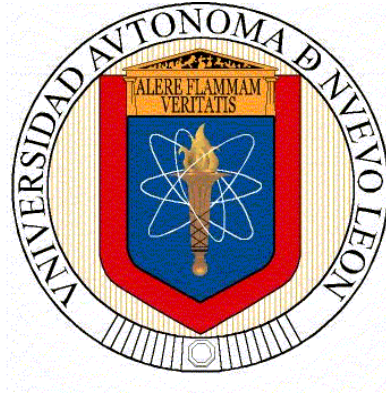


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA**



TESIS

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE INYECCIÓN
DE SURFACTANTES COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN
MEJORADA DE ACEITE DE LA FORMACIÓN CHICONTEPEC**

PRESENTADA POR

ANA TERESA FINOL GONZÁLEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN GEOCIENCIAS

LINARES, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE DE 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



TESIS

Estudio Teórico y Experimental de Inyección de Surfactantes como Método de Recuperación Mejorada de Aceite de la Formación Chicontepec

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN GEOCIENCIAS

PRESENTA

ANA TERESA FINOL GONZÁLEZ

LINARES, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE DE 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



LA TESIS

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE INYECCIÓN DE
SURFACTANTES COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN
MEJORADA DE ACEITE DE LA FORMACIÓN CHICONTEPEC**

ELABORADA POR

ANA TERESA FINOL GONZÁLEZ

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO

DE

DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN GEOCIENCIAS

Vo. Bo.

DIRECTOR DE TITULACIÓN

DR. CARLOS GILBERTO AGUILAR MADERA

DIRECTOR DE TESIS

LINARES, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE DE 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



LA TESIS
ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE INYECCIÓN DE
SURFACTANTES COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN
MEJORADA DE ACEITE DE LA FORMACIÓN CHICONTEPEC

ELABORADA POR
ANA TERESA FINOL GONZÁLEZ

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO

DE

DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN GEOCIENCIAS

Vo.Bo.

COMITÉ DE TESIS

DR. CARLOS GILBERTO AGUILAR MADERA

DR. VÍCTOR MATIAS PÉREZ

DR. UWE JENCHEN

DR. JOSÉ VALENTE FLORES CANO

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

LINARES, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE DE 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



Por este medio declaro bajo protesta haber realizado esta Tesis de manera personal y haber utilizado únicamente los medios, procedimientos y asesorías descritas en la misma. Toda la información extraída de la literatura ha sido citada debidamente.

Ana Teresa Finol González



DEDICATORIA

A la Santísima Trinidad, proveedora de todo lo adquirido espiritual, moral y físicamente. Sus santas inspiraciones fueron la luz esencial para no desfallecer en las circunstancias más desafiantes.

A mi hijo, Mathías el mayor motor y motivo de luchar y seguir de pie para alcanzar nuestros sueños.

A mi mamá y papá por estar presente en esta etapa, por su mayor solidaridad, confianza y ejemplo.

A mis hermanos Juan y Michel, a pesar de la distancia, han sido el gran soporte para continuar y alcanzar este proyecto, gracias los amo.



AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Autónoma de Nuevo León, techo y hogar brindado a través de muchos de los trabajadores que la representan, siendo posible el desarrollo del trabajo de investigación.

A la Facultad Ciencias de la Tierra por el apoyo invaluable que me fue proporcionado para alcanzar la elaboración completa del trabajo de investigación, donde obtuve grandes enseñanzas académicas y humanitarias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el otorgamiento de la beca nacional, siendo el principal apoyo económico obtenido.

Al Doctor Carlos Gilberto Aguilar Madera por sus enseñanzas y consejos en todas las etapas de formación doctoral.

Al Comité de Titulación, Doctores Víctor Matías Pérez, Carlos Gilberto Aguilar Madera, Uwe Jenchen, José Valente Flores Cano, Raúl Ocampo Pérez, siendo cada uno de ellos clave importante y valiosa en el alcance de los propósitos proyectados del presente trabajo.

Al Doctor Fernando Velasco Tapia por su valiosa colaboración y recomendaciones durante la elaboración del trabajo.

Al M.C. Ángel García Peña y al Doctor Sóstenes Méndez Delgado por su apoyo diligente en muchas situaciones críticas que se presentaron durante la mayor parte del periodo académico.

Al Doctor Ismael Flores Vivián por su importante apoyo para la realización de varios análisis desarrollados en la investigación.

A la Ingeniera (IGM) Ana María Garza Castillo por su constante orientación y apoyo fundamental en la realización de actividades extensas de laboratorio, su ayuda fue invaluable.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



Al Doctor Humberto González Rodríguez y la Técnico (TLQ) Elsa González Serna por brindar el apoyo en la realización de uno de los análisis concluyentes de este trabajo.

A la mayoría de los profesores que integra la planta profesoral académica de la Facultad de Ciencias de la Tierra, por el apoyo, consejo y solidaridad en los momentos más oportunos.

En general puedo manifestar mis agradecimientos sinceros a toda la comunidad que representa a la Facultad de Ciencias de la Tierra en los cuales siempre recibí colaboración, apoyo y solidaridad. Con mucho agrado menciono a Brenda Cavazos, Laura Villalobos, Nereida Quintero, María Luisa Rodríguez, Licenciada Olga, Diana Guerra, Virginia Cuellar, Don Julio Lerma, y Domingo.

Otros muchos conocidos, amigos, compañeros y familiares que también alentaron mi trabajo y dedicación. A todos, agradezco el estar en las diferentes situaciones vividas, en especial a mi prima Anahis Cruz Finol, Karina Flores, Yoleida Suárez, Familia Gómez Arredondo, Susana Materano, Luis Solano, Raúl Aguilar, Diego Martínez, Armando Rodríguez, Saúl Ramírez, Katy Cano, Sughey Apolinar, Iris Gauna, Víctor Leal, Marycruz Andrade, Ismelis Rodríguez, Perla Cecilia Bautista, Gabriela Arispe, y todos aquellos que no alcanzo a recordar en este momento.

CONTENIDO

CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xix
LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	xxii
RESUMEN	xxvi
ABSTRACT	xxvii
Parte I. Generalidades.....	1
1 Aspectos fundamentales de la investigación	2
1.1 Introducción	2
1.2 Planteamiento del problema.....	8
1.3 Objetivo general.....	9
1.3.1 Objetivos específicos	9
1.4 Justificación	10
1.5 Hipótesis	11
1.6 Delimitación de la investigación.....	11
1.6.1 Espacial.....	11
1.6.2 Temporal.....	12
1.7 Metodología de la investigación	13
1.7.1 Tipo de investigación.....	13
1.7.2 Población y muestra.....	13
1.8 Etapas de la metodología	14
1.8.1 Etapa teórica	16
1.8.2 Etapa experimental	17
2 Marco geológico	18

2.1	Introducción.....	18
2.2	Historia geológica.....	19
2.3	Evolución geológica asociada al Paleocanal de Chicontepec.....	20
2.4	Estratigrafía del Paleocanal de Chicontepec.....	21
2.5	Características sedimentarias del Paleocanal de Chicontepec.....	23
Parte II. Caracterización del medio poroso.....		25
3	Caracterización petrofísica del medio poroso.....	26
3.1	Introducción.....	26
3.2	Preparación de muestras.....	27
3.3	Determinación de porosidad y permeabilidad.....	28
3.3.1	Porosidad.....	28
3.3.2	Permeabilidad.....	29
3.4	Análisis de valores petrofísicos en las rocas.....	31
4	Difracción de rayos X.....	34
4.1	Introducción.....	34
4.2	Preparación de las muestras.....	35
4.3	Aplicación de la técnica de análisis de difracción rayos X.....	37
4.4	Análisis de resultados.....	38
5	Microscopía electrónica de barrido.....	41
5.1	Introducción.....	41
5.2	Preparación de la muestra.....	42
5.3	Bases para el análisis de microscopía electrónica de barrido.....	44
5.4	Análisis de resultados.....	45
6	Fisorción de nitrógeno.....	57
6.1	Introducción.....	57

6.2	Adsorción física de nitrógeno en muestras de roca	58
6.2.1	Isoterma de adsorción	60
6.2.2	Tipos de isotermas de adsorción.....	60
6.3	Resultados y Análisis.....	63
6.3.1	Análisis de adsorción física en las muestras de Chicontepec y Amaxac.....	65
6.3.2	Mecanismos de adsorción física en Chicontepec y Amaxac	69
7	Potencial zeta.....	72
7.1	Introducción.....	72
7.2	Preparación de muestras	73
7.3	Análisis de los resultados.....	74
8	Espectroscopía infrarroja.....	78
8.1	Introducción	78
8.2	Registro y medición de las partículas en el espectro infrarrojo	81
8.3	Preparación de muestras	84
8.4	Resultados y análisis.....	87
Parte III. Evaluación de surfactantes		90
9	Evaluación de la aplicación de surfactantes	91
9.1	Aplicación de surfactantes para recuperación mejorada de petróleo.....	91
9.2	Los surfactantes	93
9.3	Clasificación de los surfactantes.....	94
9.3.1	Surfactantes catiónicos	95
9.3.2	Surfactantes aniónicos	95
9.3.3	Surfactantes no iónicos.....	96
9.3.4	Surfactantes anfotéricos.....	97
9.3.5	Otros surfactantes	98

9.4	Características funcionales de los surfactantes en la aplicación de <i>EOR</i>	99
9.4.1	Número capilar (N_c).....	100
9.4.2	Tensión interfacial	101
9.4.3	Mojabilidad.....	103
9.4.4	Presión capilar	104
9.4.5	Permeabilidad	105
9.5	Los surfactantes en sistemas acuosos	105
9.5.1	Comportamiento de los surfactantes en sistemas acuosos.....	106
9.5.2	Efecto de la salinidad en sistemas acuosos con surfactante y aceite	110
9.6	Concentración micelar crítica (CMC).....	112
9.6.1	Definición	112
9.6.2	Efecto de la CMC de surfactantes sobre la tensión interfacial	113
9.6.3	Técnicas para determinar CMC en soluciones con surfactantes	114
9.6.3.1	Determinación de CMC con tensión interfacial	116
9.6.3.2	Determinación de CMC con conductividad eléctrica	123
9.6.4	Discusión sobre la CMC en soluciones con surfactantes	126
9.7	Diseño de formulaciones de surfactantes y salmueras.....	128
10	Mojabilidad del medio poroso.....	131
10.1	Introducción	131
10.2	Determinación de la mojabilidad	132
10.3	Preparación y medición de muestras	133
10.3.1	Sistema sólido: Superficies de rocas	133
10.3.2	Sistema acuoso: Salmueras.....	136
10.3.3	Remojo de la roca en salmuera.....	137
10.3.4	Aplicación de la gota de aceite sobre el sólido rocoso	138
10.3.5	Medición de ángulo de contacto	140

10.4	Resultados y análisis de la mojabilidad	142
11	Tensión interfacial	149
11.1	Introducción	149
11.2	El método de gota colocada	151
11.3	Determinación de la tensión interfacial por el método de gota ascendente... ..	153
11.4	Discusión y análisis de resultados de la tensión interfacial	155
11.5	Efecto de la temperatura en la tensión interfacial	159
12	Adsorción de surfactantes.....	164
12.1	Definición de adsorción	164
12.1.1	Principales características de la adsorción.....	164
12.1.2	Tipos de adsorción.....	165
12.1.3	Factores que afectan la adsorción	166
12.2	Pérdida de surfactantes	166
12.2.1	Adsorción de los surfactantes	167
12.3	Adsorción de surfactantes en rocas por conductimetría	168
12.4	Adsorción de surfactantes en rocas por espectroscopía UV-vis	173
12.4.1	Método de Bradford.....	177
12.4.2	Factor de dilución	179
12.4.3	Manejo del reactivo Bradford en análisis de espectroscopía UV-vis	179
12.4.4	Curva de calibración con estándares externos	180
12.4.5	Metodología para cuantificación de surfactante por adsorción	181
12.4.5.1	Equilibrio de adsorción de surfactante CTAB en rocas	182
12.4.5.2	Preparación de soluciones estándar.....	185
12.4.5.3	Ajuste y calibración del espectrofotómetro con soluciones estándar y soluciones asociadas a la adsorción.....	187
12.5	Análisis de adsorción de soluciones químicas en medio poroso	188

12.5.1	Adsorción determinada por conductividad eléctrica	189
12.5.2	Adsorción del CTAB mediante espectroscopía UV-vis	192
13	Pruebas de desplazamiento	196
13.1	Inyección de soluciones químicas para pruebas de desplazamiento.....	197
13.1.1	Saturación con agua del medio poroso	198
13.1.2	Saturación del aceite dentro del medio poroso	198
13.1.3	Inyección de salmuera hasta saturación de aceite residual.....	199
13.1.4	Inyección de surfactantes iónicos	200
13.2	Antecedentes de producción en el Paleocanal de Chicontepec	202
13.3	Efecto de surfactantes iónicos como método de <i>cEOR</i>	204
14	Conclusiones.....	207
15	Recomendaciones	212
16	Referencias	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Localización geográfica del Paleocanal de Chicontepec en México.	12
Figura 1.2. Localización geográfica de los afloramientos Chicontepec y Amaxac donde las muestras de rocas fueron obtenidas para este estudio.	14
Figura 1.3. Esquema general de la metodología utilizada.	15
Figura 2.1. Columna estratigráfica de la Cuenca de Chicontepec.	22
Figura 2.2. Asociación de facies y modelo depositacional generalizado del Paleocanal de Chicontepec.	24
Figura 3.1. Muestras de roca de afloramientos Amaxac y Chicontepec. Los núcleos de las imágenes B y C corresponden al afloramiento Chicontepec, seccionados en dirección paralela y perpendicular con relación al bloque de roca señalado en la imagen A.	27
Figura 3.2. Corte de núcleos en muestras de rocas. En A se muestra el perforador de núcleos. En B se visualiza la disposición de la barrena en corte cilíndrico con dirección paralela a la estratificación.	27
Figura 3.3. Esquema de porosímetro empleado en la determinación de propiedades petrofísicas y en las pruebas de desplazamiento y evaluación del método de <i>cEOR</i>	30
Figura 3.4. Preparación y montaje del equipo de desplazamiento. (A) Sección de montaje del equipo de desplazamiento. (B) Núcleo cubierto con manga negra para ser introducido en el tubo de desplazamiento. (C) Se muestra parcialmente inicio de desplazamiento de fluido en mediciones petrofísicas de núcleos de roca.	31
Figura 4.1. Equipos de molienda. En las imágenes se muestran a la izquierda (A), la máquina quebradora de quijada y en el extremo derecho superior el molino de ágata (B), mientras en la porción inferior la muestra de roca molida (C).	36
Figura 4.2. Procedimiento para adecuación de análisis de difracción de rayos X. En A se muestra proceso de homogeneización. B Decantación de la muestra. C muestra la roca pulverizada empleada. D transferencia de la roca a partir de la mezcla. E colocación de la muestra de roca pulverizada en solución sobre portaobjeto. F secado natural de la roca dispuesta en el portaobjeto de vidrio.	37
Figura 4.3. Modelo del difractómetro empleado para el análisis de difracción de rayos X.	38

Figura 4.4. Difractogramas de roca del afloramiento Amaxac. (A) Patrón de difracción de rayos X ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldespato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo. 39

Figura 4.5. Difractogramas de roca del afloramiento Chicontepec. (A) Patrón de difracción de rayos X para la muestra Chicontepec de la Formación Chicontepec ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldespato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo. 40

Figura 5.1. Esquema general de la estructura y funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. 42

Figura 5.2. Microscopio electrónico de barrido del Laboratorio de Investigación en Materiales de la Construcción, de la Facultad de Ingeniería Civil Universidad Autónoma de Nuevo León. 42

Figura 5.3. Empleo de sierra circular para diferentes cortes de rocas. 43

Figura 5.4. Cubos de roca usadas para análisis de microscopía electrónica de barrido. 43

Figura 5.5. Espectro de rayos X detectados en la región 1 encerrada en el círculo segmentado. Micrografía tomada en muestra del afloramiento de Chicontepec. 45

Figura 5.6. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. Los círculos segmentados identificados como R_1 , R_2 y R_3 señalan las regiones analizadas con mayor detalle en la muestra A1 de Chicontepec. 46

Figura 5.7. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R_1 donde se identificaron los minerales de illita-esmectita, calcita, mineral siliciclástico (feldespato) y cuarzo. (B) Micrografía obtenida del mapeo EDS que contrasta los diferentes minerales. (B y C) destacan características de dos tipos de porosidades. 47

Figura 5.8. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. El área cubierta con segmentos señala dos tipos de porosidad. Porosidad InG destaca la porosidad generada entre partículas/granos siliciclásticos, con garganta poral amplia con poca conexión con poros internos. InP espacio poroso generado entre la separación de placas de arcilla, illita-esmectita, con carácter de acuñamiento. 49

Figura 5.9. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R₂ señala los elementos asociados a los minerales en la zona captada. (B) Micrografía del mapeo EDS que señala la presencia de cuarzo, feldespato, la matriz porosa alrededor de estos cristales están cementados con material calcáreo de calcita, se detectó dolomita dispersa sobre la cubierta calcárea. 50

Figura 5.10. Muestra de Chicontepec de corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R₃ indica los elementos asociados a los minerales presentes. (B) Micrografía obtenida del mapeo EDS mostrando una cobertura de material silicio y zonas libres presentando Ca. (C y D) Mapas individuales de distribución correspondientes a Ca y Si que permitieron distinguirlos con sus características sobre la matriz porosa. 51

Figura 5.11. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A y B) Micrografías indicando minerales (Ca-Do, Qz, I-Es) y porosidad InP formada por estructuras laminares de I-Es. (C y D) El espectrómetro y mapa EDS respectivamente, indican los elementos asociados de los minerales presentes. 52

Figura 5.12. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A) Indica los minerales presentes y las áreas segmentadas señalan canales porosos. (B) Se destacan sobre líneas continuas blancas los canales de poros identificados. (C) Vista de otra micrografía en la roca donde solo están presentes estructuras cristalinas de calcita (Ca) y cuarzo (Qz) y separadas por un canal poroso entre el contacto de estos cristales. (D) La línea blanca señala el canal detectado entre los dos cristales. 53

Figura 5.13. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Vista general de la superficie porosa con acercamiento $\times 100$. (B) Minerales presentes: cuarzo (Qz), calcita (Ca), esmectita (Es) y caolinita (Ka) obtenida del mapeo EDS mostrando una amplia cobertura de material calcáreo. (C y D) Se muestra espectrómetro y mapa EDS empleados para distinguir los minerales. 54

Figura 5.14. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Ilustra la porosidad intrapartícula entre granos (InG) en matriz porosa que presenta minerales de feldespato, y cobertura parcial de material calcáreo y silicio. (B y C) Se señala con líneas blancas segmentadas canales de poro que conectan varias gargantas porales. (D) Indica porosidad de tipo intraplaca (InP) por zonas segmentadas desarrolladas por las estructuras en hojuelas del mineral clorita. 55

Figura 5.15. Muestra de Amaxac con corte paralelo a la estratificación. (A) El área señalada con segmentos indica la zona analizada, mostrando una alta cementación de material calcáreo sobre la matriz porosa. (B) Muestra las diferentes porosidades distinguidas en el área, de intrapartícula entre granos (InG), de intraplaca (InP), e intracrystalina (InC). (C) Espectro EDS asociado con obtenido al contenido mineralógico de la roca. (B y D) Distribución de los minerales identificados y que se asocian a las porosidades mencionadas. 56

Figura 6.1. Esquema ilustrativo de adsorción física representando mediante el adsorbato a las partículas de gas inerte que se adhieren sobre la superficie conocida como adsorbente. 57

Figura 6.2. Rocas pulverizadas, empleadas al análisis de fisisorción de nitrógeno. (A y B) Muestras de rocas pulverizadas correspondientes a los afloramientos Chicontepec y Amaxac, respectivamente. 58

Figura 6.3. Aparato para fisisorción utilizado para determinar características texturales del sólido. 59

Figura 6.4. Esquema del proceso de adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido poroso. 60

Figura 6.5. Clasificación de isotermas de adsorción mediante gases. 62

Figura 6.6. Curva de adsorción de nitrógeno de la muestra de roca tomada del afloramiento Chicontepec. Se asocia la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC. 64

Figura 6.7. Curva de adsorción de nitrógeno en la muestra de roca del afloramiento Amaxac. Se asocia la isoterma Tipo IV según la clasificación de la IUPAC. 64

Figura 6.8. Clasificación de Boer (1964). (A) isoterma Tipo A. (B) isoterma Tipo B. (C) isoterma Tipo C. (D) isoterma Tipo D. (E) isoterma Tipo E. 67

Figura 6.9. Esquema de estructura de poros característico en poros de tipo tintero. (A) Identificación de poros en forma de tintero relacionados con las curvas de Boer y IUPAC. (B) Criterio de isoterma con lazo de histéresis asociada a gargantas y cuerpos de los poros en la identificación del acomodo en los poros.	68
Figura 6.10. Micrografías relacionadas a la estructura de poros en Chicontepec y Amaxac.	69
Figura 7.1. Representación esquemática de distribución potencial eléctrica zeta.	72
Figura 7.2. Equipo empleado para análisis de potencial Zeta que registra las diferentes cargas eléctricas en las soluciones con contenido de muestras de rocas. (A) Vista completa del equipo empleado. (B) Sección del equipo donde se colocaron las muestras de roca para análisis potencial zeta.	74
Figura 7.3. Distribución de carga eléctrica obtenida del análisis de potencial zeta en las muestras de roca de los afloramientos Chicontepec y Amaxac. (A) La curva de potencial eléctrico muestra dos puntos isoeléctricos de color rojo sobre la línea que se posiciona en la carga a 0 mV. (B) La curva expone un amplio rango de valores de pH desde un medio ácido hasta alcalino, desde pH = 2 hasta 11 aproximadamente, con carga eléctrica negativa que va desde -6 hasta -42 mV aproximadamente, lo cual es ejercido por la densidad de carga de los minerales de silicatos.	75
Figura 8.1. Representación esquemática de la propagación de la luz mostrando perturbación oscilante de carácter electromagnético.	78
Figura 8.2. Espectro electromagnético con intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencias, se destaca porción visible próxima al centro del espectro.	80
Figura 8.3. Esquema general del movimiento vibratorio en partículas producto de radiación electromagnética.	81
Figura 8.4. Bandas de absorción de grupos funcionales más frecuentes.	83
Figura 8.5. Gráficos de espectros de infrarrojo representados por absorbancia y transmitancia. (A) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores de absorbancia. (B) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores porcentuales de transmitancia.	84

Figura 8.6. Muestras de rocas pulverizadas y destinadas al análisis de espectroscopía infrarroja. M3 corresponde al afloramiento Amaxac y M2 al afloramiento Chicontepec.	84
Figura 8.7. Esquema general de equipo mostrando los componentes principales para el funcionamiento de radiación infrarroja.	85
Figura 8.8. Muestra de roca molida en mortero de ágata para la elaboración de pastillas requeridas en el análisis de espectroscopía infrarroja.	85
Figura 8.9. Aplicación de compresión en muestras de rocas utilizando el componenete de martillo del espectrofotómetro. (A) y (B) Muestran la pieza de martillo utilizada del espectrosfotómetro infrarrojo, destacando sobre éste el procedimiento de compresión del material rocoso que generó las pastillas.	86
Figura 8.10. Equipo de espectroscopía infrarroja del laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.	86
Figura 8.11. Espectros infrarrojos obtenidos de las muestras de afloramientos Amaxac y Chicontepec. En los espectros A y B destacan de color azul los valores de banda en la zona media, donde se identificaron los principales grupos funcionales de carbonatos y silicatos que confirman los resultados obtenidos en los análisis de DRX y MEB.	87
Figura 9.1. Esquema de clasificación de los métodos de recuperación.	91
Figura 9.2. Estructura básica de los surfactantes.	94
Figura 9.3. Estructura general de los surfactantes catiónicos.	95
Figura 9.4. Estructura general de surfactantes aniónicos.	96
Figura 9.5. Estructura general de surfactantes no iónicos.	97
Figura 9.6. Estructura básica de surfactantes anfotéricos.	97
Figura 9.7. Estructura básica de surfactantes Gemini.	98
Figura 9.8. Microemulsiones representativas del comportamiento entre las fases inmiscibles de aceite y agua en presencia de surfactantes. La fase media señala el comportamiento referido a Winsor Tipo III.	103
Figura 9.9. Esquema gráfico de las estructuras micelares en los surfactantes. (A) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase o/w (oil/water, por sus siglas en inglés). (B) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase w/o (water/oil, por sus siglas en inglés).	107

Figura 9.10. Esquema de las estructuras químicas de los surfactantes iónicos CTAB, DTAB, SDS. (A) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como CTAB. (B) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como DTAB. (C) Estructura química molecular del surfactante aniónico conocido como SDS.	110
Figura 9.11. Propiedades físicas de los surfactantes empleadas en la determinación de CMC.	115
Figura 9.12. Esquema del método de gota ascendente para determinar los valores de tensión interfacial entre fases inmiscibles aceite y agua, en presencia de diferentes concentraciones de surfactantes iónicos.	116
Figura 9.13. Aplicación del método gota ascendente y procesamiento digital para determinación de tensión interfacial. (A) Imagen inicial para mediciones. (B) Medida del diámetro de la abertura de aguja medida en pixeles. (C) Diámetro tomado de la circunferencia que describe el contorno de la gota de aceite, representando el diámetro mayor de la gota de aceite. (D) Diámetro menor que describe el diámetro inferior tangente al diámetro vertical de la gota de aceite, y que está cerca de la abertura de la aguja.	121
Figura 9.14. Plantilla en Excel para el cálculo de tensión interfacial entre el sistema acuoso y aceite, a partir de los registros de imágenes capturados por la aplicación del método de gota ascendente.	122
Figura 9.15. Método gráfico empleado para el cálculo de la CMC. Obtenido mediante intersección de rectas de tensión interfacial y concentración del surfactante SDS, mezclado con salmuera a 20 g/L NaCl.	123
Figura 9.16. Equipos empleados para la aplicación de conductimetría y determinación de CMC en soluciones con surfactantes.	124
Figura 9.17. Curva de conductividad eléctrica a diferentes concentraciones de surfactante, con el fin de determinar la CMC. Solución acuosa de CTAB con salmuera a 9.25 NaCl.	124
Figura 9.18. Gráfico de curvas pH y tensión interfacial obtenidas para análisis y determinación de la CMC en soluciones acuosas con salmueras y surfactantes. (A)	

Variación de pH en soluciones con surfactantes. (B) Variación de la tensión interfacial en soluciones con surfactantes.....	127
Figura 9.19. Esquema de ensayo/prueba de estabilidad en soluciones con la temperatura y salinidad.....	128
Figura 9.20. Soluciones acuosas con señales de turbidez. (A) Solución preparada con 9.25 g/L NaCl y 0.5% SDS exponiendo precipitación de surfactante. (B) Solución mezcla dual de surfactantes 0.5% SDS + 0.01% CTAB y 20 g/L NaCl mostrando turbidez y precipitación de los surfactantes. En ambas soluciones se visualizó turbidez a 12 °C y presión atmosférica.	130
Figura 10.1. Esquema del método de gota colocada empleado para medición de ángulo de contacto.....	133
Figura 10.2. Empleo de sierra circular en cortes de rocas en forma de discos destinadas a mediciones de ángulo de contacto.	134
Figura 10.3. Muestras de rocas cortadas en secciones circulares. (A) Se muestran varias secciones circulares cortadas a partir de probetas cilíndricas. (B) La imagen indica la dimensión diametral de las secciones circulares, siendo todas estas de 3.8 cm.	134
Figura 10.4. Muestras de rocas con superficies pulidas. (A) y (B) Ilustran muestras circulares y semicirculares de rocas pulidas y niveladas horizontalmente para las mediciones de ángulo de contacto. En la imagen B se detalla esta condición física adquirida por desbaste de la roca con los diferentes niveles de lijas.....	135
Figura 10.5. Muestras de rocas adheridas a placas de vidrio. (A) Discos de roca adheridos con pegamento a la tapa superior de los cubos de vidrio. (B) Vista de la ubicación correcta de la superficie sólida sobre receptor cúbico para la aplicación del método de gota colocada.	135
Figura 10.6. Equipos y reactivos empleados en la preparación de salmueras. (A) Implementos de laboratorio utilizados para la preparación de soluciones. (B) Pesaje de NaCl para solución de salmuera. (C) Se muestran los reactivos de sal utilizados. (D) Mezcla de la solución con la ayuda de plancha magnética giratoria.....	137
Figura 10.7. Serie experimental para determinación de mojabilidad. Se muestra la disposición para el periodo de remojo.....	138

Figura 10.8. Aplicación del método de gota colocada empleado en la determinación de mojabilidad de las muestras de rocas. (A) y (B) muestran la disposición de la gota de aceite fijada en la superficie de las rocas de Amaxac y Chicontepec. Las concentraciones de las salmueras en estos sistemas fueron de 5.0 g/L de KCl y 9.25 g/L de NaCl, respectivamente. 139

Figura 10.9. Jeringas usadas en el método de gota colocada. (A) Jeringas empleadas para fijar las gotas de aceite en las muestras de roca. (B) Modo de aplicación de gota de aceite en el sistema sólido-acuoso. 140

Figura 10.10. Definición de mojabilidad en las rocas con el método de gota colocada. (A) y (B) Muestran los esquemas para medir el ángulo de contacto sistemas sólido-aceite-agua. 141

Figura 10.11. Procesamiento digital para medición del ángulo de contacto del aceite con la roca sólida en sistema acuoso. (A) Esquema del sistema roca-agua-aceite indicando el ángulo de contacto. (B) Medición del ángulo de contacto con el software *ImageJ*. 142

Figura 10.12. Ejemplos de sistema sólido-aceite-acuoso no efectivos en la aplicación del método de gota colocada. (A) El aceite fluye con poca resistencia dentro del sistema acuoso y se adhiere en forma de parche sobre la superficie de roca del afloramiento Chicontepec. La salmuera contiene 35 g/L de NaCl mezclado con 0.5 % (p/p) del surfactante CTAB. (B) Aceite moviéndose hacia afuera de la superficie rocosa de Amaxac. La salmuera contiene 20 g/L de NaCl con 0.5 % (p/p) del surfactante SDS. 143

Figura 10.13. Ángulos de contacto obtenidos en diferentes escenarios experimentales. Se muestran los ángulos de contacto obtenidos en cinco escenarios (I, II, III, IV, V) experimentados con diferentes concentraciones de salmueras y surfactantes. 144

Figura 10.14. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo CTAB sobre la superficie rocosa. (A) Gota de aceite mostrando la mojabilidad inicial en el sistema conformado por muestra de roca del afloramiento Amaxac en contacto con salmuera de 9.25 g/L NaCl. (B) Gota de aceite después de aplicar el surfactante CTAB a 0.01 % (p/p). 145

Figura 10.15. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo SDS sobre la superficie rocosa. (A) Gota que denota la mojabilidad inicial

del sistema conformado por roca de la Formación Amaxac y salmuera de 20 g/L NaCl. (B) Gota que denota el cambio efectuado por el desempeño del surfactante SDS. 146

Figura 10.16. Esquema del modelo definido en los surfactantes iónicos SDS y CTAB con base al efecto salino y carga eléctrica superficial de la roca. (A) y (B) Los esquemas muestran las interacciones de iones provenientes de las salmueras con las moléculas de surfactantes y con las cargas eléctricas de la superficie rocosa. En (A) el sistema está conformado por la salmuera con NaCl y surfactante SDS, mientras que en (B) el sistema se compone de la salmuera KCl y el surfactante CTAB. Las cargas eléctricas que representan los sitios activos sobre el sólido rocoso se distinguen con los segmentos horizontales y los signos positivos. 147

Figura 10.17. Esquema sobre la distribución de fluidos en el poro en diferentes estados de mojabilidad. Aceite (negro), agua (azul). 148

Figura 11.1. Representación esquemática de volúmenes de microemulsión que se producen en las diferentes fases de comportamiento entre agua-aceite-surfactante, siendo óptima la micro emulsión Tipo III o conocida como fase Media. 150

Figura 11.2. Representación de gota de aceite fija en la superficie de la roca por el método de gota colocada. 152

Figura 11.3. Medición del parámetro h en las gotas de aceite..... 152

Figura 11.4. Discos de roca como objeto de referencia para determinar el tamaño real de las gotas. 153

Figura 11.5. Plantilla en Excel mostrando las diferentes dimensiones adquiridas por medio del software *ImageJ*. Se señalan las dimensiones del disco de roca en píxeles y transformados a centímetros, así como también el cálculo de h. 153

Figura 11.6. Esquema de la gota de aceite considerada en el método de gota ascendente. 154

Figura 11.7. Tensión interfacial variando la salinidad de las salmueras, y el tipo y concentración de surfactantes. Los números romanos indican el escenario estudiado en cada disolución. 156

Figura 11.8. Efecto de la sal con surfactantes iónicos para reducirla tensión interfacial. 157

