

ACIPET

Efecto de la inyección de un álcali en la Formación Mirador como agente sacrificial en métodos de inyección de surfactantes en procesos EOR

Autor(es):

V. Mousalli. Universidad Industrial de Santander
J. Bullón. Universidad de los Andes (Mérida, Venezuela)
R. Mercado. Universidad Industrial de Santander

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.

Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

Resumen

En las últimas décadas el avance en los estudios de factibilidad y pruebas piloto de la inyección de surfactantes como método de recobro, ha sido importante, sin embargo, la interacción roca-fluido es uno de los aspectos que más incertidumbre genera debido a la complejidad y heterogeneidad de la composición mineralógica de las rocas yacimientos y su efecto sobre la adsorción del surfactante. Por esta razón, se plantea determinar experimentalmente los niveles de adsorción estática de un surfactante aniónico (DBSS) sobre muestras de la Formación Mirador, usando el Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) como agente sacrificial, para validar su efecto en la disminución de la adsorción. Para ello, se trabajó con el Modelo de las 4 Regiones, en el cual se comparó la adsorción con y sin el álcali. Los resultados mostraron una disminución leve en la adsorción con álcali, debido a que produce un incremento del pH del sistema y con ello disminuyen los puntos de carga positiva en la superficie, sin embargo, en éste caso se observa que la adsorción no disminuye significativamente, influenciado por la composición mineralógica del sustrato. A partir de los ello, se puede concluir, que, es útil el uso de álcalis como agente sacrificial, tomando en cuenta que la composición mineralógica del yacimiento es determinante para que éste efecto sea relevante o no para la disminución de la adsorción de surfactantes en procesos de recobro mejorado.

Introducción

Dentro de la Recuperación Mejorada de Petróleo (RMP), en los métodos químicos como el de inyección de surfactantes, se tienen un conjunto de variables que intervienen para que el proceso sea exitoso, aumentando el factor de recobro, al ser aplicado a un yacimiento de hidrocarburos. Dentro de dichas variables se tienen las relacionadas directamente con la formulación tales como: temperatura, tipo de surfactante, salinidad de la fase acuosa, y el tipo de crudo; y las variables de composición, que toman en cuenta la concentración de surfactante, y la relación agua-petróleo.

Ahora bien, los surfactantes son compuestos químicos considerados como anfífilos, esto es, que poseen un comportamiento dual o una doble afinidad (afín a sustancias polares y afín a sustancias no polares), que se traduce en una actividad interfacial o superficial, según sea el caso. En la industria petrolera el uso de surfactantes ha ido en aumento en las últimas décadas, esto gracias a las características presentadas anteriormente, es por ello, que ha sido incluido en las formulaciones usadas en lodos de perforación, cementación, estimulación, hasta finalmente ser un componente indispensable en las formulaciones de la RMP por métodos químicos, ya que favorece la extracción de una mayor cantidad de crudo del yacimiento al disminuir considerablemente la tensión interfacial entre

el agua y el crudo.

En el caso del uso de la inyección química como método de RMP, se ha avanzado bastante en cuanto a las formulaciones utilizadas y muchos de los compuestos creados para ello, teniéndose que el uso de los surfactantes como agente tensoactivo se ha incrementado considerablemente. (Schramm, 2000)

No obstante, aun cuando está comprobado que en concentraciones adecuadas el surfactante puede mejorar la eficiencia de barrido en un yacimiento, también debemos mencionar la existencia de algunos fenómenos que pudiesen perjudicar el proceso y que tiene que ver con la interacción del surfactante con el medio poroso. Denominándose medio poroso a todo tipo de roca yacimiento que contenga dentro de sí, agua petróleo y/o gas. Dicha interacción representa uno de los problemas más comunes en formulación para RMP: la pérdida de surfactante por adsorción en la roca.

Rosen, (2004) menciona que la adsorción de surfactantes en interfaces sólido-líquido está fuertemente influenciada por diversos factores que en conjunto definen cuales son los mecanismos de adsorción que van a dominar, dichos factores se enumeran a continuación:

1. La naturaleza de los grupos estructurales de la superficie sólida.
2. La estructura molecular del surfactante.
3. Las características de la solución acuosa (pH, salinidad, alcohol, temperatura, etc.)

Dąbrowski, (2001) menciona que la adsorción en la interfase sólido-líquido es estudiada a través de las Isotermas de Adsorción, la cual representa el equilibrio entre la cantidad de moléculas adsorbidas, y su concentración en el seno de la solución a temperatura constante. La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición a la absorción que es tridimensional. Adicionalmente la adsorción es una manera de neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en una superficie o interfase, por lo tanto, produce una disminución en la energía libre interfacial. Existe un equilibrio entre la adsorción y desorción, es un equilibrio dinámico en la cual la molécula adsorbida regresa al seno de la solución, y existe cuando las fuerzas involucradas tienen un carácter físico.

Existen varios modelos que nos sirven para representar el proceso de adsorción o las diferentes etapas de la adsorción de un surfactante sobre un sólido, sin embargo, para efectos de esta investigación haremos referencia al *Modelo de las 4 Regiones* propuesto por Koopal en Schramm, (2000) y menciona que hay ventajas y desventajas en las diferentes escalas usadas para representar las isotermas, donde la escala Log-Log puede ser usada para obtener información sobre un amplio rango de adsorción y concentración de surfactantes, y los gráficos generalmente tienen cambios abruptos de pendientes al incrementarse la concentración de surfactante en solución. Es importante destacar que la forma exacta que tendría la isoterma va a depender de varios factores tales como: tipo de surfactante, la carga de la superficie, y la presencia o ausencia de componentes adicionales como electrolitos, y co-surfactantes. En la figura 1 se puede observar una representación teórica del Modelo de 4 Regiones, y seguidamente se explica el mecanismo de adsorción que actúa en cada una de ellas.

