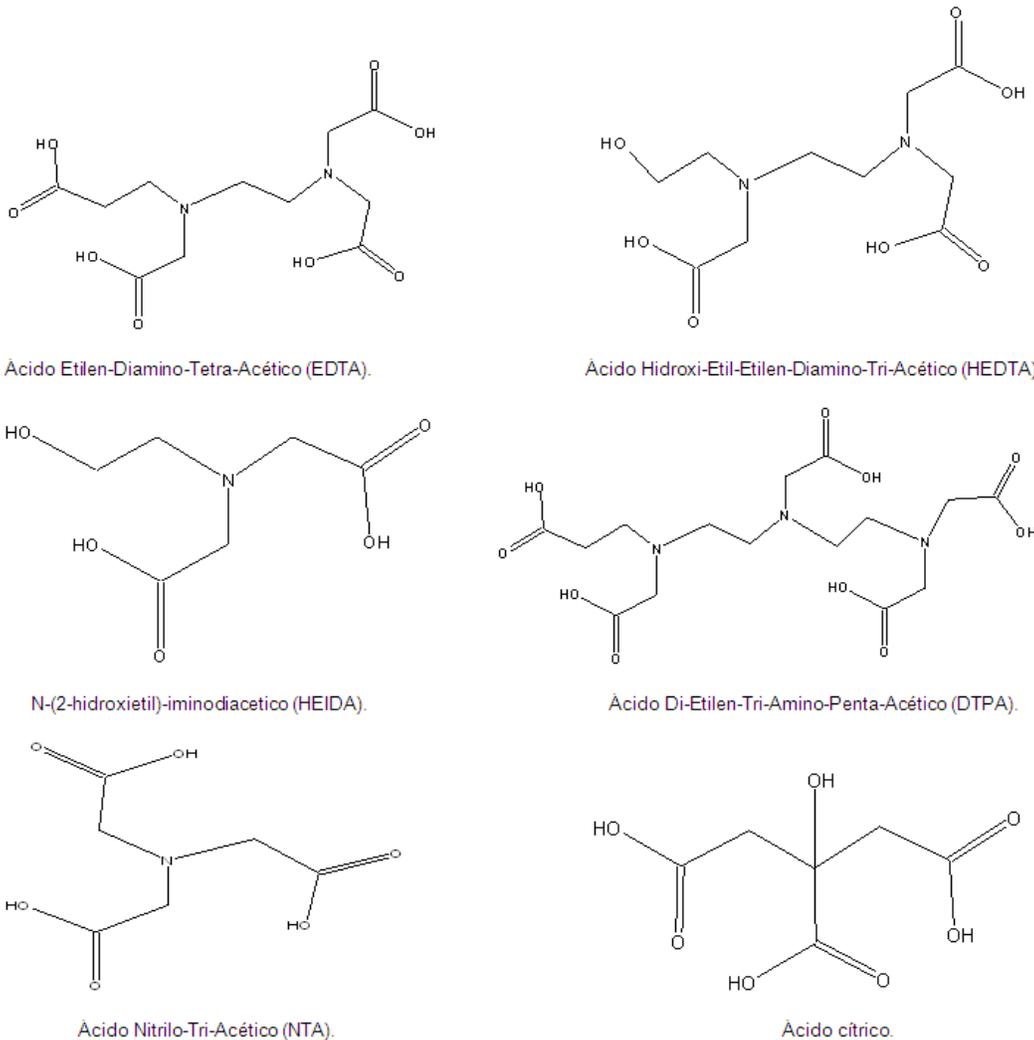


Figura 1.5 Estructuras de agentes quelantes.

Existen experimentaciones en la industria petrolera utilizando agentes quelantes, por ejemplo, Sopngwi et al., 2014, evaluaron en campo, la aplicación de un tratamiento de estimulación con un agente quelante en combinación con ácido fluorhídrico en un pozo del Golfo de México, productor en la Formación Plioceno, teniendo éxito en la restauración de la permeabilidad en la vecindad del pozo, así como disolviendo los aluminosilicatos, finos e incrustaciones de CaCO_3 y BaSO_4 .

Ahmed et al., 2013, realizaron un estudio en un pozo del Medio Oriente utilizando agentes quelantes con el objeto de disolver muestras de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3) encontradas en los equipos de bombeo electro centrífugo, logrando liberar el eje atascado y restableciendo la producción original.

(5)

Capítulo II Antecedentes

Se considera generalmente que aproximadamente solo un tercio del petróleo presente en los yacimientos conocidos es económicamente recuperable con la tecnología establecida (por ejemplo, la recuperación primaria basada en presión de gas y otras fuerzas naturales en el yacimiento y la recuperación secundaria utilizando inyección de agua). Ha sido objetivo de la industria el desarrollo de procesos mejorados para incrementar la recuperación en general. ⁽¹⁰⁾

2.1 Recuperación de hidrocarburos.

Los procesos de recuperación de hidrocarburos se han dividido en tres categorías de acuerdo con su orden cronológico y dependiendo de la vida productiva de un yacimiento de la siguiente forma: primaria, secundaria y terciaria ⁽⁷⁾ (Figura 2.1).

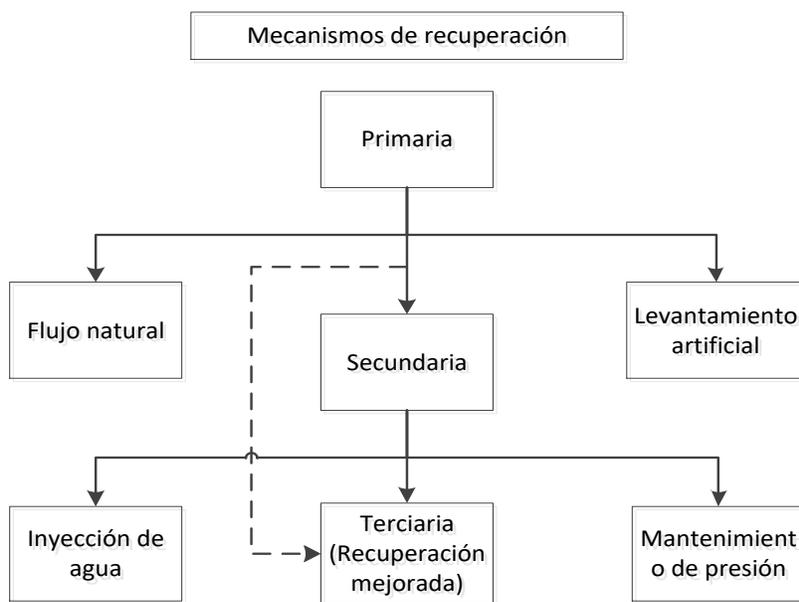


Figura 2.1 Recuperación convencional. ⁽¹³⁾

Se sabe que los métodos de recuperación primaria y secundaria únicamente obtienen una baja eficiencia de recuperación, la cual es cercana al 40 %. Los métodos de recuperación primaria se basan principalmente en la presión del yacimiento y los métodos de recuperación secundaria involucran la inyección de agua, gas natural y materiales similares.

2.1.1 Recuperación primaria.

La recuperación primaria se refiere al proceso de producción de fluidos (petróleo, gas y agua) utilizando únicamente la energía propia del yacimiento y de su acuífero asociado en caso de tenerlo. El comportamiento de recuperación primaria está regido por las fuerzas que intervienen en el flujo de fluidos a través de un medio poroso: fuerzas viscosas, gravitacionales y capilares; no requiere la inyección de fluidos externos o calor como energía motora. Este proceso de recuperación agrega energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento.

La energía del yacimiento se proporciona por los siguientes mecanismos: expansión de la roca, empuje por gas disuelto, afluencia de agua, expansión del casquete de gas, empuje hidráulico, segregación gravitacional y empuje combinado ⁽¹⁾.

2.1.2 Recuperación secundaria.

La recuperación secundaria hace referencia a la producción de fluidos por medio de una energía externa, proporcionada al yacimiento mediante la inyección de fluidos inmiscibles, como los son la inyección de agua o gas, principalmente con el propósito de mantener la presión y la eficiencia volumétrica de barrido.

Este proceso se aplica cuando el yacimiento no cuenta con la energía suficiente para explotarse de manera óptima, puede implementarse una vez que el yacimiento ha agotado buena parte de su energía, por medio de recuperación primaria, o bien desde el inicio de la explotación si se analiza que la energía del yacimiento puede mejorarse por la recuperación secundaria ⁽¹⁾.

Al implementar un proceso de recuperación secundaria se busca reemplazar, total o parcialmente, un mecanismo primario por uno secundario, basado en un desplazamiento inmiscible.

2.1.3 Recuperación avanzada (IOR).

La recuperación avanzada se refiere a cualquier técnica de recuperación utilizada para incrementar la recuperación de aceite por cualquier medio posible. Dichas técnicas pueden incluir a la recuperación secundaria y los métodos de recuperación terciaria; sin embargo, también abarcan un amplio rango de actividades de ingeniería petrolera, como estrategias operacionales relacionadas con incrementar la eficiencia de barrido con pozos de relleno, la caracterización del yacimiento, gestión mejorada del yacimiento, perforación de pozos, la mejora en la eficiencia de barrido, pozos horizontales, polímeros para el control de la movilidad, así como prácticas de caracterización y administración avanzada de yacimientos ⁽⁷⁾.

Aparentemente ha sido acordado entre los profesionales dedicados al estudio del petróleo, que IOR (recuperación avanzada por sus siglas en inglés) es un término general que abarca la mejora de la recuperación de aceite por cualquier medio; la recuperación mejorada tiende a relacionarse como un concepto en específico y puede ser considerado como un subconjunto de la recuperación avanzada. De acuerdo con Taber (1997^a), la recuperación mejorada simplemente significa que algo que no sea agua corriente o salmuera se inyecta en el yacimiento, mientras que IOR es un término usado en general.

Los términos de recuperación mejorada y recuperación avanzada deben referirse a procesos de yacimiento. ⁽²³⁾

2.1.4 Recuperación mejorada (EOR).

Los altos precios del aceite crudo y la futura demanda energética mundial hacen necesario que las compañías petroleras implementen procesos de recuperación terciaria o recuperación mejorada de aceite (EOR por sus siglas en inglés).

Posterior a la implementación de la recuperación secundaria, aún queda petróleo que se encuentra retenido en el medio poroso; por lo tanto, se pueden implementar procesos definidos como la recuperación terciaria. ⁽¹⁾

Los métodos terciarios han sido investigados para recuperar el aceite residual el cual es atrapado en los poros de la roca. Para movilizar el aceite atrapado en los conductos de la roca se necesita reducir las fuerzas capilares que lo retienen. Esta tarea puede cumplirse reduciendo la tensión interfacial entre el aceite residual y la salmuera de yacimiento. ⁽¹⁸⁾

Estos procesos involucran la inyección de fluidos que han sido diseñados para incrementar la porción del embalse que se está contactando y para hacer un mejor trabajo de movilización de aceite que el obtenido por el método de la inundación de agua.

La recuperación mejorada de aceite es la recuperación mediante la inyección de gases, compuestos químicos y/o energía térmica en el yacimiento o materiales que comúnmente están en el yacimiento pero que son inyectados a condiciones específicas con el fin de alterar considerablemente el comportamiento fisicoquímico de los fluidos del yacimiento, lo cual requiere, de un proceso para cambiar las interacciones existentes roca/aceite/salmuera del yacimiento y no está restringido a una fase particular como se definió anteriormente, en la vida productiva del yacimiento. A continuación, se muestra algunos de los procesos:

Recuperación térmica: combustión in situ, inyección de aire a alta presión: remojo de vapor, humareda cíclica e inundación de vapor soplado, impulsión de agua caliente, electromagnético y extracción de vapor de gas solvente (VAPEX).

Inyección miscible: CO₂, nitrógeno, gas de combustión, solventes, hidrocarburos

Inyección de compuestos químicos: polímeros, geles, tensoactivos, álcalis, espumas y sus combinaciones

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama simplificado de algunos métodos de recuperación mejorada que normalmente se llevan a cabo en actividades de explotación de petróleo. ⁽¹⁶⁾

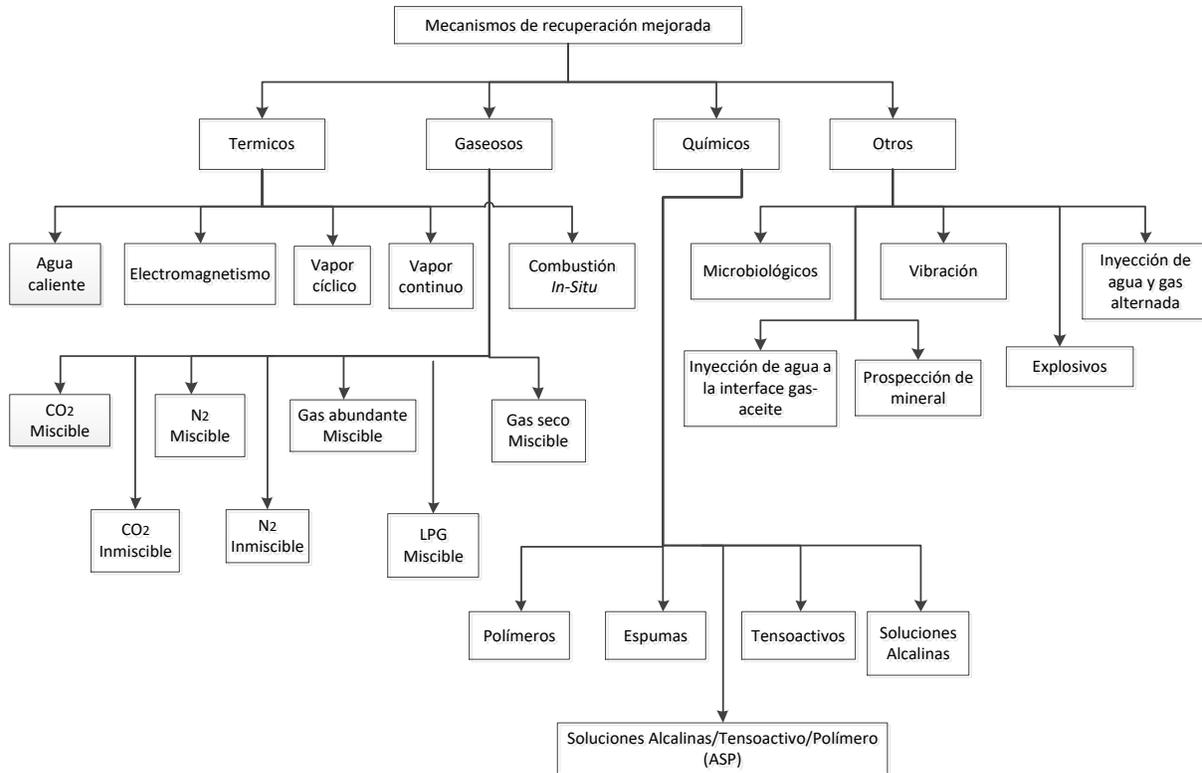


Figura 2.2 Clasificación de los procesos de recuperación mejorada.

La clasificación nunca será satisfactoria porque muchos procesos pueden ser combinados. Es importante señalar que los métodos de EOR no se restringen a métodos de una etapa de producción dada (primaria, secundaria o terciaria).⁽⁷⁾ Taber, Melrose y Brandner establecieron que la recuperación terciaria de aceite por un proceso de inundación inmiscible debería de ser posible a bajos números capilares.⁽²⁶⁾ El objetivo final de los procesos EOR es aumentar la eficiencia global de desplazamiento de aceite, que es una función de la eficiencia de desplazamiento microscópico y macroscópico. En función del equilibrio global de materiales del yacimiento, la eficiencia general de recuperación de petróleo (E_{ro} , Ecuación 2.1) se puede definir como:

$$E_{ro} = \frac{N_P}{N}$$

Ecuación 2.1 Eficiencia general de recuperación de petróleo.

Donde N es el aceite original, N_p es el aceite recuperado después de un proceso de recuperación. ⁽²⁵⁾ La eficiencia global consiste en la eficiencia microscópica o de desplazamiento (E_{do}) y la eficacia de barrido macroscópico o volumétrico (E_{vo}) como se indica en la Ecuación 2.2:

$$E_{ro} = E_{vo}E_{do} = E_aE_vE_{do}$$

Ecuación 2.2 Eficacia de barrido macroscópico o volumétrico.

Donde E_a es la eficiencia de desplazamiento por área y E_v es la eficiencia de desplazamiento vertical. ⁽¹⁶⁾

La eficiencia microscópica o de desplazamiento se refiere al desplazamiento o la movilización de petróleo en la escala de poros y mide la efectividad del fluido de desplazamiento al mover el aceite en aquellos lugares de la roca cuando el fluido de desplazamiento entra en contacto con el aceite. Es la relación entre la cantidad de aceite recuperado y el aceite inicialmente presente en el volumen barrido y se puede expresar en términos de saturación de acuerdo a la Ecuación 2.3:

$$E_{do} = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}}$$

Ecuación 2.3 Relación entre la cantidad de aceite recuperado y el aceite inicial presente en el volumen barrido.

Donde S_{oi} es la saturación de petróleo inicial y S_{or} es la saturación de petróleo residual después del proceso de recuperación de petróleo. ⁽¹⁶⁾

La eficiencia de desplazamiento es una función del tiempo, viscosidades líquidas, permeabilidades relativas, tensiones interfaciales, humectabilidad y presiones capilares. Incluso si todo el aceite entrara en contacto con el agua inyectada durante la inyección de agua, aún quedaría algo de petróleo en el depósito. Esto se debe a la retención de las gotas de aceite por las fuerzas capilares debido a la alta tensión interfacial entre el agua y el aceite.

Resumiendo, la eficiencia microscópica se puede aumentar reduciendo las fuerzas capilares o la tensión interfacial entre el fluido desplazable y el aceite o disminuyendo la viscosidad del aceite.

La eficiencia de desplazamiento se caracteriza por el número capilar N_c , una relación de fuerzas capilares viscosas a locales. Se puede mejorar aumentando la fuerza viscosa y reduciendo las fuerzas capilares.

La fuerza viscosa ayudará a la movilización del petróleo, mientras que las fuerzas capilares favorecen la captura de petróleo.

La eficiencia de barrido macroscópico o volumétrico se refiere a la efectividad del o de los fluidos de desplazamiento al entrar en contacto con el depósito en un sentido volumétrico. La eficiencia de barrido volumétrico indica la efectividad del fluido de desplazamiento al barrer el volumen de un depósito, tanto vertical como horizontalmente, así como la eficacia con que el fluido desplaza el petróleo, dirigiéndolo hacia los pozos de producción. Depende del patrón de inyección seleccionado, el carácter y la ubicación de los pozos, las fracturas en el yacimiento, la posición del gasóleo, los contactos agua-aceite, el espesor del yacimiento, la heterogeneidad, la relación de movilidad, la diferencia de densidad entre el desplazamiento y el fluido movilizado y el caudal.