Figura 11.9. Valores de tensión interfacial medidos con el método de gota ascendente en sistemas de salmuera-aceite con surfactantes y salinidad variable.....	159
Figura 11.10. Adecuación del sistema térmico para soluciones acuosas y medición de tensión interfacial con método de gota ascendente. (A) Sistema de calentamiento empleado para adecuar las soluciones a las temperaturas deseadas. (B) Aplicación del método gota ascendente para la determinación de tensión interfacial con efecto de temperatura.	160
Figura 11.11. Efecto de la temperatura en la tensión interfacial medida con el método de gota ascendente.....	161
Figura 12.1. Curva de calibración de disoluciones de salmuera a 9.25 g/L NaCl con CTAB a concentraciones de 5 – 50 mg/L.....	169
Figura 12.2. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con NaCl.....	170
Figura 12.3. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con KCl.	170
Figura 12.4. Curva de decaimiento del SDS en salmuera con NaCl.	171
Figura 12.5. Esquema de recorrido de rayo de luz que incide perpendicularmente sobre una celda de cuarzo con solución química.	175
Figura 12.6. Componentes de un espectrofotómetro.....	177
Figura 12.7. Procedimiento general del tratamiento con la solución Bradford. (A) Reactivo empleado para la preparación del cromóforo, reactivo Bradford. (B) Mezcla del Brilliant Blue G-250 con el ácido fosfórico en la campana de gases. (C) Aforo del reactivo Bradford con agua desionizada a un volumen de 1 L. (D) Proceso de filtrado de la solución Bradford antes de mezclar con las soluciones estándares y analitos.	178
Figura 12.8. Preparación de muestras estándares para medición de la absorbancia y construcción de la curva de calibración para este estudio.....	181
Figura 12.9. Soluciones dispuestas dentro del sistema de recirculación a temperatura constante.....	182
Figura 12.10. Equipos empleados en la preparación y medición de adsorción de soluciones acuosas. (A) Equipo de agitación mecánica empleado durante el proceso de adsorción. (B) Centrífuga usada para la separación de los sistemas sólido (muestra de roca) y líquido (solución con surfactante CTAB). (C) Espectrofotómetro para determinar la concentración de CTAB.....	184

Figura 12.11. Curva dinámica de adsorción en muestras de rocas pulverizadas provenientes del afloramiento Amaxac.	185
Figura 12.12. Curva de calibración obtenida con las disoluciones estándar diluidas para la determinación de concentraciones finales de adsorción.	186
Figura 12.13. Equipo de espectrofotometría UV-vis utilizado para la determinación de concentraciones finales alcanzadas por adsorción.	186
Figura 12.14. Curva de calibración obtenida con soluciones estándar diluidas, para concentraciones mayores a 100 mg/L (100 ppm) para la determinación de concentraciones finales de adsorción.	187
Figura 12.15. Curvas de adsorción del surfactante catiónico CTAB. Los gráficos (A) y (B) representan el comportamiento de adsorción del surfactante CTAB con las rocas provenientes de los afloramientos de Chicontepec y Amaxac.	188
Figura 12.16. Variación del pH en solución con surfactante catiónico CTAB y NaCl.	191
Figura 12.17. Variación del pH en solución con surfactante aniónico SDS y NaCl.	191
Figura 12.18. Variación de la conductividad eléctrica en soluciones con surfactante aniónico SDS disuelto con NaCl y agua desionizada.	192
Figura 13.1. Efluente de aceite obtenido durante la saturación con aceite del núcleo.	199
Figura 13.2. Representación del acomodo de interfaz dentro de un capilar, entre las fases inmiscibles de aceite y agua.	205

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores petrofísicos de muestras de roca de afloramientos Chicontepec y Amaxac.....	32
Tabla 5.1. Identificación de muestras empleadas en análisis de MEB.....	44
Tabla 6.1. Cantidad de roca pulverizada para análisis de fisisorción.....	59
Tabla 6.2. Parámetros de textura y porosidad de las rocas obtenidos mediante la fisisorción de N ₂	65
Tabla 6.3. Tamaños relacionados a los poros y gargantas de poro.....	65
Tabla 6.4. Clasificación de la IUPAC (1994) para distinguir material poroso por medio del tamaño de poros.....	70
Tabla 8.1. Absorciones características en el espectro infrarrojo de algunos grupos funcionales.....	82
Tabla 8.2. Valores de absorción de las bandas registradas por espectroscopía de infrarrojo, indicando los grupos funcionales involucrados en muestras de los afloramientos Amaxac y Chicontepec.....	88
Tabla 9.1. Resumen de algunas aplicaciones con surfactantes en rocas análogas a yacimientos.....	107
Tabla 9.2. Características de los surfactantes empleados.....	109
Tabla 9.3. Soluciones preparadas con salmuera a 5 g/L KCl con diferentes concentraciones de CTAB.....	117
Tabla 9.4. Soluciones preparadas con salmuera a 9.25 g/L NaCl en diferentes concentraciones de CTAB.....	117
Tabla 9.5. Soluciones preparadas con salmuera a 20 g/L NaCl en diferentes concentraciones de SDS.	117
Tabla 9.6. Constantes empíricas usadas en la determinación de los parámetros teóricos que definen la variable H.....	119
Tabla 9.7. Valores obtenidos mediante el cálculo de tensión interfacial por el método de gota ascendente para la determinación de CMC en la salmuera 20g/L NaCl y surfactante aniónico SDS.....	119

Tabla 9.8. Valores de CMC obtenidos mediante medición de tensión interfacial.	121
Tabla 9.9. Valores de conductividad eléctrica y CMC para cada solución.	125
Tabla 9.10. Preparación de soluciones acuosas con salmueras y surfactantes para pruebas de mojabilidad y selección de soluciones candidatas a la aplicación de cEOR.	129
Tabla 9.11. Soluciones de surfactantes y sales con turbidez y microcristales en seno acuoso.	130
Tabla 9.12. Soluciones diseñadas y preparadas para la determinación de tensión interfacial y mojabilidad.	130
Tabla 10.1. Principales concentraciones salinas de salmueras.	136
Tabla 10.2. Niveles de salinidad de salmueras para la evaluación de mojabilidad.	136
Tabla 10.3. Propiedades del aceite utilizado en las mediciones de mojabilidad y tensión interfacial.	139
Tabla 10.4. Clasificación del carácter mojabilidad en rocas sólidas respecto a fase acuosa y gota de aceite.	141
Tabla 10.5. Valores de ángulo de contacto en salmueras puras.	143
Tabla 10.6. Valores de ángulo de contacto en los diferentes escenarios con interacción de surfactantes.	143
Tabla 11.1. Disoluciones seleccionadas en evaluación de surfactantes con efecto de temperatura.	161
Tabla 12.1. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante conductividad eléctrica.	172
Tabla 12.2. Concentraciones y volúmenes empleados desde la solución madre (Conc. 1) y de las sucesivas diluciones (Conc. 2 y Conc. 3), para las respectivas soluciones estándares medidas con el espectrofotómetro UV-vis.	180
Tabla 12.3. Datos para la determinación de equilibrio de adsorción del surfactante CTAB con rocas pulverizadas provenientes al afloramiento Amaxac.	183
Tabla 12.4. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante espectrofotometría UV-vis.	188
Tabla 12.5. Relación del tamaño de poros de las muestras de roca y el tamaño de las moléculas CTAB entre 500 ppm (CMC) hasta 5000 ppm.	194

Tabla 13.1. Características en salmueras utilizadas para las pruebas de desplazamiento.	198
Tabla 13.2. Características de las soluciones de inyección como método de <i>cEOR</i> con surfactantes.	200
Tabla 13.3. Factores de recuperación obtenidos en rocas análogas al Paleocanal de Chicontepec.	201
Tabla 13.4. Antecedentes generales de Chicontepec.....	202
Tabla 13.5. Determinación de la presión capilar en los casos de inyección de salmuera y surfactantes.	204

LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

Alfabeto romano

A	Absorbancia (%)
A	Área (mm ² ó cm ²)
ATG	Aceite Terciario del Golfo
BDDT	Siglas en Clasificación de porosidad: Brunauer, Deming L., Deming M., Teller
BET	Siglas de ecuación: Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Siglas de ecuación: Barret, Joyner, Halenda
bpd	Barriles de petróleo diario
BTAB	Bromuro de benzil trimetil de amonio
c	Símbolo de velocidad de luz
<i>cEOR</i>	Chemical Enhanced Oil Recovery, Recuperación Química Mejorada de Aceite
CNH	Comisión Nacional de Hidrocarburos
CnTAB	Familia del bromuro trimetil de amonio
CMC	Concentración Micelar Crítica (% p/p ó mg/L)
CP	Punto neblina, nivel térmico de referencia en surfactantes no iónicos
<i>D</i>	Diámetro de la gota de aceite
<i>d</i>	Diámetro inferior de la zona baja de la gota
DLS	Dispersión dinámica de luz
DRX	Difracción de rayos X
<i>d_p</i>	Diferencial de presión (Pa)
DTAB	Bromuro de dodecil trimetil de amonio
<i>d_x</i>	Diferencial de longitud capilar

<i>E</i>	Símbolo de energía de fotones
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético, agente quelante
EOR	Enhanced Oil Recovery, Recuperación Mejorada de Aceite
<i>F_v</i>	Fuerzas viscosas (m ² /s)
<i>F_c</i>	Fuerzas capilares (N/m)
<i>h</i>	Distancia del polo al ecuador de la gota (cm), y empleada como constante en ecuación de Plank
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico en surfactantes
<i>I_o, I_a, I_t</i>	Intensidades de luz incidente sobre UV-vis
IEA	Agencia Internacional de Energía
<i>IFT</i>	Tensión interfacial (mN/m ó dinas/cm)
IR	Región infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
<i>k</i>	Permeabilidad (mD)
LIMC	Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción
Mbd	Miles de barriles diarios
MEB	Microscopía electrónica de barrido
<i>Mr</i>	Masa del sólido o roca (g)
<i>N_c</i>	Número capilar (adimensional)
OIIP	Volumen original de aceite en sitio (%)
o/w	Fase continua de aceite en mayor proporción con respecto al agua
Po	Símbolo de Condensación en presión capilar (Pa)
P/Po	Símbolo de presión relativa (Pa)

P_c	Presión capilar (unidad absoluta)
P_{nw}	Presión de la fase no mojante
P_w	Presión de la fase mojante
Pemex	Petróleos Mexicanos
pH	Potencial de Hidrógeno (adimensional)
PHPA	Polímero poliacrilamida
pK_a	Constante de disociación
q	Tasa de flujo (m^3/s)
R	Radio de la gota de aceite (cm)
rm	Diámetro principal del poro (cm)
S	Parámetro de forma de la gota (adimensional)
SDS	Sulfato de dodecil de sodio
T	Transmitancia (cm^{-1})
T. Krafft	Temperatura mínima para la formación de micelas de surfactante ($^{\circ}K$ ó $^{\circ}C$)
TX-100	Polietilenglicol-p-isooctilfenil éter
TBAB	Bromuro tetrabutil de amonio
USBM	Bureau de Minas de Estados Unidos
w/o	Fase continua de agua en mayor proporción con respecto al aceite
WOR	Relación entre agua y aceite
UV	Región ultravioleta
V_{Ac}	Volumen de aceite (mL)
V_{Ag}	Volumen de agua (mL)
V_E	Volumen de emulsión (mL)
VP	Volumen Poroso (mL)

Alfabeto griego

λ	Símbolo de longitud de onda (cm^{-1})
2θ	Símbolo de ángulo de incidencia y distancia de rayos X ($^{\circ}$)
ν	Símbolo de la frecuencia de propagación
$\tilde{\nu}$	Símbolo de número de onda (cm^{-1})
σ	Tensión interfacial (mN/m ó dina/cm)
μ	Viscosidad (Pa s)
v	Velocidad del fluido (m/s)
θ	Ángulo de contacto ($^{\circ}$)
σ_{ow}	Tensión interfacial agua-aceite (mN/m ó dina/cm)
σ_{ws}	Tensión interfacial roca-agua (mN/m ó dina/cm)
σ_{os}	Tensión interfacial roca-aceite (mN/m ó dina/cm)

RESUMEN

La recuperación química mejorada de aceite (*cEOR*, por sus siglas en inglés) emplea soluciones químicas que pueden mejorar la movilidad del aceite en los yacimientos. Entre estas sustancias se encuentran los surfactantes, cuyo objetivo es modificar la mojabilidad de la roca y reducir la tensión interfacial (*IFT*, por sus siglas en inglés). El enfoque se dirigió en experimentos de surfactantes en rocas del Paleocanal de Chicontepec. Se investigaron los surfactantes CTAB, DTAB y SDS en salmueras de NaCl y KCl y aceite mineral para reducir la *IFT* y alterar el ángulo de contacto. Se aplicaron los métodos de gota colocada y gota ascendente para determinar la *IFT*. La afinidad eléctrica de la superficie de la roca, los iones disueltos y las moléculas de surfactante juegan un papel clave en la alteración de la mojabilidad de la roca y la disminución de la *IFT*. Por lo tanto, se analizaron mediante el método de ángulo de contacto las interacciones químicas del sólido y del sistema acuoso, con base a las cargas eléctricas de la caracterización rocosa y los resultados experimentales. El ángulo de contacto más bajo fue de 106° con CTAB al 0.01% p/p en salmueras a 9.25 g/L NaCl, y de 108° con SDS al 0.01 % p/p en salmuera a 20 g/L de NaCl.

El valor de *IFT* más bajo obtenido de mediciones entre sistema acuoso y sólido fue de 0.813 mN/m con CTAB al 0.5 % p/p en salmueras a 5 g/L de KCl, representando la máxima capacidad de disminución de *IFT* en las condiciones experimentales sujetas a evaluación. Las soluciones con mejor desempeño se inyectaron mediante pruebas de desplazamiento en el sistema roca-fluido obteniéndose factores de recobro de 87.8 % con la recuperación primaria y secundaria empleando la salmuera de 5 g/L KCl y 9.5 % en recuperación de aceite mejorado con la inyección del surfactante CTAB a 0.05 % y 0.5 % p/p. Este trabajo sirve como primeras evaluaciones de estos surfactantes para mejorar la extracción en Chicontepec, empleando surfactantes económicos para aumentar el factor de recobro. Finalmente, mediante la prueba de desplazamiento se confirmó el desempeño del surfactante catiónico CTAB en núcleo de roca saturado de aceite. La inyección de soluciones acuosas del CTAB con salmuera de KCl permitieron la extracción adicional del 9.5 % de aceite.

ABSTRACT

The chemical enhanced oil recovery (*cEOR*) uses chemical solutions to improve the mobility of oil in reservoirs. Among these substances are surfactants, whose purpose is to modify the wettability of the rock and to decrease the interfacial tension (*IFT*). The focus was on surfactant experiments in rocks from the Chicontepec Paleochannel. CTAB, DTAB and SDS surfactants in NaCl and KCl brines and mineral oil were investigated for the reduction of *IFT* and the contact angle alteration. The sessile and pendant drop methods were applied to determine the performance of surfactants and brines through the *IFT* measurements. The electrical affinity of the rock surface, dissolved ions, and surfactant molecules play key roles in the alteration wettability of the rock and reduction of the *IFT*. Thus, one scheme of interactions between the electrical charges is proposed based on the rock characterization and the following results: the lowest contact angle was 106° with CTAB at 0.01wt% in brines at 9.25 g/L NaCl, and from 108° with 0.01wt% SDS in brine to 20 g/L NaCl.

The smallest *IFT* was 0.813 dyn/cm with 0.5wt% CTAB in brines at 5 g/L KCl. The best performance solutions were injected by the displacement tests in the rock-fluid system, obtaining recovery factors of 87.8% with primary and secondary recovery by the employing the brine of 5 g/L KCl and, 9.5% in improved oil recovery with injections of CTAB surfactant at 0.05wt% and 0.5wt%. This work serves as the first evaluations of these surfactants to improve production in Chicontepec, employing cheap tensoactives to increase the oil recovery.

Parte I. Generalidades

1 Aspectos fundamentales de la investigación

1.1 Introducción

Los hidrocarburos fósiles aún representan la principal fuente de energía consumida globalmente, y la Agencia Internacional de Energía de Estados Unidos estimó que para el 2030 aún habrá alrededor del 60% de demanda de aceite y gas (IEA, 2006). Desde el siglo pasado, el aceite y el gas han sido extraídos en porcentajes semejantes de los yacimientos convencionales y no convencionales. La diferencia entre estos yacimientos radica en las características de sus rocas, destacando la porosidad baja y permeabilidad limitada en los yacimientos no convencionales. En estos casos, el hidrocarburo queda atrapado por diversos mecanismos y la explotación económica requiere métodos de producción técnicamente avanzados.

La aplicación de técnicas avanzadas como es la recuperación química mejorada (*cEOR*, por sus siglas en inglés) extrae eficientemente el aceite atrapado en la matriz rocosa. La acción principal de los surfactantes es disminuir las fuerzas capilares, con la finalidad de movilizar y mejorar la recuperación del aceite (Zahu *et al.*, 2013). Durante la presente investigación se revisaron numerosos estudios sobre la aplicación de surfactantes iónicos, destacándose con mayor relevancia aquellos que modifican la mojabilidad de la roca y disminución de tensión interfacial, bajo condiciones específicas que permitieron obtener resultados competentes en la *cEOR*. Sin embargo, la acción de los surfactantes en solución acuosa puede afectar una variedad amplia de propiedades en el sistema roca y solución, consideradas de importancia en el enfoque de *cEOR* como lo son: concentración micelar crítica, pH de las soluciones acuosas, carga eléctrica de superficie rocosa, adsorción y desorción de iones y compuestos orgánicos en solución, generación de micro emulsiones, entre otros.

Kumar *et al.* (2016) estudiaron los surfactantes catiónicos de la familia del bromuro trimetil amonio (CnTAB), bromuro de benziltrimetil amonio (BTAB), bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB), bromuro tetrabutil amonio (TBAB) en la tensión interfacial (*IFT*, por sus siglas en inglés) y en la alteración de mojabilidad

en carbonatos mediante mediciones de ángulo de contacto. Los investigadores encontraron reducción en la tensión interfacial entre el aceite y el agua de 0.23 mN/m con el DTAB, y 0.5 mN/m con el CTAB, éstos en una concentración micelar crítica (CMC) respectivamente. La alteración de mojabilidad en superficie rocosa la determinaron mediante mediciones de ángulo de contacto en sistema acuoso-aceite-surfactante-roca. Los experimentos mostraron una reducción a partir de 60° y 80° para el DTAB y CTAB, respectivamente.

Moslan *et al.* (2017) usaron tres compuestos tensoactivos: CTAB como surfactante catiónico, sulfato dodecil de sodio (SDS) como surfactante aniónico, y polietilenglicol-p-isooctilfenil éter (TX-100) como surfactante no iónico. Estos compuestos fueron mezclados con varios materiales de nanopartículas para alterar la mojabilidad en muestras de carbonatos. Los investigadores encontraron los mayores efectos en el CTAB, reduciendo la tensión interfacial y el ángulo de contacto con valores de 8.46 mN/m y 70° respectivamente. En el caso del surfactante SDS, los valores en dichas propiedades fueron de 9.88 mN/m y 92°.

Kumari *et al.* (2018) evaluaron los surfactantes CTAB y SDS en empaques de arena para la disminución de tensión interfacial y potencial de recuperación de aceite. Los autores determinaron los siguientes valores: 2.91 mN/m con SDS a 4.6 mM (CMC) y, 0.12 mN/m con CTAB a 1.4 mM (CMC). La reducción de tensión interfacial en salmueras con NaCl a 30,000 ppm (partes por millón) demostraron un comportamiento similar para cada surfactante, siendo el CTAB más competente.

Olayiwola y Dejam (2020) estudiaron las interacciones de nanopartículas con soluciones acuosas (NaCl + CaCl₂ y SDS) en muestras de areniscas provenientes del afloramiento Bentheimer, enfocándose en la disminución de tensión interfacial, viscosidad, y en la alteración de mojabilidad de la roca. Sus resultados revelaron buen desempeño en las pruebas de desplazamiento cuando inyectaron de forma alterna salmueras de baja salinidad y surfactante, con el objetivo de evitar el daño de poros y gargantas de poros. En su estudio, los autores lograron disminuir la tensión interfacial a 1.05 mN/m.

En cuanto al uso de surfactantes en Chicontepec, existen pocos reportes asociados a este tema en la literatura. Tyler *et al.* (2004) estudiaron el sistema deposicional de

Chicontepec para la caracterización integrada de un sistema de abanico, con la finalidad de implementar recuperación secundaria. Los autores se basaron en las características físicas y químicas óptimas del yacimiento. Sin embargo, los investigadores destacaron las condiciones altamente heterogéneas en el sistema de abanicos de Chicontepec, lo que significó muchos desafíos en la aplicación de inyección de agua. Asimismo, reportaron que la presencia de esmectita provocó la expansión dentro de los poros disminuyendo la permeabilidad desde un 40 hasta 80%. Mientras que la inyección de agua al 5% de KCl pareció reducir el daño a la roca.

Granados y Fisher (2014) estudiaron las características texturales y mineralógicas de los yacimientos de Chicontepec, empleando técnicas descriptivas tales como: análisis básico de núcleos, presión capilar por inyección de mercurio, difracción de rayos X, microscopía óptica, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido. Los autores determinaron que la abundancia relativa entre el cuarzo y calcita actúa como clave de control en la calidad de estas rocas. También determinaron que una pequeña variación de estos minerales podría ejercer un impacto severo en sus características petrofísicas. En este sentido establecieron ciertos escenarios entre cuarzo y calcita que estarían asociados a los valores mayores de permeabilidad y porosidad, en condiciones de tamaño y selección buena de granos en arenas fina a media.

Los estudios mencionados confirmaron el efecto desfavorable de las características complejas y heterogéneas de las rocas provenientes de los yacimientos de Chicontepec. Sobre los cuales se ha obtenido una producción y recuperación diaria bastante pequeña de ≈ 27 Mbd y $\approx 9\%$, respectivamente (CNH 2018, 2019), a pesar de las diversas técnicas aplicadas a nivel de campo, como: inyección de agua y CO₂, fracturación hidráulica y tratamiento con ácido. Todo lo mencionado apunta a la necesidad de continuar con los estudios de caracterización, así como de la evaluación de técnicas de recuperación mejorada (*EOR*, por sus siglas en inglés).

La recuperación mejorada es una estrategia muy útil a la hora de extraer el aceite retenido en la matriz rocosa. La aplicación de soluciones surfactantes abre las posibilidades de aumentar la efectividad de tratamientos de recuperación mejorada

en rocas carbonatadas y siliciclásticas. La implementación de métodos de *EOR* incluye los procesos de invasión de fluidos en el yacimiento, representados por inyección de químicos o gases y/o energía térmica. Los fluidos inyectados pueden mejorar la energía natural existente en los yacimientos mediante el desplazamiento de aceite hacia el pozo productor.

Por su parte, la recuperación química mejorada consiste en la invasión de polímeros, surfactantes y alcalinos, y sus combinaciones. El proceso de cada químico es diferente, y el mejoramiento obtenido de cada uno influye en la recuperación de aceite, por diferentes mecanismos (Buchgraber *et al.*, 2006; Dang *et al.*, 2011). Los surfactantes son considerados como potencial químico en la *cEOR*, al poder reducir significativamente las tensiones interfaciales y alterar las propiedades de mojabilidad en las rocas yacimiento. Estas modificaciones producen la disminución en las fuerzas de capilaridad, facilitando la movilización de aceite para un mejor factor de recuperación (Zahu *et al.*, 2013 y Ahmadi *et al.*, 2012).

En el presente estudio se realizaron pruebas experimentales de la aplicación de varios surfactantes en rocas análogas al Paleocanal de Chicontepec considerando los métodos de *cEOR*. Con la finalidad de modificar los parámetros de mojabilidad y tensión interfacial de manera favorable a la recuperación de aceite. Estos parámetros fueron determinados empleando los métodos de gota ascendente y gota colgante. El manejo de estos métodos junto con el uso de surfactantes accesibles y de manejo sencillo facilitó la reproducibilidad de las pruebas a un costo relativamente bajo. Al respecto, vale la pena destacar que no se esperó obtener valores ultra bajos de la tensión interfacial, con relación a datos referenciados en estudios de otros autores, que emplearon surfactantes más sofisticados. Sin embargo, con las pruebas de desplazamiento se extrajo un porcentaje favorable de aceite, indicando que la aplicación de estos surfactantes podría favorecer el aumento de recobro aplicándolo en el campo. La metodología utilizada demandó el procesamiento y estudio de una gran cantidad de imágenes.

El análisis exhaustivo de mojabilidad y tensión interfacial fue acompañado de la caracterización de la roca, para lo cual se emplearon varias técnicas analíticas.

Siendo todas estas actividades, consideradas como la clave fundamental para entender la aplicación de recuperación de aceite con la intervención de surfactantes y sales, llevada a cabo en la etapa final del estudio. La presentación de esta investigación ha sido organizada con sentido al alcance y lógica del estudio integral, divididos mediante capítulos descriptivos separados en tres partes que incluyen la totalidad del trabajo doctoral. A continuación, se muestra la estructura del documento:

Parte I. Generalidades

- Capítulo 1. Aspectos fundamentales de la investigación. Sección actual, que presenta los aspectos relacionados a la problemática de estudio. Incluye Introducción, Planteamiento del problema, Objetivos, Justificación, Hipótesis, Delimitación y Metodología de la investigación.
- Capítulo 2. El Marco geológico del Paleocanal de Chicontepec pertenece a esta Sección. El apartado presenta los aspectos más importantes relacionados a la geología del Paleocanal de Chicontepec.

Parte II. Caracterización de las rocas

- Capítulo 3. Caracterización del medio poroso con análisis petrofísicos. La Sección destaca las actividades relacionadas al tratamiento y análisis de rocas en forma de núcleos para la determinación de parámetros petrofísicos básicos, como es la porosidad y permeabilidad.
- Capítulo 4. Análisis de difracción de rayos X. El apartado expone los análisis e interpretaciones realizadas a muestras de rocas análogas a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec.
- Capítulo 5. Análisis de microscopía electrónica de barrido. La Sección presenta las actividades realizadas en el análisis de muestras de roca a partir de microscopía MEB.
- Capítulo 6. Análisis de fisisorción con N₂. Este Capítulo presenta la realización de la técnica y el análisis de los resultados, teniendo como base la comprensión del carácter del medio poroso en el desarrollo de las pruebas experimentales.

CONTENIDO

CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xix
LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	xxii
RESUMEN	xxvi
ABSTRACT	xxvii
Parte I. Generalidades.....	1
1 Aspectos fundamentales de la investigación.....	2
1.1 Introducción.....	2
1.2 Planteamiento del problema.....	8
1.3 Objetivo general.....	9
1.3.1 Objetivos específicos.....	9
1.4 Justificación.....	10
1.5 Hipótesis	11
1.6 Delimitación de la investigación.....	11
1.6.1 Espacial.....	11
1.6.2 Temporal.....	12
1.7 Metodología de la investigación	13
1.7.1 Tipo de investigación.....	13
1.7.2 Población y muestra.....	13
1.8 Etapas de la metodología	14
1.8.1 Etapa teórica	16
1.8.2 Etapa experimental	17
2 Marco geológico.....	18

2.1	Introducción.....	18
2.2	Historia geológica.....	19
2.3	Evolución geológica asociada al Paleocanal de Chicontepec.....	20
2.4	Estratigrafía del Paleocanal de Chicontepec.....	21
2.5	Características sedimentarias del Paleocanal de Chicontepec.....	23
Parte II. Caracterización del medio poroso.....		25
3	Caracterización petrofísica del medio poroso.....	26
3.1	Introducción.....	26
3.2	Preparación de muestras.....	27
3.3	Determinación de porosidad y permeabilidad.....	28
3.3.1	Porosidad.....	28
3.3.2	Permeabilidad.....	29
3.4	Análisis de valores petrofísicos en las rocas.....	32
4	Difracción de rayos X.....	34
4.1	Introducción.....	34
4.2	Preparación de las muestras.....	35
4.3	Aplicación de la técnica de análisis de difracción rayos X.....	37
4.4	Análisis de resultados.....	38
5	Microscopía electrónica de barrido.....	41
5.1	Introducción.....	41
5.2	Preparación de la muestra.....	42
5.3	Bases para el análisis de microscopía electrónica de barrido.....	44
5.4	Análisis de resultados.....	45
6	Fisorción de nitrógeno.....	57
6.1	Introducción.....	57

6.2	Adsorción física de nitrógeno en muestras de roca	58
6.2.1	Isoterma de adsorción	60
6.2.2	Tipos de isothermas de adsorción.....	60
6.3	Resultados y Análisis.....	63
6.3.1	Análisis de adsorción física en las muestras de Chicontepec y Amaxac.....	65
6.3.2	Mecanismos de adsorción física en Chicontepec y Amaxac	70
7	Potencial zeta.....	72
7.1	Introducción.....	72
7.2	Preparación de muestras	73
7.3	Análisis de los resultados.....	74
8	Espectroscopía infrarroja.....	78
8.1	Introducción.....	78
8.2	Registro y medición de las partículas en el espectro infrarrojo	81
8.3	Preparación de muestras	84
8.4	Resultados y análisis.....	87
Parte III. Evaluación de surfactantes		90
9	Evaluación de la aplicación de surfactantes	91
9.1	Aplicación de surfactantes para recuperación mejorada de petróleo	91
9.2	Los surfactantes	93
9.3	Clasificación de los surfactantes.....	94
9.3.1	Surfactantes catiónicos	95
9.3.2	Surfactantes aniónicos	95
9.3.3	Surfactantes no iónicos.....	96
9.3.4	Surfactantes anfotéricos.....	97
9.3.5	Otros surfactantes	98

9.4	Características funcionales de los surfactantes en la aplicación de <i>EOR</i>	99
9.4.1	Número capilar (N_c).....	100
9.4.2	Tensión interfacial	101
9.4.3	Mojabilidad.....	103
9.4.4	Presión capilar	104
9.4.5	Permeabilidad	105
9.5	Los surfactantes en sistemas acuosos	105
9.5.1	Comportamiento de los surfactantes en sistemas acuosos.....	106
9.5.2	Efecto de la salinidad en sistemas acuosos con surfactante y aceite	110
9.6	Concentración micelar crítica (CMC).....	112
9.6.1	Definición	112
9.6.2	Efecto de la CMC de surfactantes sobre la tensión interfacial	113
9.6.3	Técnicas para determinar CMC en soluciones con surfactantes	114
9.6.3.1	Determinación de CMC con tensión interfacial	116
9.6.3.2	Determinación de CMC con conductividad eléctrica	123
9.6.4	Discusión sobre la CMC en soluciones con surfactantes	126
9.7	Diseño de formulaciones de surfactantes y salmueras.....	128
10	Mojabilidad del medio poroso.....	131
10.1	Introducción.....	131
10.2	Determinación de la mojabilidad.....	132
10.3	Preparación y medición de muestras.....	133
10.3.1	Sistema sólido: Superficies de rocas.....	133
10.3.2	Sistema acuoso: Salmueras.....	136
10.3.3	Remojo de la roca en salmuera.....	137
10.3.4	Aplicación de la gota de aceite sobre el sólido rocoso	138

10.3.5	Medición de ángulo de contacto	140
10.4	Resultados y análisis de la mojabilidad	142
11	Tensión interfacial	149
11.1	Introducción	149
11.2	El método de gota colocada	151
11.3	Determinación de la tensión interfacial por el método de gota ascendente ...	153
11.4	Discusión y análisis de resultados de la tensión interfacial	155
11.5	Efecto de la temperatura en la tensión interfacial	159
12	Adsorción de surfactantes.....	164
12.1	Definición de adsorción	164
12.1.1	Principales características de la adsorción.....	164
12.1.2	Tipos de adsorción.....	165
12.1.3	Factores que afectan la adsorción	166
12.2	Pérdida de surfactantes	166
12.2.1	Adsorción de los surfactantes	167
12.3	Adsorción de surfactantes en rocas por conductimetría	168
12.4	Adsorción de surfactantes en rocas por espectroscopía UV-vis	173
12.4.1	Método de Bradford.....	177
12.4.2	Factor de dilución	179
12.4.3	Manejo del reactivo Bradford en análisis de espectroscopía UV-vis	179
12.4.4	Curva de calibración con estándares externos	180
12.4.5	Metodología para cuantificación de surfactante por adsorción	181
12.4.5.1	Equilibrio de adsorción de surfactante CTAB en rocas	182
12.4.5.2	Preparación de soluciones estándar.....	185
12.4.5.3	Ajuste y calibración del espectrofotómetro con soluciones estándar y soluciones asociadas a la adsorción.....	187