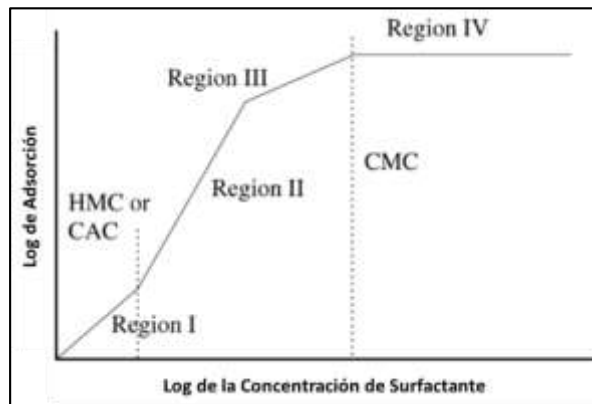


Figura 1. Representación esquemática del régimen de adsorción en interfases Sólido-Líquido de 4 Regiones.

Fuente: (Schramm, 2000)

- Región I. A bajas concentraciones de surfactante, el comportamiento de adsorción puede ser descrito por la Ley de Henry, que muestra una línea de pendiente aproximadamente igual a 1. En esta región también se denotan comportamientos descritos por la ley o Modelo de la Doble Capa Eléctrica de Stern/Gouy. Durante esta etapa se determina que los surfactantes de bajo peso molecular (monómeros) se adsorben como iones individuales sin interacción con las moléculas ya adsorbidas. Para los surfactantes iónicos se dan las interacciones entre los grupos polares de los surfactantes y las áreas cargadas de la superficie. Estas interacciones electrostáticas son típicamente descritas en términos de la interacción de la carga del ion del surfactante con la Doble capa Eléctrica del sustrato.
- Región II. El mecanismo que domina la adsorción es debido a la asociación de los surfactantes adsorbidos en forma de parches sobre la superficie sólida, y esta asociación es atribuida a la interacción entre las colas de las moléculas de surfactante. El quiebre entre la Región I y la Región II corresponde a la concentración de surfactante a la cual se comienzan

a formar agregados y se refiere a la Concentración Hemimicelar (HMC). La agregación se puede ver como una fase bidimensional de transición que ocurre sobre las áreas de más alta energía del sustrato. Este valor depende directamente de la longitud de la cadena hidrófoba del surfactante.

- Región III. La línea en esta región disminuye la pendiente respecto de zona II. Hay un conjunto de teorías que podrían explicar este cambio. (Somasundaran et al., 1965) atribuye este cambio de pendiente a que la parte polar del surfactante ya ha cubierto la mayor parte del área disponible en el sustrato. También se puede atribuir este cambio a un cambio en la carga superficial debida a los iones ya adsorbidos. Scamehorn et al. en Schramm, (2000) proponen la formación de una bicapa que comienza en la Región II y continúa en la Región III, pero con una tasa más baja.
- Región IV. Esta región se conoce como la zona donde la adsorción no aumenta, sino que la pendiente de la curva se hace 0, a su vez es la que se encuentra más cerca de la CMC y se caracteriza por la poca o nula adsorción aun cuando siga aumentando la concentración de surfactante en la solución. Se nota la presencia de micelas en el seno de la solución. La mayoría de los investigadores están de acuerdo en que al sobrepasar la CMC los agregados formados tienen estructuras de bicapa. La adsorción total por debajo de la CMC puede ser sustancialmente menor que la completada a una bicapa, sin embargo, esto depende fuertemente de la carga superficial, pH, entre otros.

A continuación, se describen las características más resaltantes de la formación geológica a evaluar durante la investigación. La *Formación Mirador* se encuentra ubicada en el cerro El Mirador, en la parte suroccidental del distrito Colón, Estado Zulia. Es roca yacimiento en la zona suroeste del Lago de Maracaibo, pero con muy poca importancia económica, donde a partir de los registros de pozos se definen las características petrofísicas, donde la porosidad se encuentra entre 14-21% y valores de permeabilidad promedio de 600md. La interpretación del ambiente de deposición de esta formación varía dependiendo del autor y el área de estudio, pero en general se han establecido para la misma, ambientes de transición con cierta influencia de la acción de las mareas, dentro de los cuales se han propuestos ambientes de marismas, fluviales de ríos con meandros y/o ríos trenzados, estuarios y llanura deltaica.

La Cruz & Cabrera, (2013) realizaron una descripción mineralógica de esta formación en un afloramiento ubicado en la carretera de Zea, Estado Mérida-Venezuela, a partir de los datos obtenidos del análisis DRX, análisis petrográfico y descripción de muestras de mano.

Usando la información de los análisis DRX y petrografía se clasifica la muestra como una Cuarciarenita según el Triángulo de clasificación de Folk (1972), (Ver figura 2).

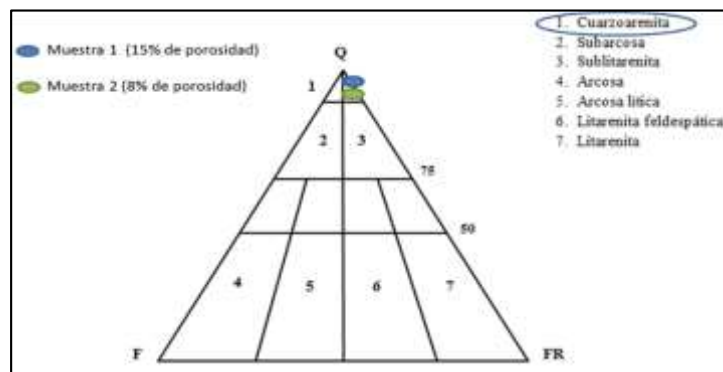


Figura 2. Triángulo de Clasificación de arenitas de menos del 15% de matriz según Folk (1974).