Por lo general, la eficiencia del barrido puede descomponerse como el producto de la eficiencia del barrido superficial y la eficiencia del barrido vertical.

La eficiencia de barrido superficial representa la fracción del área de formación total barrida por el agente de desplazamiento inyectado; La eficiencia del barrido vertical denota la fracción del volumen total de la formación en el plano vertical barrido por el agente de desplazamiento inyectado.

La eficacia del barrido puede mejorarse enormemente con métodos de control de la movilidad, como polímeros, espumas e inyección de WAG (agua y gas alternado). El polímero en el proceso ASP podría aumentar significativamente la eficiencia del barrido. ⁽¹⁶⁾

2.1.5 Criterios de selección para procesos químicos.

Muchos parámetros pueden afectar los procesos químicos de recuperación mejorada, sin embargo, los parámetros más críticos deben ser la temperatura del yacimiento, salinidad de la formación y contenidos divalentes, contenido de arsénica y la viscosidad del aceite. Para la inyección con polímero, la permeabilidad es otro parámetro crítico.

Formación: Casi todas las aplicaciones de recuperación mejorada han sido en depósitos de arsénica, excepto por algunos proyectos que se llevaron a cabo en depósitos carbonatados. Una de las razones por las que hay poca aplicación en yacimientos carbonatados es porque los tensoactivos aniónicos poseen una alta adsorción en los carbonatos. Por lo tanto, los contenidos de arsénica deben ser pequeños para que la aplicación de un proceso químico sea efectiva.

Composición y viscosidad del aceite: La composición del aceite es muy importante para la inyección de álcali y tensoactivo porque distintos tensoactivos deben ser seleccionados para distintos aceites, pero no es crítico para la inyección de polímeros. De acuerdo con Taber (1997), la viscosidad del aceite debe ser menor a 35 mPa*s para proyectos que involucren álcali/tensoactivo y para la inyección de polímero la viscosidad puede ser de 10 a 150 mPa*s. Recientemente ha existido interés en la inyección de compuestos químicos para aceites con altas viscosidades.

Salinidad del agua de formación y divalentes: La salinidad del agua de formación y divalentes son críticos para los procesos de recuperación mejorada que involucran tensoactivos y polímeros. Aunque los proveedores químicos afirman que sus productos pueden ser tolerantes a altas salinidades, la mayoría de los procesos químicos han sido aplicados en yacimientos de baja salinidad. De tener una dureza con valores cercanos a 1000 ppm es necesaria la adición de agentes quelantes. Se debe enfatizar que los límites de salinidad y divalentes dependen del tipo de polímero usado.

Temperatura de yacimiento: De acuerdo con Taber (1997), la temperatura de yacimiento debe ser menor a 93°C para proyectos de álcali-tensoactivo-polímero,

algunos proveedores químicos afirman que el polímero se puede inyectar a una temperatura de 120 °C.

Permeabilidad de formación: Una alta permeabilidad es favorable para la inyección de compuestos químicos, y es crítico para la inyección de polímero. Baja permeabilidad de formación tendrá inyectividad y problemas de retención excesivos.

Dentro de los parámetros discutidos anteriormente, la temperatura de yacimiento y la salinidad del agua son los parámetros más críticos. ⁽²³⁾

2.1.6 Proceso ASP.

En la química moderna de la recuperación mejorada, el objetivo más importante es reducir la cantidad inyectada de químicos y explorar la sinergia de los diferentes procesos. Como resultado de este esfuerzo se obtuvo el proceso ASP.

ASP es la abreviación en inglés del proceso de inyección de álcali-tensoactivo-polímero (alkaline-surfactant-polymer flooding). Esta recuperación mejorada de aceite por químicos involucra la mezcla de un álcali, un tensioactivo y un polímero antes de la inyección en el yacimiento para mejorar la recuperación. Al inyectar estos químicos en el yacimiento tanto microscópica como macroscópicamente, la eficiencia de barrido de aceite puede ser mejorada significativamente manipulando las interacciones entre la salmuera, el aceite y la roca, incluyendo tensión interfacial, la miscibilidad de los fluidos, la mojabilidad de la roca, presión capilar, la viscosidad agua/aceite, etc.

La inundación del polímero-surfactante-álcali mejora la eficiencia del desplazamiento microscópico al reducir la tensión interfacial entre el agua y aceite a través de la adición de un surfactante al agua, mientras que al mismo tiempo que se combina la movilidad del aceite y el agua mediante la adición de polímero.

El álcali también se agrega al agua para reducir la adsorción del surfactante en las paredes de los poros y para controlar la salinidad local con la finalidad de garantizar una tensión interfacial mínima y alterar la humectabilidad de la roca. El

proceso ASP puede mejorar significativamente la recuperación de petróleo, con un costo adicional por barril relativamente bajo para pozos ubicados en tierra. ⁽¹⁶⁾

Los tensoactivos y los álcalis en un proceso ASP pueden ayudar a reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua. Grandes macromoléculas de polímero incrementaran la viscosidad de la fase de desplazamiento (fase acuosa) resultando en una disminución de la movilidad del agua y en una eficiencia de barrido mejorada.

Los procesos a base de tensoactivos, especialmente el proceso ASP ha sido identificado como un proceso de recuperación química mejorada del petróleo (CEOR por sus siglas en inglés), dicho proceso es rentable ya que produce altas tasas de recuperación (superiores al 20%) en algunos yacimientos petrolíferos como el yacimiento Daqing en China. Mientras que otros procesos de recuperación mejorada han sufrido inconvenientes como las pérdidas por adsorción de los tensoactivos. La adición del álcali en la inyección de tensoactivos y polímeros en 1980 redujo la cantidad de tensoactivo requerida y fue cuando el proceso se le llamo ASP. ⁽¹⁰⁾

La obtención de un comportamiento de fase química combinada del tensoactivo inyectado y el tensoactivo natural generado in situ es una de las principales ventajas del proceso ASP sobre otros métodos. El proceso ASP implica la inyección de una solución que contiene polímero, álcali y tensoactivos en un campo petrolífero maduro o agotado con el objetivo de lograr la química óptima para grandes volúmenes de inyección al menor costo. La mezcla de álcali-tensoactivo forma una emulsión con el aceite, la cual es barrida y desplazada del depósito utilizando una unidad de polímero.

Es importante considerar que en la inyección de compuestos químicos de álcali-tensoactivo-polímero (ASP), la temperatura, salinidad, mineralogía de la formación y permeabilidad, tendrán un impacto fuerte en el diseño y efectividad de este tipo de desplazamiento.

Con base en la mineralogía y número ácido del petróleo, se definirá la factibilidad de inyectar un álcali; el tensoactivo ayudará a disminuir la tensión interfacial y un cambio en la mojabilidad de la roca; además favorecerá la unión de glóbulos de petróleo atrapado hasta lograr una fase continua que podrá desplazarse en el medio poroso; mientras que con el polímero se incrementará la viscosidad del fluido desplazante, con lo cual se modificará de manera favorable la relación de movilidad, así como la eficiencia real de barrido.

Durante un proceso de ASP parte del álcali puede consumirse por la precipitación, neutralización y por reacciones con arcilla. French en 1992 menciona que 0.1 % del peso de anhídrido en una formación es un punto de corte en el que la propagación 95 del álcali convencional ya no es factible. Respecto a los tensoactivos, los experimentos de estabilidad predicen que tiene una degradación significativa cerca de 1.6-2.2 años a 100 °C, de 4-6 años a 83 °C. (Levitt, 2011) ⁽¹⁾.

Estudios de laboratorio, pruebas piloto y aplicaciones de campo han demostrado el gran potencial para la recuperación mejorada de este proceso, sin embargo, algunos problemas como el escalamiento y la emulsión también han surgido en aplicaciones prácticas. Aunque el proceso ASP tiene el mayor potencial, los problemas prácticos llevan a los operadores a considerar procesos químicos sin la inyección del álcali. ⁽²³⁾

2.1.7 Mecanismos de sinergia para el proceso de inyección ASP.

La inyección de álcali/tensoactivo/polímero (ASP) debe su éxito a la sinergia de los componentes individuales de las mezclas de recuperación mejorada de petróleo (EOR).

La inyección ASP involucra la inyección inicial de un álcali/tensoactivo/polímero combinado para mejorar la eficiencia de desplazamiento al movilizar el aceite residual en los espacios de poro, seguidos de una capa de polímero para mejorar el barrido volumétrico al mejorar la relación de movilidad y el barrido volumétrico. Los objetivos son: la mejora de las tasas de petróleo y la reducción de la producción de agua, como se muestra en la Ecuación 2.4 para la recuperación general de petróleo (E_{ro}):

$$E_{ro} = E_{do}E_aE_v * \frac{S_oV_p}{B_o}$$

Ecuación 2.4 Recuperación general de petróleo.

Donde, E_{do} es la eficiencia de desplazamiento microscópico mejorado con álcali y tensoactivo, E_a es la eficiencia de desplazamiento de área mejorada con polímero, E_v es la eficiencia de desplazamiento vertical mejorada con polímero, B_o es el factor de volumen de formación del aceite, S_o es la saturación de aceite y V_p es la variación de permeabilidad. ⁽¹⁶⁾

Un mecanismo importante es la sinergia entre la espuma generada in situ y el tensoactivo sintético; generalmente, no es relevante la salinidad de la espuma, en cambio, la salinidad óptima para el tensoactivo debe ser alta; cuando funcionan juntos, el rango de salinidad en la que la tensión interfacial alcanza sus valores bajos aumenta.

El álcali y el tensoactivo producirán una reducción sinérgica en la tensión interfacial mientras que el polímero mejorará la eficiencia de barrido microscópico y macroscópico por emulsiones. La combinación de álcalis, tensoactivos y polímeros conduce a efectos sinérgicos entre los productos químicos, lo que resulta en una reducción del tensoactivo requerido para un incremento de la recuperación de aceite significativo. ⁽¹⁶⁾

La inyección del proceso ASP incluye varias etapas, la primera capa química inyectada es una combinación de álcali y tensoactivo, esa capa se mezcla con el aceite y cambia sus propiedades, disminuyendo la tensión interfacial y alterando la mojabilidad de la roca. Los tensoactivos movilizan el aceite que la inyección de agua deja atrapada en el yacimiento, mientras que la adición de álcali aumenta la eficiencia de los tensoactivos inyectados (el álcali y el tensoactivo actúan juntos para movilizar el petróleo atrapado en el yacimiento), estos efectos movilizan más el aceite.

El proceso prosigue con una capa de polímero para mejorar el diferencial de movilidad entre el aceite y los fluidos inyectados. El polímero hace más espeso el

fluido inyectado para aumentar el volumen del depósito contactado y mejora el barrido del depósito. Esta capa suele ir seguida de una capa de agua dulce para optimizar la recuperación de los productos químicos y finalmente una inyección con agua de conducción. ⁽¹⁶⁾

2.1.8 Estatus de la aplicación del proceso ASP.

El proceso ASP se puede considerar como candidato para mejorar la recuperación en algunos de los yacimientos más difíciles de explotar por su constitución geológica. En particular, la inyección ASP puede ser atractiva económicamente para los embalses en los que los procesos de gravedad e imbibición juegan un papel importante en la recuperación del petróleo.

Varios procesos ASP han sido ampliamente documentados en la literatura durante las últimas dos décadas, sin embargo, el campo Daqing representa uno de los mayores, si no el más grande, que ha utilizado este proceso. La inyección ASP se ha estudiado y probado en Daqing durante más de 20 años con varios pilotos de diferentes escalas; Gudong, Karamay, Liahoe y los campos de Shengli son otros ejemplos de proyectos chinos que involucran este proceso documentados en la literatura.

Otros procesos reportados en la literatura durante la última década incluyen el campo Viraj (India), los campos de West Kiehl, Sho-Vel-Tum, Cambridge Minnelusa y Tanner (USA). ⁽¹⁶⁾

2.1.9 Problemas de incrustación durante el proceso ASP.

Las incrustaciones en el equipo de pozo son causadas por la reacción entre el álcali y los cationes metálicos divalente tales como calcio y magnesio, dando como resultado un consumo alcalino excesivo y precipitación de tensoactivo.

El material precipitado bajo ciertas condiciones de pH, temperatura y presión se deposita en el equipo del pozo como una incrustación, por lo tanto, impide su correcto desempeño.

En el proceso, se forman capas de calcio y silicato que pueden causar estragos en el equipo de explotación del pozo, ya que muchas sustancias se encuentran en las

líneas de inyección. Algunos de ellos se propagarán a la primera fase del depósito: óxido, arena, arcilla, sulfato ferroso, azufre, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, sulfatos y moldes de bario y estroncio.

Durante la inyección ASP, el álcali reacciona con los minerales de las rocas y el agua de formación, aumentando así la concentración de iones incrustados (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SiO_2^{3-}) en el sistema. Las capas pueden originarse a partir de las reacciones de los álcalis con los minerales de carbonato en la roca.

Un estudio sobre las incrustaciones durante el proceso ASP ha demostrado que son una mezcla de carbonato y silicato. Las principales composiciones mineralógicas son el dióxido de silicio en estado amorfo, la calcita esférica hexagonal y la calcita convencional. Las composiciones mineralógicas menores son cuarzo clástico, feldespato clástico, partículas de arcilla clástica y pirita. La formación de capas de silicato es un mecanismo muy complejo, se cree que la polimerización de sílice sigue la reacción catalizada por la base como propuso Amjad y Zuhl. ⁽¹⁶⁾

2.2 Daño a la formación.

El daño a la formación es una terminología genérica referida al deterioro de la permeabilidad de las formaciones portadoras de petróleo por diversos procesos adversos. El daño a la formación es un problema económico y operacional que puede ocurrir durante varias fases de la recuperación de aceite de depósitos superficiales incluyendo: la producción, la perforación, el fracturamiento hidráulico y las operaciones de recuperación. En la Figura 2.3 se identifican algunas de las fases en donde se puede presentar el daño a la formación.

La evaluación, el control y la remediación de la formación de daño se encuentran entre las cuestiones más importantes que se necesitan resolver para una eficiente explotación de los yacimientos de hidrocarburos.

El daño a la formación es causado por: interacciones fisicoquímicas, químicas, biológicas, hidrodinámicas y térmicas de los poros de formación, partículas y deformación mecánica de la estructura bajo tensión y esfuerzo de corte del fluido.

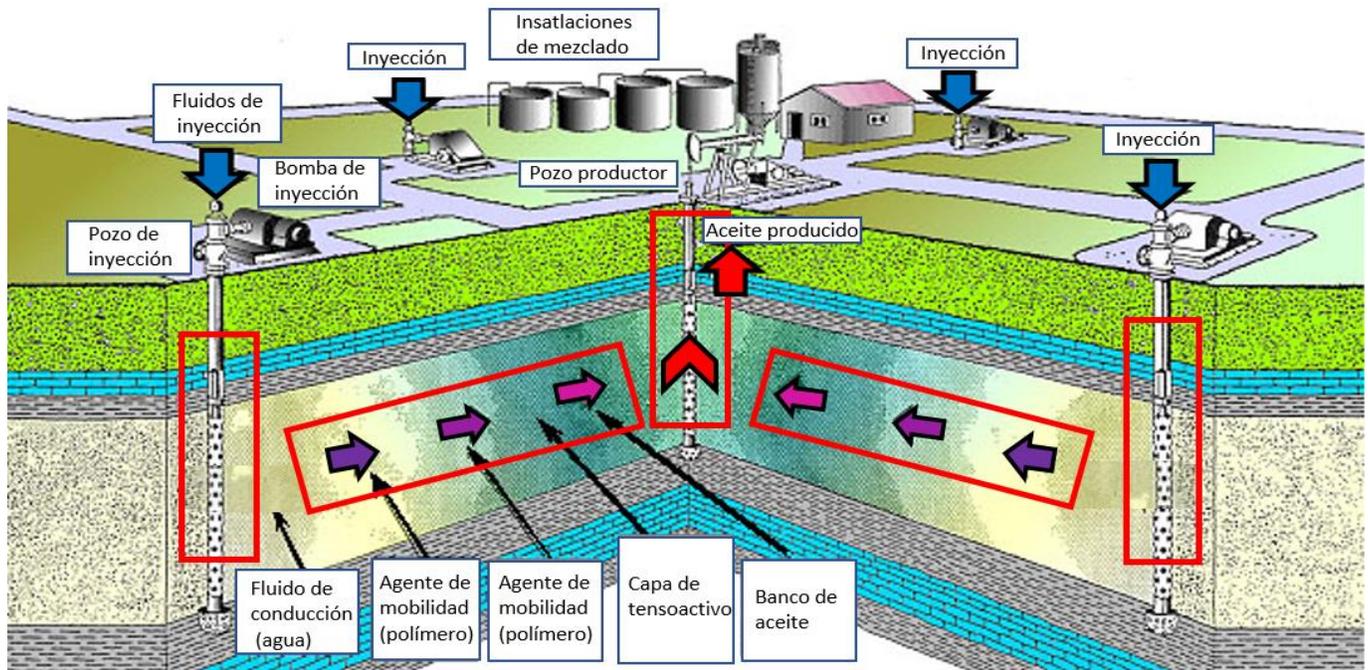


Figura 2.3 Fases del proceso de recuperación mejorada (perforación, producción y operaciones de recuperación) en donde se puede presentar daño a la formación.

Estos procesos se desencadenan durante la perforación, producción, operaciones de reproducción y operaciones de fracturamiento hidráulico.

Los indicadores de daño a la formación incluyen: el deterioro de la permeabilidad y un decaimiento del rendimiento del pozo, por lo tanto, es mejor evitar el daño a la formación que intentar restaurarlo.

Experimentos desarrollados adecuadamente, técnicas analíticas y aproximaciones mediante modelado y simulación, pueden ayudar a entender, diagnosticar, evaluar, prevenir, remediar y controlar el daño a la formación en yacimientos de hidrocarburos.

La consecuencia más importante del daño a la formación es la disminución de la producción de aceite de los yacimientos, lo que conlleva a pérdidas económicas considerables.

Los experimentos de laboratorio han dado pasos importantes para alcanzar a entender las bases físicas del fenómeno de daño a la formación; partiendo de la

base experimental, se pueden construir modelos realísticos que describen el problema, no se puede tener confianza en la predicción del daño provocado a la formación utilizando modelos fenomenológicos sin pruebas de campo.

Es muy importante la planificación y el diseño de procedimientos para una prueba de campo con la intención de verificar los modelos matemáticos, una vez que un modelo ha sido validado, puede ser utilizado para una simulación precisa del daño a la formación del yacimiento.