12.5	Análisis de adsorción de soluciones químicas en medio poroso	188
12.5.1	Adsorción determinada por conductividad eléctrica	189
12.5.2	Adsorción del CTAB mediante espectroscopía UV-vis	192
13	Pruebas de desplazamiento.....	196
13.1	Inyección de soluciones químicas para pruebas de desplazamiento.....	197
13.1.1	Saturación con agua del medio poroso	198
13.1.2	Saturación del aceite dentro del medio poroso	198
13.1.3	Inyección de salmuera hasta saturación de aceite residual	199
13.1.4	Inyección de surfactantes iónicos	200
13.2	Antecedentes de producción en el Paleocanal de Chicontepec	202
13.3	Efecto de surfactantes iónicos como método de <i>cEOR</i>	204
14	Conclusiones.....	207
15	Recomendaciones	212
16	Referencias	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Localización geográfica del Paleocanal de Chicontepec en México.	12
Figura 1.2. Localización geográfica de los afloramientos Chicontepec y Amaxac donde las muestras de rocas fueron obtenidas para este estudio.	14
Figura 1.3. Esquema general de la metodología utilizada.	15
Figura 2.1. Columna estratigráfica de la Cuenca de Chicontepec.	22
Figura 2.2. Asociación de facies y modelo depositacional generalizado del Paleocanal de Chicontepec.	24
Figura 3.1. Muestras de roca de afloramientos Amaxac y Chicontepec. Los núcleos de las imágenes B y C corresponden al afloramiento Chicontepec, seccionados en dirección paralela y perpendicular con relación al bloque de roca señalado en la imagen A.	27
Figura 3.2. Corte de núcleos en muestras de rocas. En A se muestra el perforador de núcleos. En B se visualiza la disposición de la barrena en corte cilíndrico con dirección paralela a la estratificación.	27
Figura 3.3. Esquema de porosímetro empleado en la determinación de propiedades petrofísicas y en las pruebas de desplazamiento y evaluación del método de <i>cEOR</i>	30
Figura 3.4. Preparación y montaje del equipo de desplazamiento. (A) Sección de montaje del equipo de desplazamiento. (B) Núcleo cubierto con manga negra para ser introducido en el tubo de desplazamiento. (C) Se muestra parcialmente inicio de desplazamiento de fluido en mediciones petrofísicas de núcleos de roca.	31
Figura 4.1. Equipos de molienda. En las imágenes se muestran a la izquierda (A), la máquina quebradora de quijada y en el extremo derecho superior el molino de ágata (B), mientras en la porción inferior la muestra de roca molida (C).	36
Figura 4.2. Procedimiento para adecuación de análisis de difracción de rayos X. En A se muestra proceso de homogeneización. B Decantación de la muestra. C muestra la roca pulverizada empleada. D transferencia de la roca a partir de la mezcla. E colocación de la muestra de roca pulverizada en solución sobre portaobjeto. F secado natural de la roca dispuesta en el portaobjeto de vidrio.	37
Figura 4.3. Modelo del difractómetro empleado para el análisis de difracción de rayos X.	38

Figura 4.4. Difractogramas de roca del afloramiento Amaxac. (A) Patrón de difracción de rayos X ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldespato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo. 39

Figura 4.5. Difractogramas de roca del afloramiento Chicontepec. (A) Patrón de difracción de rayos X para la muestra Chicontepec de la Formación Chicontepec ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldespato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo..... 40

Figura 5.1. Esquema general de la estructura y funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. 42

Figura 5.2. Microscopio electrónico de barrido del Laboratorio de Investigación en Materiales de la Construcción, de la Facultad de Ingeniería Civil Universidad Autónoma de Nuevo León..... 42

Figura 5.3. Empleo de sierra circular para diferentes cortes de rocas. 43

Figura 5.4. Cubos de roca usadas para análisis de microscopía electrónica de barrido. 43

Figura 5.5. Espectro de rayos X detectados en la región 1 encerrada en el círculo segmentado. Micrografía tomada en muestra del afloramiento de Chicontepec..... 45

Figura 5.6. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. Los círculos segmentados identificados como R_1 , R_2 y R_3 señalan las regiones analizadas con mayor detalle en la muestra A1 de Chicontepec..... 46

Figura 5.7. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R_1 donde se identificaron los minerales de illita-esmectita, calcita, mineral siliciclástico (feldespato) y cuarzo. (B) Micrografía obtenida del mapeo EDS que contrasta los diferentes minerales. (B y C) destacan características de dos tipos de porosidades. 47

Figura 5.8. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. El área cubierta con segmentos señala dos tipos de porosidad. Porosidad InG destaca la porosidad generada entre partículas/granos siliciclásticos, con garganta poral amplia con poca conexión con poros internos. InP espacio poroso generado entre la separación de placas de arcilla, ilita-esmectita, con carácter de acuñamiento. 49

Figura 5.9. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R₂ señala los elementos asociados a los minerales en la zona captada. (B) Micrografía del mapeo EDS que señala la presencia de cuarzo, feldespato, la matriz porosa alrededor de estos cristales están cementados con material calcáreo de calcita, se detectó dolomita dispersa sobre la cubierta calcárea. 50

Figura 5.10. Muestra de Chicontepec de corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro EDS de la región R₃ indica los elementos asociados a los minerales presentes. (B) Micrografía obtenida del mapeo EDS mostrando una cobertura de material silicio y zonas libres presentando Ca. (C y D) Mapas individuales de distribución correspondientes a Ca y Si que permitieron distinguirlos con sus características sobre la matriz porosa. 51

Figura 5.11. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A y B) Micrografías indicando minerales (Ca-Do, Qz, I-Es) y porosidad InP formada por estructuras laminares de I-Es. (C y D) El espectrómetro y mapa EDS respectivamente, indican los elementos asociados de los minerales presentes. 52

Figura 5.12. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A) Indica los minerales presentes y las áreas segmentadas señalan canales porosos. (B) Se destacan sobre líneas continuas blancas los canales de poros identificados. (C) Vista de otra micrografía en la roca donde solo están presentes estructuras cristalinas de calcita (Ca) y cuarzo (Qz) y separadas por un canal poroso entre el contacto de estos cristales. (D) La línea blanca señala el canal detectado entre los dos cristales. 53

Figura 5.13. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Vista general de la superficie porosa con acercamiento $\times 100$. (B) Minerales presentes: cuarzo (Qz), calcita (Ca), esmectita (Es) y caolinita (Ka) obtenida del mapeo EDS mostrando una amplia cobertura de material calcáreo. (C y D) Se muestra espectrómetro y mapa EDS empleados para distinguir los minerales. 54

Figura 5.14. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Ilustra la porosidad intrapartícula entre granos (InG) en matriz porosa que presenta minerales de feldespato, y cobertura parcial de material calcáreo y silicio. (B y C) Se señala con líneas blancas segmentadas canales de poro que conectan varias gargantas porales. (D) Indica porosidad de tipo intraplaca (InP) por zonas segmentadas desarrolladas por las estructuras en hojuelas del mineral clorita. 55

Figura 5.15. Muestra de Amaxac con corte paralelo a la estratificación. (A) El área señalada con segmentos indica la zona analizada, mostrando una alta cementación de material calcáreo sobre la matriz porosa. (B) Muestra las diferentes porosidades distinguidas en el área, de intrapartícula entre granos (InG), de intraplaca (InP), e intracrystalina (InC). (C) Espectro EDS asociado con obtenido al contenido mineralógico de la roca. (B y D) Distribución de los minerales identificados y que se asocian a las porosidades mencionadas. 56

Figura 6.1. Esquema ilustrativo de adsorción física representando mediante el adsorbato a las partículas de gas inerte que se adhieren sobre la superficie conocida como adsorbente. 57

Figura 6.2. Rocas pulverizadas, empleadas al análisis de fisisorción de nitrógeno. (A y B) Muestras de rocas pulverizadas correspondientes a los afloramientos Chicontepec y Amaxac, respectivamente. 58

Figura 6.3. Aparato para fisisorción utilizado para determinar características texturales del sólido. 59

Figura 6.4. Esquema del proceso de adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido poroso. 60

Figura 6.5. Clasificación de isotermas de adsorción mediante gases. 62

Figura 6.6. Curva de adsorción de nitrógeno de la muestra de roca tomada del afloramiento Chicontepec. Se asocia la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC. 64

Figura 6.7. Curva de adsorción de nitrógeno en la muestra de roca del afloramiento Amaxac. Se asocia la isoterma Tipo IV según la clasificación de la IUPAC. 64

Figura 6.8. Clasificación de Boer (1964). (A) isoterma Tipo A. (B) isoterma Tipo B. (C) isoterma Tipo C. (D) isoterma Tipo D. (E) isoterma Tipo E. 67

Figura 6.9. Esquema de estructura de poros característico en poros de tipo tintero. (A) Identificación de poros en forma de tintero relacionados con las curvas de Boer y IUPAC. (B) Criterio de isoterma con lazo de histéresis asociada a gargantas y cuerpos de los poros en la identificación del acomodo en los poros.	68
Figura 6.10. Micrografías relacionadas a la estructura de poros en Chicontepec y Amaxac.....	69
Figura 7.1. Representación esquemática de distribución potencial eléctrica zeta.....	72
Figura 7.2. Equipo empleado para análisis de potencial Zeta que registra las diferentes cargas eléctricas en las soluciones con contenido de muestras de rocas. (A) Vista completa del equipo empleado. (B) Sección del equipo donde se colocaron las muestras de roca para análisis potencial zeta.....	74
Figura 7.3. Distribución de carga eléctrica obtenida del análisis de potencial zeta en las muestras de roca de los afloramientos Chicontepec y Amaxac. (A) La curva de potencial eléctrico muestra dos puntos isoeléctricos de color rojo sobre la línea que se posiciona en la carga a 0 mV. (B) La curva expone un amplio rango de valores de pH desde un medio ácido hasta alcalino, desde pH = 2 hasta 11 aproximadamente, con carga eléctrica negativa que va desde -6 hasta -42 mV aproximadamente, lo cual es ejercido por la densidad de carga de los minerales de silicatos.....	75
Figura 8.1. Representación esquemática de la propagación de la luz mostrando perturbación oscilante de carácter electromagnético.....	78
Figura 8.2. Espectro electromagnético con intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencias, se destaca porción visible próxima al centro del espectro.....	80
Figura 8.3. Esquema general del movimiento vibratorio en partículas producto de radiación electromagnética.	81
Figura 8.4. Bandas de absorción de grupos funcionales más frecuentes.....	83
Figura 8.5. Gráficos de espectros de infrarrojo representados por absorbancia y transmitancia. (A) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores de absorbancia. (B) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores porcentuales de transmitancia.	84

Figura 8.6. Muestras de rocas pulverizadas y destinadas al análisis de espectroscopía infrarroja. M3 corresponde al afloramiento Amaxac y M2 al afloramiento Chicontepec.	85
Figura 8.7. Esquema general de equipo mostrando los componentes principales para el funcionamiento de radiación infrarroja.	85
Figura 8.8. Muestra de roca molida en mortero de ágata para la elaboración de pastillas requeridas en el análisis de espectroscopía infrarroja.	86
Figura 8.9. Aplicación de compresión en muestras de rocas utilizando el componenete de martillo del espectrofotómetro. (A) y (B) Muestran la pieza de martillo utilizada del espectrosfotómetro infrarrojo, destacando sobre éste el procedimiento de compresión del material rocoso que generó las pastillas.	86
Figura 8.10. Equipo de espectroscopía infrarroja del laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.	87
Figura 8.11. Espectros infrarrojos obtenidos de las muestras de afloramientos Amaxac y Chicontepec. En los espectros A y B destacan de color azul los valores de banda en la zona media, donde se identificaron los principales grupos funcionales de carbonatos y silicatos que confirman los resultados obtenidos en los análisis de DRX y MEB.	88
Figura 9.1. Esquema de clasificación de los métodos de recuperación.	91
Figura 9.2. Estructura básica de los surfactantes.	94
Figura 9.3. Estructura general de los surfactantes catiónicos.	95
Figura 9.4. Estructura general de surfactantes aniónicos.	96
Figura 9.5. Estructura general de surfactantes no iónicos.	97
Figura 9.6. Estructura básica de surfactantes anfotéricos.	97
Figura 9.7. Estructura básica de surfactantes Gemini.	98
Figura 9.8. Microemulsiones representativas del comportamiento entre las fases inmiscibles de aceite y agua en presencia de surfactantes. La fase media señala el comportamiento referido a Winsor Tipo III.	103
Figura 9.9. Esquema gráfico de las estructuras micelares en los surfactantes. (A) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase o/w (oil/water, por sus siglas en inglés). (B) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase w/o (water/oil, por sus siglas en inglés).	107

Figura 9.10. Esquema de las estructuras químicas de los surfactantes iónicos CTAB, DTAB, SDS. (A) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como CTAB. (B) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como DTAB. (C) Estructura química molecular del surfactante aniónico conocido como SDS.	110
Figura 9.11. Propiedades físicas de los surfactantes empleadas en la determinación de CMC.	115
Figura 9.12. Esquema del método de gota ascendente para determinar los valores de tensión interfacial entre fases inmiscibles aceite y agua, en presencia de diferentes concentraciones de surfactantes iónicos.	116
Figura 9.13. Aplicación del método gota ascendente y procesamiento digital para determinación de tensión interfacial. (A) Imagen inicial para mediciones. (B) Medida del diámetro de la abertura de aguja medida en pixeles. (C) Diámetro tomado de la circunferencia que describe el contorno de la gota de aceite, representando el diámetro mayor de la gota de aceite. (D) Diámetro menor que describe el diámetro inferior tangente al diámetro vertical de la gota de aceite, y que está cerca de la abertura de la aguja.....	121
Figura 9.14. Plantilla en Excel para el cálculo de tensión interfacial entre el sistema acuoso y aceite, a partir de los registros de imágenes capturados por la aplicación del método de gota ascendente.	122
Figura 9.15. Método gráfico empleado para el cálculo de la CMC. Obtenido mediante intersección de rectas de tensión interfacial y concentración del surfactante SDS, mezclado con salmuera a 20 g/L NaCl.....	123
Figura 9.16. Equipos empleados para la aplicación de conductimetría y determinación de CMC en soluciones con surfactantes.	124
Figura 9.17. Curva de conductividad eléctrica a diferentes concentraciones de surfactante, con el fin de determinar la CMC. Solución acuosa de CTAB con salmuera a 9.25 NaCl.....	124
Figura 9.18. Gráfico de curvas pH y tensión interfacial obtenidas para análisis y determinación de la CMC en soluciones acuosas con salmueras y surfactantes. (A)	

Variación de pH en soluciones con surfactantes. (B) Variación de la tensión interfacial en soluciones con surfactantes.....	127
Figura 9.19. Esquema de ensayo/prueba de estabilidad en soluciones con la temperatura y salinidad.....	128
Figura 9.20. Soluciones acuosas con señales de turbidez. (A) Solución preparada con 9.25 g/L NaCl y 0.5% SDS exponiendo precipitación de surfactante. (B) Solución mezcla dual de surfactantes 0.5% SDS + 0.01% CTAB y 20 g/L NaCl mostrando turbidez y precipitación de los surfactantes. En ambas soluciones se visualizó turbidez a 12 °C y presión atmosférica.....	130
Figura 10.1. Esquema del método de gota colocada empleado para medición de ángulo de contacto.....	133
Figura 10.2. Empleo de sierra circular en cortes de rocas en forma de discos destinadas a mediciones de ángulo de contacto.	134
Figura 10.3. Muestras de rocas cortadas en secciones circulares. (A) Se muestran varias secciones circulares cortadas a partir de probetas cilíndricas. (B) La imagen indica la dimensión diametral de las secciones circulares, siendo todas estas de 3.8 cm.	134
Figura 10.4. Muestras de rocas con superficies pulidas. (A) y (B) Ilustran muestras circulares y semicirculares de rocas pulidas y niveladas horizontalmente para las mediciones de ángulo de contacto. En la imagen B se detalla esta condición física adquirida por desbaste de la roca con los diferentes niveles de lijas.....	135
Figura 10.5. Muestras de rocas adheridas a placas de vidrio. (A) Discos de roca adheridos con pegamento a la tapa superior de los cubos de vidrio. (B) Vista de la ubicación correcta de la superficie sólida sobre receptor cúbico para la aplicación del método de gota colocada.	135
Figura 10.6. Equipos y reactivos empleados en la preparación de salmueras. (A) Implementos de laboratorio utilizados para la preparación de soluciones. (B) Pesaje de NaCl para solución de salmuera. (C) Se muestran los reactivos de sal utilizados. (D) Mezcla de la solución con la ayuda de plancha magnética giratoria.....	137
Figura 10.7. Serie experimental para determinación de mojabilidad. Se muestra la disposición para el periodo de remojo.....	138

Figura 10.8. Aplicación del método de gota colocada empleado en la determinación de mojabilidad de las muestras de rocas. (A) y (B) muestran la disposición de la gota de aceite fijada en la superficie de las rocas de Amaxac y Chicontepec. Las concentraciones de las salmueras en estos sistemas fueron de 5.0 g/L de KCl y 9.25 g/L de NaCl, respectivamente. 139

Figura 10.9. Jeringas usadas en el método de gota colocada. (A) Jeringas empleadas para fijar las gotas de aceite en las muestras de roca. (B) Modo de aplicación de gota de aceite en el sistema sólido-acuoso. 140

Figura 10.10. Definición de mojabilidad en las rocas con el método de gota colocada. (A) y (B) Muestran los esquemas para medir el ángulo de contacto sistemas sólido-aceite-agua. 141

Figura 10.11. Procesamiento digital para medición del ángulo de contacto del aceite con la roca sólida en sistema acuoso. (A) Esquema del sistema roca-agua-aceite indicando el ángulo de contacto. (B) Medición del ángulo de contacto con el software *ImageJ*. 142

Figura 10.12. Ejemplos de sistema sólido-aceite-acuoso no efectivos en la aplicación del método de gota colocada. (A) El aceite fluye con poca resistencia dentro del sistema acuoso y se adhiere en forma de parche sobre la superficie de roca del afloramiento Chicontepec. La salmuera contiene 35 g/L de NaCl mezclado con 0.5 % (p/p) del surfactante CTAB. (B) Aceite moviéndose hacia afuera de la superficie rocosa de Amaxac. La salmuera contiene 20 g/L de NaCl con 0.5 % (p/p) del surfactante SDS. 143

Figura 10.13. Ángulos de contacto obtenidos en diferentes escenarios experimentales. Se muestran los ángulos de contacto obtenidos en cinco escenarios (I, II, III, IV, V) experimentados con diferentes concentraciones de salmueras y surfactantes. 144

Figura 10.14. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo CTAB sobre la superficie rocosa. (A) Gota de aceite mostrando la mojabilidad inicial en el sistema conformado por muestra de roca del afloramiento Amaxac en contacto con salmuera de 9.25 g/L NaCl. (B) Gota de aceite después de aplicar el surfactante CTAB a 0.01 % (p/p). 145

Figura 10.15. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo SDS sobre la superficie rocosa. (A) Gota que denota la mojabilidad inicial

del sistema conformado por roca de la Formación Amaxac y salmuera de 20 g/L NaCl. (B) Gota que denota el cambio efectuado por el desempeño del surfactante SDS. 146

Figura 10.16. Esquema del modelo definido en los surfactantes iónicos SDS y CTAB con base al efecto salino y carga eléctrica superficial de la roca. (A) y (B) Los esquemas muestran las interacciones de iones provenientes de las salmueras con las moléculas de surfactantes y con las cargas eléctricas de la superficie rocosa. En (A) el sistema está conformado por la salmuera con NaCl y surfactante SDS, mientras que en (B) el sistema se compone de la salmuera KCl y el surfactante CTAB. Las cargas eléctricas que representan los sitios activos sobre el sólido rocoso se distinguen con los segmentos horizontales y los signos positivos. 147

Figura 10.17. Esquema sobre la distribución de fluidos en el poro en diferentes estados de mojabilidad. Aceite (negro), agua (azul). 148

Figura 11.1. Representación esquemática de volúmenes de microemulsión que se producen en las diferentes fases de comportamiento entre agua-aceite-surfactante, siendo óptima la micro emulsión Tipo III o conocida como fase Media. 150

Figura 11.2. Representación de gota de aceite fija en la superficie de la roca por el método de gota colocada. 152

Figura 11.3. Medición del parámetro h en las gotas de aceite..... 152

Figura 11.4. Discos de roca como objeto de referencia para determinar el tamaño real de las gotas. 153

Figura 11.5. Plantilla en Excel mostrando las diferentes dimensiones adquiridas por medio del software *ImageJ*. Se señalan las dimensiones del disco de roca en píxeles y transformados a centímetros, así como también el cálculo de h. 153

Figura 11.6. Esquema de la gota de aceite considerada en el método de gota ascendente. 154

Figura 11.7. Tensión interfacial variando la salinidad de las salmueras, y el tipo y concentración de surfactantes. Los números romanos indican el escenario estudiado en cada disolución. 156

Figura 11.8. Efecto de la sal con surfactantes iónicos para reducirla tensión interfacial. 157

Figura 11.9. Valores de tensión interfacial medidos con el método de gota ascendente en sistemas de salmuera-aceite con surfactantes y salinidad variable.....	159
Figura 11.10. Adecuación del sistema térmico para soluciones acuosas y medición de tensión interfacial con método de gota ascendente. (A) Sistema de calentamiento empleado para adecuar las soluciones a las temperaturas deseadas. (B) Aplicación del método gota ascendente para la determinación de tensión interfacial con efecto de temperatura.	160
Figura 11.11. Efecto de la temperatura en la tensión interfacial medida con el método de gota ascendente.....	161
Figura 12.1. Curva de calibración de disoluciones de salmuera a 9.25 g/L NaCl con CTAB a concentraciones de 5 – 50 mg/L.....	169
Figura 12.2. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con NaCl.....	170
Figura 12.3. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con KCl.	170
Figura 12.4. Curva de decaimiento del SDS en salmuera con NaCl.	171
Figura 12.5. Esquema de recorrido de rayo de luz que incide perpendicularmente sobre una celda de cuarzo con solución química.	175
Figura 12.6. Componentes de un espectrofotómetro.....	177
Figura 12.7. Procedimiento general del tratamiento con la solución Bradford. (A) Reactivo empleado para la preparación del cromóforo, reactivo Bradford. (B) Mezcla del Brilliant Blue G-250 con el ácido fosfórico en la campana de gases. (C) Aforo del reactivo Bradford con agua desionizada a un volumen de 1 L. (D) Proceso de filtrado de la solución Bradford antes de mezclar con las soluciones estándares y analitos.	178
Figura 12.8. Preparación de muestras estándares para medición de la absorbancia y construcción de la curva de calibración para este estudio.....	181
Figura 12.9. Soluciones dispuestas dentro del sistema de recirculación a temperatura constante.....	182
Figura 12.10. Equipos empleados en la preparación y medición de adsorción de soluciones acuosas. (A) Equipo de agitación mecánica empleado durante el proceso de adsorción. (B) Centrífuga usada para la separación de los sistemas sólido (muestra de roca) y líquido (solución con surfactante CTAB). (C) Espectrofotómetro para determinar la concentración de CTAB.	184

Figura 12.11. Curva dinámica de adsorción en muestras de rocas pulverizadas provenientes del afloramiento Amaxac.	185
Figura 12.12. Curva de calibración obtenida con las disoluciones estándar diluidas para la determinación de concentraciones finales de adsorción.	186
Figura 12.13. Equipo de espectrofotometría UV-vis utilizado para la determinación de concentraciones finales alcanzadas por adsorción.....	186
Figura 12.14. Curva de calibración obtenida con soluciones estándar diluidas, para concentraciones mayores a 100 mg/L (100 ppm) para la determinación de concentraciones finales de adsorción.	187
Figura 12.15. Curvas de adsorción del surfactante catiónico CTAB. Los gráficos (A) y (B) representan el comportamiento de adsorción del surfactante CTAB con las rocas provenientes de los afloramientos de Chicontepec y Amaxac.	188
Figura 12.16. Variación del pH en solución con surfactante catiónico CTAB y NaCl.	191
Figura 12.17. Variación del pH en solución con surfactante aniónico SDS y NaCl. ...	191
Figura 12.18. Variación de la conductividad eléctrica en soluciones con surfactante aniónico SDS disuelto con NaCl y agua desionizada.....	192
Figura 13.1. Efluente de aceite obtenido durante la saturación con aceite del núcleo.	199
Figura 13.2. Representación del acomodo de interfaz dentro de un capilar, entre las fases inmiscibles de aceite y agua.	205

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores petrofísicos de muestras de roca de afloramientos Chicontepec y Amaxac.....	32
Tabla 5.1. Identificación de muestras empleadas en análisis de MEB.....	44
Tabla 6.1. Cantidad de roca pulverizada para análisis de fisisorción.....	59
Tabla 6.2. Parámetros de textura y porosidad de las rocas obtenidos mediante la fisisorción de N ₂	65
Tabla 6.3. Tamaños relacionados a los poros y gargantas de poro.....	65
Tabla 6.4. Clasificación de la IUPAC (1994) para distinguir material poroso por medio del tamaño de poros.....	70
Tabla 8.1. Absorciones características en el espectro infrarrojo de algunos grupos funcionales.....	82
Tabla 8.2. Valores de absorción de las bandas registradas por espectroscopía de infrarrojo, indicando los grupos funcionales involucrados en muestras de los afloramientos Amaxac y Chicontepec.....	89
Tabla 9.1. Resumen de algunas aplicaciones con surfactantes en rocas análogas a yacimientos.....	107
Tabla 9.2. Características de los surfactantes empleados.....	109
Tabla 9.3. Soluciones preparadas con salmuera a 5 g/L KCl con diferentes concentraciones de CTAB.....	117
Tabla 9.4. Soluciones preparadas con salmuera a 9.25 g/L NaCl en diferentes concentraciones de CTAB.....	117
Tabla 9.5. Soluciones preparadas con salmuera a 20 g/L NaCl en diferentes concentraciones de SDS.....	117
Tabla 9.6. Constantes empíricas usadas en la determinación de los parámetros teóricos que definen la variable H.....	119
Tabla 9.7. Valores obtenidos mediante el cálculo de tensión interfacial por el método de gota ascendente para la determinación de CMC en la salmuera 20g/L NaCl y surfactante aniónico SDS.....	119

Tabla 9.8. Valores de CMC obtenidos mediante medición de tensión interfacial.	121
Tabla 9.9. Valores de conductividad eléctrica y CMC para cada solución.	125
Tabla 9.10. Preparación de soluciones acuosas con salmueras y surfactantes para pruebas de mojabilidad y selección de soluciones candidatas a la aplicación de cEOR.	129
Tabla 9.11. Soluciones de surfactantes y sales con turbidez y microcristales en seno acuoso.	130
Tabla 9.12. Soluciones diseñadas y preparadas para la determinación de tensión interfacial y mojabilidad.	130
Tabla 10.1. Principales concentraciones salinas de salmueras.	136
Tabla 10.2. Niveles de salinidad de salmueras para la evaluación de mojabilidad.	136
Tabla 10.3. Propiedades del aceite utilizado en las mediciones de mojabilidad y tensión interfacial.	139
Tabla 10.4. Clasificación del carácter mojabilidad en rocas sólidas respecto a fase acuosa y gota de aceite.	141
Tabla 10.5. Valores de ángulo de contacto en salmueras puras.	143
Tabla 10.6. Valores de ángulo de contacto en los diferentes escenarios con interacción de surfactantes.	143
Tabla 11.1. Disoluciones seleccionadas en evaluación de surfactantes con efecto de temperatura.	161
Tabla 12.1. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante conductividad eléctrica.	172
Tabla 12.2. Concentraciones y volúmenes empleados desde la solución madre (Conc. 1) y de las sucesivas diluciones (Conc. 2 y Conc. 3), para las respectivas soluciones estándares medidas con el espectrofotómetro UV-vis.	180
Tabla 12.3. Datos para la determinación de equilibrio de adsorción del surfactante CTAB con rocas pulverizadas provenientes al afloramiento Amaxac.	183
Tabla 12.4. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante espectrofotometría UV-vis.	188
Tabla 12.5. Relación del tamaño de poros de las muestras de roca y el tamaño de las moléculas CTAB entre 500 ppm (CMC) hasta 5000 ppm.	194

Tabla 13.1. Características en salmueras utilizadas para las pruebas de desplazamiento.	198
Tabla 13.2. Características de las soluciones de inyección como método de <i>cEOR</i> con surfactantes.	200
Tabla 13.3. Factores de recuperación obtenidos en rocas análogas al Paleocanal de Chicontepec.	201
Tabla 13.4. Antecedentes generales de Chicontepec.	203
Tabla 13.5. Determinación de la presión capilar en los casos de inyección de salmuera y surfactantes.	204

LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

Alfabeto romano

A	Absorbancia (%)
A	Área (mm ² ó cm ²)
ATG	Aceite Terciario del Golfo
BDDT	Siglas en Clasificación de porosidad: Brunauer, Deming L., Deming M., Teller
BET	Siglas de ecuación: Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Siglas de ecuación: Barret, Joyner, Halenda
bpd	Barriles de petróleo diario
BTAB	Bromuro de benzil trimetil de amonio
c	Símbolo de velocidad de luz
<i>cEOR</i>	Chemical Enhanced Oil Recovery, Recuperación Química Mejorada de Aceite
CNH	Comisión Nacional de Hidrocarburos
CnTAB	Familia del bromuro trimetil de amonio
CMC	Concentración Micelar Crítica (% p/p ó mg/L)
CP	Punto neblina, nivel térmico de referencia en surfactantes no iónicos
<i>D</i>	Diámetro de la gota de aceite
<i>d</i>	Diámetro inferior de la zona baja de la gota
DLS	Dispersión dinámica de luz
DRX	Difracción de rayos X
<i>d_p</i>	Diferencial de presión (Pa)
DTAB	Bromuro de dodecil trimetil de amonio
<i>d_x</i>	Diferencial de longitud capilar

<i>E</i>	Símbolo de energía de fotones
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético, agente quelante
EOR	Enhanced Oil Recovery, Recuperación Mejorada de Aceite
<i>F_v</i>	Fuerzas viscosas (m ² /s)
<i>F_c</i>	Fuerzas capilares (N/m)
<i>h</i>	Distancia del polo al ecuador de la gota (cm), y empleada como constante en ecuación de Plank
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico en surfactantes
<i>I_o, I_a, I_t</i>	Intensidades de luz incidente sobre UV-vis
IEA	Agencia Internacional de Energía
<i>IFT</i>	Tensión interfacial (mN/m ó dinas/cm)
IR	Región infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
<i>k</i>	Permeabilidad (mD)
LIMC	Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción
Mbd	Miles de barriles diarios
MEB	Microscopía electrónica de barrido
<i>Mr</i>	Masa del sólido o roca (g)
<i>N_c</i>	Número capilar (adimensional)
OIIP	Volumen original de aceite en sitio (%)
o/w	Fase continua de aceite en mayor proporción con respecto al agua
Po	Símbolo de Condensación en presión capilar (Pa)
P/Po	Símbolo de presión relativa (Pa)

P_c	Presión capilar (unidad absoluta)
P_{nw}	Presión de la fase no mojante
P_w	Presión de la fase mojante
Pemex	Petróleos Mexicanos
pH	Potencial de Hidrógeno (adimensional)
PHPA	Polímero poliacrilamida
pK_a	Constante de disociación
q	Tasa de flujo (m^3/s)
R	Radio de la gota de aceite (cm)
rm	Diámetro principal del poro (cm)
S	Parámetro de forma de la gota (adimensional)
SDS	Sulfato de dodecil de sodio
T	Transmitancia (cm^{-1})
T. Krafft	Temperatura mínima para la formación de micelas de surfactante ($^{\circ}K$ ó $^{\circ}C$)
TX-100	Polietilenglicol-p-isooctilfenil éter
TBAB	Bromuro tetrabutil de amonio
USBM	Bureau de Minas de Estados Unidos
w/o	Fase continua de agua en mayor proporción con respecto al aceite
WOR	Relación entre agua y aceite
UV	Región ultravioleta
V_{Ac}	Volumen de aceite (mL)
V_{Ag}	Volumen de agua (mL)
V_E	Volumen de emulsión (mL)
VP	Volumen Poroso (mL)

Alfabeto griego

λ	Símbolo de longitud de onda (cm^{-1})
2θ	Símbolo de ángulo de incidencia y distancia de rayos X ($^{\circ}$)
ν	Símbolo de la frecuencia de propagación
$\tilde{\nu}$	Símbolo de número de onda (cm^{-1})
σ	Tensión interfacial (mN/m ó dina/cm)
μ	Viscosidad (Pa s)
v	Velocidad del fluido (m/s)
θ	Ángulo de contacto ($^{\circ}$)
σ_{ow}	Tensión interfacial agua-aceite (mN/m ó dina/cm)
σ_{ws}	Tensión interfacial roca-agua (mN/m ó dina/cm)
σ_{os}	Tensión interfacial roca-aceite (mN/m ó dina/cm)

RESUMEN

La recuperación química mejorada de aceite (*cEOR*, por sus siglas en inglés) emplea soluciones químicas que pueden mejorar la movilidad del aceite en los yacimientos. Entre estas sustancias se encuentran los surfactantes, cuyo objetivo es modificar la mojabilidad de la roca y reducir la tensión interfacial (*IFT*, por sus siglas en inglés). El enfoque se dirigió en experimentos de surfactantes en rocas del Paleocanal de Chicontepec. Se investigaron los surfactantes CTAB, DTAB y SDS en salmueras de NaCl y KCl y aceite mineral para reducir la *IFT* y alterar el ángulo de contacto. Se aplicaron los métodos de gota colocada y gota ascendente para determinar la *IFT*. La afinidad eléctrica de la superficie de la roca, los iones disueltos y las moléculas de surfactante juegan un papel clave en la alteración de la mojabilidad de la roca y la disminución de la *IFT*. Por lo tanto, se analizaron mediante el método de ángulo de contacto las interacciones químicas del sólido y del sistema acuoso, con base a las cargas eléctricas de la caracterización rocosa y los resultados experimentales. El ángulo de contacto más bajo fue de 106° con CTAB al 0.01% p/p en salmueras a 9.25 g/L NaCl, y de 108° con SDS al 0.01 % p/p en salmuera a 20 g/L de NaCl.