Fuente: Tomado y Modificado de (La Cruz & Cabrera, 2013)

Adicionalmente, se destaca en la evaluación petrográfica una diferencia en cuanto al empaque de los granos, en los cuales la muestra tomada en el tope (figura 3), tiene granos flotantes y algunos contactos puntuales, mientras que la muestra de la base del afloramiento (figura 4) mostró un aumento en el número y tipos de contactos entre los granos, desarrollando contactos del tipo cóncavo-convexo y suturados, disminuyendo la porosidad y el contenido de matriz, esto como consecuencia de que, con el aumento de la profundidad, se incrementa la presión litostática o de sobrecarga, haciendo que los granos se reagrupen y reorganicen entre sí. La porosidad estimada por petrografía es de tipo intergranular de aproximadamente 15%.

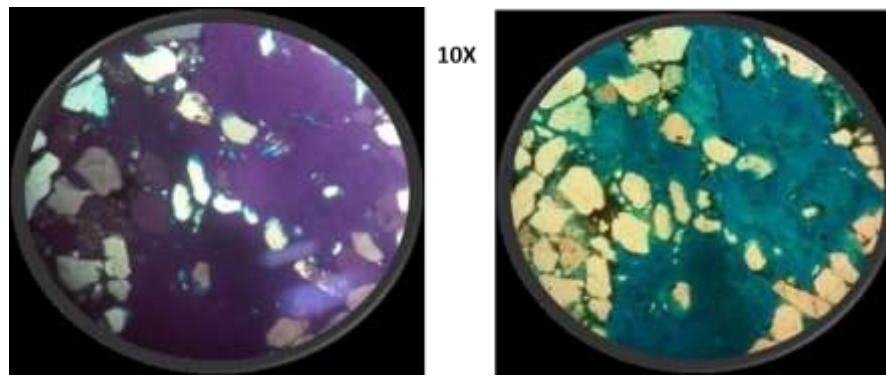


Figura 3. Fotomicrografía Sección fina. Formación Mirador. Tope del afloramiento
Fuente: Tomado y modificado de (La Cruz & Cabrera, 2013)

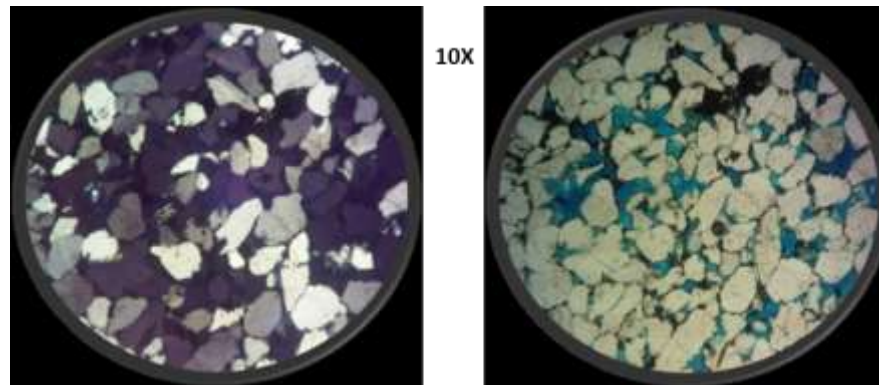


Figura 4. Fotomicrografía Sección fina. Formación Mirador. Base del afloramiento
Fuente: Tomado y modificado de (La Cruz & Cabrera, 2013)

La importancia en el estudio de los fenómenos interfaciales que ocurren en procesos de recobro químico por inyección de surfactantes es vital, para poder establecer las alternativas viables que permitan realizar los proyectos con el máximo de eficiencia y factor recobro. Con base a lo anterior sobre el fenómeno de adsorción de surfactantes en sustratos sólidos y las características relevantes de la Formación Mirador, se plantea esta investigación que consiste en determinar experimentalmente los niveles de adsorción estática de un surfactante aniónico sobre el sustrato rocoso, tomando como parámetros experimentales una salinidad 1% de la fase acuosa, temperatura alrededor de 25°C, concentraciones del surfactante que van desde 0.01% a 0.8%. Adicionalmente antes del montaje de la isoterma se realiza un pretratado de Na_2CO_3 en las muestras de sustrato, y así evaluar si el uso de éste álcali logra disminuir la adsorción del surfactante, al modificar la carga superficial, y en consecuencia mejorar el desempeño del mismo en los procesos de recobro mejorado, haciendo viable económicamente dicho proceso y aumentando la recuperación de petróleo.