Los procesos fundamentales que causan daño a las formaciones portadoras de petróleo son: fisicoquímicos, químicos, hidrodinámicos, térmicos y mecánicos. Para entender estos procesos, se realizan estudios de laboratorio y pruebas de campo, así como, el desarrollo de modelos matemáticos por medio de la descripción de los mecanismos y procesos fundamentales, optimización para la prevención y/o reducción del daño potencial de la formación del yacimiento y desarrollo de estrategias de control para la formación de daño y métodos de remediación. ⁽⁶⁾

2.2.1 Problemas comunes del daño de formación, factores y mecanismos.

Las condiciones que afectan el daño de la formación se pueden clasificar en cuatro grupos:

- 1- Tipo, morfología y localización de los minerales residentes
- 2- Composición de los fluidos del lugar y externos
- 3- Condiciones de temperatura y propiedades de la formación porosa.
- 4- Buenas prácticas de desarrollo y explotación de yacimientos.

Amaefule (1988) clasificó los diversos factores que afectan el daño a la formación de la siguiente forma:

- 1-Invasión de fluidos ajenos, como agua y químicos usados para una recuperación mejorada, así como de lodo de formación y fluidos de reacondicionamiento. ⁽⁶⁾

2-Invasión de partículas ajenas y movilización de partículas como arsénica, trozos de barro, bacterias y escombros.

3- Condiciones de operación como caudales, presión y temperatura de los yacimientos.

4- Propiedades de los fluidos de formación y matriz porosa.

La Figura 2.3 adaptada de Bennion (1999) describe los mecanismos comunes del daño a la formación en orden de importancia. Bishop (1997) resumió los 7 mecanismos de daño a la formación descritos por Bennion y Thomas (1991, 1994) de la siguiente forma:

1- Incompatibilidad fluido-fluido, por ejemplo: emulsiones generadas entre un filtrado de barro a base de un aceite invasor y agua de formación.

2- Incompatibilidades roca-fluido, entre otros: contacto de arcilla de esméctica con potencial de hinchamiento o arcilla de caolinita defloculable mediante fluidos a base de agua no en equilibrio con el potencial de reducir severamente la permeabilidad del pozo.

3- Invasión de sólidos, por ejemplo: la invasión de sólidos perforados.

4- Retención/bloqueo de fase, por ejemplo: la invasión y la retención de fluidos a base de agua en la región cercana al pozo.

5- Adsorción química/alteración de la mojabilidad, entre otros: la adsorción de emulsionantes que cambia la mojabilidad y las características de flujo de un fluido de formación.

6- Migración de partículas, por ejemplo: el movimiento interno de partículas finas dentro de una estructura de poro de rocas que da como resultado la formación de puentes y la obstrucción de las gargantas de poro.

7- Actividad biológica, como el caso de: la introducción de agentes bacteriales en la formación durante la perforación y la subsecuente generación de polisacáridos poliméricos que reducen la permeabilidad. ⁽⁶⁾

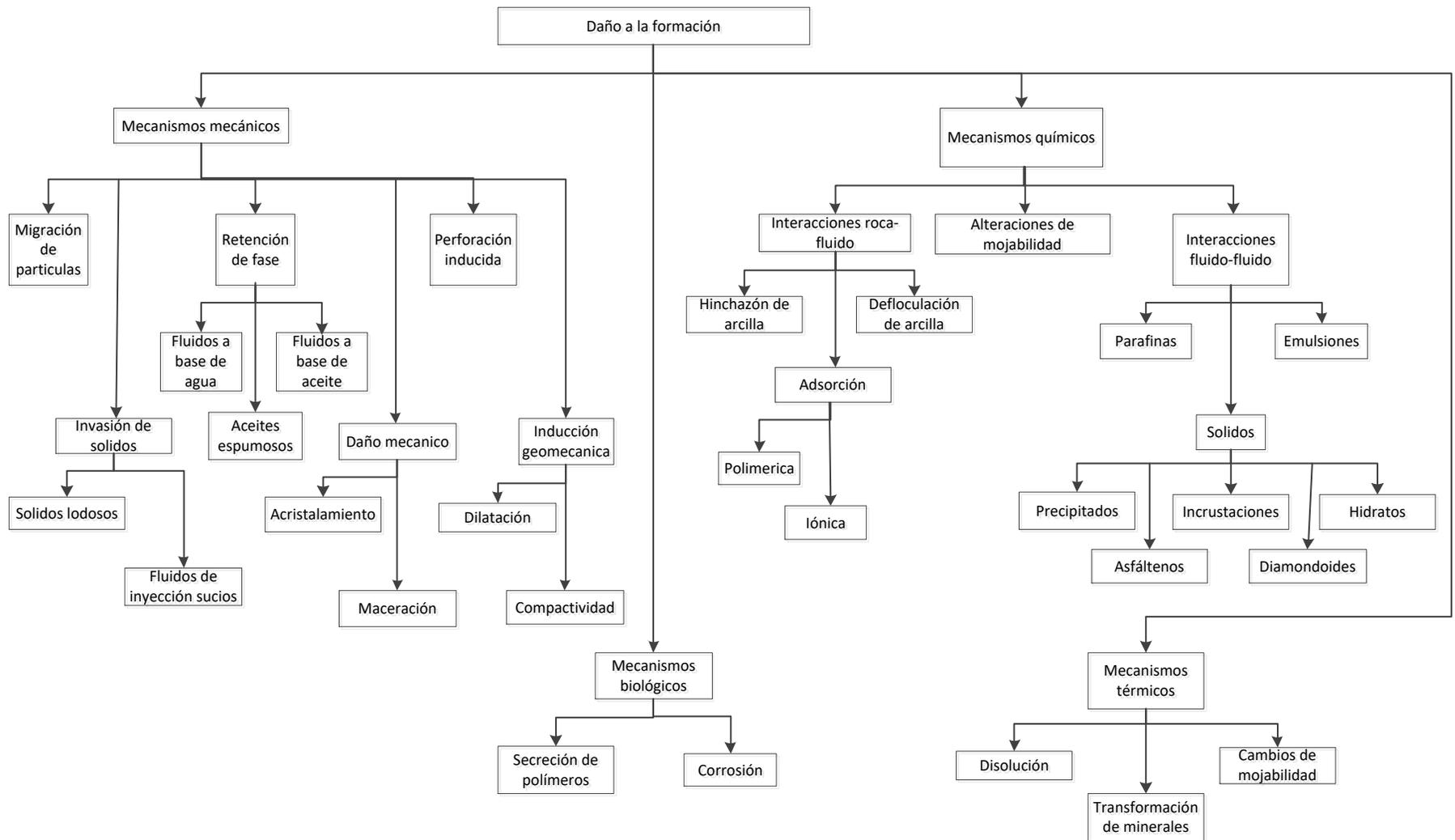


Figura 2.4 Clasificación de los mecanismos del daño a la formación.

En el proceso de recuperación se presentan liberaciones de gases disueltos como el CO₂ e hidrocarburos ligeros provenientes de los fluidos de yacimiento, los cuales se acercan al pozo durante la producción. Las variaciones de las saturaciones de los fluidos pueden alterar la temperatura, presión y composición de los fluidos en la región cercana al pozo y a la tubería.

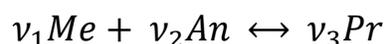
En consecuencia, el equilibrio termodinámico y químico puede cambiar a favor de la separación del precipitado, la agregación de precipitados, el crecimiento cristalino y la formación de incrustaciones.

Los precipitados pueden causar daño a la formación al cambiar la humectabilidad y la permeabilidad de la roca portadora de petróleo, ocasionando la formación de incrustaciones y obstrucción en canales y conductos de los poros. ⁽⁶⁾

2.2.2 Precipitaciones Inorgánicas.

Los precipitados inorgánicos típicos incluyen anhídrido (CaCO₃), yeso (CaSO₄*2 H₂O), hemihidrato (CaSO₄* $\frac{1}{2}$ H₂O), barita (BaSO₄), celestita (SrSO₄), sulfuro de magnesio (MgSO₄) procedente de la mezcla de agua de mar con salmuera y las interacciones de roca y salmuera, gel de hidróxido de hierro (Fe (OH)₃) [el cual se origina de la disolución ácida y la precipitación de minerales de hierro tales como piritita (FeS), pirita (FeS₂), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) y siderita (FeCO₃)]; gel de tetra hidróxido de silicio (Si (OH)₄) originado por la disolución alcalina y la precipitación de minerales en areniscas tales como cuarzo y caolinita; y sustancias poliméricas producidas por gelación in situ, cristalización de alcohol inducida, separación de azufre elemental y precipitación con tensoactivo.

De acuerdo con Oddo y Thomson (1994), las reacciones de precipitación / disolución se puede representar simbólicamente de acuerdo con la Ecuación 2.5:



Ecuación 2.5 Reacciones de precipitación/disolución.

Donde *Me* representa un catión, por ejemplo: Sr⁺², Ca⁺², Mg⁺²; *An* representa un anión, como pueden ser: CO₃⁻², SO₄⁻²; y *Pr* representa un precipitado sólido

como: CaCO_3 , MgCO_3 , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$; ν_1, ν_2 y ν_3 son representación de los coeficientes estequiométricos. ⁽⁶⁾

Las propiedades del agua de formación varían de un yacimiento a otro, parámetros como pH, TDS, salinidad, contenido iónico, etc., se ven influenciados por el ambiente de depósito de la cuenca, por procesos diagenéticos y por la misma producción de hidrocarburos que provoca un desequilibrio en términos de solubilidad de los iones contenidos en el agua de formación, principalmente por cambios de presión y temperatura generando la precipitación de incrustaciones inorgánicas.

2.2.3 Precipitaciones orgánicas.

Los precipitados orgánicos más comúnmente encontrados en la producción de petróleo son parafinas y asfáltenos. Las parafinas son inertes y los asfáltenos son sustancias reactivas, ambos son precipitados pegajosos, gruesos y deformables, por lo tanto, pueden obstruir las gargantas del poro y reducir la permeabilidad a cero sin necesidad de reducir la porosidad a cero. La deposición en la superficie de los poros y la pared de la tubería es irreversible a menos que se aplique un tratamiento con solvente. La relación de saturación está dada de acuerdo con la Ecuación 2.6:

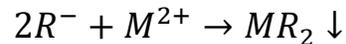
$$F_s = X_A / (X_A)_S$$

Ecuación 2.6 Relación de saturación.

Donde $F_s < 1$ para una solución insaturada, $F_s = 1$ para una solución saturada y $F_s > 1$ para una solución sobresaturada. X_A es la fracción molar del disuelto orgánico en aceite y $(X_A)_S$ es la solubilidad orgánica en condiciones de saturación. $(X_A)_S$ se puede predecir utilizando el modelo termodinámico de Chung (1992). ⁽⁶⁾

2.2.4 Precipitación de tensoactivo.

En salmueras, la presencia de cationes divalentes M causa la precipitación de tensoactivos como se muestra en la Ecuación 2.7:



Ecuación 2.7 Precipitación de tensoactivos.

R^{-} es un tensoactivo aniónico y MR_2 es el complejo tensoactivo-catión divalente que tiene baja solubilidad en la salmuera, esta reacción conduce a la retención de tensoactivo. Los factores que influyen en la precipitación de tensoactivos aniónicos incluyen la valencia del catión, la concentración de sal, la concentración del tensoactivo, la concentración de alcohol, la temperatura, etc. ⁽¹⁶⁾

2.2.5 Cristalización.

Majors (1999) explica que "La cristalización es el arreglo de átomos de una solución en una fase sólida ordenada "y" El crecimiento es simplemente la deposición de material en sitios de crecimiento en una cara de cristal existente".

El proceso se llama nucleación primaria si no hay cristales presentes en la solución al inicio y la cristalización está ocurriendo por primera vez. La nucleación primaria puede ser homogénea o heterogénea.

La nucleación homogénea ocurre dentro de la solución sin contacto con cualquier superficie. La nucleación heterogénea ocurre sobre una superficie sólida.

Si previamente se encuentran algunos cristales presentes, el proceso se llama nucleación secundaria, en este proceso puede ocurrir una mayor deposición.

La velocidad de crecimiento del cristal es una función de bajo orden de la sobresaturación y puede ser representado por una relación lineal, mientras que la velocidad de nucleación es en alto orden función de sobresaturación y requiere una relación no lineal más compleja.

La formación de partículas cristalinas a partir de soluciones acuosas de sales implica un proceso de cambio de fase de cuatro pasos:

1. Alteración de las condiciones químicas y/o físicas para conducir a sobresaturación de la solución.
2. Iniciación de los primeros núcleos pequeños de los cristales.
3. Crecimiento de cristales.
4. Relajación que conduce a la coagulación de partículas cristalinas.

La nucleación cristalina puede ser homogénea o heterogénea dependiendo de la ausencia o presencia de algunas impurezas, cristales de siembra o sustratos. Según lo declarado por Schneider (1997), "la nucleación comúnmente ocurre en sitios de defectos puntuales anómalos en la superficie del grano, en distorsiones estructurales causadas por dislocaciones de borde o tornillo, o en características irregulares superficiales producidas por disolución y grabado. Cuando la nucleación ocurre en uno de estos sitios, la dislocación o la irregularidad de la superficie pueden contribuir para ayudar a superar cualquier barrera energética a la nucleación".⁽⁶⁾

Las solubilidades de los minerales presentan una complicada dependencia respecto a cambios de temperatura y presión, por ejemplo: el incremento en la temperatura propicia que la solubilidad de un mineral en agua aumente, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir, (García, 2011). No todos los minerales disueltos se ajustan a la tendencia típica de la temperatura, por ejemplo: el carbonato de calcio presenta una tendencia inversa, es decir, su solubilidad en agua aumenta cuando la temperatura disminuye. A alta temperatura aumenta la precipitación de incrustaciones de CaSO_4 y SrSO_4 debido a que la solubilidad disminuye, (Badr, 2010). Esta tendencia a su vez se ve influenciada por la salinidad del agua congénita. La primera etapa del crecimiento de un cristal es la nucleación, según la cual, el proceso sólo se inicia después de haberse formado un núcleo o semilla. Los núcleos son los productos iniciales de precipitación en un ambiente acuoso y son el resultado de la comparecencia simultánea de varios iones en la solución, para formar el modelo estructural regular inicial de un sólido cristalino, (Klein, 1996). La mayor parte de estos núcleos no alcanzan el estado

cristalino, porque en una solución saturada existe la tendencia de los núcleos a regresar a solución para ser redisueltos. Para que el cristal sobreviva es necesario que crezca con la suficiente rapidez para reducir su energía superficial y por lo tanto su solubilidad, (Crabtree, 1999). La caracterización y evaluación de los iones disueltos en el agua es el primer paso para identificar o comprobar problemas de incrustaciones inorgánicas. Para verificar la tendencia incrustante del agua, se emplean modelos termodinámicos que permiten definir y cuantificar el tipo de incrustación a diferentes profundidades variando las condiciones de presión y temperatura. Estos modelos pronostican el equilibrio de fases tomando en cuenta datos experimentales de las constantes de equilibrio de cada especie. ⁽⁵⁾

Capítulo III Desarrollo experimental

La metodología llevada a cabo se dividió en tres partes. Como primera parte se intentó mejorar la formulación de tensoactivos por medio de un sustituto del tensoactivo anfótero, por lo que se evaluaron los tensoactivos proporcionados en distintas relaciones. Para comenzar la experimentación es necesario acondicionar las aguas salobres por medio de una extracción líquido-líquido, con la intención de eliminar las impurezas presentes en el agua, las cuales pueden ser adquiridas mediante su transporte o en los bidones contenedores. Una vez acondicionada el agua, se elaboraron las disoluciones con los tensoactivos proporcionados para cada relación propuesta y se obtuvo el valor de tensión interfacial para seleccionar aquellas que presenten los valores más bajos.

La segunda parte consistió en determinar el aditivo (alcohol y agente quelante) que otorgue la mejora de solubilidad más alta para las formulaciones seleccionadas previamente, así como la relación en la que se debe adicionar. Para ello se realizaron formulaciones de tensoactivo adicionando distintos alcoholes a diferentes relaciones y se obtuvo el valor de turbidez a 25 °C. Posteriormente se metieron al horno durante una hora a 92 °C para determinar si la formulación presentaba precipitados o incrustaciones. En el caso del EDTA, se realizaron pruebas con el agua salobre a distintas relaciones obteniendo el valor del pH y se realizó la prueba de desempeño.

Una vez definidas las relaciones de tensoactivo aniónico-anfótero y aditivos (alcohol y agente quelante) se realizaron disoluciones para determinar si la presencia de los aditivos mantenía el valor de tensión interfacial, pH, conductividad y salinidad de la formulación sin aditivos

A continuación, se presenta un resumen de la metodología planteada.

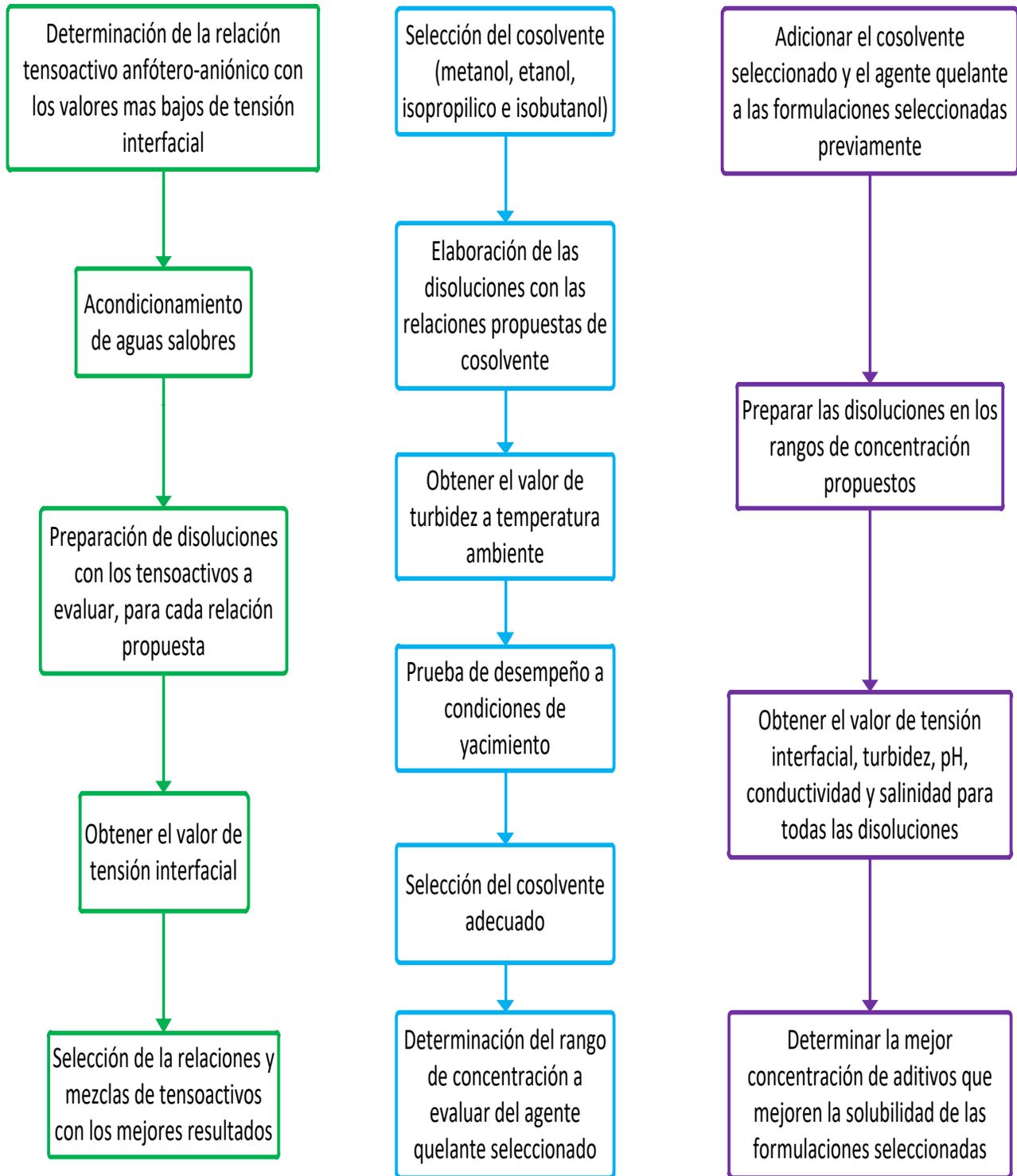


Figura 3.1 Metodología empleada (■ primera parte, ■ segunda parte y ■ tercera parte).