El valor de *IFT* más bajo obtenido de mediciones entre sistema acuoso y sólido fue de 0.813 mN/m con CTAB al 0.5 % p/p en salmueras a 5 g/L de KCl, representando la máxima capacidad de disminución de *IFT* en las condiciones experimentales sujetas a evaluación. Las soluciones con mejor desempeño se inyectaron mediante pruebas de desplazamiento en el sistema roca-fluido obteniéndose factores de recobro de 87.8 % con la recuperación primaria y secundaria empleando la salmuera de 5 g/L KCl y 9.5 % en recuperación de aceite mejorado con la inyección del surfactante CTAB a 0.05 % y 0.5 % p/p. Este trabajo sirve como primeras evaluaciones de estos surfactantes para mejorar la extracción en Chicontepec, empleando surfactantes económicos para aumentar el factor de recobro. Finalmente, mediante la prueba de desplazamiento se confirmó el desempeño del surfactante catiónico CTAB en núcleo de roca saturado de aceite. La inyección de soluciones acuosas del CTAB con salmuera de KCl permitieron la extracción adicional del 9.5 % de aceite.

ABSTRACT

The chemical enhanced oil recovery (*cEOR*) uses chemical solutions to improve the mobility of oil in reservoirs. Among these substances are surfactants, whose purpose is to modify the wettability of the rock and to decrease the interfacial tension (*IFT*). The focus was on surfactant experiments in rocks from the Chicontepec Paleochannel. CTAB, DTAB and SDS surfactants in NaCl and KCl brines and mineral oil were investigated for the reduction of *IFT* and the contact angle alteration. The sessile and pendant drop methods were applied to determine the performance of surfactants and brines through the *IFT* measurements. The electrical affinity of the rock surface, dissolved ions, and surfactant molecules play key roles in the alteration wettability of the rock and reduction of the *IFT*. Thus, one scheme of interactions between the electrical charges is proposed based on the rock characterization and the following results: the lowest contact angle was 106° with CTAB at 0.01wt% in brines at 9.25 g/L NaCl, and from 108° with 0.01wt% SDS in brine to 20 g/L NaCl.

The smallest *IFT* was 0.813 dyn/cm with 0.5wt% CTAB in brines at 5 g/L KCl. The best performance solutions were injected by the displacement tests in the rock-fluid system, obtaining recovery factors of 87.8% with primary and secondary recovery by the employing the brine of 5 g/L KCl and, 9.5% in improved oil recovery with injections of CTAB surfactant at 0.05wt% and 0.5wt%. This work serves as the first evaluations of these surfactants to improve production in Chicontepec, employing cheap tensoactives to increase the oil recovery.

Parte I. Generalidades

1 Aspectos fundamentales de la investigación

1.1 Introducción

Los hidrocarburos fósiles aún representan la principal fuente de energía consumida globalmente, y la Agencia Internacional de Energía de Estados Unidos estimó que para el 2030 aún habrá alrededor del 60% de demanda de aceite y gas (IEA, 2006). Desde el siglo pasado, el aceite y el gas han sido extraídos en porcentajes semejantes de los yacimientos convencionales y no convencionales. La diferencia entre estos yacimientos radica en las características de sus rocas, destacando la porosidad baja y permeabilidad limitada en los yacimientos no convencionales. En estos casos, el hidrocarburo queda atrapado por diversos mecanismos y la explotación económica requiere métodos de producción técnicamente avanzados.

La aplicación de técnicas avanzadas como es la recuperación química mejorada (*cEOR*, por sus siglas en inglés) extrae eficientemente el aceite atrapado en la matriz rocosa. La acción principal de los surfactantes es disminuir las fuerzas capilares, con la finalidad de movilizar y mejorar la recuperación del aceite (Zahu *et al.*, 2013). Durante la presente investigación se revisaron numerosos estudios sobre la aplicación de surfactantes iónicos, destacándose con mayor relevancia aquellos que modifican la mojabilidad de la roca y disminución de tensión interfacial, bajo condiciones específicas que permitieron obtener resultados competentes en la *cEOR*. Sin embargo, la acción de los surfactantes en solución acuosa puede afectar una variedad amplia de propiedades en el sistema roca y solución, consideradas de importancia en el enfoque de *cEOR* como lo son: concentración micelar crítica, pH de las soluciones acuosas, carga eléctrica de superficie rocosa, adsorción y desorción de iones y compuestos orgánicos en solución, generación de micro emulsiones, entre otros.

Kumar *et al.* (2016) estudiaron los surfactantes catiónicos de la familia del bromuro trimetil amonio (CnTAB), bromuro de benziltrimetil amonio (BTAB), bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB), bromuro tetrabutil amonio (TBAB) en la tensión interfacial (*IFT*, por sus siglas en inglés) y en la alteración de mojabilidad

en carbonatos mediante mediciones de ángulo de contacto. Los investigadores encontraron reducción en la tensión interfacial entre el aceite y el agua de 0.23 mN/m con el DTAB, y 0.5 mN/m con el CTAB, éstos en una concentración micelar crítica (CMC) respectivamente. La alteración de mojabilidad en superficie rocosa la determinaron mediante mediciones de ángulo de contacto en sistema acuoso-aceite-surfactante-roca. Los experimentos mostraron una reducción a partir de 60° y 80° para el DTAB y CTAB, respectivamente.

Moslan *et al.* (2017) usaron tres compuestos tensoactivos: CTAB como surfactante catiónico, sulfato dodecil de sodio (SDS) como surfactante aniónico, y polietilenglicol-p-isooctilfenil éter (TX-100) como surfactante no iónico. Estos compuestos fueron mezclados con varios materiales de nanopartículas para alterar la mojabilidad en muestras de carbonatos. Los investigadores encontraron los mayores efectos en el CTAB, reduciendo la tensión interfacial y el ángulo de contacto con valores de 8.46 mN/m y 70° respectivamente. En el caso del surfactante SDS, los valores en dichas propiedades fueron de 9.88 mN/m y 92°.

Kumari *et al.* (2018) evaluaron los surfactantes CTAB y SDS en empaques de arena para la disminución de tensión interfacial y potencial de recuperación de aceite. Los autores determinaron los siguientes valores: 2.91 mN/m con SDS a 4.6 mM (CMC) y, 0.12 mN/m con CTAB a 1.4 mM (CMC). La reducción de tensión interfacial en salmueras con NaCl a 30,000 ppm (partes por millón) demostraron un comportamiento similar para cada surfactante, siendo el CTAB más competente.

Olayiwola y Dejam (2020) estudiaron las interacciones de nanopartículas con soluciones acuosas (NaCl + CaCl₂ y SDS) en muestras de areniscas provenientes del afloramiento Bentheimer, enfocándose en la disminución de tensión interfacial, viscosidad, y en la alteración de mojabilidad de la roca. Sus resultados revelaron buen desempeño en las pruebas de desplazamiento cuando inyectaron de forma alterna salmueras de baja salinidad y surfactante, con el objetivo de evitar el daño de poros y gargantas de poros. En su estudio, los autores lograron disminuir la tensión interfacial a 1.05 mN/m.

En cuanto al uso de surfactantes en Chicontepec, existen pocos reportes asociados a este tema en la literatura. Tyler *et al.* (2004) estudiaron el sistema deposicional de

Chicontepec para la caracterización integrada de un sistema de abanico, con la finalidad de implementar recuperación secundaria. Los autores se basaron en las características físicas y químicas óptimas del yacimiento. Sin embargo, los investigadores destacaron las condiciones altamente heterogéneas en el sistema de abanicos de Chicontepec, lo que significó muchos desafíos en la aplicación de inyección de agua. Asimismo, reportaron que la presencia de esmectita provocó la expansión dentro de los poros disminuyendo la permeabilidad desde un 40 hasta 80%. Mientras que la inyección de agua al 5% de KCl pareció reducir el daño a la roca.

Granados y Fisher (2014) estudiaron las características texturales y mineralógicas de los yacimientos de Chicontepec, empleando técnicas descriptivas tales como: análisis básico de núcleos, presión capilar por inyección de mercurio, difracción de rayos X, microscopía óptica, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido. Los autores determinaron que la abundancia relativa entre el cuarzo y calcita actúa como clave de control en la calidad de estas rocas. También determinaron que una pequeña variación de estos minerales podría ejercer un impacto severo en sus características petrofísicas. En este sentido establecieron ciertos escenarios entre cuarzo y calcita que estarían asociados a los valores mayores de permeabilidad y porosidad, en condiciones de tamaño y selección buena de granos en arenas fina a media.

Los estudios mencionados confirmaron el efecto desfavorable de las características complejas y heterogéneas de las rocas provenientes de los yacimientos de Chicontepec. Sobre los cuales se ha obtenido una producción y recuperación diaria bastante pequeña de ≈ 27 Mbd y $\approx 9\%$, respectivamente (CNH 2018, 2019), a pesar de las diversas técnicas aplicadas a nivel de campo, como: inyección de agua y CO_2 , fracturación hidráulica y tratamiento con ácido. Todo lo mencionado apunta a la necesidad de continuar con los estudios de caracterización, así como de la evaluación de técnicas de recuperación mejorada (*EOR*, por sus siglas en inglés).

La recuperación mejorada es una estrategia muy útil a la hora de extraer el aceite retenido en la matriz rocosa. La aplicación de soluciones surfactantes abre las posibilidades de aumentar la efectividad de tratamientos de recuperación mejorada

en rocas carbonatadas y siliciclásticas. La implementación de métodos de *EOR* incluye los procesos de invasión de fluidos en el yacimiento, representados por inyección de químicos o gases y/o energía térmica. Los fluidos inyectados pueden mejorar la energía natural existente en los yacimientos mediante el desplazamiento de aceite hacia el pozo productor.

Por su parte, la recuperación química mejorada consiste en la invasión de polímeros, surfactantes y alcalinos, y sus combinaciones. El proceso de cada químico es diferente, y el mejoramiento obtenido de cada uno influye en la recuperación de aceite, por diferentes mecanismos (Buchgraber *et al.*, 2006; Dang *et al.*, 2011). Los surfactantes son considerados como potencial químico en la *cEOR*, al poder reducir significativamente las tensiones interfaciales y alterar las propiedades de mojabilidad en las rocas yacimiento. Estas modificaciones producen la disminución en las fuerzas de capilaridad, facilitando la movilización de aceite para un mejor factor de recuperación (Zahu *et al.*, 2013 y Ahmadi *et al.*, 2012).

En el presente estudio se realizaron pruebas experimentales de la aplicación de varios surfactantes en rocas análogas al Paleocanal de Chicontepec considerando los métodos de *cEOR*. Con la finalidad de modificar los parámetros de mojabilidad y tensión interfacial de manera favorable a la recuperación de aceite. Estos parámetros fueron determinados empleando los métodos de gota ascendente y gota colgante. El manejo de estos métodos junto con el uso de surfactantes accesibles y de manejo sencillo facilitó la reproducibilidad de las pruebas a un costo relativamente bajo. Al respecto, vale la pena destacar que no se esperó obtener valores ultra bajos de la tensión interfacial, con relación a datos referenciados en estudios de otros autores, que emplearon surfactantes más sofisticados. Sin embargo, con las pruebas de desplazamiento se extrajo un porcentaje favorable de aceite, indicando que la aplicación de estos surfactantes podría favorecer el aumento de recobro aplicándolo en el campo. La metodología utilizada demandó el procesamiento y estudio de una gran cantidad de imágenes.

El análisis exhaustivo de mojabilidad y tensión interfacial fue acompañado de la caracterización de la roca, para lo cual se emplearon varias técnicas analíticas.

Siendo todas estas actividades, consideradas como la clave fundamental para entender la aplicación de recuperación de aceite con la intervención de surfactantes y sales, llevada a cabo en la etapa final del estudio. La presentación de esta investigación ha sido organizada con sentido al alcance y lógica del estudio integral, divididos mediante capítulos descriptivos separados en tres partes que incluyen la totalidad del trabajo doctoral. A continuación, se muestra la estructura del documento:

Parte I. Generalidades

- Capítulo 1. Aspectos fundamentales de la investigación. Sección actual, que presenta los aspectos relacionados a la problemática de estudio. Incluye Introducción, Planteamiento del problema, Objetivos, Justificación, Hipótesis, Delimitación y Metodología de la investigación.
- Capítulo 2. El Marco geológico del Paleocanal de Chicontepec pertenece a esta Sección. El apartado presenta los aspectos más importantes relacionados a la geología del Paleocanal de Chicontepec.

Parte II. Caracterización de las rocas

- Capítulo 3. Caracterización del medio poroso con análisis petrofísicos. La Sección destaca las actividades relacionadas al tratamiento y análisis de rocas en forma de núcleos para la determinación de parámetros petrofísicos básicos, como es la porosidad y permeabilidad.
- Capítulo 4. Análisis de difracción de rayos X. El apartado expone los análisis e interpretaciones realizadas a muestras de rocas análogas a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec.
- Capítulo 5. Análisis de microscopía electrónica de barrido. La Sección presenta las actividades realizadas en el análisis de muestras de roca a partir de microscopía MEB.
- Capítulo 6. Análisis de fisisorción con N_2 . Este Capítulo presenta la realización de la técnica y el análisis de los resultados, teniendo como base la comprensión del carácter del medio poroso en el desarrollo de las pruebas experimentales.

- Capítulo 7. Análisis del potencial zeta. La Sección expone los análisis realizados con esta técnica, con el objetivo de comprender el comportamiento superficial de las rocas análogas a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec, siendo resultados importantes en la determinación de las soluciones empleadas para la aplicación de *cEOR*.
- Capítulo 8. Análisis de espectroscopía infrarroja. En la Sección se presentan los fundamentos y procedimientos empleados para la realización de esta técnica analítica, que conforma con sus resultados un mejor acercamiento de los principales grupos funcionales que intervienen en el medio poroso, los cuales son importantes para la selección de las soluciones aplicadas en la *cEOR*.

Parte III. Evaluación de la aplicación de surfactantes

- Capítulo 9. Evaluación y aplicación de surfactantes. La Sección expone los principales fundamentos y características de los compuestos tensoactivos, el efecto funcional en la aplicación de *cEOR*, así como también la selección y diseño de las soluciones con base a las concentraciones críticas que sirvieron para el propósito de la investigación.
- Capítulo 10. Mojabilidad del medio poroso. Este Capítulo muestra los procedimientos y pruebas realizadas para la evaluación de mojabilidad en muestras de rocas análogas de los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec, mediante la aplicación del método de gota colocada. Con este análisis se encontraron los principales escenarios que apuntaron a la funcionalidad de los surfactantes como efecto modificador de la mojabilidad en el medio poroso.
- Capítulo 11. Tensión interfacial. En la Sección se exponen las pruebas experimentales y los análisis realizados en la tensión interfacial, propiedad determinante en la aplicación de *cEOR*. El desempeño de los surfactantes fue también evaluado por medio de esta propiedad, mediante la aplicación de los métodos de “gota colocada” y “gota ascendente”. A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron las soluciones que se aplicaron en las pruebas de desplazamiento, en las que se simularon las condiciones en campo a escala laboratorio.

- Capítulo 12. Adsorción de surfactantes en medio poroso. Este apartado exhibe los procedimientos para el análisis de adsorción de surfactantes iónicos en el medio poroso, y representan un parámetro importante para la determinación de factibilidad en la aplicación de *cEOR*. A partir de los análisis realizados se estimaron las proporciones consideradas como pérdidas del compuesto tensoactivo en la aplicación al medio poroso.
- Capítulo 13. Pruebas de desplazamiento. Esta Sección representa la parte final de la investigación donde se aplican las soluciones con surfactantes diseñadas para simular la aplicación de *cEOR* en campo. A partir de los resultados obtenidos se determinó el porcentaje de aceite recuperado. Al final se presenta la evaluación de efectividad del método de *cEOR* con la intervención de surfactantes y sales dentro del sistema roca-fluido.
- Conclusiones generales y recomendaciones. El apartado presenta las conclusiones más importantes y menciona las propuestas referidas como recomendaciones para profundizar en el estudio en actividades a futuro.
- Referencias bibliográficas. En esta sección se presenta la lista de referencias bibliográficas empleadas en el desarrollo de esta investigación.

1.2 Planteamiento del problema

A nivel mundial, la energía fósil sigue siendo una de las principales fuentes para el consumo energético (IEA, 2006). México cuenta con reservas importantes de esta energía distribuidas en diferentes yacimientos de petróleo y gas proveniente de sus cuencas sedimentarias. Por mucho tiempo las reservas de petróleo del yacimiento conocido como Paleocanal de Chicontepec se consideraron potencialmente explotables. Sin embargo, por poseer propiedades y características “heterogéneas y compactas”, persiste la limitación de extraer eficientemente el aceite que éste contiene.

Esta investigación orienta sus objetivos al mejoramiento de la extracción de hidrocarburos de los yacimientos en el Paleocanal de Chicontepec. La extracción de aceite es escasa y ronda los 27 Mbd, siendo bajo el factor de recuperación de 9% (CNH 2018, 2019). De acuerdo con los antecedentes, se considera que las

condiciones naturales del medio poroso en estos yacimientos representan los principales causantes que restringen la movilidad del aceite remanente entre sus poros. Las rocas seleccionadas son análogas y próximas al Paleocanal de Chicontepec, sustraídas de los afloramientos Amaxac y Chicontepec correspondientes a la Formación Chicontepec (en superficie las rocas son de edad Paleoceno y en el subsuelo corresponden al periodo Eoceno).

La semejanza de estas rocas con las del subsuelo permite inferir el comportamiento del medio poroso al aplicarse diferentes sustancias químicas activas de superficie mediante el empleo de recuperación química mejorada de aceite a partir del uso de surfactantes iónicos. Los surfactantes en general mejoran las características de tensión interfacial, presión capilar, mojabilidad y permeabilidad relativa en el sistema roca-fluido. No obstante, poseen también la capacidad de adsorción que limita su efectividad como agente dispersante, debiendo ser controlada su aplicación en el medio poroso.

La investigación enfocó el estudio experimental de *cEOR* en rocas equivalentes al Paleocanal de Chicontepec, con la finalidad de identificar y analizar las principales reacciones fisicoquímicas sobre el medio poroso con el uso de surfactantes y sales, en presencia de aceite. La información obtenida permitirá disponer de un esquema preliminar de aplicación *cEOR* en los yacimientos de Chicontepec.

1.3 Objetivo general

Realizar estudio teórico y experimental de la aplicación de surfactantes como técnica de recuperación química mejorada de aceite en areniscas calcáreas de afloramientos análogos a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec.

1.3.1 Objetivos específicos

1. Caracterizar las muestras de rocas mediante análisis mineralógico y textural, petrofísico, adsorción física, espectroscopía infrarroja y carga eléctrica de superficie.

2. Evaluar la mojabilidad del medio poroso a escala de laboratorio por medición de ángulos de contacto.
3. Evaluar el comportamiento de interfases en los sistemas de salmuera-aceite y salmuera-surfactante-aceite a partir de mediciones de tensión interfacial.
4. Realizar pruebas de desplazamiento en muestras de núcleos con soluciones diseñadas y seleccionadas para la inyección de salmueras y surfactantes iónicos.
5. Identificar los principales mecanismos de producción en las muestras de núcleos desde las pruebas de desplazamiento.
6. Evaluar el efecto de concentración de sal y de surfactantes con las pruebas experimentales de: ángulo de contacto, tensión interfacial, desplazamiento y adsorción.

1.4 Justificación

En la actualidad es bien conocido que las reservas de aceite en los yacimientos de hidrocarburos presentan cantidades considerables por extraer, ofreciéndose un amplio rango de métodos alternativos eficientes que permiten su recuperación. En este sentido, el aceite remanente y atrapado en el medio poroso de estas rocas sigue siendo un desafío para desarrollar con mayor efectividad en las operaciones de extracción petrolera.

Los métodos de recuperación mejorada abarcan muchas técnicas alternativas que están dirigidas a la extracción del hidrocarburo que no fueron capaz de producirse mediante los mecanismos primarios y/o secundarios. Los métodos de *EOR* presentan una amplia variedad de procesos que permiten mejorar la producción del aceite que se encuentra remanente en los poros de rocas yacimientos, siendo la *cEOR* un método potencial de aplicación, con el uso de agentes químicos activos como son los surfactantes iónicos.

Los surfactantes son compuestos orgánicos químicamente activos, considerados como agentes tensoactivos de superficie que actúan sobre la superficie de los poros provocando en el mejor de los casos, la movilidad del aceite retenido en la garganta y poros de la matriz rocosa. Con la caracterización y experimentación de surfactantes

iónicos aplicados a las muestras de roca de la Formación Chicontepec, se podrá identificar cuáles de las formulaciones químicas diseñadas reaccionan favorablemente sobre los factores críticos mencionados, siendo así identificadas las soluciones más convenientes a la aplicación *cEOR*.

1.5 Hipótesis

El medio poroso sujeto a estudio trata de areniscas líticas calcáreas compuestas principalmente de cuarzo y calcita en un rango de 60 - 40 %, respectivamente. Estas rocas se caracterizan por presentar alta heterogeneidad y escasa porosidad efectiva, lo que limita la movilidad de los fluidos que circulan a través de esta, afectando directamente las propiedades del yacimiento como: porosidad, permeabilidad y carga eléctrica variable de la superficie rocosa.

Las condiciones intrínsecas de este medio poroso representan un desafío actual en las actividades de producción del petróleo, siendo viable la evaluación teórica y experimental de inyección de soluciones surfactantes en las rocas del Paleocanal de Chicontepec. Es así como la aplicación del método de recuperación química mejorada de aceite optimiza el factor de recuperación en la producción de aceite en estas rocas, promovido por la alteración de mojabilidad y la reducción de tensión interfacial de las fases inmiscibles de agua y aceite en los poros.

1.6 Delimitación de la investigación

1.6.1 Espacial

El Paleocanal de Chicontepec se ubica sobre la porción Centro-Oeste de México, como se muestra en la Figura 1.1. En una zona que comparten los Estados de Veracruz y Puebla, abarcando 14 municipios: Álamo-Temapache, Castillo de Teayo, Coatzintla, Chicontepec, Ixhuatlán de Madero, Papantla, Poza Rica, Tihuatlán, Tecolutla, Espinal, Coyutla, Francisco Z. Mena, Pantepec y Venustiano Carranza (Pemex, 2008).

El área de estudio corresponde a una fracción próxima a la porción occidental superior del Paleocanal de Chicontepec localizada dentro del Municipio Chicontepec, en la que se extrajeron las muestras de rocas representativas y análogas a las rocas de este yacimiento, provenientes de los afloramientos Amaxac y Chicontepec, empleadas como medio poroso.



Figura 1.1. Localización geográfica del Paleocanal de Chicontepec en México.

1.6.2 Temporal

El tiempo que tomó desarrollar la investigación fue 42 meses, comprendidos desde febrero de 2020 hasta julio del año 2023. La mayor parte del estudio fue realizado en los laboratorios de Geoquímica e Ingeniería Petrolera que pertenecen a la Facultad de Ciencias de la Tierra, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, ubicada en la Carretera a Cerro Prieto Km 8, Ex. Hacienda de Guadalupe, Municipio Linares, México.

En cuanto a los análisis especiales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y dispersión dinámica de luz (*DLS*, por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción (LIMC) de la Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, ubicado en Ciudad Universitaria, Municipio San Nicolas de los Garza, Nuevo León, México. Otros análisis fisicoquímicos fueron realizados en los laboratorios de Análisis Químicos y Físicos de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad

Autónoma San Luis de Potosí, ubicada en Avenida Sierra Leona, Colonia Lomas 2a., Edificio Laboratorio Nacional Unidad de Posgrado, San Luis de Potosí, México.

1.7 Metodología de la investigación

Este apartado expone de manera general las diferentes técnicas y metodologías aplicadas en la caracterización del medio poroso, así como también los procedimientos convencionales que se implementaron en el esquema de evaluación en la recuperación química mejorada de aceite. Con el inicio del marco metodológico se definen y señalan los aspectos esenciales que precisan esta investigación, y en lo sucesivo de este trabajo se describen los procedimientos realizados a cada técnica y/o método. Tomando como base el significado de la investigación descrita por Arias (2016), “como un proceso metódico y sistemático dirigido a la solución de problemas o preguntas científicas mediante la producción de nuevos conocimientos, los cuales constituyen la solución o respuesta a tales interrogantes”.

1.7.1 Tipo de investigación

La investigación se llevó a cabo bajo el contexto del tipo experimental, al someter el objeto estudio a determinadas condiciones y tratamientos que simularon ciertos escenarios, de los cuales se observaron los efectos producidos (Arias, 2016). En este sentido, el medio poroso caracterizado y representado por las rocas equivalentes a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec, corresponden a la variable independiente, mientras que las salmueras y surfactantes mezclados en diferentes concentraciones, comprenden las variables dependientes de esta investigación.

1.7.2 Población y muestra

Arias (2016) define la población como “el conjunto finito o infinito de elementos con características comunes para las cuales serán extensivas las conclusiones de la investigación”, limitada por el planteamiento de problema y los objetivos formulados en el estudio. La población de esta investigación involucra a las muestras de rocas análogas a los yacimientos de Chicontepec, representando en el medio poroso su principal enfoque. Por otro lado, el concepto de muestras abarca un subconjunto

representativo y finito extraído de la población (Arias, 2016). La muestra considerada como este subconjunto corresponde a las rocas extraídas de los afloramientos Amaxac y Chicontepec, los cuales se encuentran próximos a la cuenca del Paleocanal de Chicontepec, como se ilustra en la Figura 1.2.

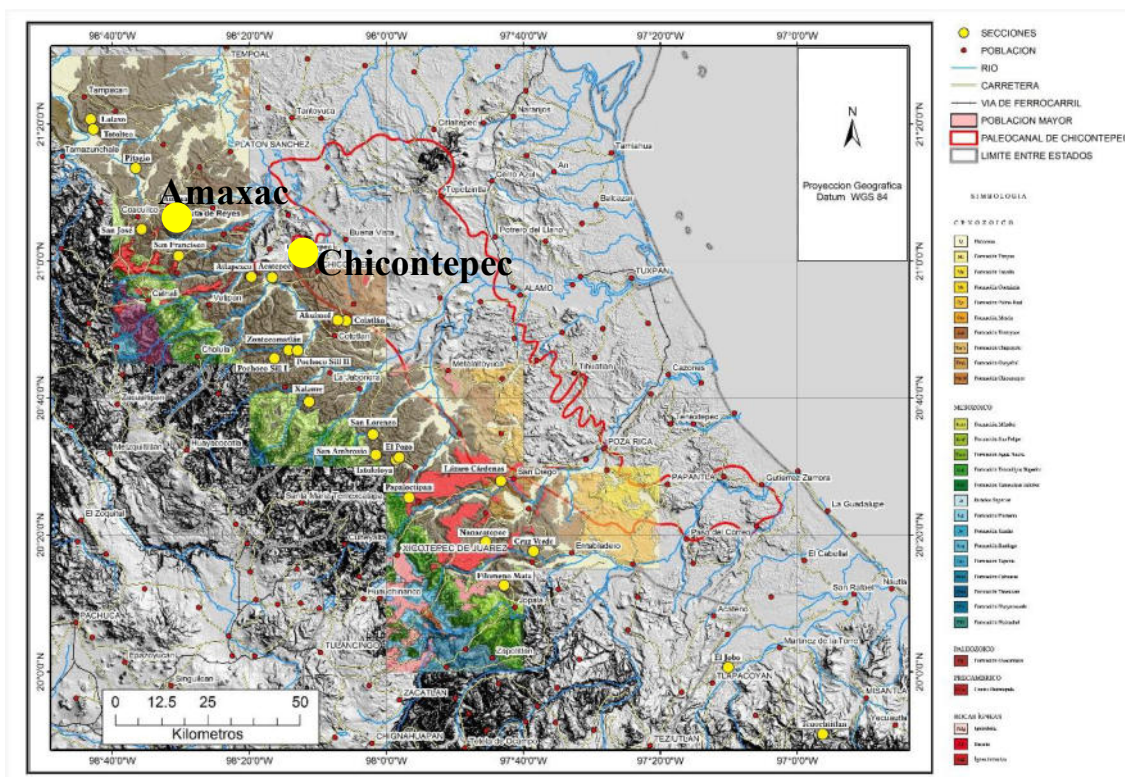
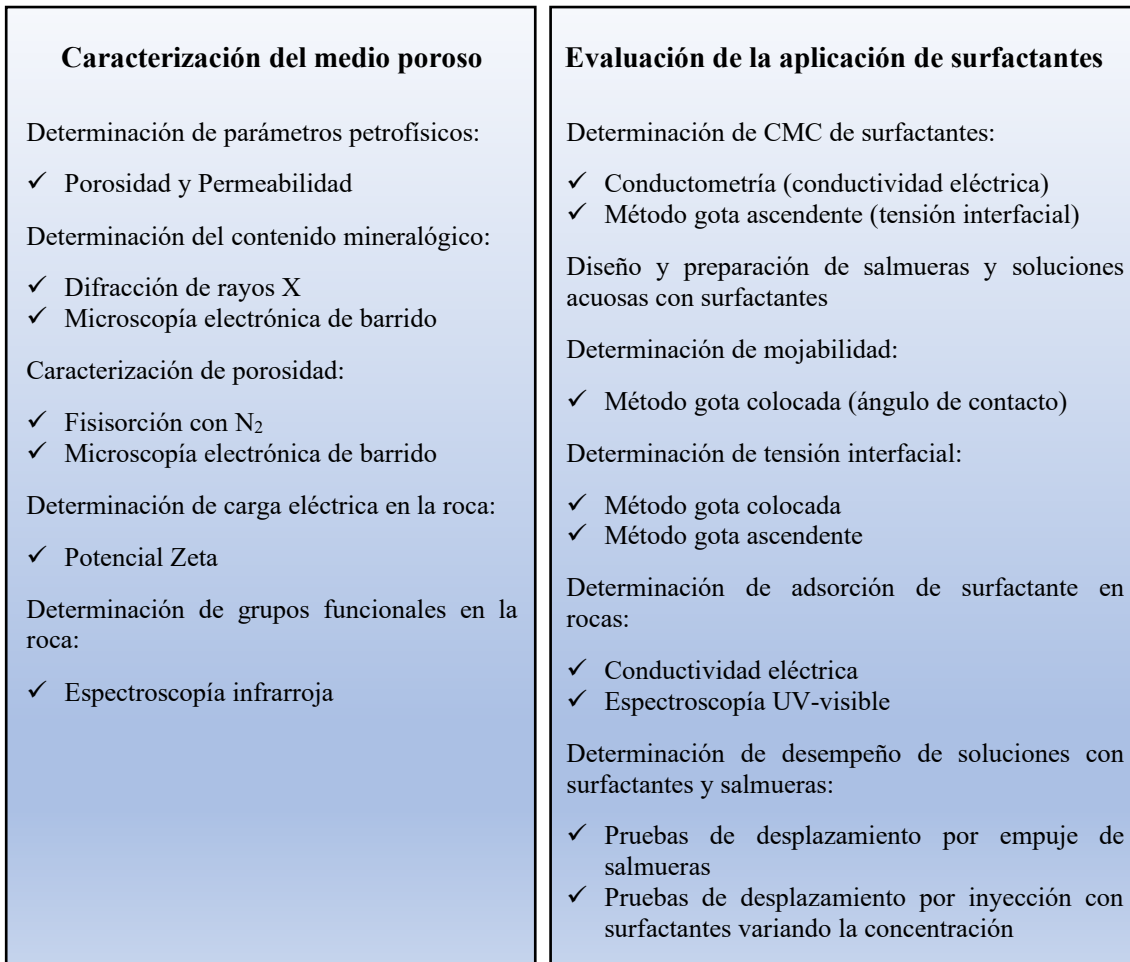


Figura 1.2. Localización geográfica de los afloramientos Chicontepec y Amaxac donde las muestras de rocas fueron obtenidas para este estudio.
Fuente: Modificado de Jenchen *et al.* (2012).

1.8 Etapas de la metodología

La metodología completa se muestra de forma esquemática en la Figura 1.3, conformada por dos ejes principales: i) caracterización del medio poroso, y ii) evaluación de la aplicación de surfactantes.

Figura 1.3. Esquema general de la metodología utilizada.



1.8.1 Etapa teórica

La Etapa teórica fue fundamental en el desarrollo de la investigación, abarcó la búsqueda y documentación de elementos relacionados a las técnicas de recuperación química mejorada de aceite. Estos elementos son:

- Elementos básicos del medio poroso
 - Litología
 - Diámetro
 - Porosidad
 - Permeabilidad
 - Elementos básicos del aceite
 - Tipo de aceite
 - Viscosidad
 - No. Ácido/Base
- Elementos de las salmueras
 - Salinidad y sales disueltas
 - Inyección
 - Imbibición
- Elementos de los surfactantes
 - Nombre
 - Tipo
 - Concentración
 - Concentración micelar crítica (CMC)
- Elementos relacionados con las pruebas de mojabilidad
 - Ángulo de contacto inicial
 - Ángulo de contacto final
 - Tensión interfacial
 - Concentración del sistema acuoso
- Elementos relacionados con las pruebas de desplazamiento
 - Volumen poroso
 - Presión

- Composición/concentración en el fluido de inyección
- Aceite original en el núcleo

1.8.2 Etapa experimental

La etapa experimental abarca la mayor parte del estudio y está dividida en secciones que agrupa las actividades relacionadas a los objetivos planteados. Siendo así conformada por: Caracterización del Medio Poroso; Mojabilidad y Tensión Interfacial asociados a *cEOR*; Adsorción de surfactantes en Medio Poroso; y Recuperación Mejorada de Aceite mediante Pruebas de Desplazamiento.