Metodología y datos

El desarrollo experimental se llevó a cabo en dos fases que se detallan a continuación:

Fase 1. Preparación y caracterización del sustrato (Formación Mirador). El afloramiento utilizado de la formación de estudio se encuentra específicamente en el Sector La Roca por la carretera a Zea vía Panamericana, Estado Mérida-Venezuela bajo las coordenadas N 08°28' 14", E 67° 30' 08. En dicho lugar se tomaron muestras de rocas en fragmentos de diferentes tamaños, procurando que la roca estuviese lo más fresca posible, es decir, sin rasgos de erosión y/o meteorización que puedan alterar la composición original de la misma. A las muestras tomadas se les realizan diferentes pruebas para determinar los siguientes parámetros:

- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC.)
- Composición mineralógica
- Área superficial
- Tamaño de partícula

Se procede seguidamente a prepararlas y caracterizarlas para las pruebas de adsorción como se muestra en la figura 5:

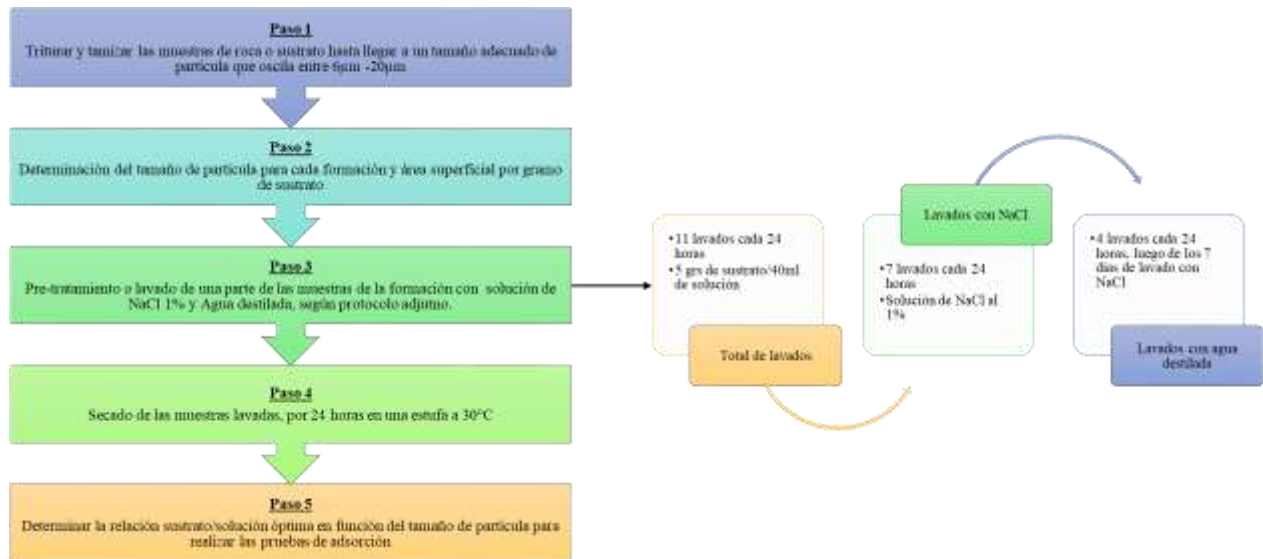


Figura 5. Flujograma del proceso de preparación del sustrato para las pruebas de Adsorción
Fuente: (Mousalli, 2021)

En el Paso 3, de la figura 5, se realiza un protocolo de lavado para las muestras de la formación en estudio, con la finalidad de determinar la Capacidad de Intercambio Catiónico del sustrato (CIC.) para los átomos de Mg, K, y Ca, por espectrofotometría de absorción atómica de los elementos mencionados, con el Bruker FTIR Spectrofotometer, modelo Tensor 27, con adaptador ATR (attenuated total reflectance) modelo Miracle de Pike Technologies, en 11 muestras del líquido sobrenadante o remanente de los lavados a las muestras de la Formación Mirador.

Luego para determinar la composición mineral se hace a través del análisis DRX (Norma ASTM – 323) en el Difractómetro Siemens D5005 equipado con un tubo de A-Ray con radiación de cobre (CuKalfa). Finalmente, se toman 2 muestras de 5 gr pulverizados para determinar el área superficial con el Mastersizer 2000 de Malver y para el tamaño de partícula el Laser Diffraction Particle Size Analyzer of Beckman Coulter.

Fase 2: Preparación de las isotermas de adsorción estática. Se realizaron pruebas de adsorción estática con el uso de soluciones alcalinas para verificar el efecto de un pre-lavado de estas soluciones en las muestras de sustrato en la adsorción de surfactante, y el álcali utilizado fue Na_2CO_3 . Los parámetros para las pruebas son las siguientes:

- Temperatura constante: 25°C
- Concentración de NaCl: 1%
- pH 9 en función de la presencia del álcali en la isoterma para mantener la solubilidad del surfactante.
- Concentración de Dodecil Benceno sulfonato de Sodio (DBSS): desde 0,01% hasta 0,8%. (0,1CMC – 8CMC)
- Tiempo de equilibrio: 24 horas
- Relación sólido/fluido: 5gr/7.5ml

Antes de las pruebas de adsorción, se realizaron ensayos de solubilidad del surfactante en el álcali para pH alrededor de 9. Al corroborar que la concentración de álcali óptima es de 0.1%, en la cual el surfactante DBSS se mantiene soluble, se prosigue el procedimiento presentado en la figura 6. Cada isoterma fue realizada por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los experimentos, tanto para las muestras sin lavado previo (MSL) y como para las muestras con lavado previo (ML) de NaCl (1%).