3.1 Obtención de la relación tensoactivo anfótero-aniónico con el menor valor de tensión interfacial.

Los tensoactivos proporcionados por el laboratorio, los cuales se emplearán en el proceso de selección para obtener el valor más bajo de tensión interfacial se muestran con base a su tipo de carga y porcentaje de grado activo en la Tabla 3.1. A partir de este momento se utilizará la nomenclatura descrita en el apéndice A.

Tabla 3.1 Tensoactivos empleados.

ID	Tipo de carga	% de Activo
Q058-I	Anfótero	37.37
Q147-I	Anfótero	50
Q276-I	Anfótero	30.1
Q628-I	Anfótero	95
Q629-I	Anfótero	95
Q632-I	Anfótero	95
Q027-I	Aniónico	84.3

Reactivos adicionales:

- Tolueno grado reactivo.
- Aceite M224.
- Agua salobre M200.
- Agua salobre M236.

Equipo:

- Balanza analítica.
- Embudo de separación con capacidad de un litro.
- Sistema de filtrado WHEATON (Figura 3.1).
- Tensiómetro de gota giratoria KRUSS SITE 04 (Figura 3.2).

Para definir la relación óptima de tensoactivo anfótero-aniónico, cuyo valor de tensión interfacial sea el más bajo y el agua salobre en donde alcance el mejor comportamiento posible, se propone un barrido de concentraciones en donde la

proporción del tensoactivo anfótero se incrementa desde 10 hasta un 70 % (Tabla 3.2), estas relaciones serán las mismas para ambas aguas de trabajo, se incluye la relación original de la formulación desarrollada por la USIP.

Tabla 3.2 Relaciones propuestas.

ID1	ID2	Nomenclatura	Relaciones por evaluar (ID1:ID2)				
			10:90	30:70	43:57	50:50	70:30
Q058-I	Q027-I	FAF1AN	FAF1ANI	FAF1ANII	FAF1ANIII	FAF1ANIV	FAF1ANV
Q147-I	Q027-I	FAF2AN	FAF2ANI	FAF2ANII	FAF2ANIII	FAF2ANIV	FAF2ANV
Q276-I	Q027-I	FAF3AN	FAF3ANI	FAF3ANII	FAF3ANIII	FAF3ANIV	FAF3ANV
Q628-I	Q027-I	FAF4AN	FAF4ANI	FAF4ANII	FAF4ANIII	FAF4ANIV	FAF4ANV
Q629-I	Q027-I	FAF5AN	FAF5ANI	FAF5ANII	FAF5ANIII	FAF5ANIV	FAF5ANV
Q632-I	Q027-I	FAF6AN	FAF6ANI	FAF6ANII	FAF6ANIII	FAF6ANIV	FAF6ANV

3.1.1 Acondicionamiento de aguas.

Para realizar la preparación de las disoluciones a diferentes relaciones es necesario lavar las aguas salobres (M200 y M236) como se muestra a continuación:

1. Se introducen 500 ml del agua a tratar y 500 ml de tolueno grado reactivo dentro de un embudo de separación con capacidad de un litro.
2. Se agita vigorosamente y se filtra la fase acuosa a través de un sistema de filtrado (Figura 3.2). Este procedimiento se repetirá las veces necesarias has observar que el filtro del sistema ya no presente coloración indicando la presencia de sólidos.

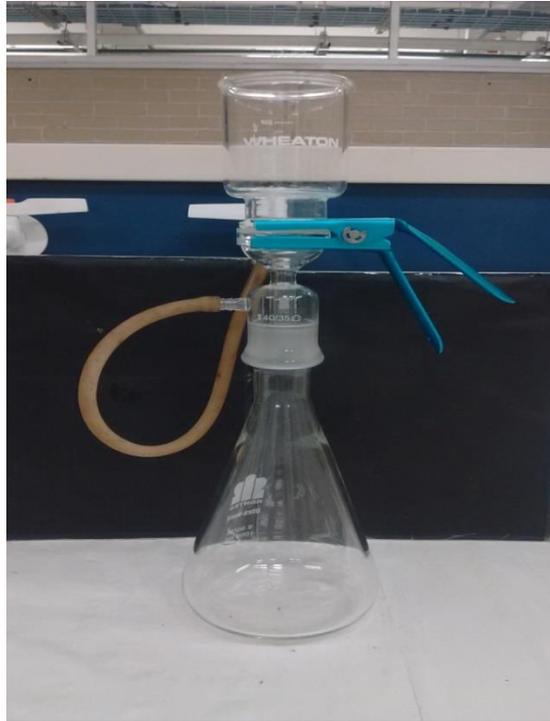


Figura 3.2 Sistema de filtrado WHEATON empleado para lavar las aguas de trabajo.

3.1.2 Preparación de disoluciones.

La preparación de las disoluciones de tensoactivos se realizará a una concentración de 0.2 % w partiendo de los tensoactivos puros por medio de la Ecuación 3.1:

$$C_1 W_1 = C_2 W_2$$

Ecuación 3.1 Preparación de disoluciones

En donde:

C_1 Concentración del tensoactivo 1, C_2 Concentración del tensoactivo 2, W_1 Peso calculado del tensoactivo 1, W_2 Peso requerido del tensoactivo 2.

Es necesario multiplicar el peso calculado por la relación seleccionada para cada disolución.

Por ejemplo; Se requiere preparar 30 g de una disolución al 0.1 %w de una mezcla de tensoactivos 1 y tensoactivo 2, partiendo de los productos puros C_1 y C_2

respectivamente, en agua M223. El tensoactivo 1 se requiere una relación del 20% mientras que el tensoactivo 2 al 80%.

El peso del tensoactivo 1 se determina como:

$$\left(\frac{(0.1)(30)}{C_1}\right)(0.20) = W_1 (g)$$

El peso de tensoactivo 2 es el siguiente:

$$\left(\frac{(0.1)(30)}{C_2}\right)(0.80) = W_2 (g)$$

Por lo tanto, el peso del agua es solo la diferencia de la suma de ambos pesos, Ecuación 3.2:

$$30 - (W_1 + W_2) = \text{peso del agua salobre (g)}$$

Ecuación 3.2 Peso de agua.

3.1.3 Tensión Interfacial.

Se realizará la medición de tensión interfacial para cada disolución empleando el tensiómetro de gota giratoria KRUSS SITE 04 (Figura 3.3). El procedimiento consiste en lo siguiente:

1. Purgar el equipo con el tensoactivo a evaluar inyectando por un extremo el tensoactivo y retirándolo con la ayuda de una jeringa creando un sistema abierto.
2. Verificar que el equipo no contenga aire en el cilindro, ya que la presencia de aire ocasionaría un grave error en la medición, para esto el cilindro se inclina de un lado y se hace rotar con la finalidad de poder extraer el aire que pudiera contener por medio de la inyección de más tensoactivo como se indica en el paso anterior.
3. Sellar las entradas del equipo e inyectar la menor cantidad de aceite posible.
4. Comenzar la rotación del equipo, en nuestro caso se fijaron 2000 RPM.

5. Visualizar por medio del microscopio incluido en el equipo el diámetro del cilindro obtenido, registrar el resultado y esperar a que la medición sea estable
6. Detener el equipo y realizar el procedimiento de lavado con la ayuda de una trampa de vacío y una bomba conectados al equipo haciendo fluir Tolueno y agua.
7. Este proceso se repetirá para cada disolución a evaluar.

El equipo utiliza la siguiente ecuación para obtener el valor de tensión interfacial:

$$\gamma = \varepsilon(vd)^3\omega^2(\rho_1-\rho_2)$$

Ecuación 3.3 Tensión Interfacial (Vonnegut).

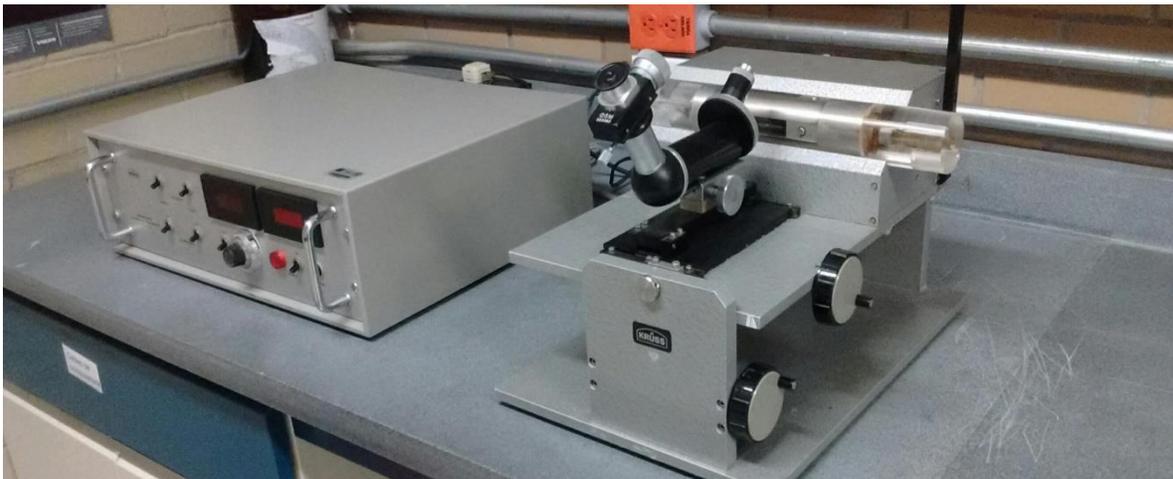


Figura 3.3 Tensiómetro de gota giratoria KRUSS SITE 04.

Dónde: γ = tensión interfacial (mN/m) ε = factor de unidades, v = factor de alargamiento, d = diámetro de la gota, ω = velocidad angular (RPM), ρ_1 y ρ_2 son densidades del tensoactivo y del aceite respectivamente (g/cm^3).

La ecuación empleada es una variante de la ecuación de Vonnegut por lo que solo es válida si la relación entre la longitud y el diámetro de la gota (L/D) posee un valor mayor a 4, criterio que aplica en todas las disoluciones ya que se forma un cilindro en el tensiómetro en vez de una gota perfecta. También se requieren datos de densidad; los cuales son obtenidos empleando el viscosímetro SVM 3000

Stabinger, estos datos son proporcionados por personal del laboratorio que opera dicho equipo.

3.2 Selección del cosolvente.

Una vez identificadas las relaciones tensoactivo anfótero-aniónico con los valores de tensión interfacial más bajo, se procede a seleccionar el cosolvente con mejores resultados, dichas relaciones se identificarán como 10:90 y Q499-I. El valor más bajo de tensión interfacial se obtuvo para la relación que conforma el Q499-I por lo que la selección del cosolvente se enfocara únicamente en esta formulación. Los cosolventes elegidos fueron alcoholes de cadena corta (Tabla 3.3), ya que como se mencionó en el capítulo 1 los alcoholes de cadena larga presentan problemas de miscibilidad con el agua.

Tabla 3.3 Alcoholes a evaluar.

Alcohol	ID	Fórmula	Pureza %
Metanol	Q150-I	CH ₃ OH	99.8
Etanol	Q449-I	C ₂ H ₅ OH	99.8
Isopropílico	Q752-I	C ₃ H ₈ O	99.5
Isobutanol	Q087-I	C ₄ H ₁₀ O	99

Equipo:

- Turbidímetro HANNA HI 98703 (Figura 3.4)
- Horno MEMMERET UF75 PLUS (Figura 3.5)

Con la finalidad de apreciar la mejora de solubilidad y denotar el efecto que tienen los cosolventes en la formulación de tensoactivos, se trabajó con el agua seleccionada en la primera etapa experimental, realizando el mismo procedimiento de acondicionamiento descrito anteriormente. Se establece un rango de relaciones alcohol-surfactante (0.15, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 %w del alcohol) para comenzar las mediciones. La concentración final de las formulaciones de tensoactivos con aditivos será de 0.1%w.

3.2.1 Turbidez.

Se obtiene el valor de turbidez a temperatura ambiente por medio del turbidímetro HANNA HI 98703. El procedimiento para cada medición consiste en lo siguiente:

1. Calibrar el equipo con los estándares incluidos en el orden de menor a mayor turbidez (0.1, 15, 100 y 750 NTU)
2. Se llena la celda con 10 ml de la muestra, la cual será introducida en la cavidad del turbidímetro, esto automáticamente genera el resultado en unidades de NTU.
3. Enjuagar la celda con agua desionizada y secar con aire.



Figura 3.4 Turbidímetro HANNA HI 98703.

3.2.2 Prueba de desempeño.

Una vez concluida la medición de turbidez en las disoluciones a temperatura ambiente, son colocadas en un vial con sello a presión durante una hora en un horno a la temperatura de 92°C. Esto con la finalidad de emular las condiciones de yacimiento y observar el desempeño de la adición del cosolvente en la formulación.

Para obtener el valor de turbidez de una disolución que fue expuesta a una temperatura de 92 °C, es necesario que una vez retirada del horno se deje enfriar ya que de colocarla inmediatamente se generarían problemas al equipo.

Dados los primeros resultados, los cuales no fueron favorables en las concentraciones planteadas de <1%w se consideraron también utilizar rangos de: 2, 3, 4, 5, 7, 9 y 10 %w de alcohol adicionadas a las formulaciones de tensoactivo elaboradas al 0.1%w partiendo de una disolución intermedia de Q499-I al 25 %w. Estas concentraciones serán válidas siempre y cuando no se presenten problemas de miscibilidad ni precipitados.



Figura 3.5 Horno MEMMERET UF75 PLUS.

3.3 Efecto de los aditivos en las formulaciones seleccionadas.

El objetivo principal de la selección del alcohol (el cual era la mejora de la solubilidad de la formulación de tensoactivos) no contemplaba si el cosolvente modificaba el valor de tensión interfacial, para ello es necesario obtener los valores de tensión interfacial de las formulaciones de tensoactivos agregando el cosolvente adecuado. Otro aditivo por evaluar será el agente quelante EDTA (Q153-I).

Se obtendrá el valor de turbidez para todas las disoluciones, así como para el blanco correspondiente de acuerdo con el procedimiento planteado anteriormente.

3.3.1 Adición del quelante.

Para determinar el rango de concentración adecuado en el cual, la adición del secuestrante no genera precipitados, se adicionará el secuestrante en el agua de trabajo a las siguientes concentraciones: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 0.9 y 1.2 %w.

Una vez obtenido el rango adecuado se adicionará en las formulaciones de tensoactivo seleccionadas previamente en una concentración de 0.2 %w y se obtendrá el valor de tensión interfacial.

3.3.2 Adición de cosolvente.

Partiendo de las relaciones seleccionadas y el cosolvente que otorgue los mejores resultados, se obtendrá la medición de tensión interfacial partiendo de las disoluciones de tensoactivo al 0.2 %w, adicionando el cosolvente en un barrido de concentración de: 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 %w respectivamente para determinar si la formulación conserva el valor de tensión interfacial una vez adicionado el cosolvente.

3.3.3 Obtención de los valores de pH, conductividad y salinidad.

Se realizará la medición de pH, conductividad y salinidad en un potenciómetro Oakton PC 2700 (Figura 3.6).

El procedimiento para obtener los resultados es el siguiente:

1. Dentro del panel de control del equipo se selecciona la medición a tratar y se presiona el botón para calibrar.
2. Se sumerge la celda potenciométrica sensible al ion H^+ en una serie de disoluciones estándar con valores predeterminados, el orden será de 7, 4 y 10.
3. La celda potenciométrica sensible al ion H^+ se sumerge en la disolución a evaluar y se espera hasta que el equipo se estabilice y arroje el valor correspondiente.

4. Para la determinación de la conductividad y salinidad se utiliza la celda potenciométrica de conductividad y salinidad. La calibración se realiza con otro tipo de estándar, en este caso un estándar de conductividad, pero el procedimiento es el mismo.
5. Se enjuagan las celdas potenciométricas con agua desionizada y la celda potenciométrica sensible al ion H^+ se cubre con una solución salina.



Figura 3.6 Potenciómetro Oakton PC 2700.

Capítulo IV Resultados

4.1 Relación óptima.

Para definir la relación óptima, se elaboraron las disoluciones propuestas en las aguas de trabajo. Una vez obtenidos los valores de tensión interfacial para cada formulación en agua M200 (Tabla 4.1) y agua M236 (Tabla 4.2); se realizó una gráfica de tensión interfacial con respecto a la relación evaluada con la finalidad de observar el comportamiento de las formulaciones al aumentar la relación del tensoactivo anfótero, Figura 4.1 para las relaciones evaluadas en M200 y Figura 4.2 para las relaciones evaluadas en M236.

Tabla 4.1 Resultados de tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en agua M200.