Las diferentes secciones presentan por lo regular una preparación previa de la roca, así como en el caso de las soluciones químicas que intervinieron en los análisis y pruebas. Sin embargo, siendo estas muy variadas en la mayoría de los casos, serán mencionadas de acuerdo con el análisis y prueba experimental que corresponda. En este sentido, las acciones metodológicas aplicadas están desarrolladas en las diferentes secciones mencionadas al final de la Introducción de este documento.

2 Marco geológico

2.1 Introducción

La Cuenca de Chicontepepec es de tipo antefosa, y los sedimentos depositados sobre ésta consiste en sedimentos arcillo-arenoso de ambiente turbidítico, asociado a un registro fósil faunístico paleobatimétrico de aguas someras y profundas (Cabrera y Lugo, 1984). Hacia la porción media-sureste se tiene evidencia de un paleocanal, “Paleocanal de Chicontepepec”, de edad Eoceno Temprano que se profundiza hacia el sureste. El Paleocanal de Chicontepepec se encuentra orientado de noroeste a sureste. Paleotopográficamente es una depresión alargada, originada por una “combinación de eventos tectónicos y erosivos”. Este elemento paleogeográfico se depositó con una pila sedimentaria marina, turbidítica, el contenido faunístico de foraminíferos bentónicos en Chicontepepec señala una depositación de ambientes que van de nerítico externo hasta batial, en aguas profundas, alcanzando espesores en algunos lugares de 2700 m de espesor (Cabrera y Lugo, 1984).

En general, la columna geológica está integrada por conglomerados, areniscas, limolitas y lutitas, con edades que van del Paleoceno al Eoceno Temprano. Las características geológicas que destacan al Paleocanal de Chicontepepec son complejas por su heterogeneidad, al no presentar una distribución uniforme a lo largo y extensión de sus sedimentos. El sistema de depositación se originó por el relleno de materiales provenientes de las corrientes submarinas, las cuales circularon de forma paralela a los márgenes de la Sierra Madre Oriental y de la Plataforma de Tuxpan, cortados en la porción sur por sedimentos comprendidos del Jurásico al Paleoceno. El relleno de esta depresión se llevó a cabo en el Eoceno inferior por corrientes fluviales que drenaban de la Sierra Madre Oriental, y que transportaron y depositaron más de 1000 m de sedimentos tipo *flysch*, representados por alternancia de areniscas y lutitas ricas en fauna, mezclada y retrabajada de la plataforma y cuenca, y de diferentes edades (Cabrera y Lugo, 1984).

En este sentido, el origen del Paleocanal de Chicontepepec se presentó a finales del Paleoceno y principios del Eoceno, como consecuencia del relleno sedimentario de

corrientes submarinas de los sedimentos que correspondían al Paleoceno, Cretácico y Jurásico. Seguido de la depositación está el relleno de éste, alcanzando a cubrir un área aproximada de 123 km de longitud y 25 km de amplitud, dando lugar a las trampas estratigráficas localizadas en profundidades que varían desde los 800 m en la porción norte, hasta alrededor de los 2500 m en la porción sur, cerca de Tecolutla. Como dato importante el espesor estimado de las formaciones productoras varía desde pocos centímetros hasta alrededor de 400 metros (Cabrera y Lugo, 1984).

2.2 Historia geológica

El Paleocanal de Chicontepec pertenece a la Cuenca Tampico-Misantla. Geográficamente se encuentra localizado hacia el Este de México, en parte de los estados de Veracruz, Puebla e Hidalgo. Su historia geológica reporta tres etapas:

- 1) La apertura del Golfo de México con la ruptura de la Pangea durante los periodos Triásico Tardío a Jurásico Tardío y la deposición/depositación de sedimentos continentales o epicontinentales.
- 2) El desarrollo del Margen Pasivo Continental a lo largo del Cretácico.
- 3) La subsidencia y deformación de la Cuenca Tampico-Misantla, siendo el depocentro el Paleocanal de Chicontepec, identificado como cuenca de tipo *foreland*, asociada a la evolución de la Sierra Madre Oriental desarrollada en la Orogenia Laramide (Fitz-Díaz *et al.*, 2018; Cossey *et al.*, 2019; Davison *et al.*, 2020; Guzmán, 2022).

El depocentro de la Cuenca Tampico-Misantla es formado por la Cuenca Chicontepec, limitado al oeste por el sistema de falla Brinco-Escobal. En el bloque occidental, la Formación Chicontepec está expuesta, mientras en el bloque oriental se encuentra en el subsuelo, cubierta por sedimentos correspondientes a periodos del Eoceno Medio al Oligoceno. La parte oriental de esta cuenca se ha interpretado como relleno en paleocanal, en el Eoceno Temprano con sedimentos correspondientes a la Formación Chicontepec Superior. Esta formación está constituida por depósitos turbidíticos de carácter heterogéneo tanto en su extensión vertical como lateral, producto de condiciones tectono-estratigráficas complejas. Geológicamente cubre un

área de 3880 km² (Gachuz-Muro y Sellami, 2009; Rosenfeld y Pindell, 2003; López-Palomino, 2007; Guzmán, 2022).

2.3 Evolución geológica asociada al Paleocanal de Chicontepec

Como se ha mencionado el Paleocanal Chicontepec corresponde a una cuenca antepaís o *foreland*, de la Cuenca Tampico-Misantla, formada principalmente por lóbulos y abanicos submarinos del Paleoceno-Eoceno Inferior (Santillán, 2009). Su origen es atribuido a los procesos compresivos desarrollados del frente de la Sierra Madre Oriental hacia el noreste, sirviendo de contrafuerte el paleo-elemento rígido de la paleo-isla de Tuxpan, al este, ocasionado por la Orogenia Laramide (Loza, 2014).

La historia geológica comprende una serie de eventos que iniciaron en el Triásico hasta el Oligoceno. Del Triásico Tardío al Jurásico Medio se presenta el proceso de *rifting* asociado a la apertura del Golfo de México. A principios del Jurásico Temprano comienza un gran depósito de material debido a transgresión marina. En el Jurásico Medio los movimientos relativos de los bloques de basamento provocaron la retirada de los mares, restituyendo en el centro y oriente del país, condiciones continentales. A partir del Jurásico Tardío existe un amplio margen pasivo relacionado con el establecimiento del Golfo de México. Este margen pasivo contiene la primera unidad transgresiva de subsidencia rápida, que culminó con la formación y emplazamiento de las grandes plataformas carbonatadas del Cretácico Medio (Pemex, 2013).

Con el Cretácico Tardío finalizó la sedimentación del margen pasivo, debido a los efectos de la Orogenia *Laramide*, que comprende un periodo de esfuerzos compresionales. Como efecto de ésta se dio origen a la formación del cinturón de pliegues y cabalgaduras de la Sierra Madre Oriental, compuesta por rocas mesozoicas que se incorporaron al cinturón de deformación; la carga tectónica ocasionó la subsidencia que originó a la cuenca antepaís de Chicontepec, donde la Plataforma Tuxpan, funcionó como contrafuerte durante el Paleoceno-Eoceno.

En la pendiente originada por el basculamiento de la orogenia, se dieron una serie de eventos erosivos, a partir de corrientes submarinas que generaron canales y bordes de erosión, los cuales fueron rellenados por alternados sedimentos arcillosos y arenosos, en un ambiente marino profundo que formó lóbulos y abanicos submarinos transportados por corrientes de turbidez, y que corresponden al Grupo Chicontepec (Loza, 2014). Durante el Paleoceno Tardío se originaron los sistemas de abanicos submarinos con una dirección del oeste al este, interrumpidos por el borde poniente del alto estructural de la plataforma de la Faja de Oro. Durante el Eoceno Temprano se depositaron arenas y arcillas formando un conjunto de lóbulos sobrepuestos en un ambiente nerítico externo batial superior.

En el Eoceno Medio ocurrieron procesos de carácter regresivo que depositaron sedimentos arcillo-arenosos, siendo la Sierra Madre Oriental la fuente principal de aporte. A partir del Oligoceno Temprano, el levantamiento en la porción occidental de la cuenca causó que la sedimentación continuara sobre partes distales selectivas (Galicia, 2014). Al finalizar la deformación laramídica y la colmatación de la antifosa, la provincia pasó a un dominio de margen pasivo (Fitz-Díaz *et al.*, 2018); y la carga sedimentaria producida por el paquete terciario depositado sobre la margen continental provocó la subsidencia y basculamiento de esta provincia hacia el Golfo de México (Pemex, 2013).

2.4 Estratigrafía del Paleocanal de Chicontepec

En el área del Paleocanal de Chicontepec, la columna estratigráfica se compone de veinte unidades litoestratigráficas, de las cuales tres corresponden a Formaciones del Jurásico (Tamán, San Andrés, Pimienta), siete del Cretácico (Tamaulipas Inferior, El Abra, Tamaulipas Superior, Tamabra, Agua Nueva, San Felipe y Méndez) y diez del Cenozoico (Velasco, Grupo Chicontepec, Aragón, Guayabal, Tantoyuca, Chapopote, Alazán, Palma Real Inferior, Horcones, Palma Real Superior), siendo estas últimas las que constituyen el relleno de la cuenca.

La columna estratigráfica del Paleocanal de Chicontepec corresponde al Paleoceno Inferior y Medio como se ilustra en la Figura 2.1, donde ocurrió erosión a

lo largo del margen occidental y sur de la Isla de Tuxpan, también fueron erosionadas las rocas basales de la cuenca, dando origen a la Cuenca Chicontepec.

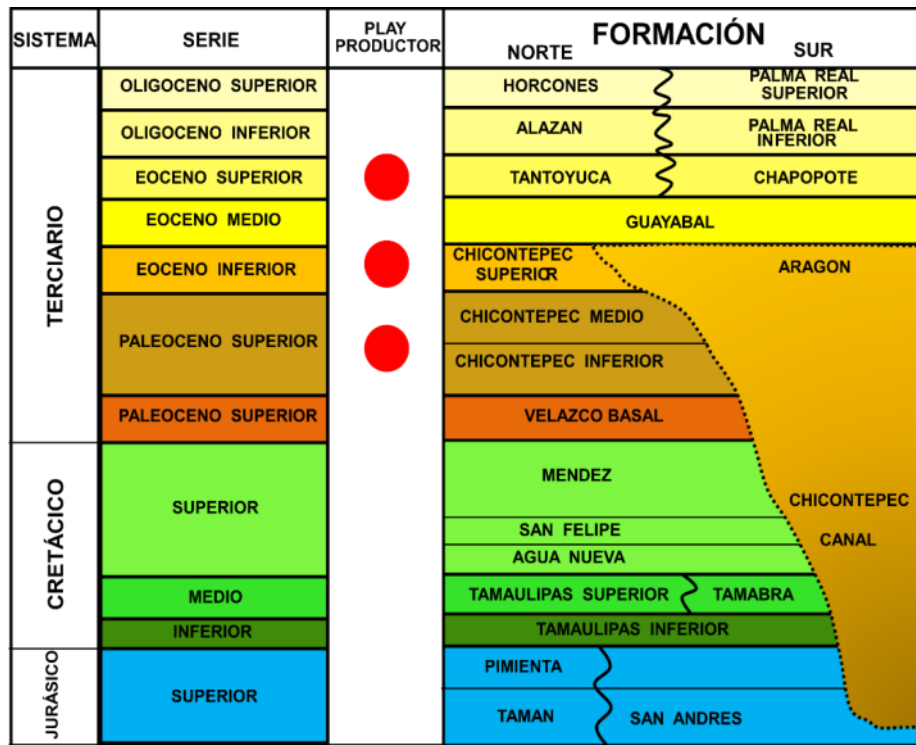


Figura 2.1. Columna estratigráfica de la Cuenca de Chicontepec.
Fuente: Modificado de Pemex (2005).

La Cuenca Chicontepec comprende en general, alternancias arcillosas y arenosas que formaron cuerpos lenticulares y tabulares, lateralmente discontinuos, intercalados e interdigitados lateral y verticalmente (Santillán y Aguayo, 2011) El espesor estratigráfico de cada formación del Grupo Chicontepec es variable, hacia la porción norte están en el orden de los 100 metros y en su extremo occidental se han llegado a determinar espesores entre 700 hasta 2000 metros (Busch y Govea, 1978).

De acuerdo con el contenido fosilífero de naturaleza bentónica, los sedimentos indican condiciones batimétricas mayores a los 200 metros sobre ambientes que fluctúan entre nerítico externo a batial. Sin embargo, son consideradas la presencia de especies de icnofósiles (Bitter, 1993) que apuntan a que la cuenca pudo alcanzar profundidades mayores de 200 m, es decir, de al menos 500 metros que corresponden ambientes batiales.

2.5 Características sedimentarias del Paleocanal de Chicontepec

Aproximadamente la mitad de Chicontepec consiste en lutitas o lutitas limosas compuesta de múltiples capas de arenisca finas y capas de areniscas. Los yacimientos están compuestos de complejos canales bordeados por lóbulos de areniscas que reposan sobre lóbulos de areniscas, siendo gradualmente la parte basal y distal de los depósitos en forma de abanico (Bitter, 1993; Figura 2.2). Los análisis de difracción de rayos X (DRX) mostraron que como mineral arcilloso predomina la caolinita entre un 1 a 5 % (Gachuz-Muro y Sellami, 2009). Las areniscas están catalogadas como litoarenitas inmaduras que contienen granos de cuarzo, abundantes fragmentos de carbonatos y fragmentos graníticos.

Debido a la abundancia de carbonatos en el sistema depositacional, los sedimentos son altamente cementados por calcita y dolomita ferrosas, y también por sobrecrecimientos de cuarzo. Es por ello, que estos yacimientos se caracterizan por su baja porosidad y permeabilidad (Gachuz-Muro y Sellami, 2009). La siguiente clasificación fue usada en los afloramientos analizados en campo (Cossey, 2007; Jenchen *et al.*, 2012a, b):

- AF-0: Para indicar sedimentos distales o los de talud en la cuenca, con capas delgadas a medianas de areniscas externas finas a medianas dentro de gruesos paquetes de lutitas.
- AF-1: Lóbulo interno, *Facies* Tipo 1, consiste en areniscas gruesas amalgamadas que contienen clastos de lodo y secuencias de Bouma.
- AF-2: Lóbulo medio, *Facies* Tipo 2, son areniscas de espesor medio con secuencias Bouma Tb, Tc, Td y/o Te.
- AF-3: Lóbulo distal, *Facies* Tipo 3, areniscas finas y lutitas con secuencias Bouma Tc, Td y Te.
- AF-4: Canales distributarios, *Facies* Tipo 4, consiste en areniscas gruesas con clastos de lodo desgarrados.
- AF-5: Canales alimentadores, *Facies* Tipo 5, conglomerados grano-soportados o soportados por granos.

- AF-6: Flujo *Debris*, *Facies* Tipo 6, formados por lodos deformados con guijarros de lodolita/lutita.
- AF-7: Deslizamientos (*Slumps*), *Facies* Tipo 7, están presentes areniscas y lutitas, generalmente delgadas con deformaciones sinsedimentarias.
- AF-8: Complejo de transporte masivo, *Facies* Tipo 8, capas deformadas con guijarros de lodolitas.

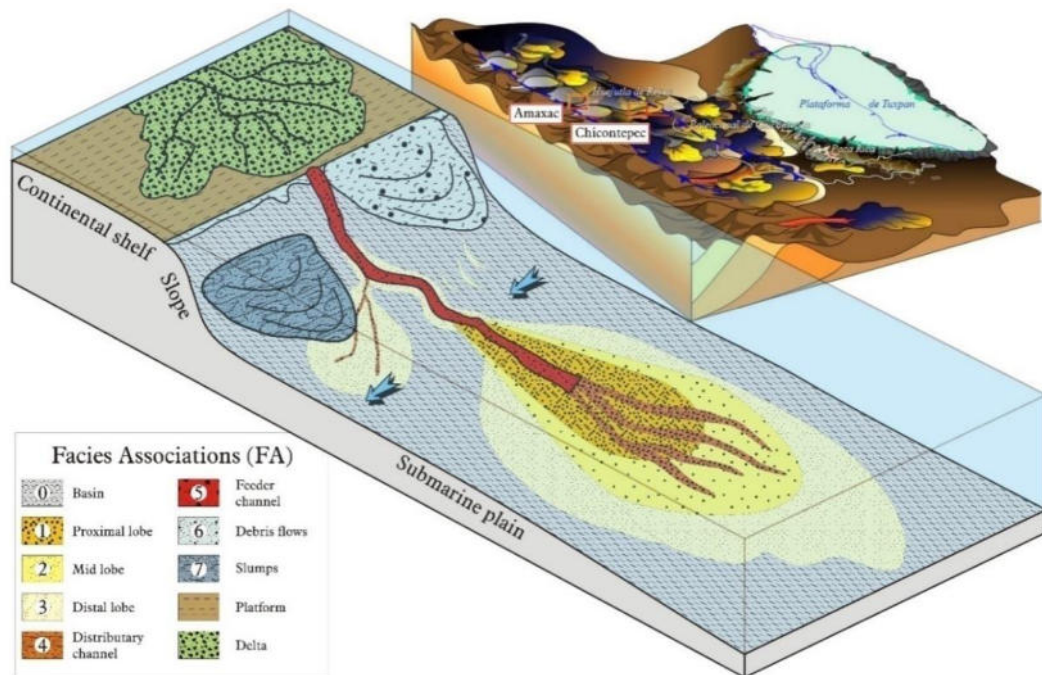


Figura 2.2. Asociación de facies y modelo depositacional generalizado del Paleocanal de Chicontepec.
Fuente: Modificado de Jenchen *et al.* (2012a, b).

Parte II. Caracterización del medio poroso

3 Caracterización petrofísica del medio poroso

3.1 Introducción

El medio poroso figura como el entorno que rodea a los sistemas que contienen fluidos, como es el aceite y el agua connata dentro de los espacios conocidos como poros. El estudio de los aspectos relacionados a este medio desde la perspectiva física y química permitió comprender el carácter heterogéneo que describe a las rocas análogas de los yacimientos de Chicontepec. La importancia de conocer estas características se debe a que el medio poroso es intervenido con aceite y soluciones con diferentes sales y surfactantes con el fin de simular el yacimiento, pero en condiciones de laboratorio. Con esto, el objetivo se enfoca en optimizar las soluciones que favorecen la capacidad de movilización y extracción de aceite a través de la roca.

Las rocas reservorios que integran al Paleocanal de Chicontepec representan unas de las más importantes en México (CNH, 2012) por su reserva de aceite, siendo considerada la segunda más grande del país. Sin embargo, posee dentro de sus características varios inconvenientes que representan un gran reto en las operaciones de extracción del hidrocarburo, como lo son: permeabilidad y porosidad de la matriz rocosa muy baja, que lo cataloga como un yacimiento no convencional conocido como compacto (*tight oil*, término en inglés).

En términos descriptivos se define como unidad de flujo compacta, de baja eficiencia en el barrido de aceite. Esto debido a la interconexión vertical y lateral limitada, donde los hidrocarburos están acumulados en forma lenticular y aislada. Bajo este aspecto, los parámetros petrofísicos básicos determinados en las muestras de rocas fueron la porosidad efectiva y permeabilidad absoluta. Las actividades relacionadas en la determinación de los valores petrofísicos fueron realizadas en el laboratorio de Ingeniería Petrolera perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FCT-UANL).

3.2 Preparación de muestras

Para realizar las mediciones petrofísicas básicas fue necesario realizar una serie de cortes a los bloques extraídos de los afloramientos Amaxac y Chicontepec en forma de núcleos como se ilustra en la Figura 3.1. Las probetas de forma cilíndrica se seccionaron bajo el criterio de corte paralelo y perpendicular a la estratificación de las rocas, empleando el perforador de núcleos DMS 180, marca Husqvarna, como se señala en la Figura 3.2A. En la Figura 3.2B se muestra además la disposición de la barrena para uno de los cortes realizados en los bloques de roca.



Figura 3.1. Muestras de roca de afloramientos Amaxac y Chicontepec. Los núcleos de las imágenes B y C corresponden al afloramiento Chicontepec, seccionados en dirección paralela y perpendicular con relación al bloque de roca señalado en la imagen A.



Figura 3.2. Corte de núcleos en muestras de rocas. En A se muestra el perforador de núcleos. En B se visualiza la disposición de la barrena en corte cilíndrico con dirección paralela a la estratificación.

3.3 Determinación de porosidad y permeabilidad

Dentro de las propiedades físicas que permitieron definir y calificar a las rocas análogas del Paleocanal Chicontepec, se determinaron la porosidad y la permeabilidad. Debido a que éstas son responsables del comportamiento de la roca como unidad de flujo y, afectan directamente a la recuperación primaria, secundaria y mejorada de aceite.

3.3.1 Porosidad

La porosidad está relacionada a la medida del espacio vacío en la roca (Paris de Ferrer, 2009) y se define como la relación entre el volumen poroso y el volumen total de la roca, mediante la siguiente expresión matemática:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (1)$$

Donde:

V_p está relacionado al volumen de poros

V_t está relacionado al volumen total

Con relación a la porosidad en yacimientos, la porosidad se considera como el espacio que la matriz rocosa no está ocupado por materiales sólidos. En consecuencia, dichos espacios de poros disponibles permiten el almacenamiento de fluidos, como el aceite y/o agua. Por ello, la interconexión que se presente entre los poros permite definir el tipo de porosidad en la roca yacimiento (Paris de Ferrer, 2009; Escobar, 2012). Distinguiéndose dos tipos de porosidades: porosidad absoluta y porosidad efectiva.

La porosidad absoluta considera el volumen poroso en la roca, el cual puede estar o no interconectado dentro de la matriz. Esta propiedad puede ser determinada mediante el empleo de porosímetros comerciales (Escobar, 2012). Mientras que la porosidad efectiva, como su nombre lo indica está relacionada al volumen de poros interconectados con respecto al volumen total de la roca, distinguiendo la capacidad de la roca de conducir fluidos. La porosidad efectiva puede estar muy condicionada a

los rasgos litológicos de la roca como: tipo de roca, cantidad y distribución de minerales arcillosos, distribución del tamaño de granos, entre otros.

3.3.2 Permeabilidad

La permeabilidad es la medida de facilidad con la que los fluidos pueden fluir a través del medio poroso, dado un gradiente de presión. La permeabilidad depende de muchos factores que incluyen el tamaño de poros y el tipo de interconexión entre los poros. Esta propiedad se mide en unidades de Darcy (D) pero comúnmente en este contexto se expresa en miliDarcy (mD) debido a que los valores en estos medios porosos son generalmente bajos. Con frecuencia los valores de $k < 1$ mD se consideran de muy baja permeabilidad, mientras valores entre 1 – 10 mD es baja; valores entre 10 – 50 mD son de buena permeabilidad; y los valores entre 50 -250 mD se consideran de muy buena permeabilidad (Sagir *et al.*, 2020).

La tasa de flujo tiene una relación directa con la permeabilidad, como queda demostrado por la Ley de Darcy (Sagir *et al.*, 2020):

$$q = kA/\mu \, d_p/d_x \quad (2)$$

Donde:

q es la tasa de flujo

A es el área

k es la permeabilidad

μ es la viscosidad

dp es el diferencial de presión

dx es el diferencial de longitud capilar

La permeabilidad puede ser clasificada como: absoluta, efectiva y relativa. La permeabilidad absoluta se refiere a una sola fase o fluido en la roca. La permeabilidad efectiva es aquella donde un fluido fluye preferencialmente a través de los poros en presencia de otros fluidos inmiscibles dentro de los poros. La permeabilidad relativa es la razón de la permeabilidad efectiva del fluido a una saturación específica con la permeabilidad absoluta de ese fluido a una saturación

máxima. En consecuencia, si un fluido está solo en la roca, esta permeabilidad relativa tendría el valor de 1 (Sagir *et al.*, 2020).

Con respecto a los resultados obtenidos de laboratorio, la porosidad efectiva y la permeabilidad absoluta se determinaron con el empleo de un equipo de desplazamiento. Este equipo corresponde a un porosímetro, construido y ensamblado dentro del Laboratorio de Ingeniería Petrolera (FCT-UANL) por el Dr. Víctor Matías Pérez, integrante del Cuerpo Académico “Yacimientos de Hidrocarburos”. En la Figura 3.3 se ilustra de manera esquemática los componentes de este equipo, el cual está integrado por una bomba manual que permite introducir la presión al sistema de confinamiento, adherida a un sensor digital por donde se monitorea y se controlan las presiones de entrada. La bomba de desplazamiento que está conectada mediante válvulas al cilindro de desplazamiento, permitiendo en conjunto, el empuje de aire o fluidos como salmuera, aceite y soluciones acuosas hacia el núcleo confinado, que se encuentra localizado en el poropermeámetro. El poropermeámetro presenta dos orificios. El orificio de entrada, que permite introducir los fluidos de manera controlada mediante una válvula. El orificio de salida permite extraer los fluidos penetrados en el núcleo de roca, y los efluentes que son extraídos del poropermeámetro pueden ser contenidos por viales y medidos volumétricamente.

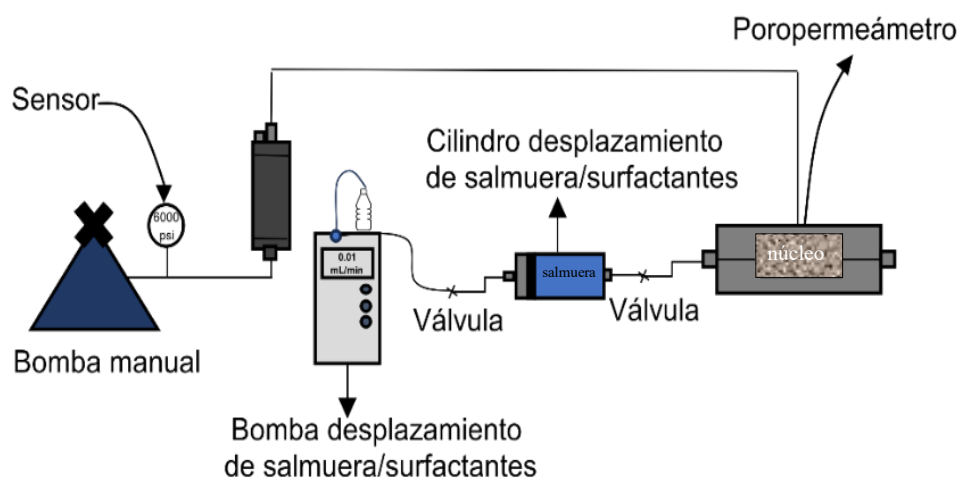


Figura 3.3. Esquema de porosímetro empleado en la determinación de propiedades petrofísicas y en las pruebas de desplazamiento y evaluación del método de *cEOR*.

Para la determinación de las propiedades petrofísicas de porosidad y permeabilidad, el porosímetro se conectó con una bomba generadora de aire a presión, la cual introdujo de forma gradual y variable el aire a presión, simulando condiciones de confinamiento en los núcleos de rocas insertados en el tubo de desplazamiento, como se ilustra en la Figura 3.4.

Después de una inspección visual se determinó que las muestras presentaban alta compactación y por ello se empleó aire como fluido, con una presión de confinamiento de 500 psi y 200 psi como presión de poro. Los valores obtenidos para cuatro muestras de rocas están reportados en la Tabla 3.1, de los cuales se confirmó la baja porosidad y escasa-nula permeabilidad. Estos valores coinciden con las características generales de los yacimientos de Chicontepec (Pemex, 2008), caracterizados por ser muy compactos.



Figura 3.4. Preparación y montaje del equipo de desplazamiento. (A) Sección de montaje del equipo de desplazamiento. (B) Núcleo cubierto con manga negra para ser introducido en el tubo de desplazamiento. (C) Se muestra parcialmente inicio de desplazamiento de fluido en mediciones petrofísicas de núcleos de roca.

3.4 Análisis de valores petrofísicos en las rocas

Los valores de porosidad y permeabilidad en los núcleos de roca confirman las características que definen a los yacimientos de Chicontepec (Pemex, 2008). Su porosidad puede ser considerada como regular a buena. Sin embargo, la permeabilidad resultó ser muy baja a casi nula, como se ilustra en la Tabla 3.1. Los resultados obtenidos en este estudio son coherentes con respecto a los reportados en los yacimientos de Chicontepec (Pemex, 2008), siendo la porosidad promedio de 8.1 %, y la permeabilidad de 0.1-5 mD.

Tabla 3.1. Valores petrofísicos de muestras de roca de afloramientos Chicontepec y Amaxac.

Nombre de los núcleos de roca	Longitud de núcleos	Dirección del corte	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
Muestra 1-Chicontepec	5 cm	paralela	10.7	indeterminada
Muestra 2-Chicontepec	5 cm	perpendicular	8.0	0.001
Muestra 1-Amaxac	6 cm	paralela	7.0	0.002
Muestra 2-Amaxac	5 cm	perpendicular	8.1	0.041

Existen diversas variables intrínsecas en las rocas que condicionan el resultado de los valores petrofísicos. Desde el punto de vista sedimentológico, las rocas corresponden a *facies* de canal y de lóbulo medio de un sistema deposicional turbidítico. La génesis de estos depósitos dispone sobre sus características texturales una granulometría generalmente fina a media, de frecuencia irregular, por lo que presentan mala selección en los granos y proporciona en este caso, el carácter heterogéneo al medio poroso.

La heterogeneidad de estas rocas se identificó también en el hecho de obtener sobre las mismas muestras de rocas valores de permeabilidad diferentes, con respecto a las direcciones de los cortes de rocas, es decir, en sentido paralelo o perpendicular a los planos de estratificación. Con respecto a los valores de permeabilidad, se consideraron más competentes las rocas que presentaron el corte perpendicular a la estratificación, representándose en este escenario la condición de menor tortuosidad en el paso de los fluidos a través del medio poroso.

Estas condiciones se vieron reflejadas en los valores petrofísicos obtenidos de porosidad efectiva y permeabilidad absoluta. Así la mala o ineficiente conexión de los poros de estas muestras de rocas se visualizó en las micrografías del análisis de MEB, los cuales no presentan suficiente interconexión entre ellos, y se manifestaron en los valores obtenidos de permeabilidad absoluta. Por otro lado, el alto contenido de material calcáreo en estas rocas producto de la cementación (observado en el análisis de MEB), afectan directamente las propiedades petrofísicas de porosidad y permeabilidad.

4 Difracción de rayos X

4.1 Introducción

La difracción de rayos X es un método confiable y rápido para la identificación de minerales. Muy empleado y útil en investigaciones científicas, así como en aplicaciones industriales. Representa la columna vertebral del análisis mineralógico al ser empleado junto con el microscopio petrográfico (Chen, 1977). Su ventaja radica en la identificación de minerales que ocurren en forma de partículas demasiado pequeñas para ser reconocidas mediante un microscopio, como sucede con las partículas de arcilla o cuando los minerales aparecen dentro soluciones sólidas o mezclas (Chen, 1977).

La técnica conocida como Método de Polvo es usualmente aplicada en la investigación de materia geológica, y consiste en el estudio de muestras constituidas por partículas cristalinas en cualquier orientación. Por tal razón, las muestras deben ser pulverizadas a un tamaño recomendado, con la finalidad de ser cubiertas por el haz de rayos X de manera aleatoria, incidiendo en cualquier dirección en las partículas cristalinas durante la exposición (Cossío y Cossío, 2020).

La difracción de rayos X consiste en el bombardeo de electrones de alta energía sobre un blanco metálico. Los electrones de las capas más internas de los átomos que conforman el blanco metálico pueden ser desplazados por el choque con los electrones de alta energía. Los huecos que se generan en las capas más internas (por ejemplo, 1s) pueden ser cubiertos por electrones de capas superiores. Por ejemplo, una transición $2s \rightarrow 1s$, que además iría acompañada por la liberación de una radiación tipo rayos X, con una longitud de onda, λ , definida de aproximadamente 1 Å, que sería característica de esa transición.

Este haz de rayos X se utiliza para bombardear la muestra bajo estudio. La interacción de los rayos X con una fase mineral generará un espectro característico de esta especie. En este proceso de bombardeo se varía progresivamente el ángulo de incidencia de los rayos (2θ) sobre la muestra polvo (Klein y Hulburt, 1999). Con base a la Ley de Bragg, los rayos X se difractan en cada plano (hkl) del cristal de una muestra expresándose matemáticamente como: $n \lambda = 2d \sin\theta$; siendo “n” el número

entero que representa la repetición del evento, “ λ ” es la longitud de onda de los rayos X, “ d ” es la distancia interplanar de un plano hkl particular, y “ Θ ” es el ángulo de incidencia de los rayos X (Klein y Hulburt, 1999).

El patrón de difracción es el conjunto de picos energéticos captados por el receptor del difractómetro, y esto sucede cuando los rayos difractados interfieren produciendo el pico energético. Por este carácter, los patrones de difracción se emplean para identificar las fases cristalinas que contiene la muestra, debido a que cada especie mineral posee un patrón de difracción único que permite distinguirla de otras especies.