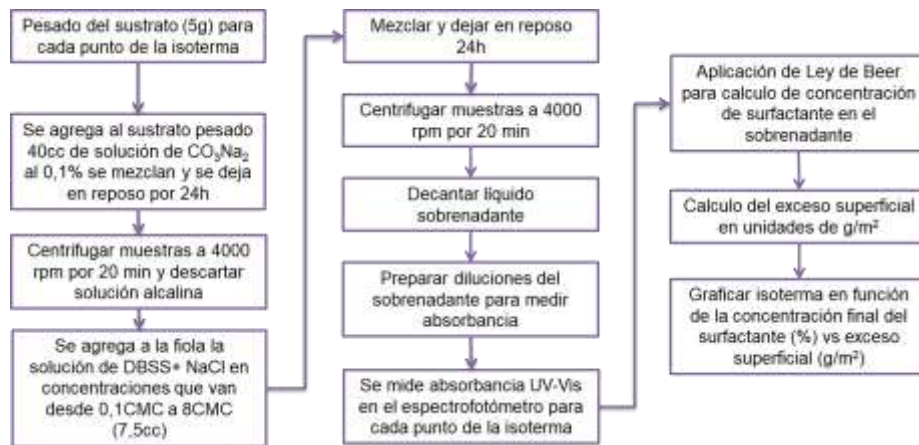


Figura 6. Flujograma del proceso de preparación de isotermas con pre flujo de Na₂CO₃
Fuente: (Mousalli, 2021)

Resultados y Discusión

Fase 1. Caracterización y preparación del sustrato. Para la Formación Mirador se obtienen los siguientes resultados de composición mineralógica, área superficial y CIC y que se presentan a continuación en la Tabla 1 y figura 7.

Tabla 1. Valores de área superficial, CIC y tamaño de partícula de la Formación Mirador

Características	Formación Mirador
Tamaño de partícula	6,57µm
Área superficial	1,69 m ² /g
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	0.98 meq/100gr

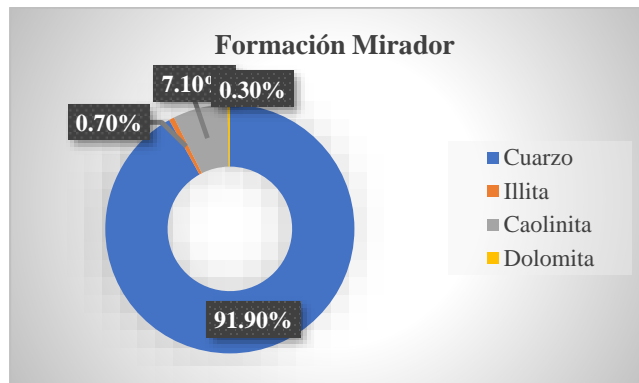


Figura 7. Composición mineralógica por DRX de la Formación Mirador

Schramm, (2005) plantea que según los experimentos realizados existe una relación directa entre el tamaño de partícula y el área superficial, es decir, mientras más pequeña es la partícula, mayor es el área superficial disponible de adsorción. En la tabla 2 se muestra una relación de tamaño de partícula y área superficial teórica para unas partículas cúbicas, esto nos permite tener una idea de que, en el caso de las arcillas que son los minerales cuyo tamaño de partícula es el más pequeño, pueden tener áreas superficiales mayores que otros minerales que componen las rocas yacimientos como los feldespatos y el cuarzo.

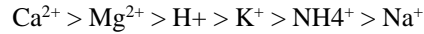
Tabla 2. Relación del tamaño de partícula y área superficial para un volumen de 1cm³ de cubos de plata

Tamaño de partícula	Área superficial
1.0 cm	6 cm ²
1.0 µm	6 m ²
1.0 nm	6 Km ²

Fuente: (Schramm, 2005)

Los minerales de arcilla pueden tener una gran área superficial porque su relación diámetro de partícula con el espesor de las capas internas pueden tener un rango que va desde 10:1 a 250:1 dependiendo de la naturaleza de la arcilla y de los iones intercambiables presentes. (Schramm, 2005). La importancia de tener en cuenta durante el proceso de adsorción el área superficial, es que, en función de su área disponible, se puede calcular el exceso superficial y disponible para adsorber tanto el surfactante como el agente sacrificial. Generalmente, este valor de área viene influenciado altamente por las arcillas presentes en la composición mineralógica de la roca y por el tamaño de partícula.

Ma & Eggleton, (1999) sugieren que los minerales de arcilla tienen la propiedad de adsorber ciertos iones y retenerlos en su estructura o intercambiarlos con el medio, con ellos proponen que los cationes más comunes que son intercambiables en orden de abundancia son:



Cualquier catión a la izquierda reemplazará a cualquier catión a su derecha. La concentración relativa de cada catión también afecta esta preferencia de intercambio de cationes, aun cuando siguiendo esta regla, el Ca^{2+} no puede ser reemplazado por el Na^{+} , si la concentración iónica del Na^{+} es mucho mayor que la del Ca^{2+} , entonces sí podrá ser reemplazado por el Na^{+} . Esta CIC se incrementa a medida que disminuye el tamaño de grano, sin embargo, el menor tamaño de grano en minerales no arcillosos contribuye en menor medida al valor de intercambio por bordes quebrados. (Ma & Eggleton, 1999)

La caolinita presente (8%) en la composición de la Formación Mirador es la más estable de los minerales de arcillas, ya que los enlaces de su estructura cristalina corresponde a estructuras tipo T-O que son lo suficientemente fuerte como para mantener la estructura global de la arcilla inalterable y al mismo tiempo impedir la entrada de cationes entre capas, sin embargo, no la exime de influenciar la adsorción de surfactante debido a sus bordes quebrados, es decir, posee diferentes cargas en las caras de los cristales, conocidas como cargas variables.

Cabe mencionar en este orden de ideas que la CIC de los minerales o sustratos sólidos está influenciada por el pH, por ejemplo, en el caso de la caolinita muestra un incremento en la CIC en medios ácidos (< 7), así también para pH ácidos su carga superficial se hace positiva. Para la illita y la montmorillonita, no presenta este comportamiento, en el cual sus cargas superficiales se mantienen negativas para cualquier valor de pH, sin embargo sus CIC y área superficial son mayores que las reflejadas por la caolinita.