Relación de tensoactivo anfótero (%w).	Tensión interfacial (mN/m)					
	FAF1AN	FAF2AN	FAF3AN	FAF4AN	FAF5AN	FAF6AN
10	0.0008	0.0225	0.0038	0.008	0.0179	0.024
30	0.0129	0.027	0.0041	0.0341	0.0261	0.0596
43	0.0031	0.0198	0.0028	0.0096	0.0091	0.0107
50	0.0113	0.084	0.0253	0.0253	0.011	0.0144
70	0.1129	0.1009	0.1612	0.1584	0.1206	0.2526

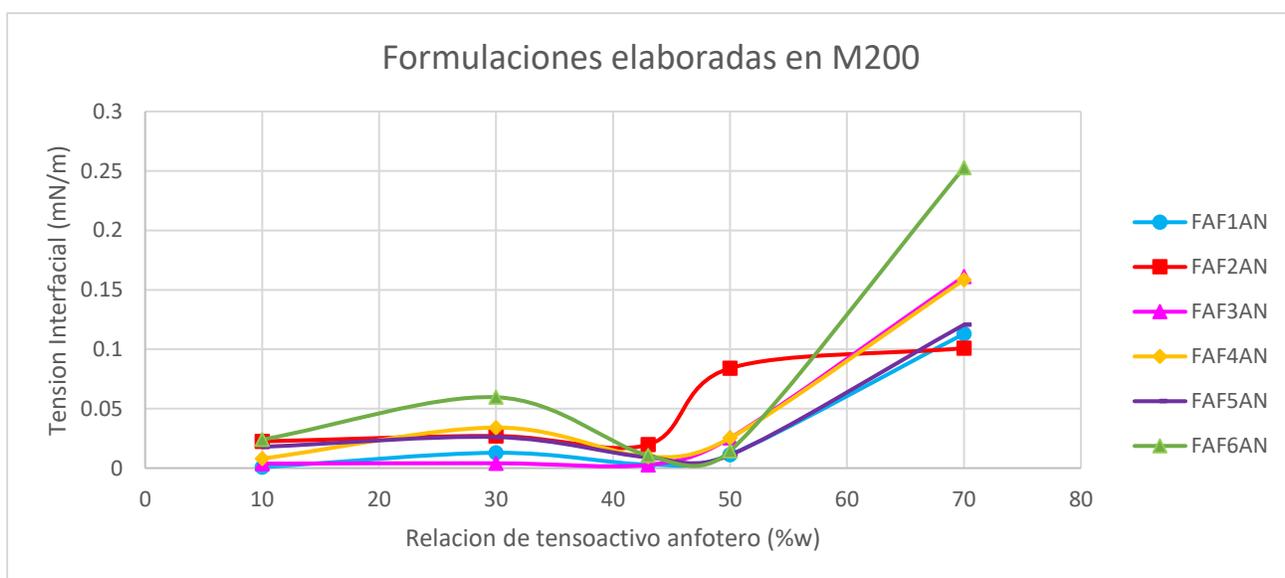


Figura 4.1 Comportamiento de la tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en M200.

Tabla 4.2 Resultados de tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en agua M236.

Relación de tensoactivo anfótero (%w).	Tensión interfacial (mN/m)					
	FAF1AN	FAF2AN	FAF3AN	FAF4AN	FAF5AN	FAF6AN
10	0.0091	0.003	0.0038	0.0015	0.0145	0.0103
30	0.0255	0.0036	0.0046	0.0039	0.0259	0.053
43	0.0035	0.0029	0.0025	0.0072	0.0099	0.0101
50	0.0157	0.0094	0.0139	0.0758	0.0131	0.0163
70	0.1529	0.1093	0.1755	0.1763	0.1371	0.2664

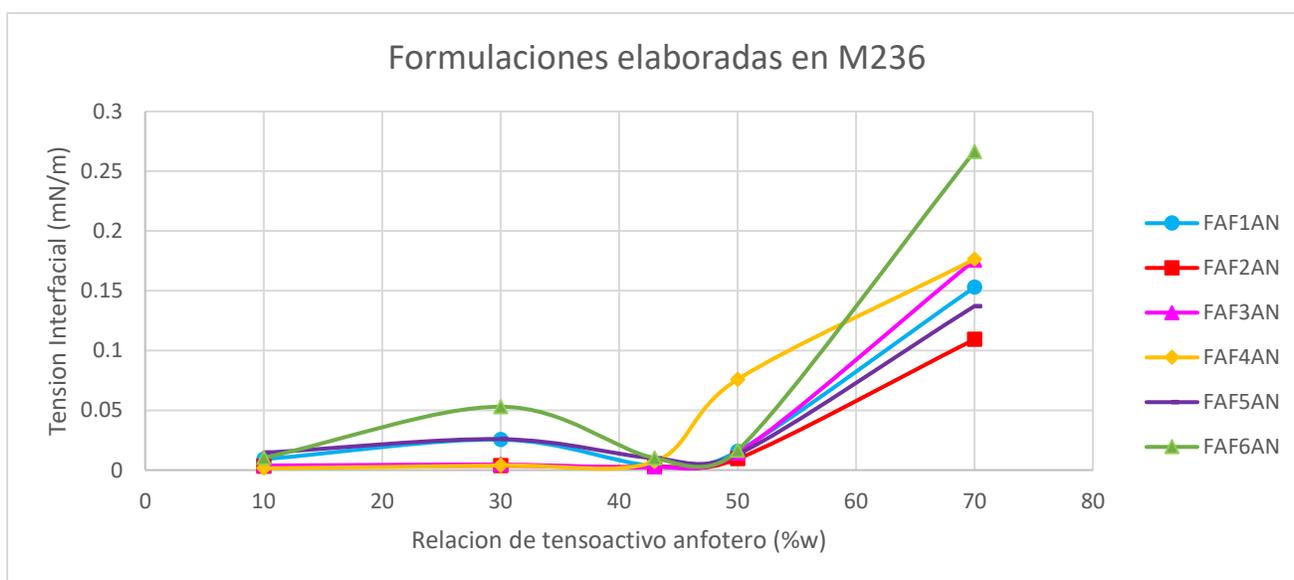


Figura 4.2 Comportamiento de la tensión interfacial para las formulaciones de tensoactivos elaboradas en M236.

El valor más bajo obtenido corresponde a la formulación FAF1ANI en el agua M200, sin embargo, al realizar la disolución en el agua M236 el valor aumentó un orden de magnitud, además los valores de tensión interfacial muestran otro incremento en el orden de magnitud cuando la relación de tensoactivo anfótero es de 30 %w (FAF1ANII) para posteriormente disminuir en la relación de 43%w (FAF1ANIII). Este problema en el orden de magnitud también se presenta en las formulaciones FAF2AN y FAF4AN obteniendo los valores más bajos en el agua M236. En la formulación FAF4AN también se encuentra una diferencia consistente cuando la relación del tensoactivo anfótero corresponde al 10%w (FAF4ANI), por

lo que estas mezclas de tensoactivos no se pueden elegir como punto de partida al carecer de estabilidad. Esto se justifica debido a que las aguas de trabajo poseen diferentes salinidades y concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} (mg/L).

Las formulaciones FAF5AN y FAF6AN son las que generan los resultados más altos de tensión interfacial en ambas aguas ya que rondan el orden de 10^{-2} mN/m y de acuerdo con el orden planteado inicialmente de 10^{-3} mN/m, quedan descartadas al no ser compatibles con los objetivos del presente trabajo.

La formulación FAF3AN (Q276-I y Q027-I) muestra estabilidad en ambas aguas. El orden de magnitud aumenta de la misma forma en ambas aguas de trabajo y el valor de tensión interfacial (0.0038 mN/m) es el mismo para la disolución en donde la relación de tensoactivo anfótero corresponde al 10%w (FAF3ANI). En el agua M236 se obtuvo el valor más bajo de tensión interfacial (0.0025 mN/m) para esta mezcla de tensoactivos cuando la relación del tensoactivo anfótero es de 43%w (FAF3ANIII).

Como se mencionó anteriormente esta agua también genero los valores más bajos para otras formulaciones de tensoactivos, por lo que se selecciona como agua de trabajo en la siguiente etapa experimental.

Debido a su estabilidad en ambas aguas y a los valores de tensión interfacial obtenidos, los cuales coinciden en el orden establecido de 10^{-3} mN/m, se elige la relación FAF3ANI y FAF3ANIII (formulación original desarrollada por la USIP) como aquellas disoluciones a optimizar con el uso de aditivos ya que ambas, a pesar de generar buenos valores de tensión interfacial presentan problemas de incrustaciones y precipitados.

A partir de este momento se le denominará Q499-I a la formulación correspondiente a la relación 43:57 tensoactivo anfótero - aniónico (Q276-I y Q027-I) y Q799-I a la formulación correspondiente a la relación 10:90 tensoactivo anfótero – aniónico (Q276-I y Q027-I).

4.2 Desempeño de los cosolventes en la formulación seleccionada.

Para realizar la selección del cosolvente que otorgue la mejora de solubilidad más alta se utilizó únicamente la formulación Q499-I, ya que obtuvo el valor más bajo de tensión interfacial. Los valores de turbidez obtenidos a temperatura ambiente para cada disolución se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resultados de turbidez en la selección de cosolvente.

Concentración de cosolvente adicionada (%w)	Turbidez adicionando Q150-I (NTU)	Turbidez adicionando Q449-I (NTU)	Turbidez adicionando Q752-I (NTU)	Turbidez adicionando Q087-I (NTU)
0	156	156	156	156
0.1	113	109	121	251
0.25	132	116	255	207
0.50	116	167	173	190
0.75	119	81	240	235
1.00	127	97.3	350	75.9
2	283	277	140	61.2
3	271	199	102	50.3
4	301	174	82.2	54.2
5	256	146	69.1	195
7	112	125	68.4	300
9	81.8	120	5.95	471
10	78	113	4.9	-

Los resultados obtenidos muestran que para los cosolventes Q150-I, Q449-I y Q752-I (Figura 4.3) existe una tendencia en la disminución de la turbidez, la cual representa una mejora de solubilidad, cuando el cosolvente es adicionado a partir de la concentración de 7 %w.

Para concentraciones menores o iguales a 5 %w se presenta inestabilidad en las disoluciones al aumentar y disminuir los valores de turbidez. La inestabilidad se intensifica cuando la concentración de cosolvente adicionada es menor o igual a 1 %w. Esto se puede atribuir a que la formación de los puentes de hidrogeno de los cosolventes no son los suficientes para establecer un equilibrio en la salinidad que presenta el agua de trabajo.

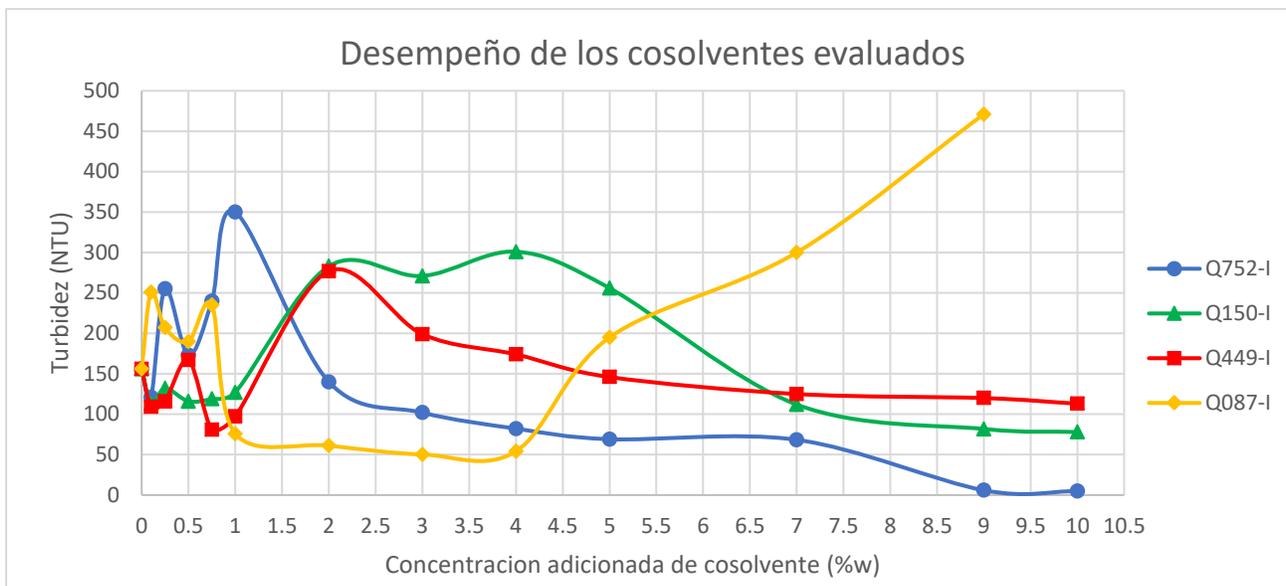


Figura 4.3 Comportamiento de la turbidez con respecto a la concentración de cosolvente adicionada en la formulación Q499-I.

Por otro lado, las disoluciones elaboradas con el cosolvente Q087-I presentaron precipitados y existe un claro aumento de turbidez (Figura 4.3). Esto se debe a los problemas de miscibilidad alcohol-agua obtenidos al trabajar con concentraciones de 7-10 %w. (Figura 4.4). Los resultados confirman la hipótesis en la cual se planteó que no se podría trabajar con un alcohol de cadena más larga en este rango de concentraciones porque la parte hidrofóbica de una molécula de alcohol se incrementa a medida que la cadena aumenta y esta dificulta la miscibilidad con el agua.

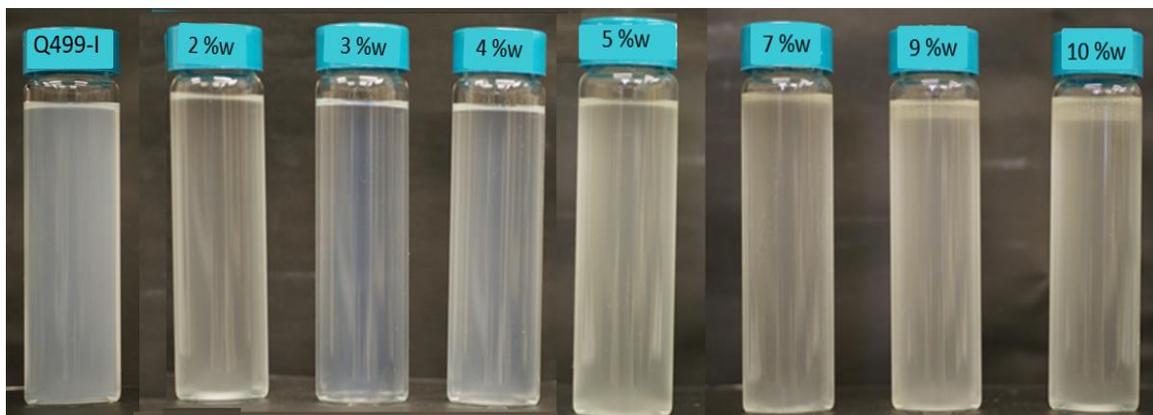


Figura 4.4 Problemas de miscibilidad en la formulación Q499-I al adicionar Q087-I.

Los valores mas bajos de turbidez se alcanzaron al adicionar el cosolvente Q752-I a la formulacion de tensoactivos (Figura 4.5). Las disoluciones alcanzaron valores de 5.95 y 4.9 NTU cuando se adicionaron concentraciones de 9 y 10 %w respectivamente. Al agregar el cosolvente Q752-I los precipitados no se incrustaban en el vial para todo el rango de concentraciones evaluado, sin embargo no se presentaron incrustaciones ni precipitados en las concentraciones de 9 y 10 %w.

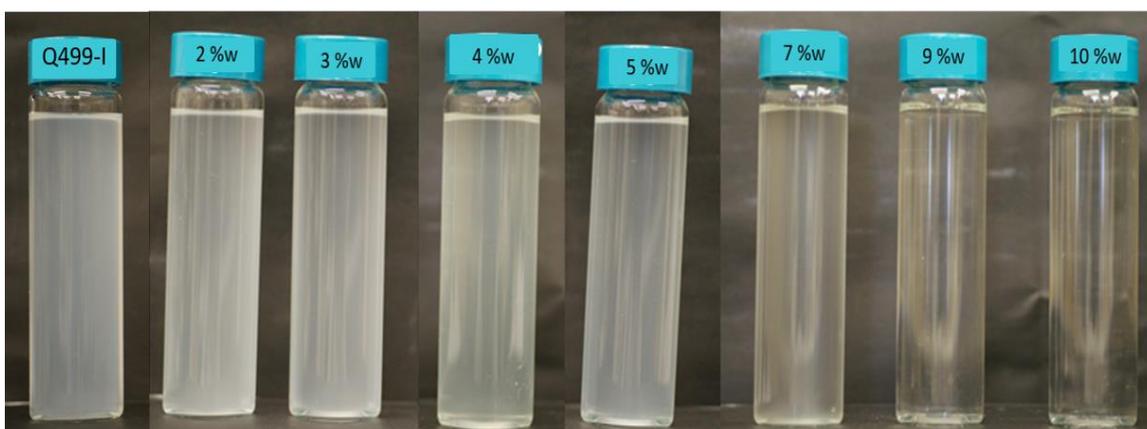


Figura 4.5 Resultados obtenidos en la adición de Q752-I a la formulación Q499-I.

Durante la prueba de desempeño aplicada a todas las disoluciones, se encontraron precipitados e incrustaciones con excepción de las formulaciones donde se adicionó el cosolvente Q752-I a partir de una concentración de 7%w. cuando se realizó la medición de turbidez después de sacarlas del horno se obtuvieron valores de 70.8, 10.4 y 4.91 NTU para las concentraciones de 7, 9 y 10 %w respectivamente (Figura 4.6).

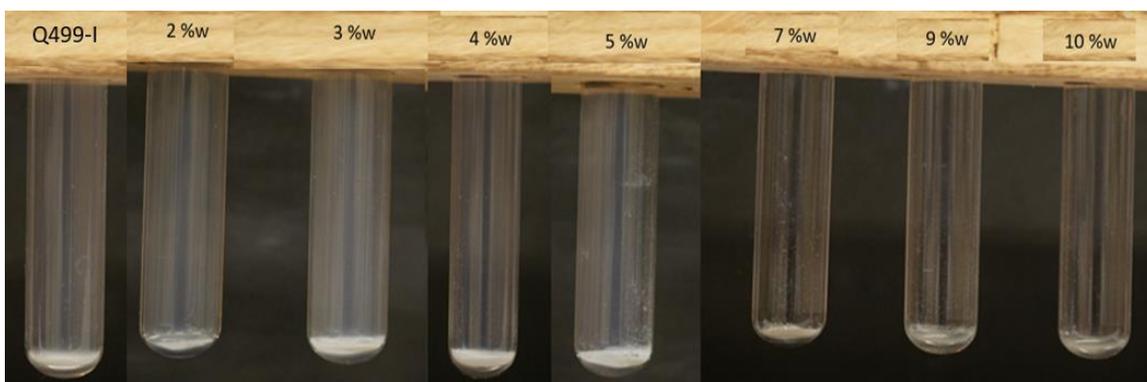


Figura 4.6 Prueba de desempeño adicionando Q752-I a la formulación Q499-I.

Una de las hipótesis expuestas inicialmente señala que los alcoholes son capaces de generar puentes de hidrogeno con el agua a pesar de su alta salinidad. De acuerdo con los valores de turbidez obtenidos, se infiere que el cosolvente Q752-I genera la máxima cantidad de puentes de hidrógeno cuando es adicionado a altas concentraciones ya que el agua salobre evaluada posee una alta salinidad y la presencia de cationes divalentes, se requiere una mayor cantidad de cosolvente para que se favorezcan los componentes hidrofílicos en el sistema (tensoactivos y cosolventes). Esto resulta en la miscibilidad más alta obtenida y al ser el único cosolvente que no generó precipitados ni incrustaciones en la prueba de desempeño, el cosolvente Q752-I es elegido para continuar con la experimentación al cumplir con el objetivo planteado de mejorar la solubilidad de la formulación de tensoactivos evaluada.