Existen patrones estándar de todos los minerales conocidos en la tierra, los cuales se encuentran incluidos en la base de datos conocida como “JCPDS” (por sus siglas en inglés, *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), y en general, por medio de esta se realizan los diferentes análisis mineralógicos de materiales sólidos, como es el caso de las rocas. El análisis mineralógico de las muestras de rocas bajo estudio se realizó por el método de polvo cristalino, con la finalidad de determinar las fases cristalinas de los principales minerales contenidos en estas. La metodología comprende dos fases que describen la preparación de las muestras y el uso del difractómetro, las cuales se exponen a continuación.

4.2 Preparación de las muestras

Con el método de polvo cristalino se requiere que las muestras estén pulverizadas, tomando como referencia el tamaño de partícula pasante de tamiz No. 200, que es 0.074 mm. Sin embargo, para este método se recomienda un tamaño de partícula menor a 10 μm o su equivalente 0.01 mm, para tener garantía de las dimensiones convenientes. Por ello fue necesario fragmentar y pulverizar los bloques de rocas extraídos de los afloramientos. La fragmentación se obtuvo mediante el empleo de la máquina quebradora de quijada modelo Siebtechnik EB 7/6.

La pulverización de los fragmentos de roca se obtuvo con el empleo de un molino de ágata tipo Siebtechnik Ts 100 A. Ambas máquinas mencionadas se encontraron disponibles en el Laboratorio de Moliendas de la Facultad de Ciencias de la Tierra (ver Figura 4.1).

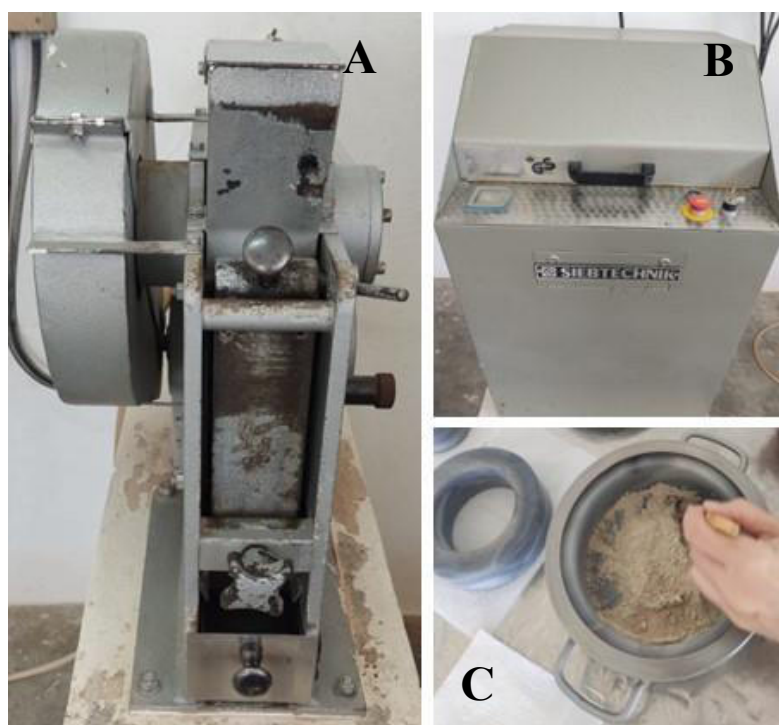


Figura 4.1. Equipos de molienda. En las imágenes se muestran a la izquierda (A), la máquina quebradora de quijada y en el extremo derecho superior el molino de ágata (B), mientras en la porción inferior la muestra de roca molida (C).

Las rocas pulverizadas fueron transferidas a portaobjetos de vidrio transparente con la ayuda de una jeringa limpia, una vez que la roca mezclada en agua bidestilada presentara condiciones de solución homogénea. Dicha solución pudo obtenerse a partir de la agitación continua de 2 horas de la solución con el uso de una plancha de agitación magnética marca Nuova, modelo Thermolyne. El procedimiento se muestra en la Figura 4.2.

Para el análisis de minerales de arcillas se realizó una separación de éstos, desde la solución acuosa que contenía la muestra de roca pulverizada, dejándose decantar por tres horas en una probeta volumétrica, de la que se extrajeron los primeros cuatro centímetros superiores de la solución con el empleo de una pipeta volumétrica. Dicha solución fue transferida a un vaso del cual se extrajo cinco centímetros cúbicos aproximadamente con el uso de una jeringa, dejándose secar en condiciones ambientales para disponerlas al análisis.

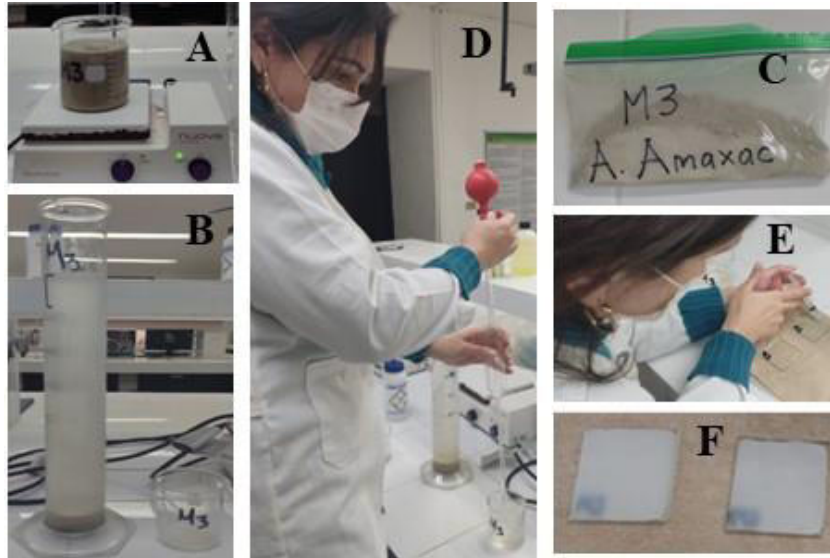


Figura 4.2. Procedimiento para adecuación de análisis de difracción de rayos X. En A se muestra proceso de homogeneización. B Decantación de la muestra. C muestra la roca pulverizada empleada. D transferencia de la roca a partir de la mezcla. E colocación de la muestra de roca pulverizada en solución sobre portaobjeto. F secado natural de la roca dispuesta en el portaobjeto de vidrio.

4.3 Aplicación de la técnica de análisis de difracción rayos X

El equipo empleado fue un difractómetro de polvos que incluye básicamente un tubo generador de un haz de rayos X, un porta muestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector de radiaciones, como se ilustra en la Figura 4.3. El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en dos muestras de roca tomadas de los afloramientos Amaxac y Chicontepec en el laboratorio comercial DifracLab (Monterrey, N.L.) por medio de un equipo de marca Rigaku modelo MiniFlex600, el cual incluye un tubo de Cu (Radiación $\text{CuK}\alpha$, 1.5418 \AA), operado a 30 kV y 20 mA. A partir de su detección se obtuvieron patrones mediante barridos de $2\theta = 2 - 40^\circ$ a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$, del cual surgieron los datos para la respectiva construcción de difractogramas que fueron analizados con la identificación de fases cristalinas que se comparan con los patrones estándar del JCPDS.



Figura 4.3. Modelo del difractómetro empleado para el análisis de difracción de rayos X.

El difractograma es un gráfico que relaciona sobre el eje de las abscisas el ángulo de difracción (2θ , en grados), y sobre el eje de las ordenadas la intensidad correspondiente a la señal (I , en cuentas por segundo). La combinación de picos 2θ corresponden al conjunto de reflexiones de Bragg generadas por los planos hkl que conforman la red cristalina de una fase mineral específica presente en una concentración $>5\%$. Como se mencionó anteriormente, mediante la Ley de Bragg se obtiene la distancia interplanar d_{hkl} para cada plano hkl del cristal, que es posteriormente comparada, junto con su intensidad relativa, con la observada en patrones estándar de minerales reportados por el JCPDS.

4.4 Análisis de resultados

Las muestras los afloramientos Amaxac y Chicontepec exhibieron picos energéticos similares en la mayoría de las fases minerales. Los difractogramas confirman que la muestra de Amaxac tiene un mayor contenido de carbonatos, con respecto a la muestra de Chicontepec, 71.1 % y 65.0 %, respectivamente. De acuerdo con los picos energéticos detectados en las muestras señalados en la Figura 4.4A y Figura 4.5A, se identificó cada fase cristalina, observándose un contenido

mineralógico similar y consisten en: calcita (Ca), cuarzo (Qz), feldespato potásico (Fk), caolinita (Ka), illita (Il) y plagioclasa (Plg). Las curvas de diferente color de las Figuras 4.4 y 4.5 muestran el proceso de detección y reconocimiento de minerales especiales sensibles a tratamiento térmico, como lo son en este caso las arcillas.

Considerando que algunas arcillas pueden ser expansivas o compresivas bajo tratamiento térmico, se impregnaron las muestras inicialmente con etilenglicol y luego se calcinaron a 300 °C, reconociéndose de esta manera las especies de arcillas presentes. Se reconocieron caolinita, illita y clorita, descartándose la presencia de montmorilonita. No obstante, en la muestra del afloramiento Chicontepec no se detectó la fase mineral de clorita en el difractograma original, y la fase mineral de illita se manifestó con menor frecuencia en comparación con la muestra de Amaxac.

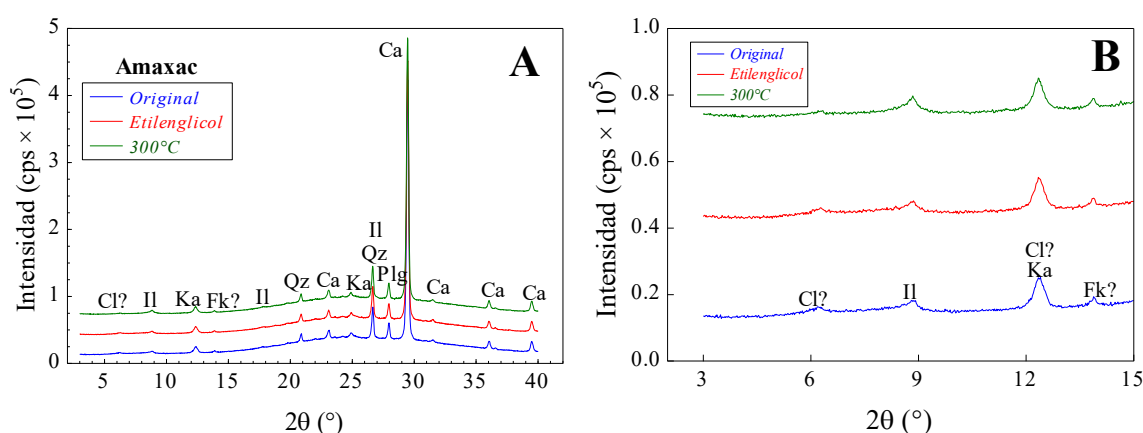


Figura 4.4. Difractogramas de roca del afloramiento Amaxac. (A) Patrón de difracción de rayos X ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldespato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo.

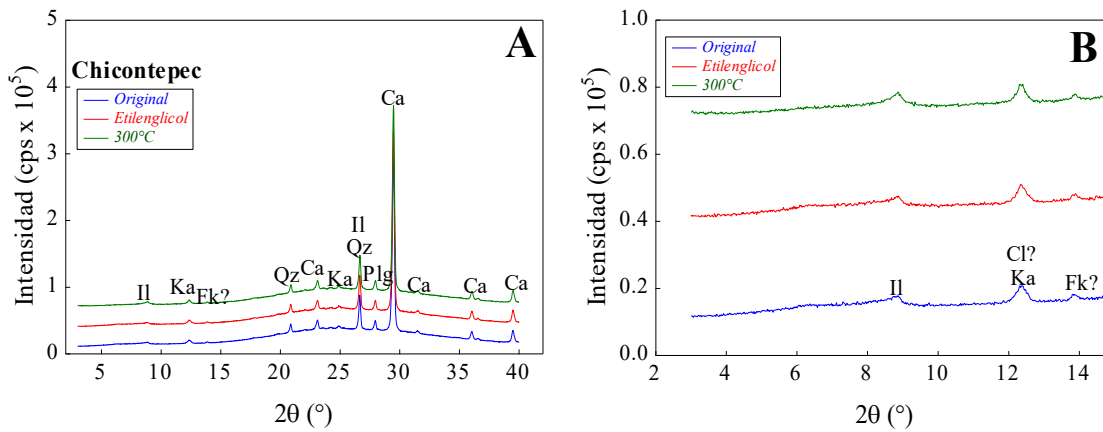


Figura 4.5. Disfractogramas de roca del afloramiento Chicontepec. (A) Patrón de difracción de rayos X para la muestra Chicontepec de la Formación Chicontepec ($2\theta = 2 - 40^\circ$). (B) Sección ampliada en el intervalo $2\theta = 2 - 15^\circ$. Condiciones de medición: Espectrómetro RigakuMiniFlex 600, Corriente = 20 mA, Voltaje = 30 kV, Radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Velocidad de barrido = $5^\circ/\text{min}$. Fases minerales: Ca = Calcita, Cl = Clorita, Fk = Feldspato potásico, Il = Illita, Ka = Caolinita, Plg = Plagioclasa, Qz = Cuarzo.

5 Microscopía electrónica de barrido

5.1 Introducción

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen, manejando electroimanes en vez de lentes, y escanea las superficies utilizando haz de electrones que se mueven a baja energía para enfocar y rastrear las muestras. Un haz de electrones se produce en la parte superior del microscopio mediante un cañón de electrones que es la fuente de electrones, como se ilustra en la Figura 5.1. El haz de electrones sigue una trayectoria vertical a través del microscopio, que se mantiene dentro del vacío, viajando a través de campos electromagnéticos y lentes, que enfocan el haz hacia la muestra.

Una vez que el haz golpea la muestra, los electrones y los rayos X son expulsados de ésta. Los detectores recogen estos rayos X, los electrones retrodispersados y los electrones secundarios, y los convierten en una señal que se envía a una pantalla similar a las de una televisión como se muestra en la Figura 5.1, produciendo la imagen final llamada micrografía. Cuentan con gran profundidad de campo, lo que permite enfocar más de una muestra a la vez, en una resolución mucho más alta, por lo que las muestras muy próximas entre sí pueden ampliarse a niveles mucho más altos (Recuperado en diciembre de 2022, <https://www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>).

En este sentido, la caracterización del medio poroso con el empleo del MEB fue fundamental, porque a partir de estos análisis se capturaron características intrínsecas de la roca. La observación y el análisis detallado de las micrografías se centra en la identificación de los poros y red de poros. Estos a su vez, son relacionados con las microestructuras conferidas por la fábrica y textura de la matriz rocosa. A priori, se conoce también que los minerales presentes condicionan, en general, las características texturales del medio poroso. El análisis de MEB se realizó con el equipo JEOL modelo JSM-6510LV (Figura 5.2) de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

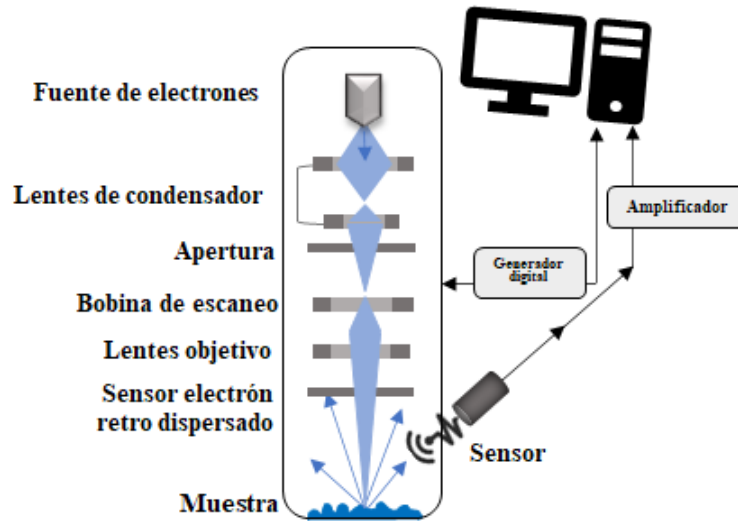


Figura 5.1. Esquema general de la estructura y funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.
 Fuente: Modificado de Bio Render Templates. (<https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>).

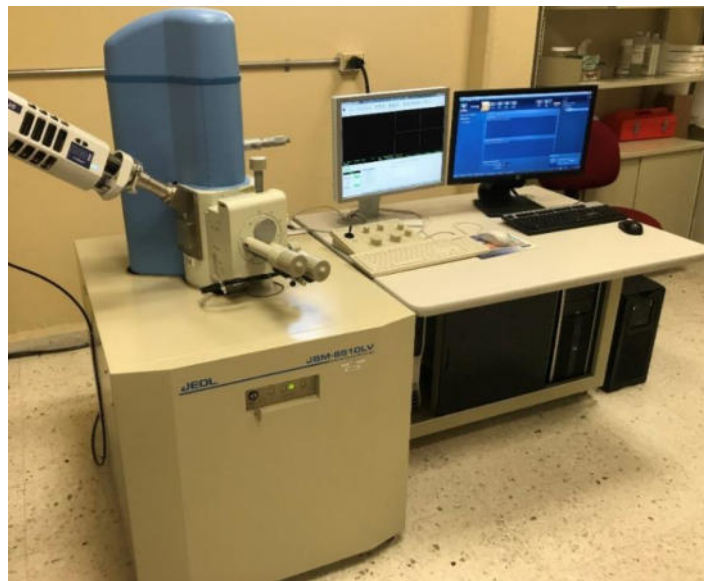


Figura 5.2. Microscopio electrónico de barrido del Laboratorio de Investigación en Materiales de la Construcción, de la Facultad de Ingeniería Civil Universidad Autónoma de Nuevo León.

5.2 Preparación de la muestra

Se prepararon cuatro muestras de roca cortadas con una sierra eléctrica con disco de diamante DU 200 EVO 850 marca RUBI (Figura 5.3). La orientación del corte

fue en sentido paralelo y perpendicular a los planos de estratificación. Las muestras cortadas consistieron en cubos de dimensiones aproximadas de 1 cm³. Las caras de los cubos pasaron por un proceso de pulido. Las caras de los cubos fueron talladas con agua y una serie de hojas abrasivas, clasificadas mediante números que representan la textura de granos que la componen. Siendo empleadas en orden ascendente las hojas: 120, 320, 600, 1200, 2400.

La señal de que las superficies de las caras obtuvieron la condición lisa y pulida fue el reflejo de luz sobre ellas, semejante al reflejo de un espejo, como se indica en la Figura 5.4. Las muestras se conservaron dentro de envases herméticos con bolsas de sílice que garantizaran estar libres de humedad. En la Tabla 5.1 se identifican las muestras cortadas para este análisis.



Figura 5.3. Empleo de sierra circular para diferentes cortes de rocas.

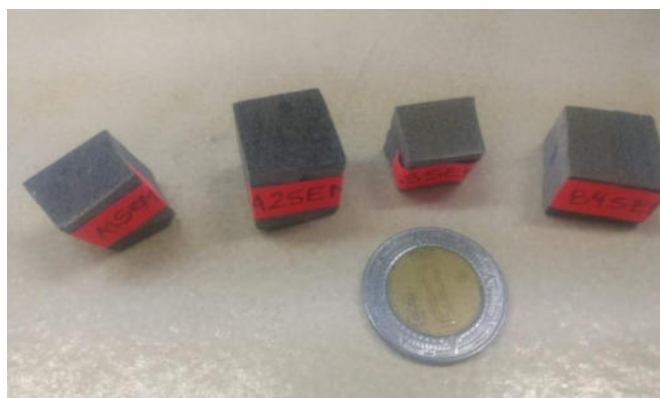


Figura 5.4. Cubos de roca usadas para análisis de microscopía electrónica de barrido.

Tabla 5.1. Identificación de muestras empleadas en análisis de MEB.

Muestra/Nombre	Dirección de Corte	Afloramiento
A1	Paralelo a la estratificación	Chicontepec
A2	Perpendicular a la estratificación	Chicontepec
B3	Perpendicular a la estratificación	Amaxac
B4	Paralelo a la estratificación	Amaxac

5.3 Bases para el análisis de microscopía electrónica de barrido

Aspectos como la identificación de poros (entre partículas o granos), morfología y/o geometría de los granos y/o cristales, tipos y tamaños de poros, así como la determinación de los minerales principales y los minerales secundarios, fueron los principales propósitos de este análisis. Conjuntamente a las micrografías capturadas, se obtuvo la caracterización química de los minerales presentes en la matriz rocosa, aplicando la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (*EDS*, por sus siglas en inglés) el cual trata del análisis de composición elemental medidos en regiones puntuales de las micrografías en un rango de magnificación de $\times 1000$ y $\times 3000$.

A partir del análisis elemental *EDS*, se obtuvieron los espectros de rayos X en una gráfica con una serie de picos, señalando en el eje vertical los puntos de conteo de cada elemento, y en el eje horizontal la energía de variación de los electrones procesados por el detector. En los espectros de rayos X del equipo, el software agrupa los picos detectados y los normaliza en base al elemento de mayor intensidad, obteniéndose así los valores individuales con respecto al porcentaje en peso, como se ilustra en la Figura 5.5. Las proporciones de estos elementos químicos se asociaron a los minerales que guardaban relación al contenido en su estructura cristalina.

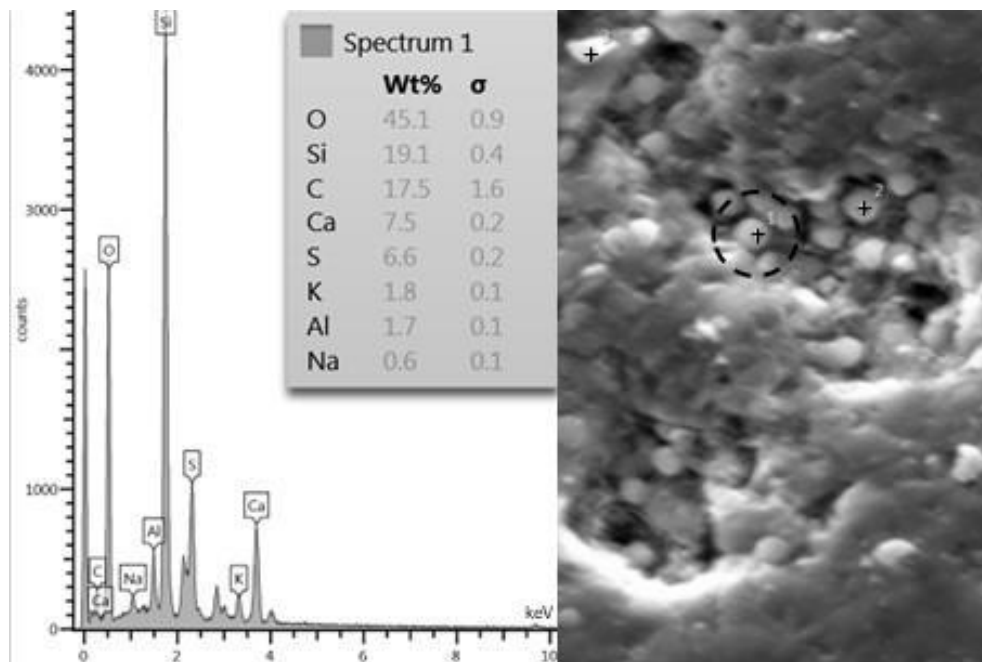


Figura 5.5. Espectro de rayos X detectados en la región 1 encerrada en el círculo segmentado. Micrografía tomada en muestra del afloramiento de Chicontepec.

5.4 Análisis de resultados

De acuerdo con el análisis, la muestra del afloramiento Chicontepec con perspectiva paralela a la estratificación presenta una matriz rocosa muy compacta, con un acercamiento de $\times 50$ tal como se ilustra en la Figura 5.6. Se visualizan clastos pequeños, medios y grandes, dispersos de forma regular con dimensiones entre 100, 200, y 300 μm . Estos clastos líticos y de minerales se presentan de forma irregular y algunos con aparentes bordes subhedrales.

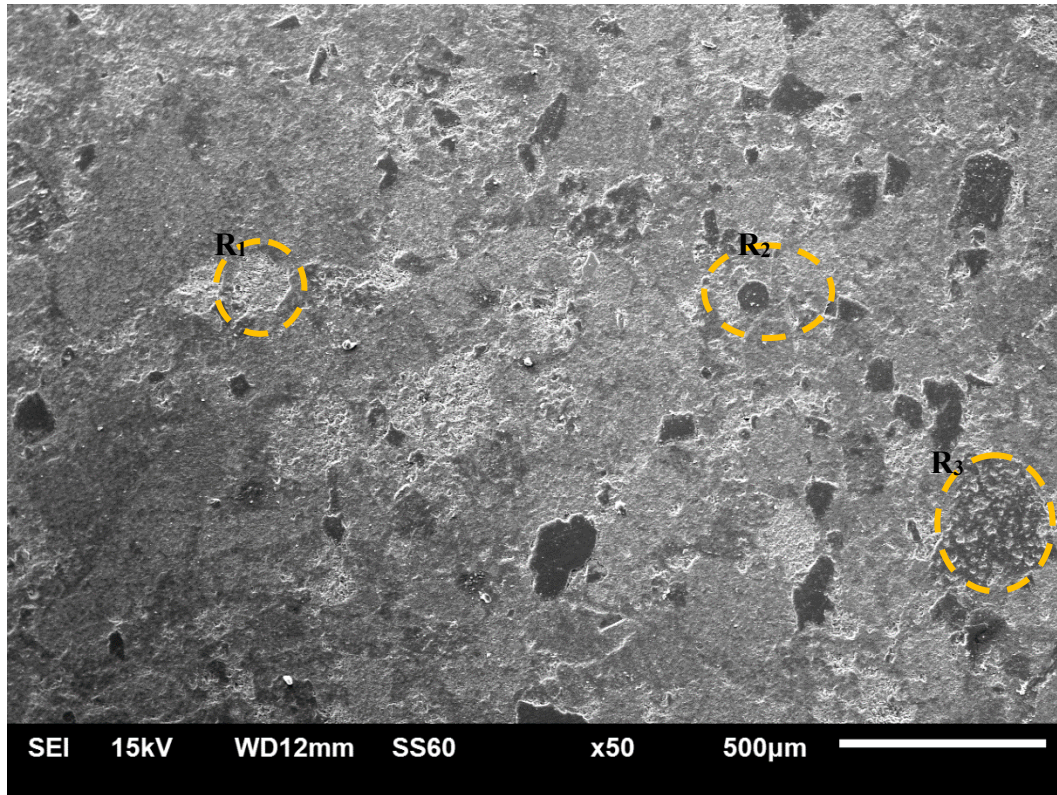


Figura 5.6. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. Los círculos segmentados identificados como R₁, R₂ y R₃ señalan las regiones analizadas con mayor detalle en la muestra A1 de Chicontepec.

La vista panorámica que ofrece la micrografía de la Figura 5.6 permitió seleccionar tres regiones en la matriz rocosa (R₁, R₂ y R₃), de las cuales se capturaron con mayor detalle los rasgos microestructurales que determinan el carácter poroso junto con la asociación de minerales presentes. La región R₁ se analizó a partir de varias micrografías que fueron ampliadas en magnitud, para cubrir con mayor detalle el contenido en la matriz y su entorno. En la Figura 5.7 se muestra en general el análisis mineralógico de esta zona. Se trata de la serie mineral de arcilla ilita-esmectita, siendo la esmectita el mineral precursor que se altera para convertirse en ilita.

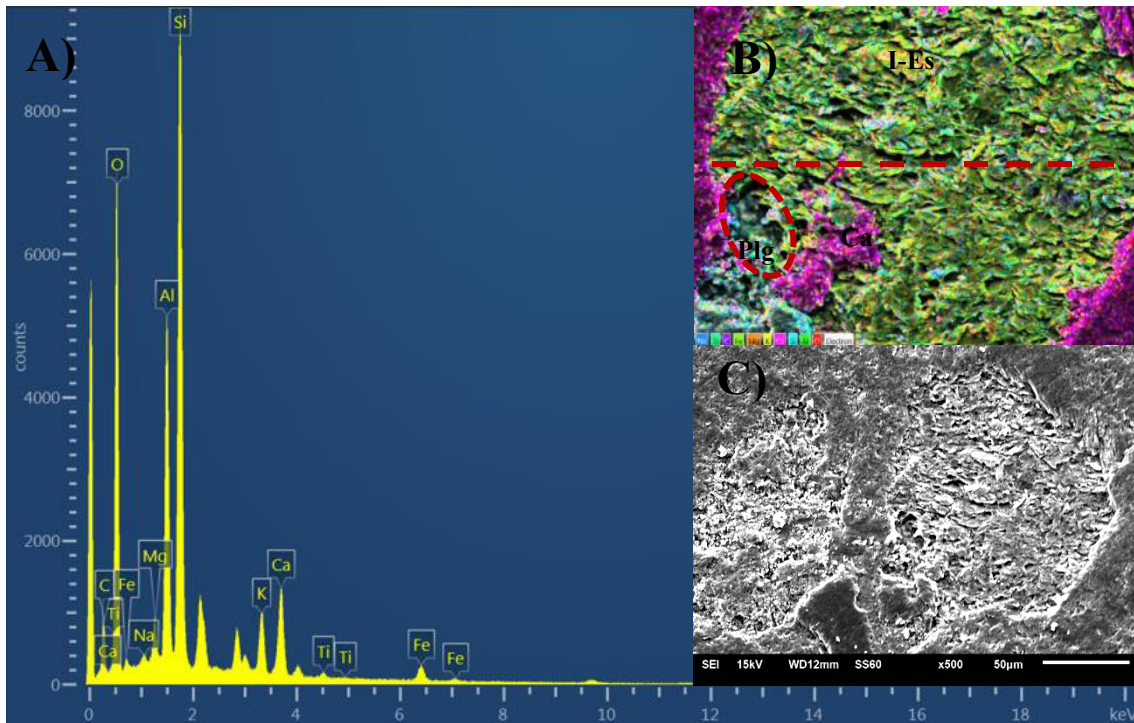


Figura 5.7. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro *EDS* de la región R₁ donde se identificaron los minerales de illita-esmectita, calcita, mineral siliciclástico (feldespato) y cuarzo. (B) Micrografía obtenida del mapeo *EDS* que contrasta los diferentes minerales. (B y C) destacan características de dos tipos de porosidades.

La presencia de illita-esmectita sobre la matriz porosa confirma los resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos X, y el análisis de espectroscopía infrarroja. La disposición de estos minerales arcillosos es importante para el comportamiento de la roca como unidad de flujo. Tales minerales arcillosos se encuentran obstruyendo poros y canales que pueden servir como trayectorias de los fluidos, como es el caso del aceite y agua.

La Figura 5.7B indica con la variación de colores los diferentes minerales. En la mayor cobertura circular se dispone en forma de placas paralelas la serie illita-esmectita extendiéndose sobre una distancia diametral de aproximadamente 125 µm. Variaciones de aberturas entre 1-10 µm se asocian a una granulometría de grano fino. Sobre la misma área de la Figura 5.7B se indica dentro de la elipse segmentada un pequeño espacio que confirma que la matriz rocosa se encuentra obstruida por la illita-esmectita. El área libre elíptica representa una ¼ parte de la distancia diametral

cubierta por la arcilla, y en la que están presentes gránulos siliciclásticos que consisten en feldespato sódico como plagioclasa (Plg). Los minerales que se encuentran alrededor de la microestructura circular de color violeta-magenta corresponden a material carbonático (Ca), el cual está cubriendo al material siliciclastico señalado de color azul turquesa (Plg). Sobre esta zona se determinaron obstrucciones en los poros ejercida por la alteración mineral de illita-esmectita y por el efecto de cementación calcárea.

Los tipos de poros identificados consisten en: interpartícula (InG) entre granos de cuarzo, asociados a los poros en forma de tintero, de cuello corto y estrecho, interpretados en el análisis de fisisorción con N₂. Además, se identificaron los poros de intraplacas (InP) desarrollados por la disposición de placas de arcilla illita-esmectita, que presentan aberturas entre 1-10 µm. Sin embargo, estos son también de espacios muy reducidos. La conexión efectiva de estos poros es drásticamente limitada, lo cual se ve reflejado en los resultados obtenidos en la permeabilidad. Estos tipos de poros se visualizan en las micrografías de la Figura 5.7B y con mayor detalle en la Figura 5.8 indicados en las zonas segmentadas de color rojo.

En la zona R₂ de la Figura 5.9 se identificaron materiales silíceos y calcáreos. Los cristales de gran dimensión corresponden a cuarzo (de forma redondeada y 83 µm de diámetro) y feldespato (de forma subhedral y 30 µm de diámetro aproximadamente), el resto está asociado a cementación calcárea. La cementación calcárea consiste principalmente del mineral calcita y sobre esta cubierta también se identificaron algunas estructuras de dolomita. En la zona segmentada de la Figura 5.9B se observaron vestigios de porosidad de interpartículas entre granos (InG) cubierta por material calcáreo producto del proceso de cementación.