Fase 2. Isotermas de adsorción estática. Los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción estática realizadas a las muestras de la Formación Mirador se muestran a continuación. En la figura 8 se tienen los resultados de la isoterma de adsorción para las muestras sin previo lavado (MSL) y con lavado previo (ML) de la Formación Mirador, sin Pre-flujo de álcali. En ambas se pueden diferenciar las regiones de adsorción del modelo usado: Región II, III y IV. En la Región II se evidencia una mayor adsorción para la muestra sin lavado previo que para la muestra con el lavado previo, igualmente en la Región III. Este comportamiento se puede atribuir a que el lavado con NaCl puede modificar el proceso de adsorción alterando la carga del sustrato. También se nota que la Región IV presenta un comportamiento un poco errático consecuencia de la formación de micelas en el seno de la solución al estar por encima de la CMC del surfactante.

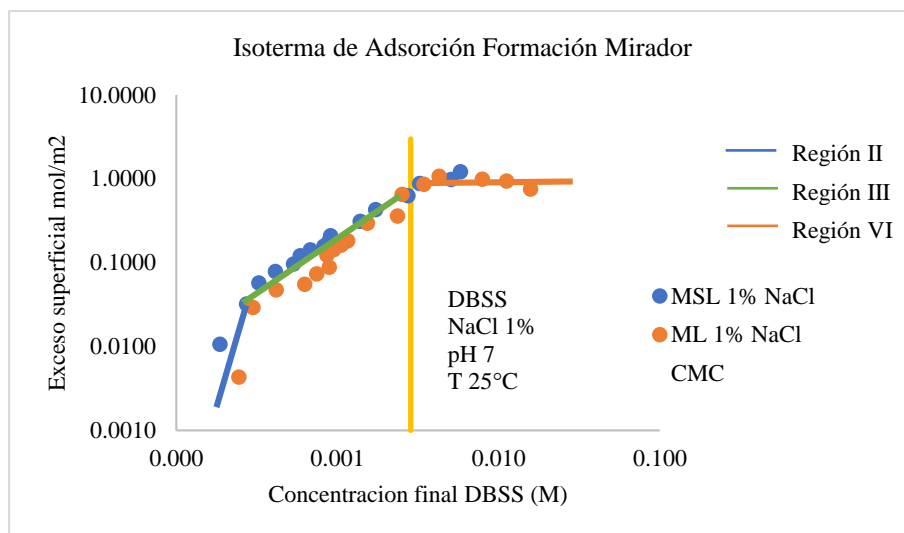


Figura 8. LOG-LOG Isoterma de adsorción del DBSS en la Formación Mirador sin preflujo de álcali

Seguidamente en la figura 9 se tiene la isoterma de adsorción con preflujo de álcali para las muestras con lavado previo (ML) y sin lavado previo (MSL) en este caso el pH de las isotermas fue de 9, en la cual se pueden observar las Regiones II, III, y IV al igual que en el caso anterior en la isotermas de pH 7. Cabe destacar que el comportamiento de adsorción para la Región II muestra que las muestras sin lavado previo adsorben más surfactante que las muestras que se lavaron previamente con NaCl, debido a que el mecanismo que rige esta zona está relacionado con el intercambio iónico de las zonas cargadas del sustrato. En la Región III no se nota alguna diferencia marcada en la adsorción, es decir, que el mecanismo que rige la zona no se ve influenciado por la carga del sustrato, pero si por la interacción de las colas hidrofóbicas del surfactante. Finalmente, en la última zona se observa un comportamiento parecido al caso de las isotermas de pH 7 o sin preflujo de álcali.

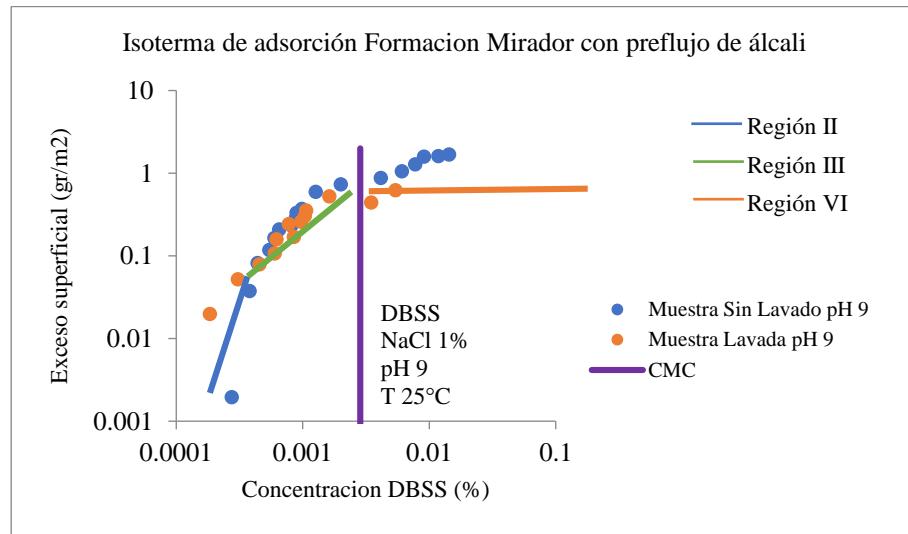


Figura 9. LOG-LOG Isoterma de adsorción del DBSS en la Formación Mirador con preflujo de álcali

En la figura 10 Se observan las regiones II, III y IV tanto para la isoterma a pH 7 como para pH 9. Se puede observar en la isoterma que en la Región II hay mayor adsorción para la muestra sin Na_2CO_3 que para la muestra con el álcali, esto debido a que el mecanismo que prevalece es el de intercambio o interacción iónica entre la parte polar del surfactante y las zonas cargadas del sustrato. En la zona de la Región III se evidencia que para el sustrato sin preflush de álcali reporta menor adsorción que la muestra con Na_2CO_3 en la Región III ya que el mecanismo que predomina es el de interacción hidrofoba que no se ve afectado por la carga del sustrato, sino por la interacción entre las colas del surfactante adsorbido y los que están en el seno de la solución. Finalmente, para la Región IV en ambos casos el comportamiento tiende a ser el mismo.