4.3 Función de los aditivos en las formulaciones seleccionadas.

4.3.1 Quelante (Q153-I).

De acuerdo con los resultados de dureza total y de calcio (ver anexo B) para el agua M236 proporcionado en el laboratorio, las concentraciones de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} son de 1401 y 316 (mg/L) respectivamente. Si se realiza la suma de concentraciones se obtiene un total de 1717 (mg/L). Teniendo en cuenta que 1 mg/L equivale a 1 ppm y que 10000 ppm equivalen a 1 %w; se podría tener una estimación de la concentración necesaria del quelante Q153-I para neutralizar las concentraciones existentes en el agua M236 de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} . El cálculo sugiere un resultado de 0.17%w, alrededor de 0.2%w; para confirmar este cálculo se adicionó Q153-I en un rango de concentraciones de 0.050, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 0.9 y 1.2 %w en el agua M236 (Figura 4.7). Por otro lado, se obtuvo el valor de pH para cada disolución (Figura 4.8).

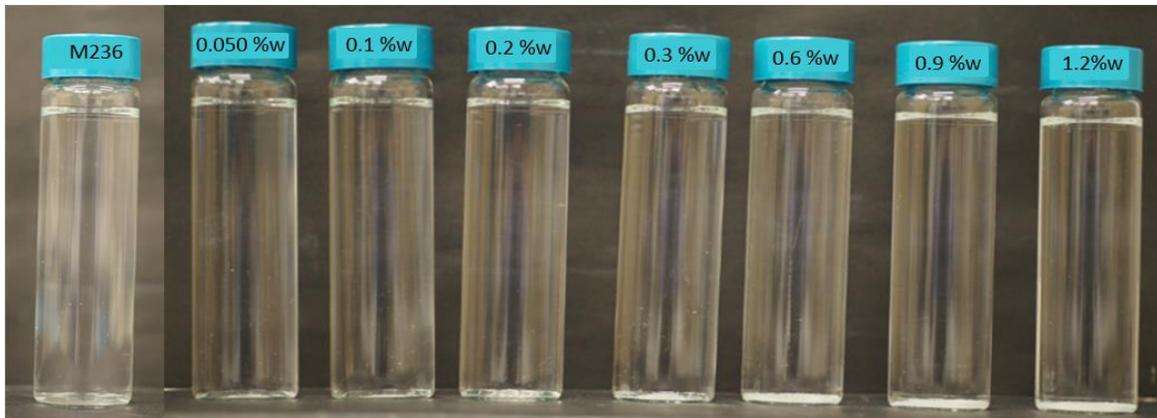


Figura 4.7 Concentraciones adicionadas de Q153-I al agua M236.

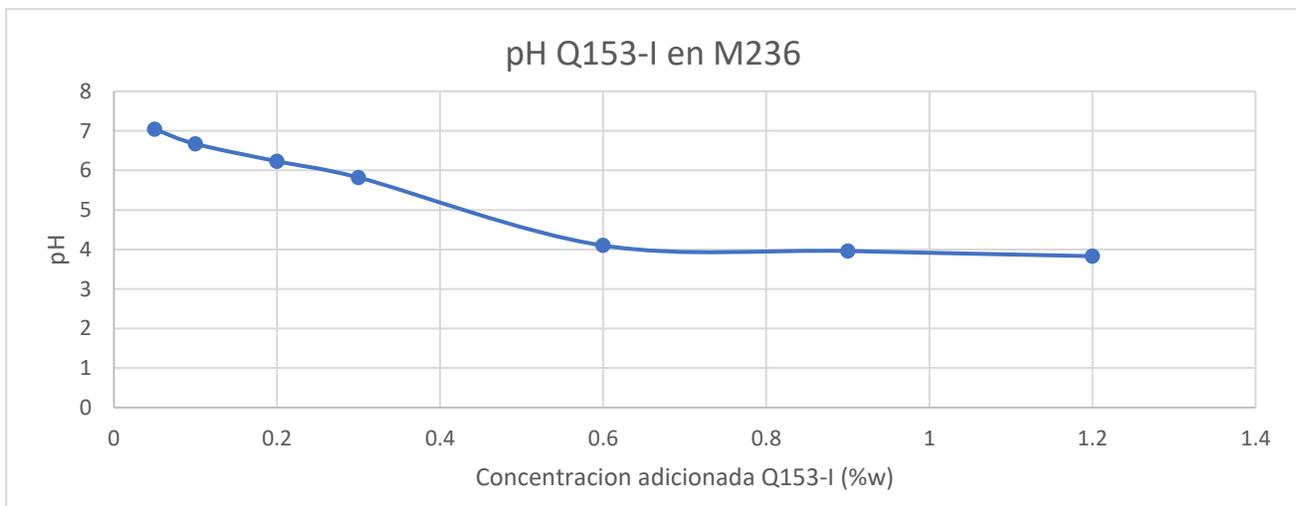


Figura 4.8 pH obtenido en la adición de Q153-I al agua M236.

Cuando las disoluciones fueron sometidas a la prueba de desempeño (Figura 4.9) se reduce la formacion de precipitados considerablemente aunque todavía se presentan en pequeñas cantidades para las concentraciones de 0.6 %w en adelante.

Con los resultados obtenidos visualmente se aprecia una formacion considerable de precipitados a partir de la concentracion de 0.6 %w desde antes de la prueba de desempeño.

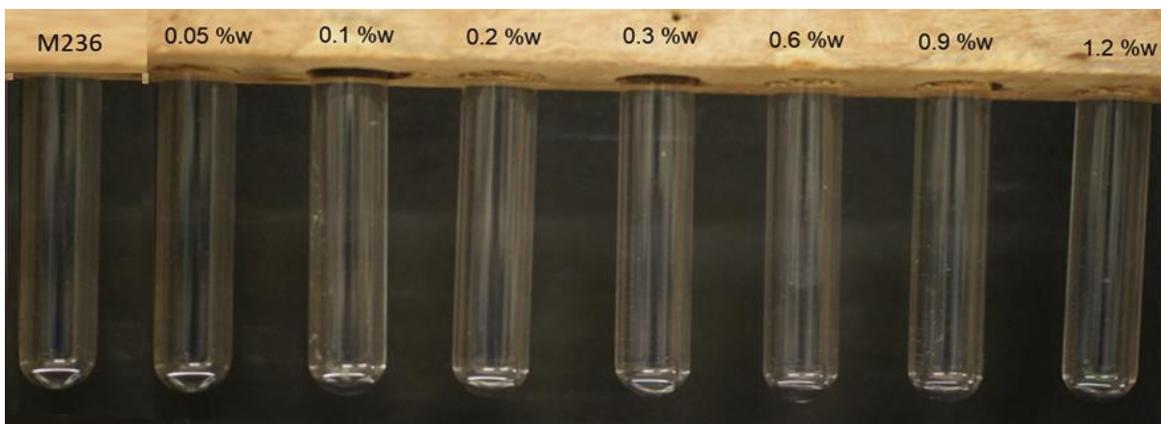


Figura 4.9 Prueba de desempeño para la adición de Q153-I en M236.

Si observamos el pH encontramos que las disoluciones comienzan a tener un carácter mas ácido a partir de la misma concentración; esto se justifica debido al calculo realizado con anterioridad ya que al agregar concentraciones de 0.6 %w en adelante la disolucion se satura generando los precipitados por lo que se obtiene un margen de concentración de 0.2-0.3%w como maximo al momento de adicionar el Q153-I en las formulaciones seleccionadas. Una concentración menor como 0.025%w tambien seria viable de acuerdo con los resultados obtenidos.

Se elaboraron las formulaciones de tensoactivo seleccionadas previamente (Q799-I y Q499-I) adicionando Q153-I a las siguientes concentraciones: 0.025, 0.050, 0.1, 0.2 y 0.3 %w, asi como la respectiva formulación elaborada previamente sin aditivo (blanco) la cual sirve para contrastar los beneficios obtenidos para cada determinación. Se aprecia visualmente una disminución en la turbidez cuando se adiciona Q153-I a una concentración de 0.025 %w lo que representa una mejora en la solubilidad de la formulacion Q799-I (Figura 4.10).

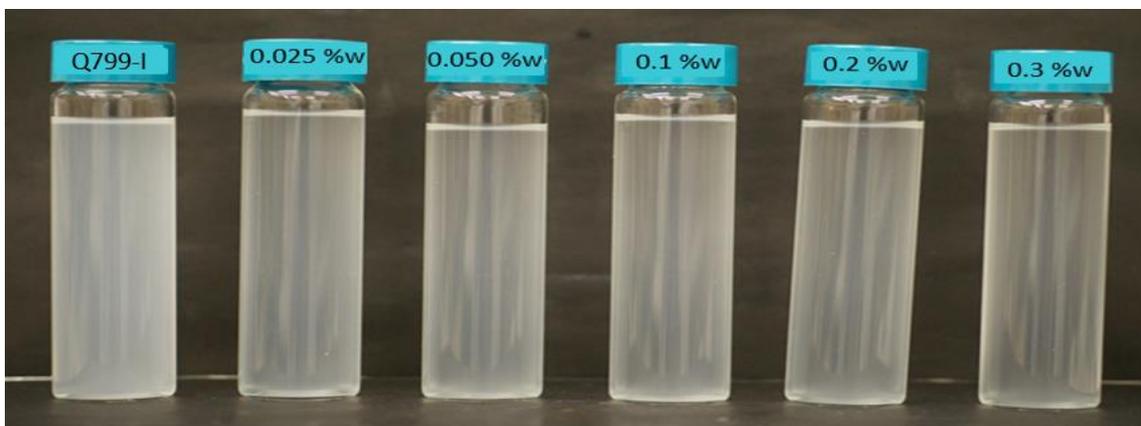


Figura 4.10 Mejora de solubilidad obtenida con Q153-I en la formulación Q799-I. Mientras que para las disoluciones donde el Q153-I fue agregado a la formulación Q499-I (Figura 4.11) no se aprecia visualmente un cambio considerable.

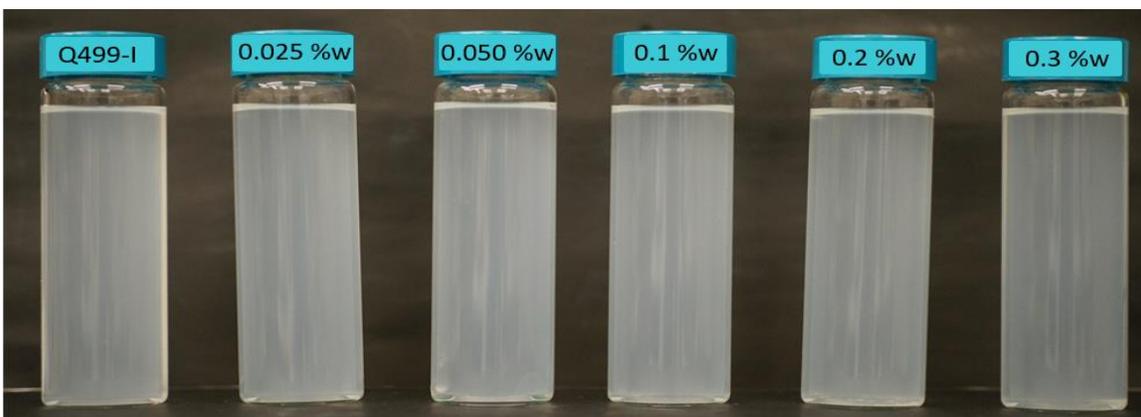


Figura 4.11 Mejora de solubilidad obtenida con Q153-I en la formulación Q499-I. Obteniendo los valores de turbidez de las disoluciones (Figura 4.12) se puede observar que la mejora de solubilidad para la formulación Q499-I es muy pequeña con respecto al blanco correspondiente (6.41 % para una concentración de 0.025 %w) mientras que para la formulación Q799-I se obtiene una mejora de solubilidad con respecto al blanco de 42.65 % cuando se adicionó una concentración de 0.025 % w y de 44.82 % para una concentración de 0.050 % w.

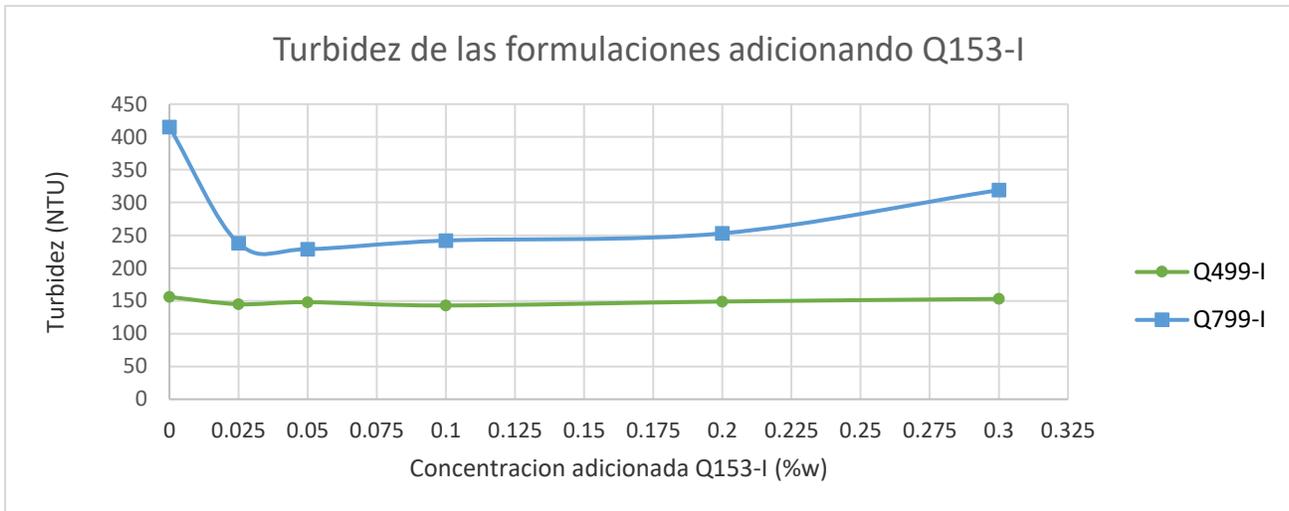


Figura 4.12 Turbidez obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.

Con los valores de tensión interfacial para cada disolución (Figura 4.13) se obtiene que para la formulación Q799-I en donde se agregaron concentraciones de 0.025 y 0.050 % w se mantuvo un valor de 0.004 mN/m con respecto al blanco, mientras que para la formulación Q499-I el valor no es el mismo, sin embargo, se mantienen en un rango de 0.0025-0.0031 mN/m para las concentraciones de 0.025, 0.050 y 0.1 % w.

Se aprecia como existe cierta estabilidad de la tensión interfacial hasta la concentración de 0.1 %w, a partir de aquí la tensión comienza a aumentar conforme aumenta la concentración adicionada, llegando inclusive a aumentar el orden del valor. Esto se puede atribuir a que la presencia del quelante es excesiva con respecto a las concentraciones de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} provocando un efecto negativo en la tensión interfacial.

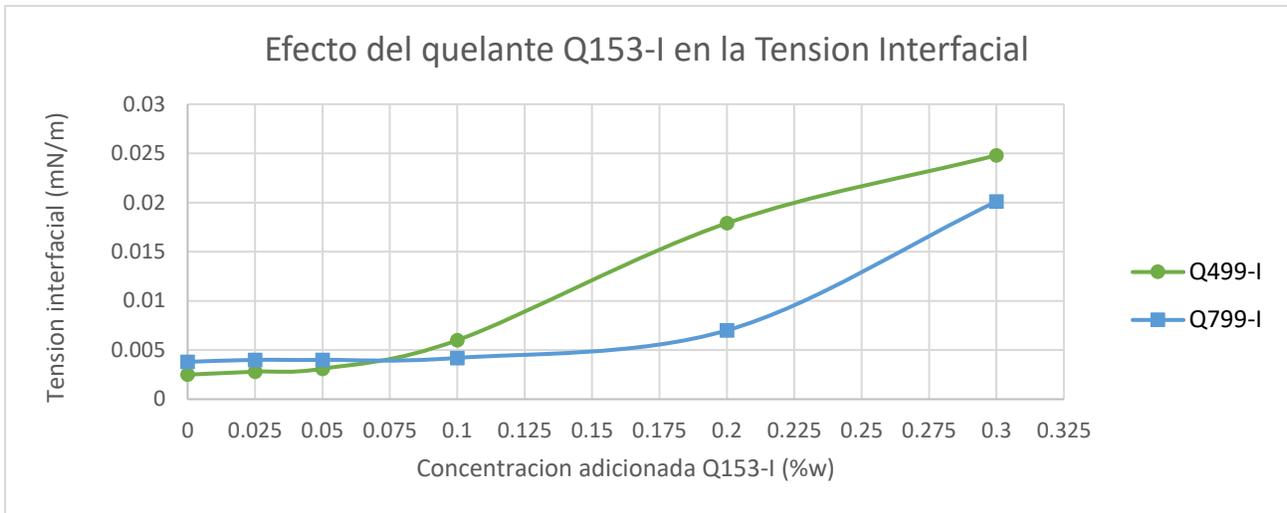


Figura 4.13 Tensión interfacial obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.

La adición del quelante también eliminó la formación de precipitados en ambas formulaciones. Al observar los valores de pH (Figura 4.14) se observa que la inclusión de las formulaciones de tensoactivos no influye en la tendencia acida de las disoluciones conforme se aumenta la concentración de quelante, haciéndose notorio a partir de 0.2 %w; nivel en el cual, se producen resultados muy similares para las dos formulaciones de tensoactivos, sin embargo, es conveniente que las disoluciones se mantengan en un pH cercano o igual a 7 ya que si la formulación tiene un pH muy acido, el quelante también podría comenzar a precipitar.