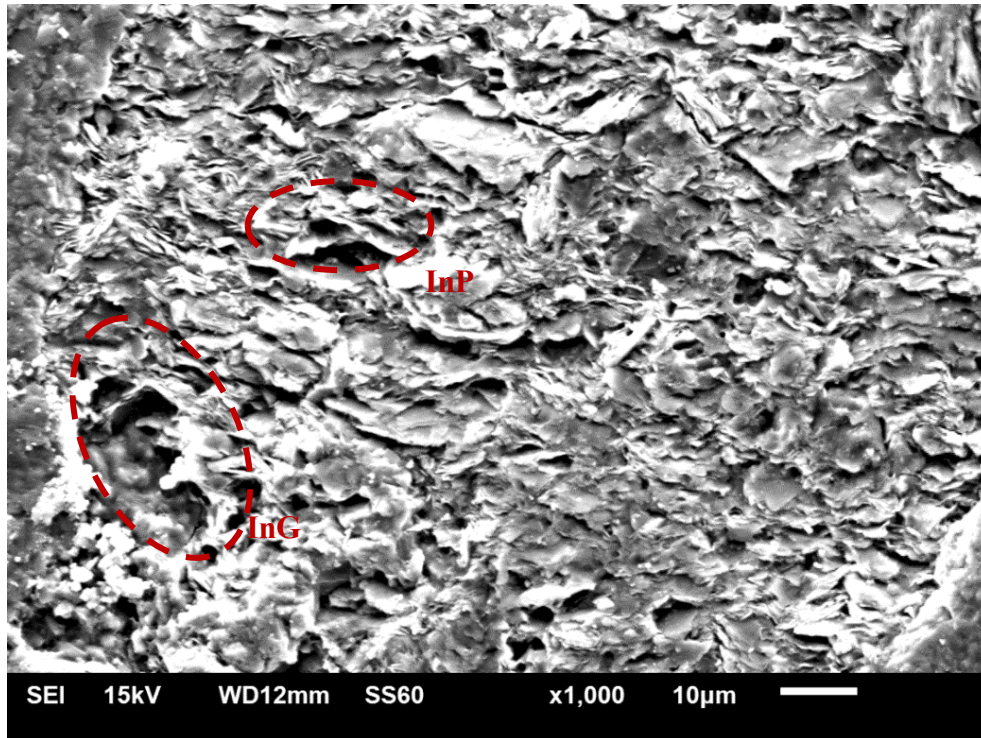


Figura 5.8. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. El área cubierta con segmentos señala dos tipos de porosidad. Porosidad InG destaca la porosidad generada entre partículas/granos siliciclásticos, con garganta poral amplia con poca conexión con poros internos. InP espacio poroso generado entre la separación de placas de arcilla, ilita-esmectita, con carácter de acuñamiento.

La zona identificada como R₃ es particularmente diferente a las áreas analizadas de R₁ y R₂. La matriz porosa es principalmente cubierta por material silíceo ocasionado por proceso de alteración del cuarzo. Vale la pena mencionar que dentro del proceso de transformación de ilita-esmectita observado en las R₁ y R₂ ocurrió la liberación de iones de H⁺ que acidifican las aguas intersticiales y desencadena la precipitación de cemento silíceo (Schmidt y McDonald, 1979a,b). A pesar de distinguir algunos minerales de calcita dentro del área analizada, como se muestra en la Figura 5.10B, la mayor parte de esta zona R₃ están principalmente presentes materiales siliciclásticos, y sobre algunas áreas libres de esta región se distinguieron feldespato y calcita, como se ilustra en la Figura 5.10B-C-D.

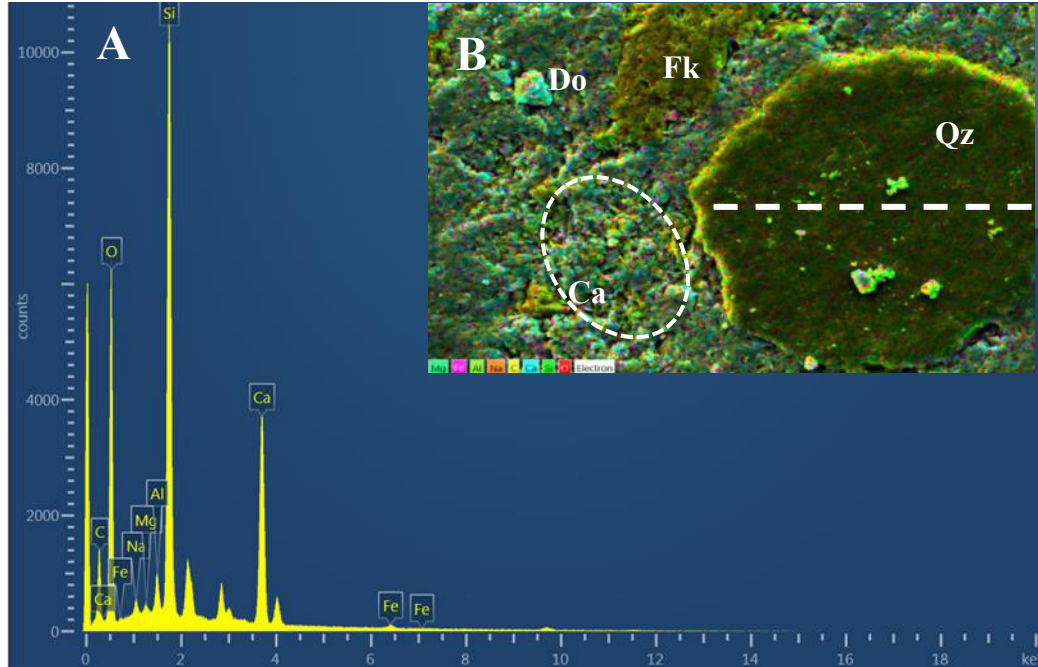


Figura 5.9. Muestra de Chicontepec con corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro *EDS* de la región R_2 señala los elementos asociados a los minerales en la zona captada. (B) Micrografía del mapeo *EDS* que señala la presencia de cuarzo, feldespato, la matriz porosa alrededor de estos cristales están cementados con material calcáreo de calcita, se detectó dolomita dispersa sobre la cubierta calcárea.

La porosidad en esta área de la matriz es poco visible y podría ser de tipo interpartículas entre granos (InG), como se ilustra en la Figura 5.10B-D. Las dimensiones de las áreas libres de cobertura silíceo presentan un tamaño regular a pequeño que va desde 10-30 μm , y las gargantas de estos poros oscilan entre 1-3 μm . Con los rasgos distinguidos en estas tres regiones de la muestra A1 se confirma el comportamiento compacto y heterogéneo de la roca.

La muestra del afloramiento Chicontepec perpendicular a la estratificación (ver Tabla 5.1) fue analizada también para observar y evaluar los tipos de poros o la identificación de otros tipos de poros que no fueran visibles en el corte en paralelo. En este caso, el tipo de porosidad intraplacas (InP) ocasionado por minerales arcillosos de illita-esmectita (I-Es) se presentó con gran frecuencia en las micrografías analizadas. El espacio generado entre placas de estos minerales es variable con

aberturas de 5-10 μm , como se muestra en la Figura 5.11A. Dichos espacios porosos son estrechos, distinguiéndose el acuñaamiento entre las láminas bandeadas del mineral arcilloso illita-esmectita (I-Es), como se indica en la Figura 5.11B.

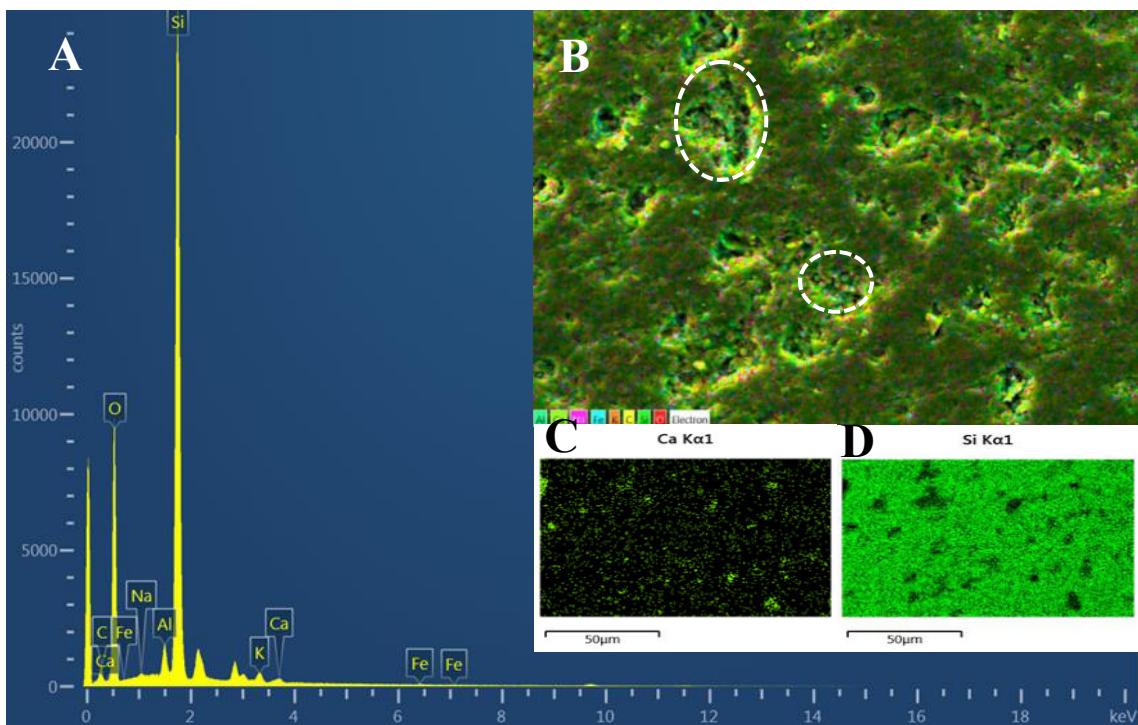


Figura 5.10. Muestra de Chicontepec de corte paralelo a la estratificación. (A) Espectro *EDS* de la región R_3 indica los elementos asociados a los minerales presentes. (B) Micrografía obtenida del mapeo *EDS* mostrando una cobertura de material silicio y zonas libres presentando Ca. (C y D) Mapas individuales de distribución correspondientes a Ca y Si que permitieron distinguirlos con sus características sobre la matriz porosa.

Varios canales de poros estrechos se observaron en las micrografías de la muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación, como se indica en la Figura 5.12B-C. Estos canales se asocian al contacto entre algunas estructuras minerales, como calcita y cuarzo. La extensión de los canales está condicionada por la longitud de contacto entre los minerales, siendo de 15 μm aproximadamente como se indica en las líneas blancas mostradas en la Figura 5.12B. No obstante, la longitud del canal señalado en la Figura 5.12D es mayor (40 μm) y desarrollado por contacto de cuarzo y calcita. El hecho de esta variación se atribuye a las condiciones de alteración que se presentan regularmente en la matriz porosa de estas rocas, que

obstruyen la continuidad de estos canales que podrían ser potencialmente trayectorias de fluidos en el medio poroso.

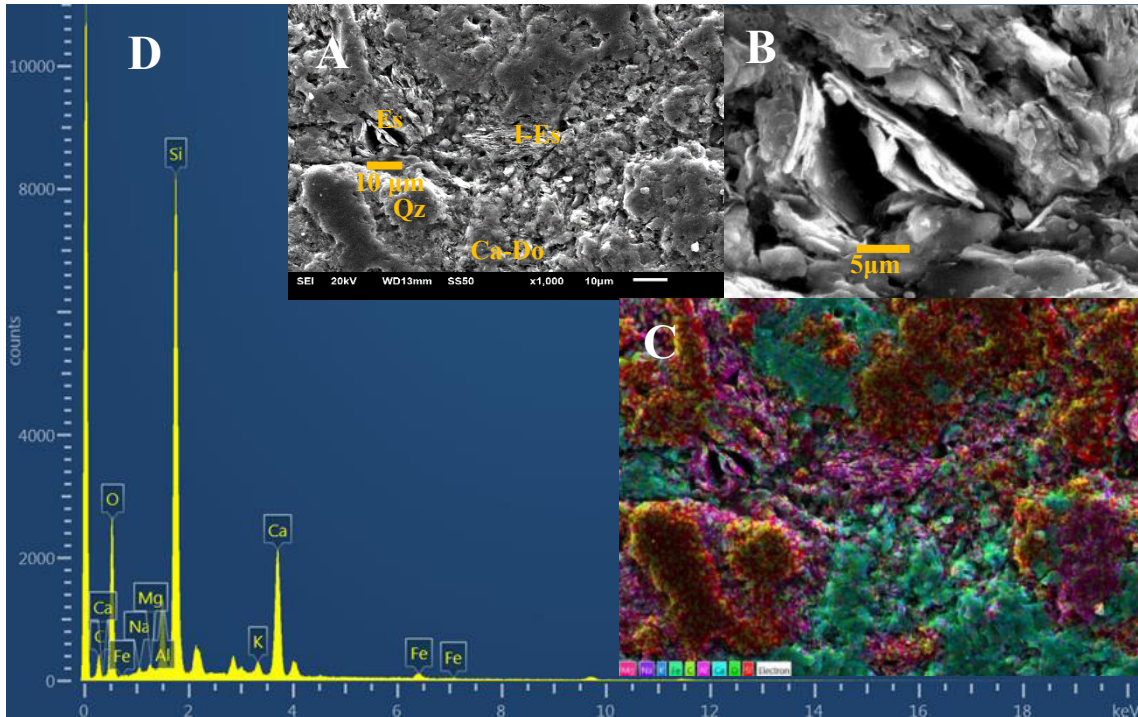


Figura 5.11. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A y B) Micrografías indicando minerales (Ca-Do, Qz, I-Es) y porosidad InP formada por estructuras laminares de I-Es. (C y D) El espectrómetro y mapa EDS respectivamente, indican los elementos asociados de los minerales presentes.

Las muestras correspondientes al afloramiento Amaxac mostraron, en general, un comportamiento similar en las microestructuras y contenido de minerales observados en las muestras del afloramiento Chicontepec. Con respecto a la muestra con corte perpendicular a la estratificación, se observaron porosidades de tipo intraplacas (InP) entre minerales arcillosos; con espacios estrechos que desarrollaron microporosidades de dos tipos: acunamiento entre láminas bandeadas de esmectita (Es), y paralelo entre placas de caolinita (Ka), como se indica en la Figura 5.13B.

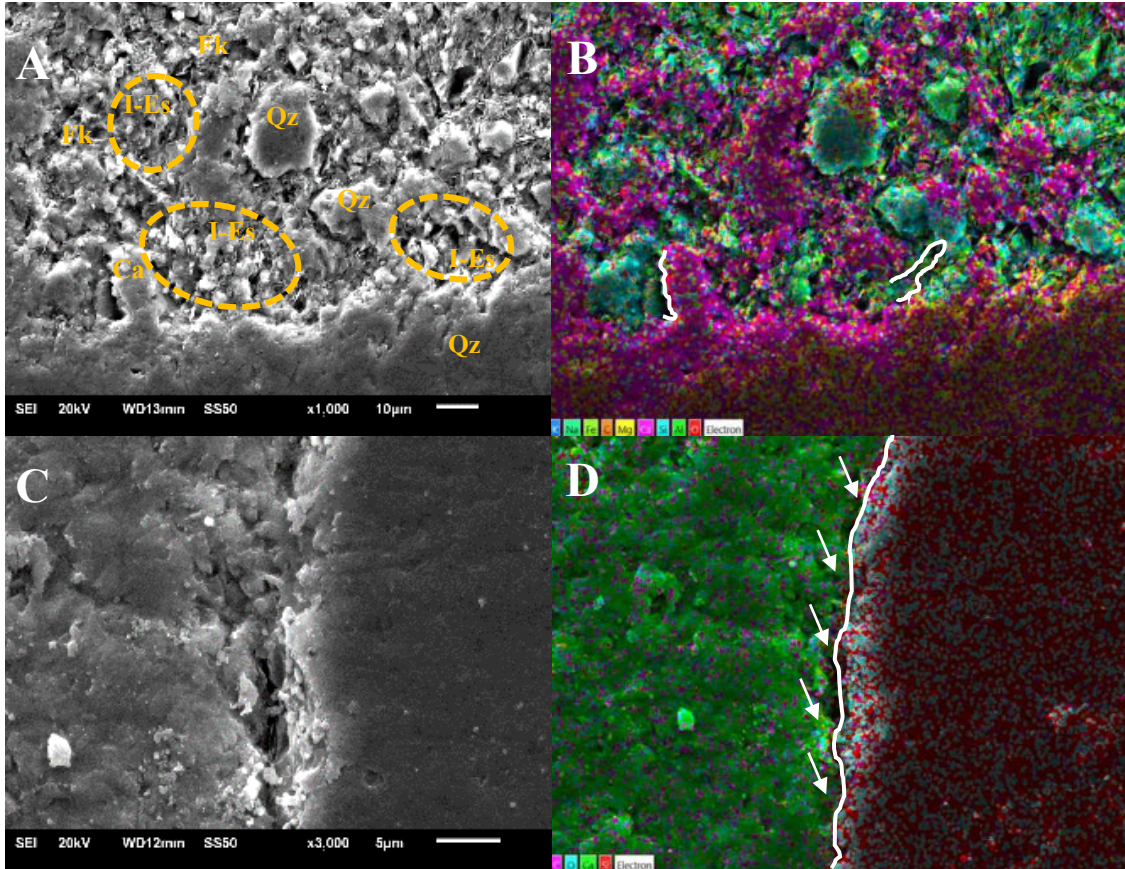


Figura 5.12. Muestra de Chicontepec con corte perpendicular a la estratificación. (A) Indica los minerales presentes y las áreas segmentadas señalan canales porosos. (B) Se destacan sobre líneas continuas blancas los canales de poros identificados. (C) Vista de otra micrografía en la roca donde solo están presentes estructuras cristalinas de calcita (Ca) y cuarzo (Qz) y separadas por un canal poroso entre el contacto de estos cristales. (D) La línea blanca señala el canal detectado entre los dos cristales.

En general, los tipos de poro observados en las diferentes micrografías presentan porosidad no conectada, siendo espacio para acumular fluidos, pero sin la posibilidad de seguir una vía o canal por lo que los fluidos quedan atrapados en la matriz porosa. Se visualizaron estructuras cristalinas de cuarzo de tamaño variable y forma subhedral, con dimensiones entre 40-150 μm . La calcita está presente extendiéndose en la mayor parte de esta roca como cemento calcáreo, y los minerales arcillosos de caolinita y esmectita también fueron observados en áreas puntuales, como se muestra en la Figura 5.13A-B.

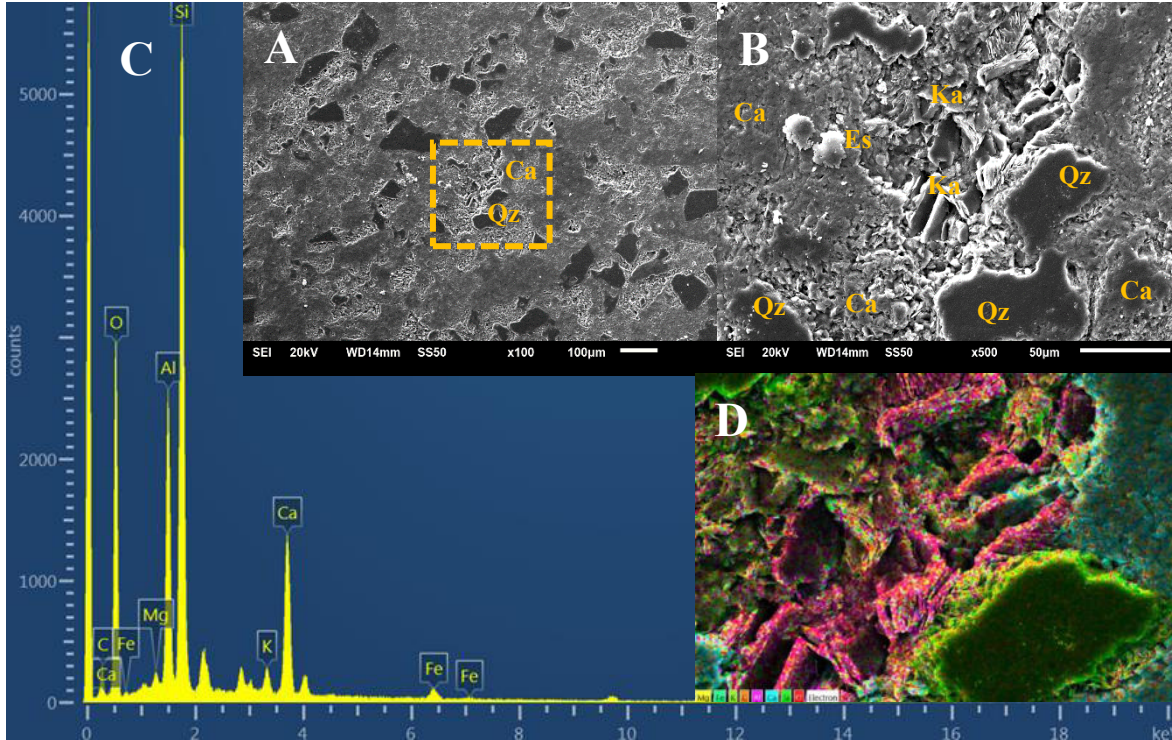


Figura 5.13. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Vista general de la superficie porosa con acercamiento $\times 100$. (B) Minerales presentes: cuarzo (Qz), calcita (Ca), esmectita (Es) y caolinita (Ka) obtenida del mapeo *EDS* mostrando una amplia cobertura de material calcáreo. (C y D) Se muestra espectrómetro y mapa *EDS* empleados para distinguir los minerales.

Sobre las micrografías analizadas en la región segmentada de la Figura 5.14A se observaron porosidades de tipo intrapartícula entre granos (InG) con cavidades estrechas en los poros. Alrededor de estas cavidades se presenta la conexión de poros señalado como un canal de poros (línea blanca segmentada en la Figura 5.14B). En otra zona de la muestra se observó un canal de poro que bordea la estructura cristalina de un feldespato. En el proceso de alteración de este mineral siliciclástico se generó la porosidad existente, identificada como intraplaca (InP), como se muestra en la Figura 5.14C. Las porosidades intraplacas (InP) de esta región variaron en cuanto a su forma, siendo de cuña y/o paralela con láminas de clorita. La disposición de crecimiento de estas hojuelas de clorita notadas en la Figura 5.14C-D condicionan las formas de los espacios porales.

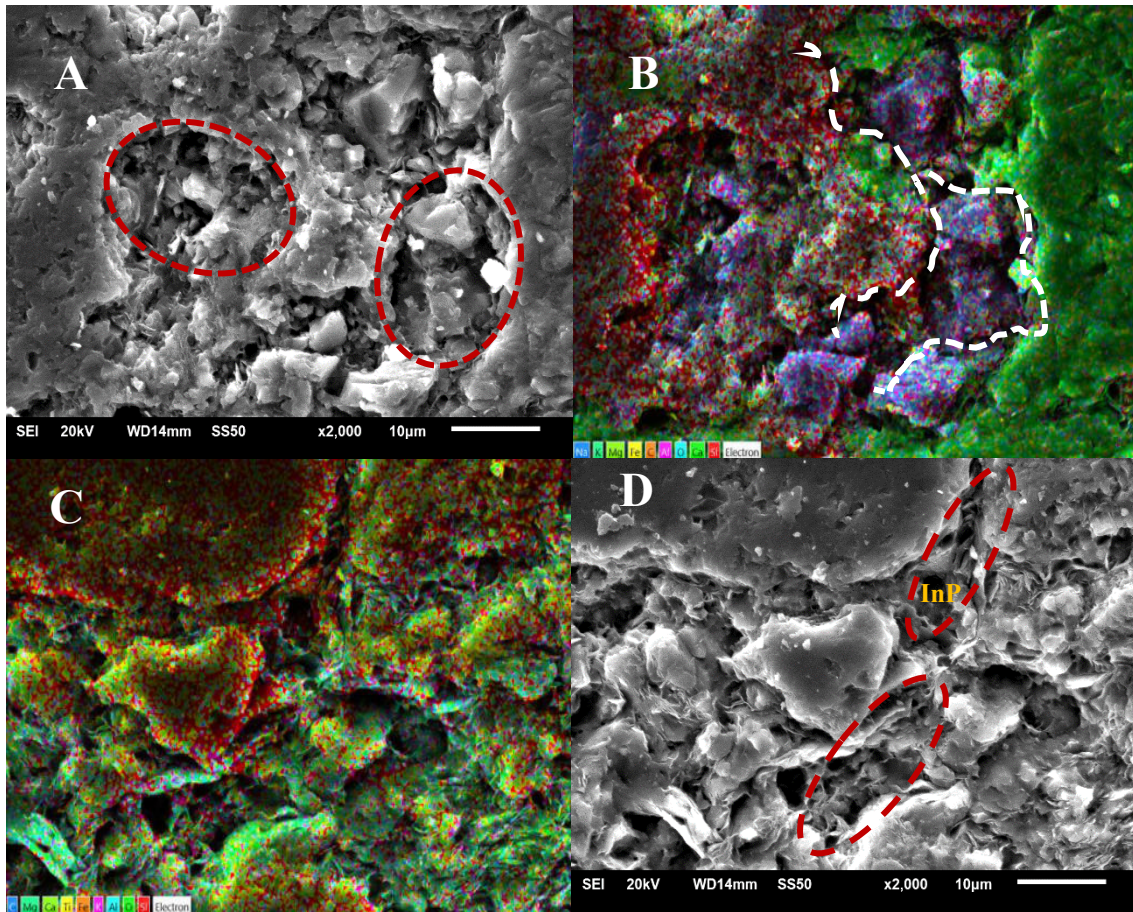


Figura 5.14. Muestra de Amaxac con corte perpendicular a la estratificación. (A) Ilustra la porosidad intrapartícula entre granos (InG) en matriz porosa que presenta minerales de feldespato, y cobertura parcial de material calcáreo y silicio. (B y C) Se señala con líneas blancas segmentadas canales de poro que conectan varias gargantas porales. (D) Indica porosidad de tipo intraplaca (InP) por zonas segmentadas desarrolladas por las estructuras en hojuelas del mineral clorita.

Considerando la muestra de Amaxac, pero con corte paralelo a la estratificación, se observaron zonas parciales de canales porosos empalmados, que describen redes porales más extensas como se muestra en la Figura 5.15C. Se asumió que este tipo de trayectorias podrían representar los recorridos potenciales para que la aplicación de las diluciones químicas modifique las propiedades del yacimiento, como en este caso sería la tensión interfacial y mojabilidad en el medio poroso. Además, se identificaron tres tipos de porosidades (ver Figura 5.15B): la porosidad interpartícula entre granos (InG) de calcita, porosidad de intraplacas (InP) entre láminas de

caolinita, y porosidad de intrapartícula (InC) dentro de algunos granos de cuarzo. En general, las micrografías indican el grado de cementación calcárea y silícea sobre la matriz porosa. Lo que implica que los clastos de material siliciclástico se encuentran soportados sobre una matriz altamente cementada que obstruye y limita la interconexión de los poros, presentando zonas parciales con poros extensamente conectados, como se muestra en la Figura 5.15A-B-C.

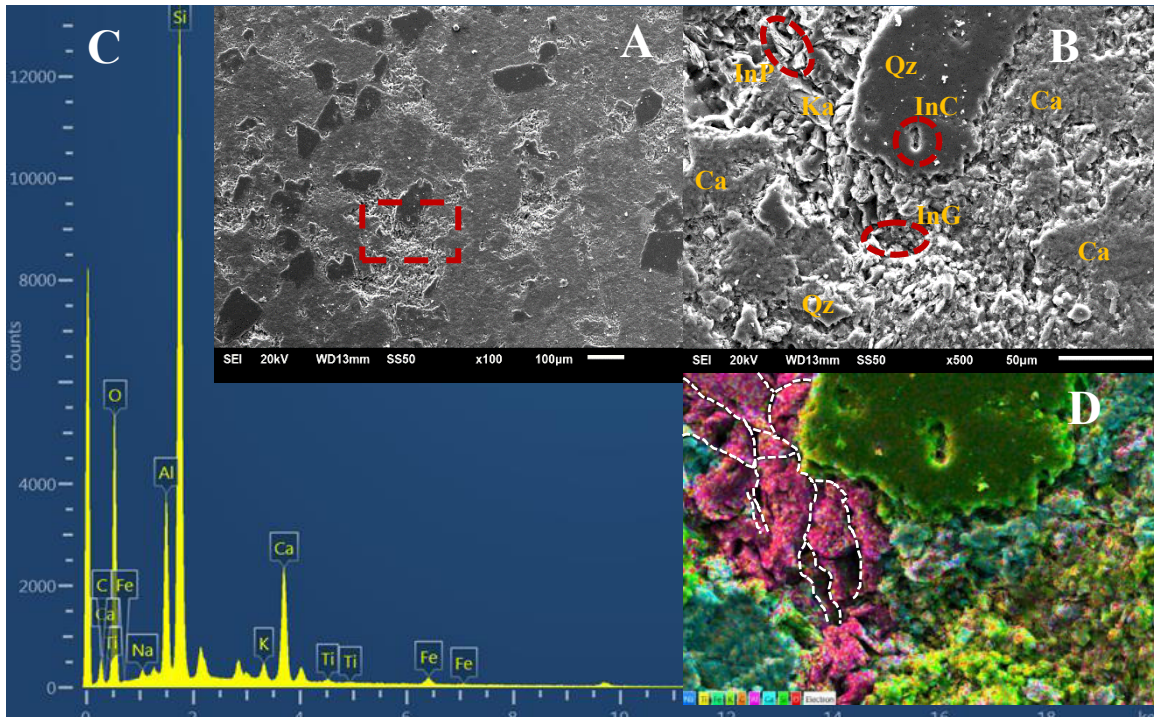


Figura 5.15. Muestra de Amaxac con corte paralelo a la estratificación. (A) El área señalada con segmentos indica la zona analizada, mostrando una alta cementación de material calcáreo sobre la matriz porosa. (B) Muestra las diferentes porosidades distinguidas en el área, de intrapartícula entre granos (InG), de intraplaca (InP), e intracrystalina (InC). (C) Espectro *EDS* asociado con obtenido al contenido mineralógico de la roca. (B y D) Distribución de los minerales identificados y que se asocian a las porosidades mencionadas.

6 Fisisorción de nitrógeno

6.1 Introducción

En esta sección se explican los fundamentos de la fisisorción de nitrógeno. En este sentido, es oportuno explicar el fenómeno de la adsorción, el cual es el fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una interfaz o superficie sólida. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase o superficie donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Cooney, 1998), como se ilustra en la Figura 6.1.

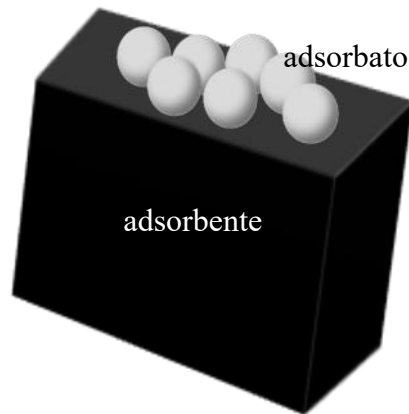


Figura 6.1. Esquema ilustrativo de adsorción física representando mediante el adsorbato a las partículas de gas inerte que se adhieren sobre la superficie conocida como adsorbente.

La adsorción ocurre cuando la energía atrayente de una sustancia (trabajo de adhesión) con la superficie del sólido, es mayor que la energía cohesiva de la misma sustancia (Chiou, 2002). Puede producirse mediante tres tipos de atracción entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, por intercambio iónico, adsorción física y/o adsorción química (Tayfun, 2007). En el caso de la adsorción física o fisisorción, se trata de un fenómeno reversible producido por las fuerzas intermoleculares de atracción débiles de tipo Van der Waals, entre las especies del sólido y las moléculas del adsorbato que participan en el proceso. Las moléculas no llegan a adsorberse

sobre un sitio específico de la superficie, por lo que pueden moverse libremente en la interfaz (Cooney, 1998).

La adsorción se caracteriza por ser exotérmica, es decir, que se desarrolla con desprendimiento de calor equivalente al calor de condensación/evaporación del gas inerte, y ocurre a bajas temperaturas (Cooney, 1998). Por consiguiente, la técnica analítica de fisisorción consiste en la realización de adsorción física “no específica” de un gas (en este caso se empleó el nitrógeno, N_2) sobre las muestras de rocas, a partir de un procedimiento volumétrico estático. La aplicación de esta técnica tuvo como finalidad la determinación de las características texturales del medio poroso, y fue aplicada en el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.

6.2 Adsorción física de nitrógeno en muestras de roca

Para llevar a cabo el procedimiento experimental se tomaron dos muestras representativas de los afloramientos Amaxac y Chicontepec, respectivamente. Ambas muestras de rocas fueron pulverizadas (ver Figura 6.2A-B) bajo los mismos criterios realizados en las muestras para el análisis de difracción de rayos X mencionados en la Sección 4. En la Tabla 6.1 están indicadas las cantidades de masa empleadas para este análisis.