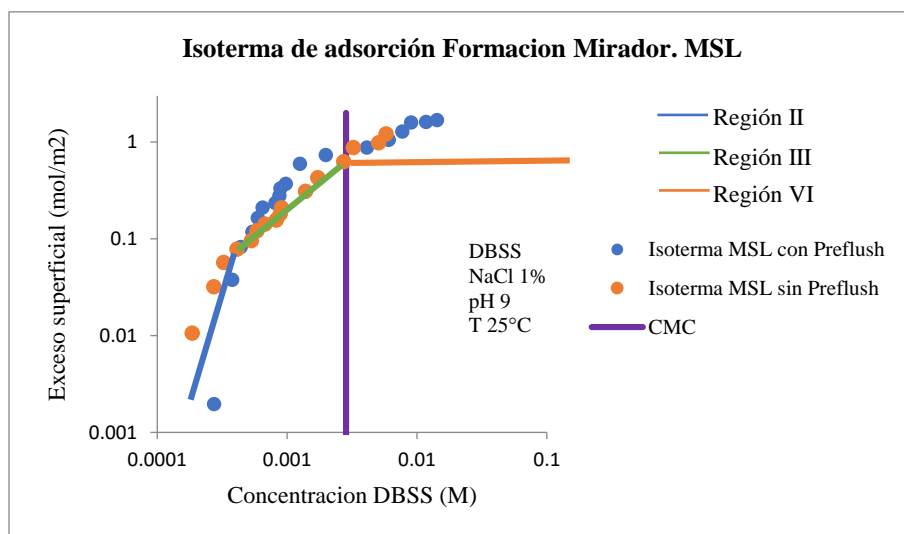


Figura 10. LOG-LOG Comparación Isoterma de adsorción del DBSS en la Formación Mirador con Pre-flujo de álcali Na_2CO_3 (MSL)

En la figura 11, se puede describir la isoterma de adsorción para las muestras lavadas previamente con NaCl, con preflush y sin preflush del álcali. En ella se observan las regiones II, III y IV tanto para la isoterma a pH 7 como para pH 9, como en el caso anterior. Para la Región II y III hay menor adsorción para la muestra sin preflush del Na_2CO_3 que para la muestra con el álcali, esto se debe a que el lavado previo de las muestras con NaCl puede haber modificado la carga superficial del sustrato provocando una menor adsorción del surfactante en la segunda zona donde prevalece el mecanismo de interacciones iónicas por lo tanto al haber menor cantidad de moléculas adsorbidas, la interacción entre sus colas en la zona III también disminuye. Para la Región IV el comportamiento tiende a el mismo en ambos casos.

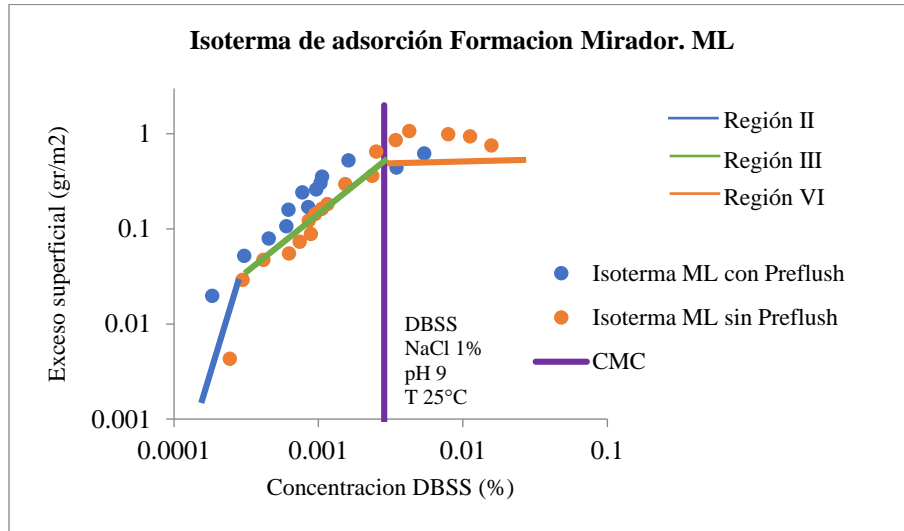


Figura 11. LOG-LOG Isoterma de adsorción del DBSS en la Formación Mirador con Pre-flujo de álcali Na_2CO_3 (ML)

Ahora bien, el uso del Na_2CO_3 como álcali es común en procesos de RMP con surfactantes aniónicos, para ayudar a la disminución de la tensión interfacial entre el crudo y el agua, por la precipitación de surfactantes naturales del crudo. Hirasaki et al., (2008) realizaron una revisión sobre los últimos avances en procesos de RMP en el cual destaca los resultados que varios autores han obtenido al respecto, de ello se destaca que el rol principal del uso del álcali con surfactantes en RMP es el de reducir la adsorción del surfactante sobre el yacimiento y como secuestrador de cationes divalentes (Johnson, 1976 en Hirasaki 2008), incluso se menciona que puede alterar la mojabilidad en el medio poroso. El rol del álcali está considerado como un “ion determinante” para poder revertir la carga positiva del sustrato, por ejemplo, la sílice presente en la roca (cuarzo) es negativa a condiciones de yacimiento y muestra una insignificante adsorción de surfactantes aniónicos, por su parte los minerales de arcilla a pH neutro exhiben una carga negativa entre las capas, y carga positiva en los bordes quebrados (Hirasaki y Zhang, 2004 en Hirasaki et al., (2008)). Sin embargo, se rescata la importancia del potencial Z como parámetro de estudio de las formaciones rocosas, ya que bajo ciertas condiciones de pH se da ese cambio en la carga superficial en el punto isoeléctrico.