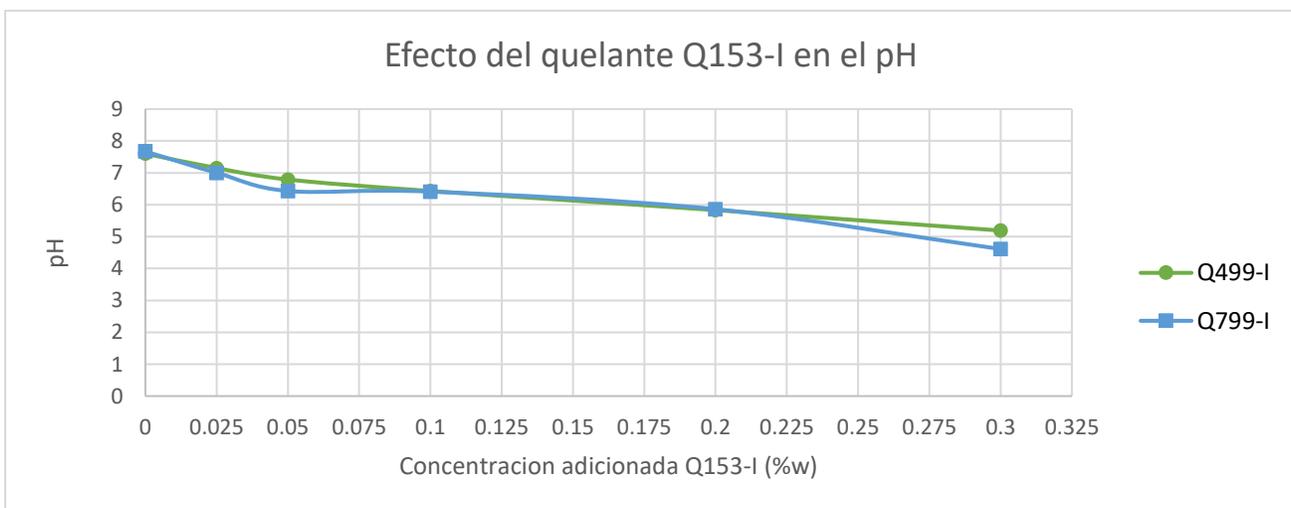


Figura 4.14 pH obtenido para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.

Por otro lado, como se demostró anteriormente, la tensión interfacial aumentó para aquellas disoluciones en donde el pH disminuyó, por lo que la máxima concentración adicionada de quelante para este sistema debe ser de 0.1%w.

Las disoluciones se muestran estables al observar los resultados de conductividad (Figura 4.15), estos valores oscilan en un rango de 42.8 a 43.55 mS; por lo que se puede establecer que el quelante no afecta esta propiedad considerablemente.

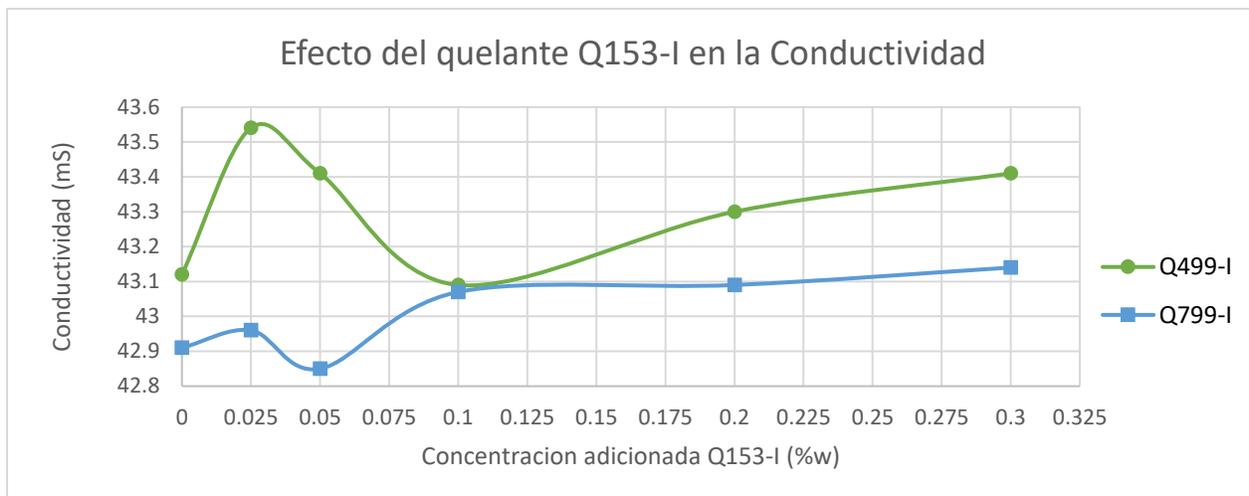


Figura 4.15 Conductividad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.

Ocurre lo mismo en el caso de la salinidad (Figura 4.16) ya que las disoluciones presentan una salinidad muy similar a partir de la concentración de 0.1 %w abarcando un rango de 30.8 a 32 ppt; de acuerdo con los resultados, se concluye que la presencia del quelante tampoco modifica sustancialmente la salinidad de las formulaciones.

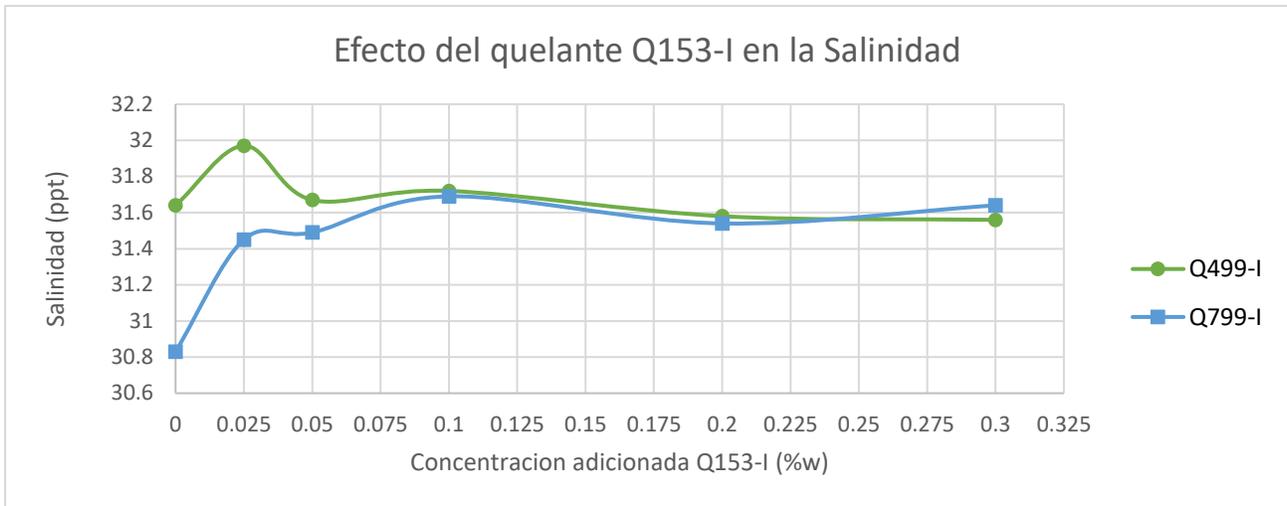


Figura 4.16 Salinidad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q153-I.

4.3.2 Cosolvente (Q752-I).

Se elaboraron las formulaciones de tensoactivo seleccionadas previamente (Q799-I y Q499-I) adicionando el cosolvente seleccionado (Q752-I) a las siguientes concentraciones: 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 %w así como la respectiva formulación elaborada previamente sin aditivo (blanco).

La adición de cosolvente no beneficia sustancialmente la solubilidad de la formulación Q799-I (Figura 4.17).

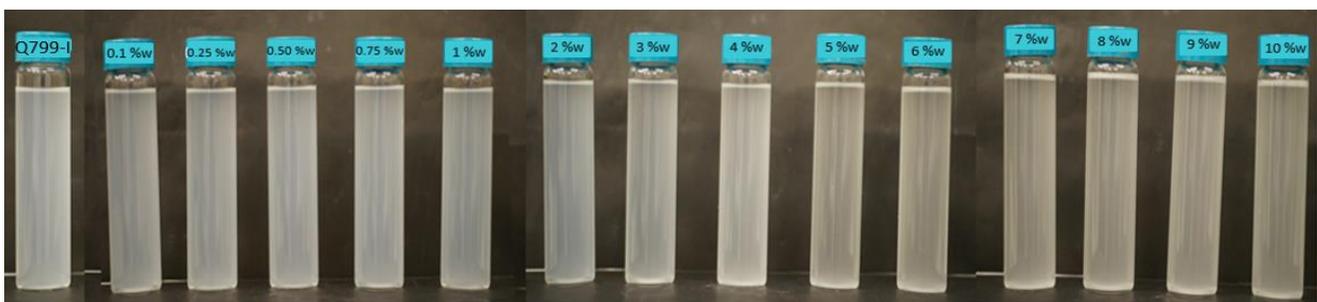


Figura 4.17 Mejora de solubilidad obtenida con Q752-I en la formulación Q799-I.

Al realizar un barrido completo adicionando Q752-I en la formulación Q499-I se confirma la mejora de solubilidad encontrada previamente y se aprecia como la solubilidad de la formulación comienza a mejorar a partir de una concentración de 6 %w (Figura 4.18).

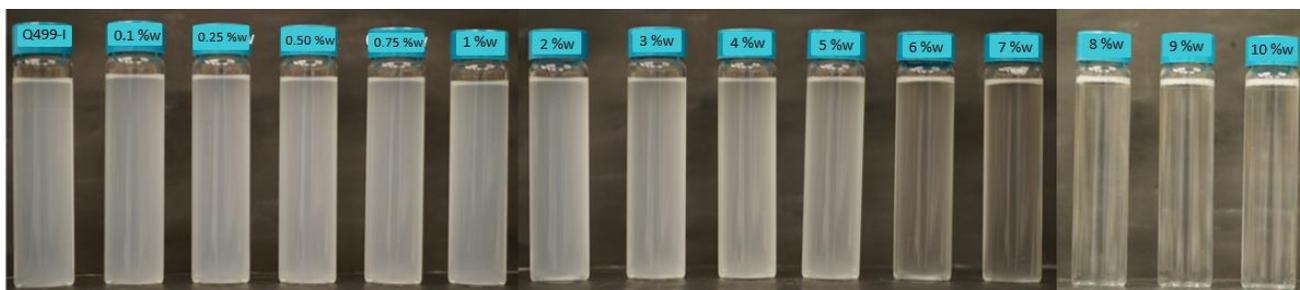


Figura 4.18 Mejora de solubilidad obtenida con Q752-I en la formulación Q499-I.

Para ambas formulaciones, el cosolvente no generó precipitados cuando se adiciono a concentraciones mayores o igual a 6 %w como se evaluó con anterioridad al momento de elegir el cosolvente Q752-I.

Analizando los valores de turbidez de las disoluciones (Figura 4.19), la mejora de la solubilidad ocasionada por la disminución de turbidez para la formulación Q799-I alcanza un máximo de 126 NTU cuando la concentración adicionada de cosolvente es de 2 %w antes de que comience a incrementarse a medida que la concentración de cosolvente aumenta; este valor fue el más bajo para esta formulación incluyendo las pruebas con el quelante Q153-I, ya que representa una mejora del 69.64% con respecto al blanco.

Para la formulación Q499-I la mejora de solubilidad comienza a partir de la concentración de 7 %w obteniendo un valor de 4.45 NTU que representa una mejora de solubilidad del 12.82%. Cuando se adicionó a una concentración del 10 %w, se obtuvo una mejora del 97.15% con respecto al blanco.

De los resultados obtenidos, se puede inferir que cuando el tensoactivo aniónico se encuentra en mayor proporción (Q799-I), la formulación tiene problemas de miscibilidad cuando se adicionan altas concentraciones de alcohol. Para este sistema una concentración baja de cosolvente (2%w) genera la formación idónea de puentes de hidrógeno favoreciendo la miscibilidad de la formulación.

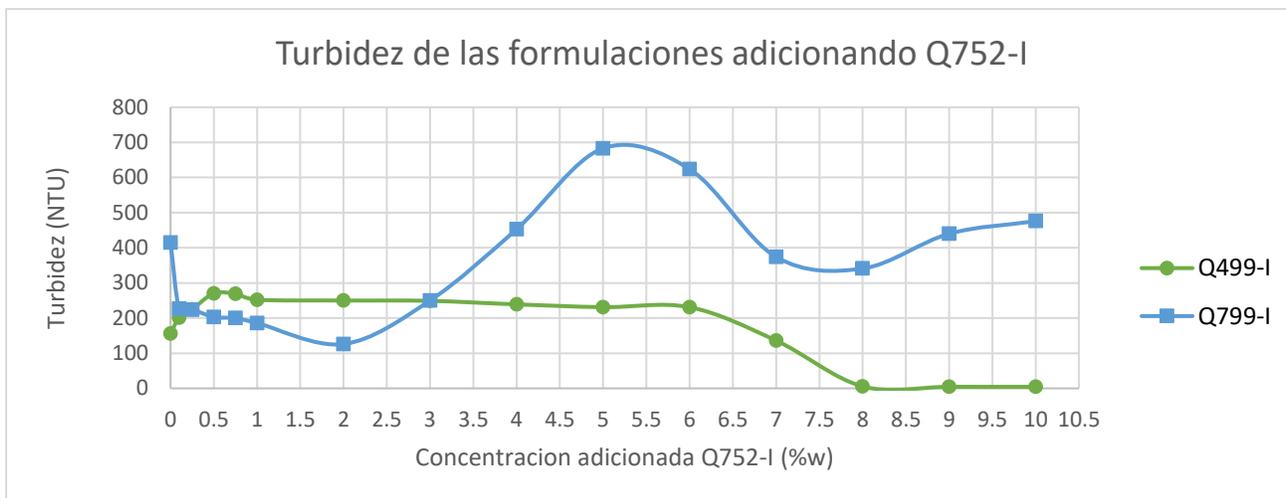


Figura 4.19 Turbidez obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionado Q752-I.

El caso contrario se presenta cuando la presencia del tensoactivo anfótero aumenta en un 43% (Q499-I) ya que, para este sistema, una alta concentración de alcohol genera una alta miscibilidad. Tal fenómeno se puede atribuir a que el carácter anfótero del tensoactivo permite generar una mayor cantidad de puentes de hidrógeno con el agua.

Por otro lado, al observar los resultados de tensión interfacial (Figura 4.20) se aprecia claramente que los valores aumentan conforme se aumenta la concentración de cosolvente. Sin embargo, se puede mantener un rango de 0.0025-0.0057 mN/m para la formulación Q499-I cuando se adiciona un máximo de 7%w de cosolvente y de 0.0038-0.0041 mN/m para la formulación Q799-I cuando se adiciona un máximo de 2%w.

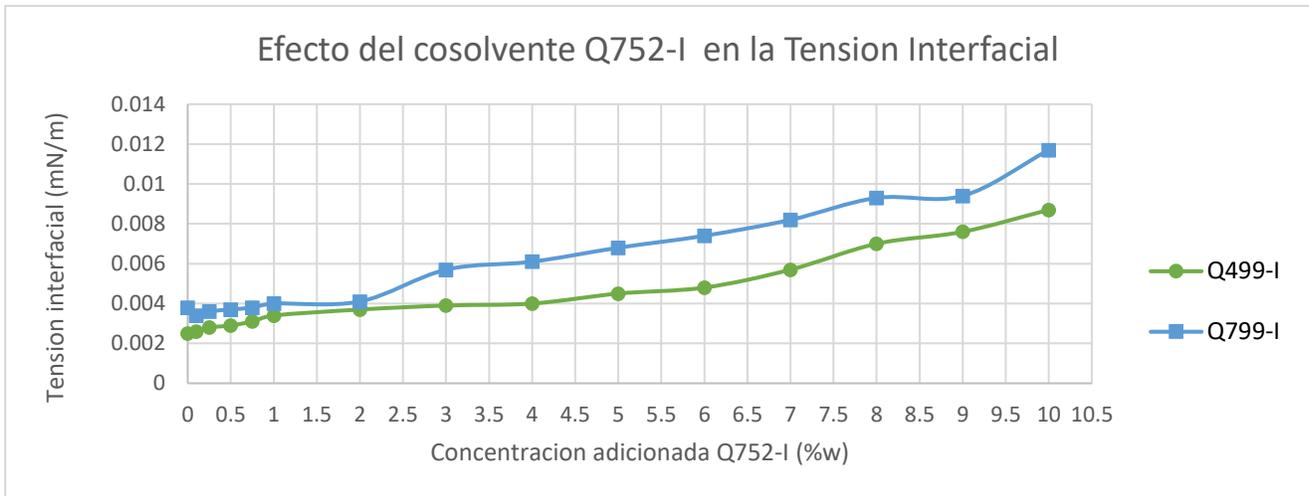


Figura 4.20 Tensión interfacial obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.

Dentro de los rangos señalados, a pesar de que hubo un aumento en la tensión interfacial, no se presentaron aumentos en el orden de magnitud conservándose el 10^{-3} mN/m planteado inicialmente. Sin embargo, cuando se alcanzó una mejora de solubilidad del 97.15% para la formulación Q499-I ya se tiene un aumento del 248% de tensión interfacial con respecto al blanco y se puede considerar que prácticamente se incrementó un orden de magnitud. Para la formulación Q799-I el incremento en la tensión interfacial es considerable a partir de una adición mayor a 2%w incrementando directamente el orden de magnitud para las concentraciones más altas, como puede apreciarse, la tensión interfacial aumenta en concentraciones superiores al 2%w en ambas formulaciones, esto puede atribuirse a que el alcohol comienza a comportarse como un tensoactivo más, en este caso un tensoactivo no iónico, los cuales tienen tensiones interfaciales altas y se refleja al momento de ser agregado. La adición de cosolvente no afecta el pH de las formulaciones (Figura 4.21) ya que este se mantiene en un rango de 7.7-6.94 para ambos casos por lo que el pH no afecta el valor de tensión interfacial.

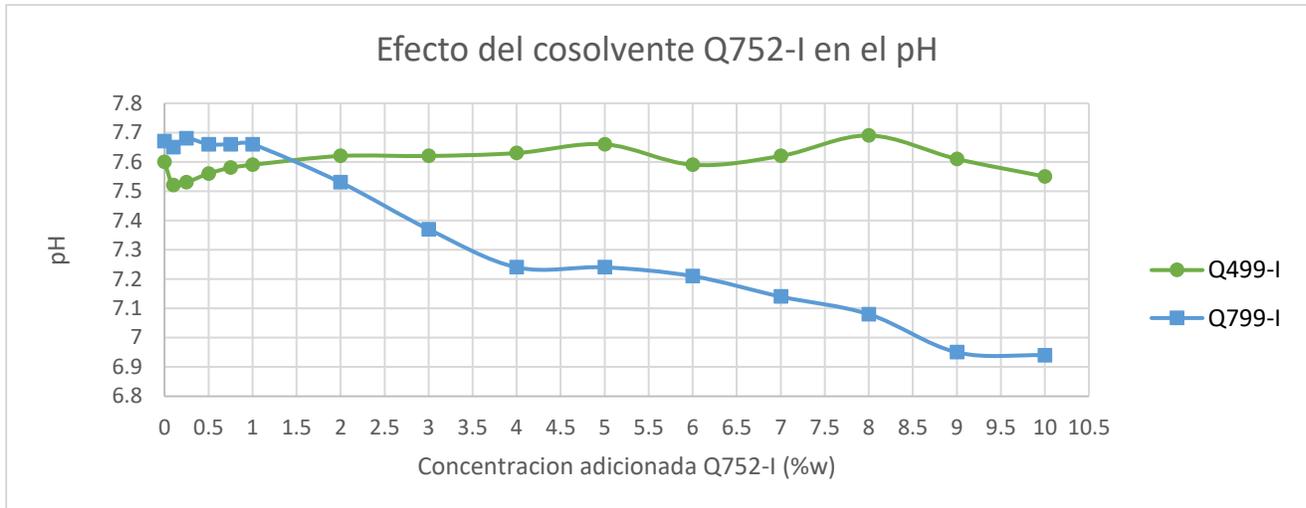


Figura 4.21 pH obtenido para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.