El efecto del álcali se ve reflejado en el incremento del pH del sistema y con ello se disminuyen los puntos positivos en la superficie que disminuyen la adsorción de los surfactantes aniónicos (Hirasaki et al, 2008 en Azam et al., (2013)). En el caso de ésta investigación, se observa que el uso del álcali para la muestra sin lavado previo de NaCl (MSL) disminuye la adsorción, sin embargo, para el caso de las muestras con lavado previo (ML) incrementa la adsorción. Esto se debe a la composición mineralógica de del sustrato, a la presencia de minarles de arcilla como caolinita e illita, que con cambios de pH cambia su carga superficial. Por ejemplo, para pH ácidos su carga se hace positiva, y para pH básicos o neutros es negativa entre las capas, pero en sus bordes quebrados se hace positiva.

Otro punto importante, es que el comportamiento de un surfactante aniónico, es mucho más sensible en presencia de cationes divalentes (Ca^{+2} , y Mg^{+2}) comparado con cationes monovalentes (Na^+) especialmente a bajas concentraciones del surfactante (Nelson,1981 en Hirasaki, 2008). Esto es especialmente problemático en areniscas por el intercambio catiónico entre de los minerales de arcillas, los electrolitos y el surfactante. Los aniones de álcalis como el carbonato, silicato, y fosfato tienen baja solubilidad a consecuencia de los cationes monovalentes que secuestran los cationes divalentes para bajas concentraciones (Holm y Robertson, 1981 en Hirasaki, 2008) y el hidróxido no es muy efectivo con agente secuestrante de cationes como el Ca^{+2} debido a la baja solubilidad del compuesto (Flaaten et al, 2008; Zhang et al, 2008; en Hirasaki et al., (2008))

El uso de álcalis en RPM inicialmente tuvo como función ayudar en la disminución de la tensión interfacial entre el crudo y el agua, sin embargo, se pudo observar que adicionalmente ayudó a la disminución de la adsorción del surfactante en el medio poroso, claro ejemplo es el carbonato de Na, considerándolo un agente sacrificial por el consumo de los cationes multivalentes que podrían generar la precipitación del surfactante y disminuir la permeabilidad del yacimiento (Grigg et al.2004; Hirasaki et al. 2008, en Azam et al., (2013))

Conclusiones

Los minerales de arcilla son buenos adsorbentes por la existencia de diferentes tipos de puntos de carga activa en sus superficies, y los cationes intercambiables que usualmente muestran cargas negativas. Los minerales de arcillas especialmente la caolinita es un componente común dentro de las formaciones sedimentarias que son rocas yacimientos y pueden afectar la CIC de la misma a través de fuerzas iónicas, temperatura y presión.

El área superficial de una partícula depende de su tamaño y de la composición mineral del yacimiento y por lo tanto modificar su valor de CIC.

Se comprueba que la composición mineral de la Formación Mirador afecta la adsorción del surfactante aniónico DBSS, debido a la presencia de minerales de arcilla que incrementan la CIC, la carga y área superficial del sustrato. A mayor contenido de minerales arcillosos mayor adsorción y mientras más compleja es la estructura cristalina del mineral de arcilla mayor CIC, es decir: CIC Caolinita < CIC Illita < CIC Montmorillonita.

El uso del álcali Na_2CO_3 muestra una diferencia en el comportamiento de adsorción para las muestras que tiene el lavado previo con NaCl y las que no lo tienen, debido a que éste proceso modifica de la carga superficial del sustrato y por ende el mecanismo de interacción iónica que predomina en la Región II, y el mecanismo de interacción hidrófoba de la Región III.

Referencias

- Azam, M. R., Tan, I. M., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013). "Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone". *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, **3**(3), 195-201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>
- Dąbrowski, A. (2001). "Adsorption - From theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2008). "Recent advances in surfactant EOR". *SPE Journal*, **16**(4), 889-907. <https://doi.org/10.2118/115386-PA>
- La Cruz, S., & Cabrera, J. (2013). *Descripción mineralógica y petrográfica de la Formación Mirador con fines de formulación óptima en Recuperación Mejorada de Petróleo*. Universidad de Los Andes.
- Ma, C., & Eggleton, R. A. (1999). "Cation exchange capacity of kaolinite". *Clays and Clay Minerals*, **47**(2), 174-180. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1999.0470207>
- Mousalli, V. (2021). *Análisis de la composición mineralógica de las formaciones Misoa y Mirador y su efecto en la adsorción de surfactantes, en Recuperación Mejorada de Petróleo*. Universidad de los Andes.
- Rosen, M. J. (2004). "Surfactants and Interfacial Phenomena". En *Journal of AOAC INTERNATIONAL* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1093/jaoac/62.3.700>
- Schramm, L. L. (2000). *Surfactant: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* (Cambridge University Press (ed.)).
- Schramm, L. L. (2005). "Emulsions, Foams, and Suspensions". En *Foams, and Suspensions*. WILEY-VCH.
- Somasundaran, T., Healy, W., & Fuerstenau, W. (1965). "Surfactant Adsorption at the solid-liquid Interface- Dependence of Mechanism on Chain Length". *The journal of Physical Chemistry*, **291**, 3562-3566. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8_41