Los resultados muestran que a medida que la concentración de cosolvente se incrementa, la conductividad disminuye para las dos formulaciones. (Figura 4.22)

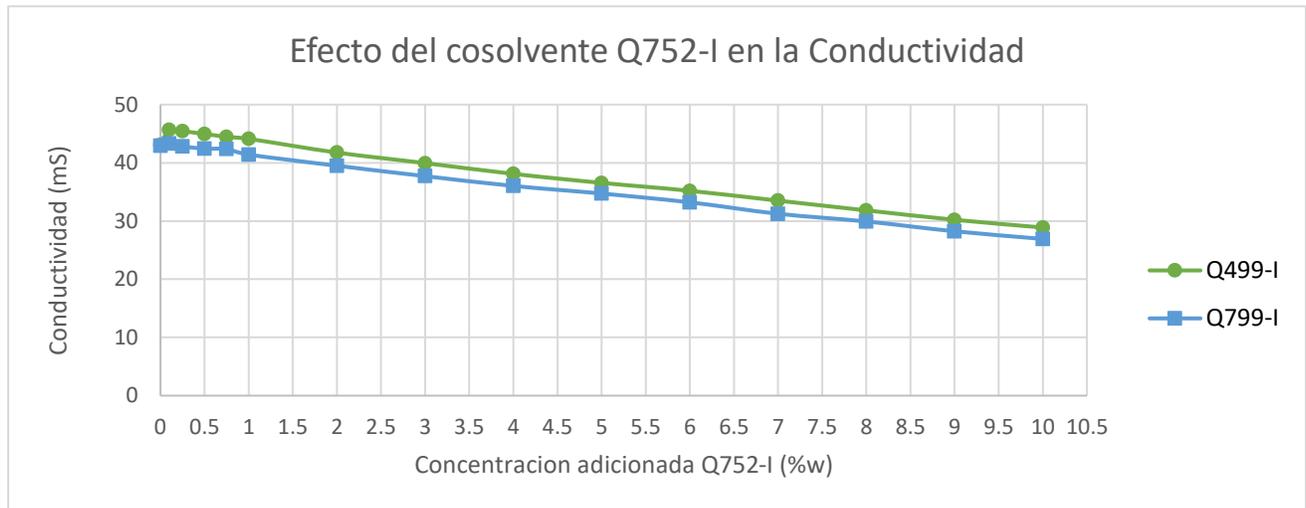


Figura 4.22 Conductividad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.

Como se aprecia en los resultados, la disminución considerable ocurre cuando se adicionan concentraciones mayores a 1%w, ya que, para concentraciones inferiores, la conductividad era prácticamente la misma oscilando entre 42.91-41.41 mS.

Ocurre lo mismo en el caso de la salinidad (Figura 4.23) ya que las disoluciones presentan una disminución de salinidad a partir de la concentración de 1 %w adicionada de cosolvente, muy similar a la conductividad. En concentraciones inferiores la salinidad se mantuvo en un rango de 30.83 a 30.21 ppt, aunque la disminución en general fue mayor para la conductividad.

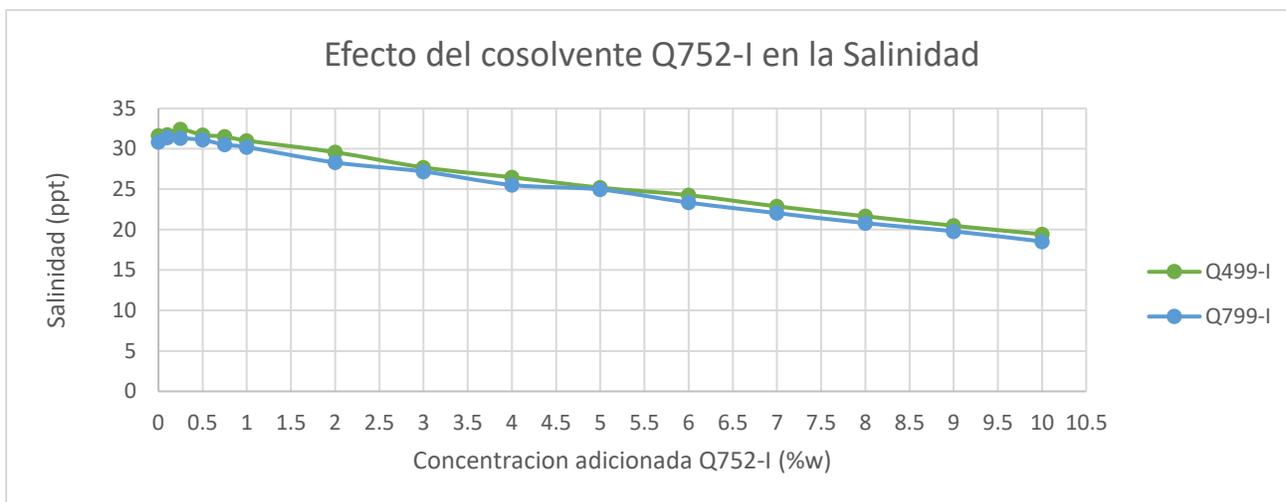


Figura 4.23 Salinidad obtenida para las formulaciones de tensoactivo adicionando Q752-I.

Capítulo V: Conclusiones y alcances del trabajo realizado.

Selección de tensoactivos y relación óptima.

- Al realizar la medición de tensión interfacial con los substitutos del tensoactivo anfótero proporcionados por el laboratorio, los resultados no generaron un valor de tensión interfacial más bajo que el obtenido con los componentes originales de la formula desarrollada Q276-I (anfótero) y Q027-I (aniónico), los cuales se encuentran en el orden establecido de 10^{-3} mN/m, por lo que la hipótesis propuesta de que un substituto para el tensoactivo anfótero ayudaría a disminuir el valor de tensión interfacial queda descartada para los tensoactivos propuestos.
- Para las aguas salobres evaluadas, se selecciona el agua M236, ya que fue donde las disoluciones elaboradas mostraron una mayor estabilidad, esto debido a la salinidad que contiene y que favorece a los sistemas evaluados.
- Las relaciones de tensoactivo anfótero - aniónico que obtuvieron los valores más bajos de tensión interfacial fueron las siguientes: 10:90 (Q799-I) con un valor de tensión interfacial de 0.0038 mN/m y 42:57 (Q499-I, formulación original) con un valor de tensión interfacial de 0.0025 mN/m respectivamente.

Selección del cosolvente.

- El cosolvente que generó la mejor solubilidad a la disolución con menor valor de tensión interfacial fue el Q752-I (alcohol Isopropílico) obteniendo una mejora de 97.15 % con respecto al blanco cuando se adiciono a una concentración de 10 %w sin generar incrustaciones ni precipitados. Este resultado confirma la hipótesis de que un cosolvente, por medio de la generación de puentes de hidrogeno con el agua, es capaz de mejorar la solubilidad de una formulación de tensoactivos en salmueras con alta salinidad.
- Se confirma la hipótesis de que no se podrían trabajar con alcoholes de cadena larga, esto debido a que el cosolvente Q087-I (Isobutanol) ya que

aparte de presentar precipitados, también exhibía problemas de miscibilidad al ser agregado a altas concentraciones en la formulación de tensoactivos y si se adicionan cosolventes de cadena más larga presentarían el mismo problema ya que se aumenta la parte hidrofóbica de la molécula.

Formulación Q799-I.

- La adición del agente quelante (Q153-I) logró obtener una mejora de la solubilidad con base a la reducción de turbidez del 42.65 % cuando se adicionó una concentración de 0.025%w y de 44.82 % para una concentración de 0.050 %w, sin generar precipitados o incrustaciones lo que confirma la hipótesis planteada de que los agentes quelantes contribuirían en la mejora de solubilidad, sin embargo, la alta salinidad del agua de trabajo impide un mejor rendimiento.
- En estas concentraciones se mantuvo el valor de tensión interfacial de 0.004 mN/m correspondiente al blanco, la tensión interfacial comienza a aumentar considerablemente cuando la concentración del quelante comienza a incrementarse, por lo que, para este sistema, la concentración máxima que podría adicionarse es de 0.1%w.
- La adición del cosolvente seleccionado (Q752-I) logró obtener una mejora de la solubilidad con base a la reducción de turbidez del 69.64 % cuando se adicionó a una concentración de 2%w, sin generar precipitados.
- Los valores de tensión interfacial se mantuvieron en un rango de 0.0038-0.0041 mN/m cuando se adicionaron concentraciones de 0.1 a 2 %w.

Formulación Q499-I.

- La adición del agente quelante no generó precipitados o incrustaciones, sin embargo, no se logró una buena mejora en la solubilidad de la formulación (6.41 % para una adición del 0.025 %w) manteniéndose en ese porcentaje para todas las concentraciones evaluadas; aunque el valor de tensión interfacial se mantuvo en un rango de 0.0028-0.0031 mN/m para las

concentraciones de 0.025, 0.050 y 0.1 %w. En este caso la hipótesis planteada inicialmente no se cumple satisfactoriamente evidenciando que la concentración de tensoactivo anfótero influye en el desempeño del cosolvente cuando se encuentra en mayor proporción.

- Cuando se adicionó el cosolvente seleccionado (Q752-I), se obtiene una mejora en la solubilidad a partir de una concentración adicionada de 7%w (87.18 %); para una concentración de 10 %w, se obtiene una mejora sustancial en la solubilidad ya reportada en la selección del cosolvente.
- La tensión interfacial no se mantiene a altas concentraciones de cosolvente, marcando la tendencia a aumentar conforme se incrementa la concentración, sin embargo, no hay un aumento tan considerable si se adiciona un máximo de 7 %w, ya que el valor de tensión interfacial se mantiene en un rango de 0.0025-0.0057 mN/m.

Para la formulación Q799-I ambos aditivos generan buenos resultados en cuanto a porcentaje de mejora de solubilidad. Ninguno de los aditivos generó precipitados o incrustaciones, aunque el cosolvente (Q752-I) obtiene el máximo porcentaje de mejora cuando se adiciona a una baja concentración (2 %w). Ambos aditivos mantienen el valor de tensión interfacial de 0.004 %w.

Para la formulación Q499-I el cosolvente representa la mejor opción para generar una mejora de solubilidad de la formulación cuando se adiciona a altas concentraciones (7-10 %w), sin embargo, el valor de tensión interfacial no se mantiene para estas concentraciones, logrando establecer un máximo permitido de 0.0057 mN/m cuando la concentración es de 7 %w.

Las formulaciones aún requieren una mayor cantidad de pruebas de compatibilidad para tan solo ser consideradas para una prueba piloto. Sin embargo, el objetivo principal de mejorar la solubilidad de las formulaciones con el uso de aditivos se consiguió, ya que no se presentaron precipitados o incrustaciones a la hora de realizar las disoluciones y se obtuvieron porcentajes de mejora manteniendo los bajos valores de tensión interfacial planteados.

A futuro podría realizarse el presente análisis adicionando un agente quelante y un cosolvente a una formulación de tensoactivos simultáneamente, por otro lado, se podría trabajar en un sustituto para el tensoactivo aniónico.

Anexo A – Nomenclatura

FAF1AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

FAF2AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

FAF3AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

FAF4AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

FAF5AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

FAF6AN#: Formulación de tensoactivos anfótero-aniónico la cual se realiza a las siguientes relaciones: 10:90 (I), 30:70 (II), 43:57 (III), 50:50 (IV) y 70:30 (V).

M200: Muestra de agua proveniente del centro de abastecimiento de bombeo con salinidad de 30 ppt.

M224: Muestra de aceite acondicionado (sin presencia de agua o sedimentos).

M236: Muestra de agua proveniente del centro de abastecimiento de bombeo con salinidad de 28 ppt.

Q027-I: Tensoactivo aniónico.

Q058-I: Tensoactivo anfótero.

Q087-I: Isobutanol.

Q147-I: Tensoactivo anfótero.

Q150-I: Metanol.

Q153-I: Agente quelante EDTA.

Q276-I: Tensoactivo anfótero.

Q449-I: Etanol.

Q499-I: Corresponde a la formulación FAF3ANIII la cual es la formulación original desarrollada por la USIP.

Q628-I: Tensoactivo anfótero.

Q629-I: Tensoactivo anfótero.

Q632-I: Tensoactivo anfótero.

Q752-I: Alcohol Isopropílico.

Q799-I: Corresponde a la formulación FAF3ANI la cual es una formulación con la que se decidió realizar las pruebas con aditivos de acuerdo con sus bajos valores de tensión interfacial en ambas aguas de trabajo.

Anexo B – Dureza total y de calcio en agua

Para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas se realiza el procedimiento establecido en la norma mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001

Disponible en:

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166788/NMX-AA-072-SCFI-2001.pdf>

Para la determinación de dureza de calcio en agua se realiza el procedimiento establecido por la asociación americana de salud pública para agua y aguas residuales Standard Methods APHA 3500-Ca/B.

Bibliografía

1. Avilés, H. Análisis de Principales Procesos de Recuperación Mejorada: Selección del método aplicable al campo de Poza Rica. Tesis (Maestro en Ingeniería). UNAM, Facultad de Química, Facultad de Ingeniería, 2016 193 p.
2. Awang, M., SPE. Dzulkarnain, I., Zakaria, M,W., "Enhancement of IFT Reduction in Surfactant Flooding by Branched Alcohols," IPTC 15140, (2012).
3. Bikerman, J.J., Physical Surfaces. USA: Academic Press, New York and London 1970. 482 p. pag: 117-124.
4. Bourrel, M., Salager, J.L., Schechter, R.S., and Wade, W.H., "A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants," Departments of Chemistry and Petroleum Engineering, University of Texas at Austin, Austin, Texas (1980).
5. Canul. M.C., Cortes, M.A., Montoya, B., Torre, M., Gonzalez, M,A., Alvarez, G., Puc, E., Tejero, R.C., "Inorganic Scales Dissolution The Corrective Way Using Chelants Agents, "Ingenieria Petrolera. Vol.55. No.3, 170-182 (2015).
6. Civan, F., Reservoir formation damage: Fundamentals, modeling, assessment and migration. . 1st ed . Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, USA 2000. 760 p ISBN: 0884153010 chapters: 1 and 9.
7. CNH. "El futuro de la producción de aceite en México EOR e IOR".
Comisión Nacional de Hidrocarburos, 2012.
8. Cortes, O. Aplicación de Sistemas Surfactantes Espumados como Proceso Químico de Recuperación Mejorada, para Incrementar la Cantidad a Recuperar del Aceite Remanente en la Zona Invasada por Gas de un Yacimiento Naturalmente Fracturado. Tesis (Maestro en Ingeniería), 2013, 185 p.
9. González, H,R., Moroyoqui, P,G., Fernández, M,I., Cortes, J.J., "Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos," Departamento de Recursos Naturales, Instituto Tecnológico de Sonora, Sonora, México (2011).

10. Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Puerto, M., "Recent Advances in Surfactant EOR," Paper SPE 115386 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, 21-24 September (2008).
11. Hsieh, W.C., and Shah, D.O., "The Effect of Chain Length of Oil and Alcohol As Well as Surfactant to Alcohol Ratio on the Solubilization, Phase Behavior and Interfacial Tension of Oil/Brine/Surfactant/Alcohol Systems,"SPE 6594 (1977).
12. Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B., Surface Chemistry of Surfactants and Polymers 1st. ed. University of Lund, Sweden and Nanyang Technological University, Singapore: John Wiley & Sons, 2014. 499 p. pag: 245-246.
13. Lake, L.W.,Schimdt, R.L. y Venuto, P.B.,A niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s (Adaptación), 1992.
14. Lou, J. Aqueous Stability Improvement of Zwitterionic/Anionic Surfactants for ASP Flooding. Thesis (Master of Science in Petroleum Engineering). Socorro, New Mexico, USA: New Mexico Institute of Mining and Technology Department of Petroleum Engineering, 2016. 49p.
15. Morgan, J.C., Schechter, R.S., Wade, W.H., "Recent Advances in the Study of Low Interfacial Tensions," The University of Texas at Austin Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding , pag 101–118 (1977).
16. Olajire, A.A., "Reviewe of ASP EOR (Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery) Technology in the Petroleum Industry: Prospects and Challenges," Industrial and Environmental Chemistry Unit, Department of Pure and Applied Chemistry, Ladoke Akintola University of Technology, P. M. B 4000, Ogbomoso, Oyo State, Nigeria Elsevier vol 77, pag. 963-982 (2014).
17. Pereira, J., "Estado del arte sobre efecto de los alcoholes en las propiedades interfaciales de los surfactantes," Revista Ingeniería UC. 2, 76-85 (2012).
18. Pithapurwala, Y.K., Sharma, A.L., Shah, D.O., "Effect of Salinity and Alcohol Partitioning on Phase Behavior and Oil Displacement Efficiency in Surfactant-

Polymer Flooding,” University of Florida, JAOCS, vol. 63, no. 6 pag. 804-813 (1986).

19. Puig, J.E., Scriven, L.E., Davis, H.T., and Miller, W.G., “Roles of Co-Surfactant and Co-Solvent in Surfactant Waterflooding,” Chem. Eng. Comm. 65, 169-185 (1988).

20. Reservas de hidrocarburos, Comision Nacional de Hidrocarburos. Disponible en: <https://portal.cnih.cnh.gob.mx/dashboard-reservas.php>.

21. Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena. 3^a. ed. USA : Jhon Wiley & Sons, 2004. 444 p. ISBN 0471478180 pag: 379-398.

22. Rosen, M.J., Wang, H., Shen, P., Zhu, Y., “Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at Very Low Surfactants Concentration,” USA, CHINA: Langmuir. 21, 3749-3756 (2005).

23. Sheng, J.J., Modern Chemical Enhanced Oil Recovery Theory and Practice. 1st ed . Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier 30 Corporate Drive, Suite 400 Burlington, MA 01803, USA, 2011. 617 p ISBN: 9781856177450 pag: 1-9.

24. Sheng, J., Status of Surfactant EOR Technology, Petroleum (2015), doi: 10.1016/j.petlm.2015.07.003.

25. Stephen, J.S., “The influence of type and amount of alcohol on surfactant-oil-brine Phase Behavior and Properties,” SPE 6843. 1-6 (1977).

26. Wade, W.H., Morgan, J.C., Schechter, R.S., “Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems,” SPE 6844 242-252 (1978).

27. Wade, L.G., Jr., Química Orgánica. 7^a. Ed. México: Pearson Education, 2011. 744 p. ISBN: 9780321592316 pag: 427-428.