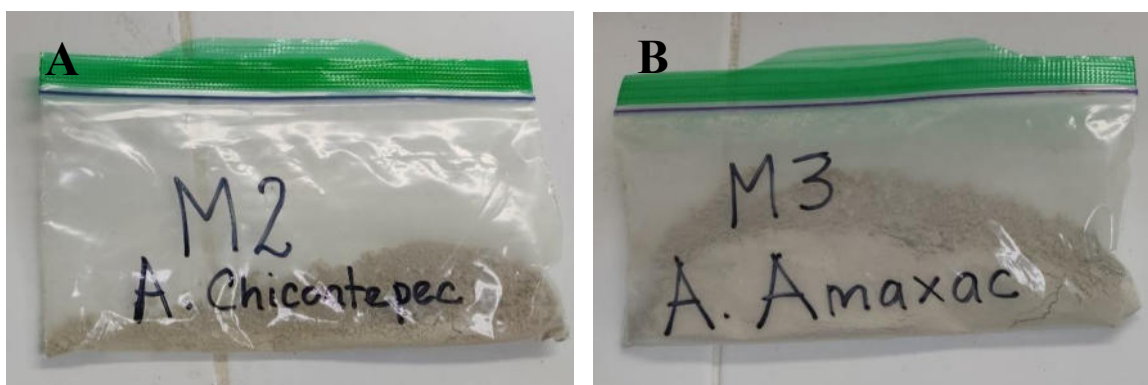


Figura 6.2. Rocas pulverizadas, empleadas al análisis de fisisorción de nitrógeno. (A y B) Muestras de rocas pulverizadas correspondientes a los afloramientos Chicontepec y Amaxac, respectivamente.

Polvo de roca del afloramiento Amaxac	0.3039 g
Polvo de roca del afloramiento Chicontepec	0.3307 g

Las muestras de polvo fueron previamente preparadas mediante la desgasificación al vacío ($<10^{-3}$ kPa) a 378 K durante 4 horas aproximadamente. Este procedimiento tiene como finalidad eliminar las posibles moléculas débilmente adsorbidas sobre el material poroso, utilizando una purga de gas inerte calentado paulatinamente. El procedimiento experimental se llevó a cabo con el manejo del equipo Micromeritics ASAP 2010 como se muestra en la Figura 6.3, a temperatura de licuefacción del gas a 77 K, siendo el N_2 el adsorbato utilizado. La técnica de fisisorción consiste en la inyección de nitrógeno a temperatura constante en un procedimiento volumétrico estático que se ilustra en la Figura 6.4. La accesibilidad del adsorbato al sistema de poros está condicionada por el tamaño de poros y el tamaño molecular del gas.



Figura 6.3. Aparato para fisisorción utilizado para determinar características texturales del sólido.

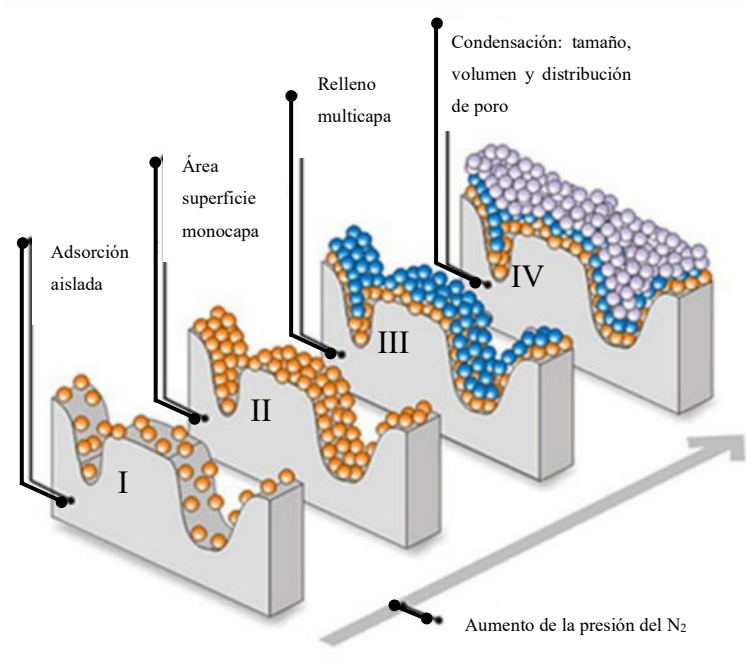


Figura 6.4. Esquema del proceso de adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido poroso. Fuente: Modificado de <https://www.micromeritics.com/particle-testing/analytical-testing/surface-area/>.

6.2.1 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción es considerada físicamente como la capacidad de adsorción de un material adsorbente. Una isoterma de adsorción es la relación matemática entre la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente y la concentración del adsorbato en la solución, una vez que se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Andrade, 2007). Para entender el mecanismo de llenado de los poros se consideran aspectos como: la forma de poros, las propiedades del adsorbato y las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato durante el procedimiento experimental.

6.2.2 Tipos de isotermas de adsorción

La mayoría de las isotermas pueden agruparse en seis clases según la clasificación de la IUPAC, como se ilustra en la Figura 6.5. Las primeras cinco fueron propuestas originalmente por los autores Brunauer, Deming, Deming, y Teller, y se conocen como clasificación BDDT o clasificación de Brunauer. La isoterma Tipo VI es más

reciente y se conoce como isoterma escalonada (IUPAC, 1985). Los tipos de isoterma son (ver Figura 6.5):

Tipo I: El adsorbato cubre la superficie del adsorbente hasta formar una monocapa y entonces la adsorción se detiene. Este tipo de isothermas es característico de materiales microporosos cuya alta energía de adsorción favorece el proceso a bajas presiones. Una vez que se ha completado el volumen de los microporos, la isoterma se mantiene casi constante en un amplio rango de presiones. Su comportamiento se ajusta a la isoterma de Langmuir.

Tipo II: Tras formar una monocapa, el adsorbato continúa adsorbiéndose en multicapas. Este tipo de adsorción es característica de sólidos macroporosos o no porosos. En dichos sistemas se da la total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción (ausencia de histéresis). Este tipo de comportamiento se puede ajustar a la ecuación de BET.

Tipo III: Corresponde también a una adsorción en multicapas, pero en este caso, la constante de equilibrio de formación de todas las capas es igual. El adsorbato tiene más o menos la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo o es ligeramente más afín a sí mismo, por lo que una vez que se ha adsorbido una molécula, ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba, lo cual conduce a un recubrimiento desigual de la superficie. Este tipo de isothermas se puede ajustar muy bien a la clasificación o modelo conocido como *BET*. Caracterizado por calores de adsorción menores que el calor de licuación de adsorbato, la adsorción procede a medida que la interacción del adsorbato con una capa adsorbida es mayor que la interacción con la superficie del adsorbente.

Tipo IV: Primero se forma una monocapa y después se forman multicapas hasta alcanzar un espesor máximo a una presión máxima (P_0). Este comportamiento corresponde a la adsorción sobre materiales mesoporosos donde la monocapa inicial deja muchos huecos que terminan por saturarse al alcanzar la presión P_0 (condensación capilar). A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma, su lazo de histéresis.

Tipo V: En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un espesor máximo. Esta tendencia se presenta con un adsorbente rugoso y un adsorbato que interactúa débilmente con éste. La presencia del lazo de histéresis se asocia con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isothermas. Se observan donde existen pequeños potenciales de interacción de adsorbatos con adsorbentes (similares al tipo III) y también se asocian con poros en el rango de 1.5 a 100 nm.

Tipo VI: Este tipo de adsorción es poco frecuente, pero es interesante desde el punto de vista teórico. Ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, como ejemplo en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado (IUPAC, 1985). La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

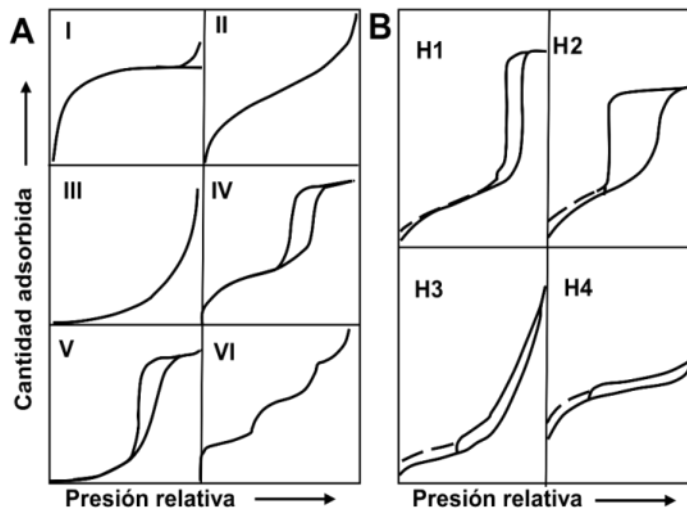


Figura 6.5. Clasificación de isothermas de adsorción mediante gases.
Fuente: Modificado de IUPAC (1985).

Las propiedades de textura porosa incluyen parámetros como: el área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de poros. Siendo el medio poroso aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida que contiene internamente un

sistema de espacios huecos o capilares, los cuales pueden estar conectados o no entre sí (López, 2004).

De acuerdo con la disposición, el tamaño, forma y geometría de éstos, se identifican las propiedades que condicionan su comportamiento. A partir de la geometría asociada al sistema poroso se describen las formas y tamaños en los poros, mientras que mediante la interpretación de topología se indica el modo de conexión de los poros (López, 2004).

6.3 Resultados y Análisis

En las isotermas de adsorción determinadas en cada muestra la cantidad adsorbida del adsorbato en condiciones de equilibrio (en función de la presión y temperatura) en unidades de volumen de cm^3/g se reportan sobre el eje vertical. Sobre el eje horizontal se indicaron los valores de presión relativa P/P_0 , siendo P_0 la presión de vapor del adsorbato a temperatura de 77 K, como se ilustra en las Figuras 6.6 y 6.7.

Por otro lado, el área superficial específica de un sólido está definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa, siendo uno de los parámetros que revela la capacidad adsortiva de los sólidos. Esta varía desde unos pocos cm^2/g en rocas y alcanza valores mayores de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, en carbones activados (López, 2004).

Los datos proporcionados por la técnica de fisisorción de N_2 , permitieron determinar el área superficial específica de las muestras de roca, por el método *BET* (Brunauer-Emmett-Teller, por sus siglas en inglés, 1938). Mientras que el volumen y tamaño de poro fue obtenido por el método *BJH* (Barrett-Joyner-Halenda, por sus siglas en inglés, 1951).

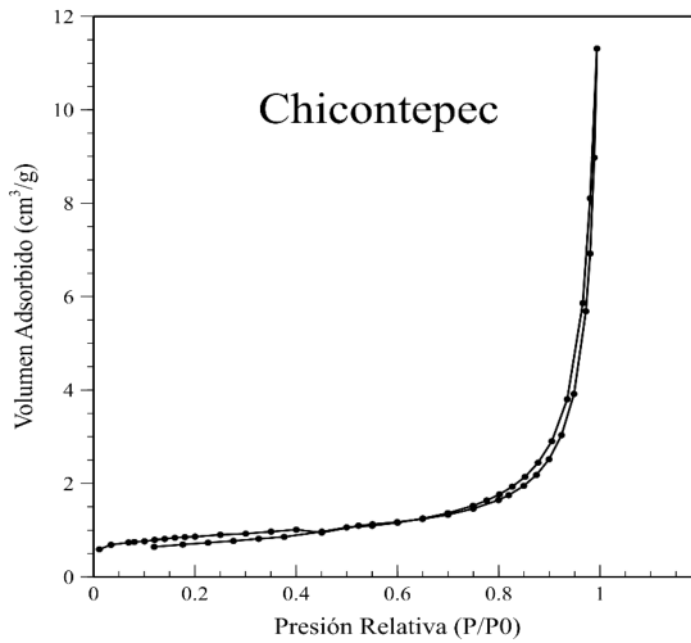


Figura 6.6. Curva de adsorción de nitrógeno de la muestra de roca tomada del afloramiento Chicontepec. Se asocia la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC.

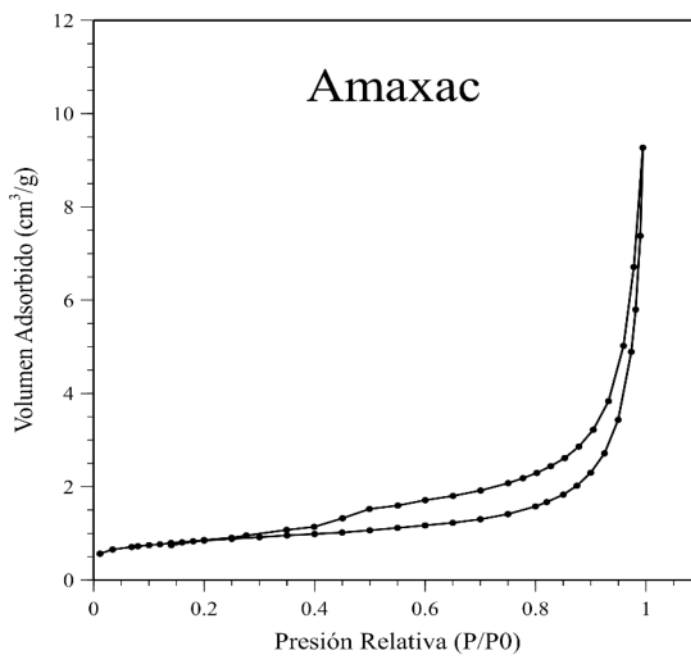


Figura 6.7. Curva de adsorción de nitrógeno en la muestra de roca del afloramiento Amaxac. Se asocia la isoterma Tipo IV según la clasificación de la IUPAC.

Estos parámetros fueron directamente determinados por el software instalado en el equipo analizador ASAP 2010. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados referentes al área superficial específica y el volumen de poros de las rocas provenientes de los afloramientos Chicontepec y Amaxac, siendo sus valores muy próximos entre sí.

Tabla 6.2. Parámetros de textura y porosidad de las rocas obtenidos mediante la fisisorción de N₂.

Afloramiento	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Chicontepec	3.0432	0.017727
Amaxac	2.9918	0.014528

En la Tabla 6.3 se señalan los tamaños de gargantas de poro en varias unidades. Estos valores confirman que el sistema de poros de los materiales rocosos está en la categoría de mesoporos (IUPAC, 1985).

Tabla 6.3. Tamaños relacionados a los poros y gargantas de poro.

Afloramiento	Diámetro de. Poro	Unidades	Tipo de porosidad
Amaxac	233.0086	Å	Mesoporo, IUPAC
	23.3	nm	
	0.0233	µm	
Chicontepec	194.2387	Å	Mesoporo, IUPAC
	19.4	nm	
	0.0194	µm	

6.3.1 Análisis de adsorción física en las muestras de Chicontepec y Amaxac

La interpretación de las curvas se realizó tomando en cuenta las clasificaciones de isotermas de adsorción y desorción propuestas por la IUPAC (Sing *et al.*, 1985) y Boer (de Boer *et al.*, 1964). El análisis de textura se realizó a partir de la identificación de las principales formas de los poros, del tamaño y distribución porosa, así como también la calidad del acomodo en los poros y en las gargantas

porosas. Las características determinadas fueron muy semejantes en ambos materiales.

Las curvas de adsorción producidas se asociaron a la isoterma Tipo IV de la clasificación propuesta por la IUPAC (1985). Siendo determinada como material mesoporoso. Su comportamiento está influenciado por el mecanismo de adsorción de condensación capilar y condiciones percolativas del material, los cuales se relacionan al tamaño y distribución de poros en las muestras. La forma de los poros se determinó a partir de la interpretación conjunta de las isotermas correspondientes a la clasificación de Boer y de la IUPAC. Ambas se correlacionaron muy bien a las curvas obtenidas de la fisisorción con N_2 , como se ilustra en la Figura 6.6 y en la Figura 6.7. Siendo estas últimas análogas a las curvas de Tipo A, B y E de la clasificación de Boer, como se observa en la Figura 6.8.

De la Figura 6.8 se describen las curvas correspondientes a la clasificación conocida como Boer, diferenciando a partir de éstas las formas de los poros por la forma del lazo de histéresis que representan estas curvas. El Tipo A pertenece a poros cilíndricos, en los que presentan radios similares. El Tipo B incorpora a los poros formados entre dos planos, relacionados generalmente a minerales con estructuras laminares, como las micas. La curva Tipo C categoriza a los poros de estructura con forma cónica. Por otro lado, el lazo de histéresis de la curva identificada Tipo D corresponde a la forma de los poros formados a partir de dos planos no paralelos. Por último, la curva Tipo E se asocia a los poros que presentan una forma esférica con numerosos estrechamientos y extremos abiertos, junto con diferentes formas, conocidos como "tintero" (Nagolska y Gawdzińska, 2011).

Por otro lado, se distinguieron las curvas de fisisorción de N_2 con los lazos según la clasificación de la IUPAC, como se ilustra en la Figura 6.5B. Se asociaron los lazos del Tipo H1 y H3. Al comparar ambas curvas se encontró la equivalencia de las clasificaciones propuestas por Boer y la IUPAC, permitiendo la identificación y definición de las características geométricas en los poros de las muestras rocosas. De esta manera, en la muestra de Chicontepec se distinguen curvas Tipo A y H1 describiendo de manera conjunta capilares con forma cilíndrica abierta en los

extremos, así como también a capilares en forma de tintero, con cuello corto y estrecho. Esto se concluye debido a la zona de las curvas donde las ramas de adsorción y desorción presentan pendientes altas a presiones moderadamente medias-altas, como se aprecia en la Figura 6.6.

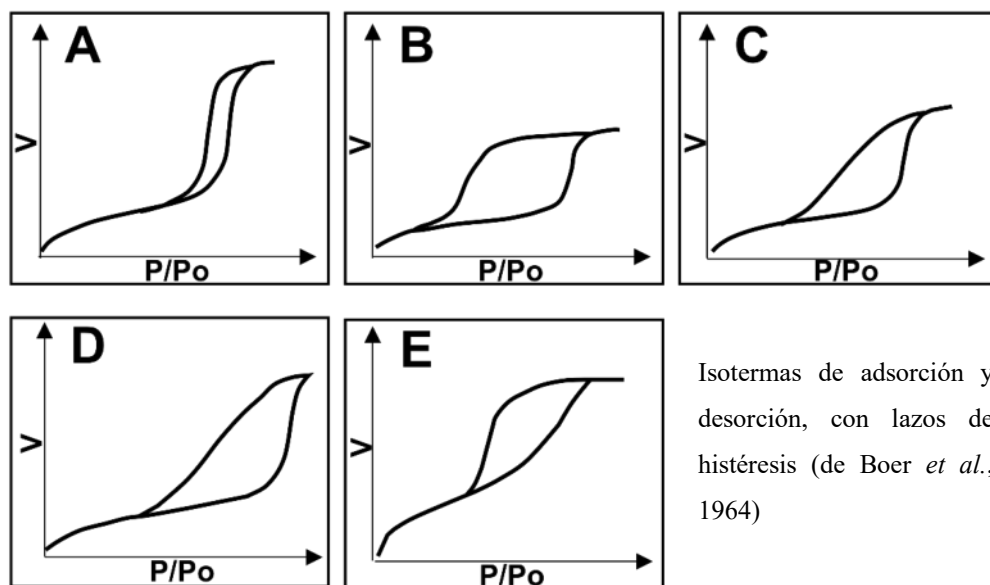


Figura 6.8. Clasificación de Boer (1964). (A) isoterma Tipo A. (B) isoterma Tipo B. (C) isoterma Tipo C. (D) isoterma Tipo D. (E) isoterma Tipo E.
Fuente: Modificado de Boer *et al.* (1964).

La clasificación de Tipo B y Tipo H3, también se incluyen sobre la curva de estos materiales, y están asociadas a los poros con forma de hendidura abierta y paredes paralelas, o a los capilares de cuerpo ancho y cuellos cortos y estrechos, determinados por la región de la curva de adsorción con pendiente alta, muy cerca de la saturación, y donde la desorción termina aproximadamente en presiones intermedias, como se indica en la Figura 6.6.

Por otra parte, siendo el acomodo de poros y garganta de poros un parámetro importante en la recuperación mejorada de yacimientos compactos (al incidir en la efectividad del barrido de aceite dentro del medio poroso), se distinguió el acomodo de los poros basado en la forma del lazo de histéresis de la curva de adsorción y desorción de los materiales de los afloramientos de Chicontepec y Amaxac. De esta

manera, se identificó un acomodo de regular a malo, asociados al tamaño y forma de la garganta de los poros. Este fenómeno describe y relaciona muy bien al efecto de las gargantas en forma de tintero muy frecuentes sobre estos materiales, los cuales fueron distinguidos en las micrografías analizadas por microscopía electrónica de barrido, presentando dimensiones inferiores con respecto a la estructura del poro como se ilustra en la Figura 6.9.

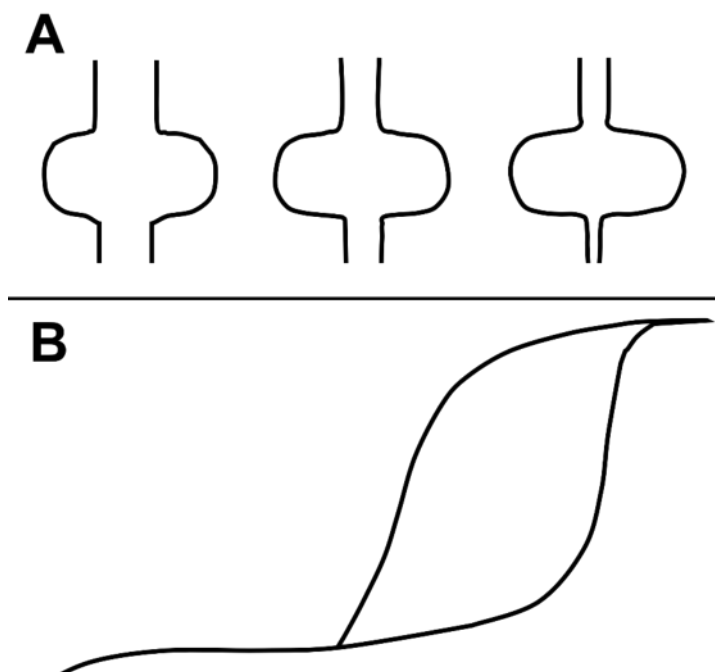


Figura 6.9. Esquema de estructura de poros característico en poros de tipo tintero. (A) Identificación de poros en forma de tintero relacionados con las curvas de Boer y IUPAC. (B) Criterio de isoterma con lazo de histeresis asociada a gargantas y cuerpos de los poros en la identificación del acomodo en los poros.

Los rasgos identificados con relación a la forma y tamaño de los poros reflejan la heterogeneidad distintiva de estas rocas, siendo asociados a la variedad de material sedimentario aportado en la etapa de sedimentación, así como también se reflejan los efectos diagenéticos de la roca por el alto contenido de material cementante presente en la matriz porosa. En este sentido la estructura de poros que comprende al tamaño general, forma y acomodo de poros, confirmó muchas de las características identificadas en las micrografías del análisis de microscopía electrónica de barrido en las rocas de Chicontepec y Amaxac, como se ilustra en la Figura 6.10.

Relacionando los aspectos interpretados en las micrografías y en las curvas de fisiorción, se presentan en la Figura 6.10 cuatro micrografías que indican algunas de las características texturales de las rocas de Chicontepec y Amaxac. Las imágenes del extremo izquierdo señalan poros con hendidura estrecha y corta (Figura 6.10A), y cuerpo ancho correspondientes a la clasificación Tipo B (de Boer) y H3 (por la IUPAC). La imagen del margen izquierdo inferior muestra poros con hendidura abierta y paredes paralelas, así como también en forma de cuña, correspondientes a la muestra de Amaxac (Figura 6.10C). En las imágenes del margen derecho de la Figura 6.10B-D se distinguen formas de poros con cuerpo ancho y de forma cilíndrica, así como también gargantas estrechas tipo tintero, vistas en las micrografías superior e inferior, correspondientes a Chicontepec y Amaxac, respectivamente. En esta última, se indica de forma clara la estructura de poro en forma de tintero.

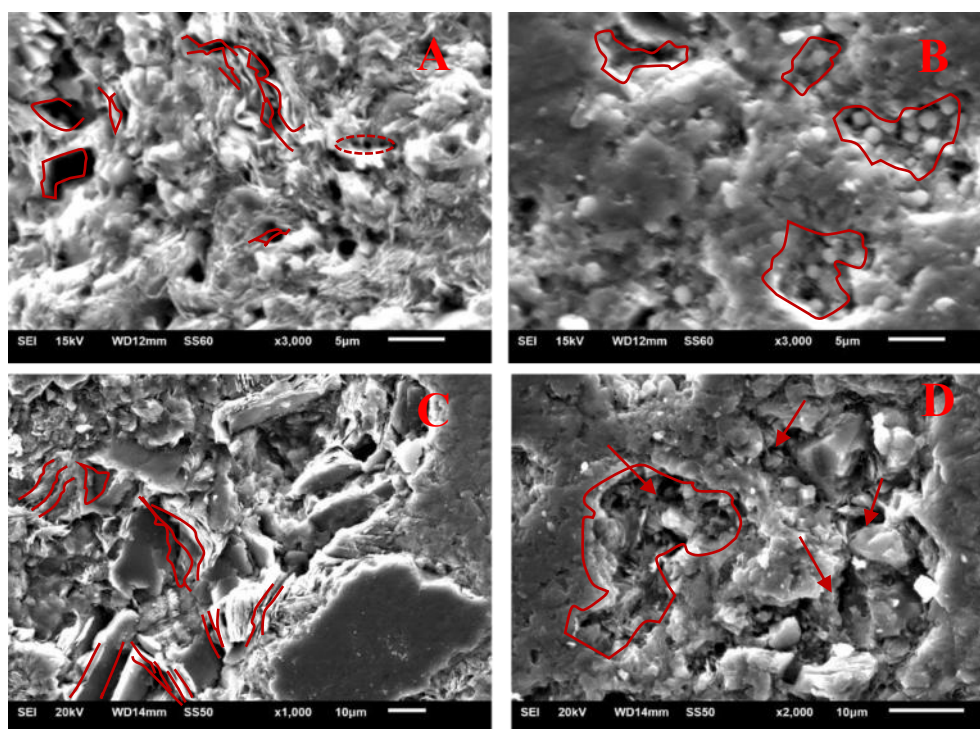


Figura 6.10. Micrografías relacionadas a la estructura de poros en Chicontepec y Amaxac.

6.3.2 Mecanismos de adsorción física en Chicontepec y Amaxac

En la interpretación de la curva de adsorción de nitrógeno de la muestra de Chicontepec se observó al inicio el mecanismo de adherencia del tipo monocapa con presión de 0.012 P/P₀ cubriendo 0.5 cm³/g. Sin embargo, sobre ésta llegó a cubrir 1.2 cm³/g en presión de 0.4 P/P₀ (próxima a la presión media relativa). El mecanismo de monocapa se puede relacionar a la representación esquemática dada en la Figura 6.4 (Fase I y II indicado en la imagen).

Por otro lado, el mecanismo de multicapas se observó a partir de la presión de 0.45 P/P₀ con 1.0 cm³/g donde la curva de adsorción empezó a comportarse de forma proporcional, llegando a alcanzar a una presión de 0.9 P/P₀, un volumen de 2.75 cm³/g; finalmente cerca de la presión de 0.95 P/P₀ se ubican los límites de condensación capilar. Este comportamiento puede visualizarse en las curvas de la Figura 6.6 y la Figura 6.7. Sobre la última zona mencionada se observó el incremento de los volúmenes más altos, cubriendo 4.0 cm³/g, alcanzando el estado de condensación capilar con presión relativa igual a 1 P/P₀, con un volumen final de 11.5 cm³/g. Observando la analogía con la curva Tipo II de la clasificación IUPAC (1985) para la región con las presiones relativamente bajas, se confirma la distribución mesoporosa de acuerdo con los parámetros de la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Clasificación de la IUPAC (1994) para distinguir material poroso por medio del tamaño de poros.

Dimensiones	Clasificación por tamaño
< 2 nm (0.002 μm)	Microporos
2 – 50 nm (0.002 – 0.050 μm)	Mesoporos
> 50 nm (0.050 μm)	Macroporos

La curva de adsorción del material de Amaxac se asemeja a grandes rasgos al Tipo II y Tipo IV de la clasificación IUPAC. Sin embargo, el tamaño de poros presenta una variación más amplia, es decir, encontrándose presente también macroporos, los cuales se ven afectados por sus formas, y están relacionados al área y extensión del lazo de la histéresis, como se muestra en la Figura 6.7. El análisis relacionado al

mecanismo de adsorción en Amaxac también corresponde a las clasificaciones de Boer y la IUPAC, señalados anteriormente.

Sin embargo, sobre esta curva de adsorción se observó al inicio una ligera monocapa que parte muy cerca de cero P_0 y cubre aproximadamente $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ con presión de $0.25 P_0$. A partir de esta presión va cambiando levemente el mecanismo a multicapas en forma progresiva, alcanzado sobre las presiones medias un incremento proporcional del volumen de adsorción de $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. En los puntos correspondientes a presiones moderadamente altas ($0.8 P_0$), le dio paso al proceso de condensación capilar que cubrió un volumen total aproximado de $9.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $1.0 P_0$.

En resumen, a medida que la presión se elevó también aumentó el número de moléculas adsorbidas por unidad de tiempo. En consecuencia, la adsorción en multicapas se efectuó sobre las superficies libres y en las paredes de los poros, cubriendo finalmente la superficie y llenando los poros completamente, como se señala en las Fase III y IV de la Figura 6.5.

7 Potencial zeta

7.1 Introducción

La teoría del potencial zeta señala que la superficie sólida al entrar en contacto con un fluido crea una carga eléctrica en la interfase. Esta es ocasionada por la interacción química entre los iones del sólido y del fluido. Por ello, la carga de la superficie va a tener una influencia en los iones más cercanos, formando una distribución de carga eléctrica no uniforme cerca de la interfase, conocida como doble capa (Santos, 2016), como se muestra en la Figura 7.1.

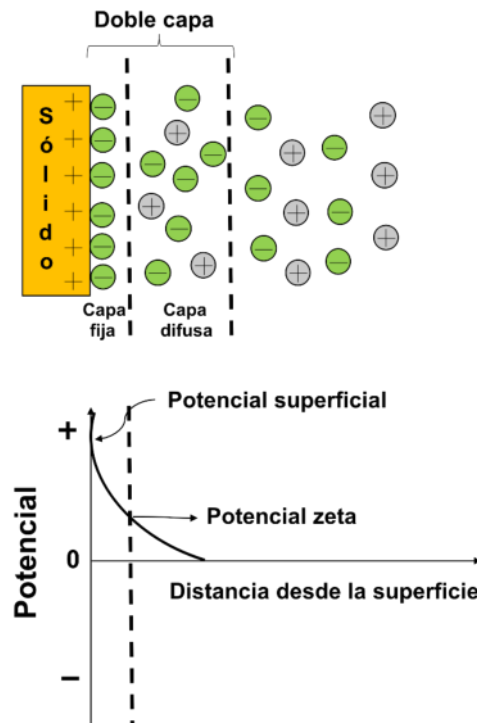


Figura 7.1. Representación esquemática de distribución potencial eléctrica zeta.
Fuente: Modificado de Aranberri y Bismarck (2007).

En suspensiones acuosas de minerales, las partículas adquieren carga eléctrica superficial debido al desbalance eléctrico generado por la rotura de enlaces en la superficie, provocando una concentración de contraiones en la solución, específicamente en la cercanía de la superficie de las partículas. Esta concentración disminuye al incrementar la distancia entre las partículas produciéndose una

diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el seno de la solución (Mantilla *et al.*, 2008). La medición del potencial zeta es una técnica que proporciona información relacionada a la distribución de carga superficial de la interfase sólido y agua. En esta sección se busca determinar el comportamiento de carga eléctrica superficial del medio poroso al interactuar con los iones provenientes de las soluciones diseñadas de sales y compuestos tensoactivos. La carga superficial de las rocas muestra se determinó mediante el análisis potencial zeta, lo cual se realizó en un equipo Nano Zettameter de Malvern Zetasizer.

7.2 Preparación de muestras

Las muestras fueron pulverizadas bajo el mismo criterio seguido en el apartado sobre difracción de rayos X. La aplicación de esta técnica fue realizada en el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis de Potosí. El análisis se realizó en dos muestras provenientes de los afloramientos Amaxac y Chicontepec. Se pesaron dieciocho (18) fracciones de muestras de rocas pulverizadas, en una serie de nueve lotes de muestras para cada afloramiento, cada fracción pesó alrededor de 10 mg.

Las fracciones de muestra de roca fueron mezcladas con una serie de soluciones buffer que contenían NaOH ó HNO₃. Estas soluciones presentaron una fuerza iónica de 0.01 N en concentraciones diferentes con la finalidad de determinar el potencial zeta eléctrico en el rango de valores de pH desde 3 hasta 12. Las soluciones permanecieron en contacto alrededor de seis días y durante este tiempo fue medido el pH de cada solución. Para ello se usó el equipo potenciómetro modelo Orión StarA111 y marca Thermo Scientific, y en el caso requerido de ajustar los valores de pH se añadieron las gotas necesarias de NaOH ó HNO₃ (0.01, 0.1 o 1 N).

Los tubos que contenían las soluciones se agitaron con el empleo de una centrifuga marca ShakerIkahs 501, a una velocidad de agitación mecánica de 270 revoluciones por minuto (RPM), donde permanecían hasta el día siguiente cuando nuevamente se medían y se ajustaba el pH de cada solución. Al transcurrir el tiempo requerido, se tomaron dosis de 1 mililitro (mL) en cada solución y se introdujeron

por separado en la celda modelo DTS1060, respectivamente. Los contenidos vertidos en esta celda se acoplaron en el equipo zetámetro, marca Malvern modelo Zetasizer Nanoseries para las mediciones de cada solución, como se muestra en la Figura 7.2.

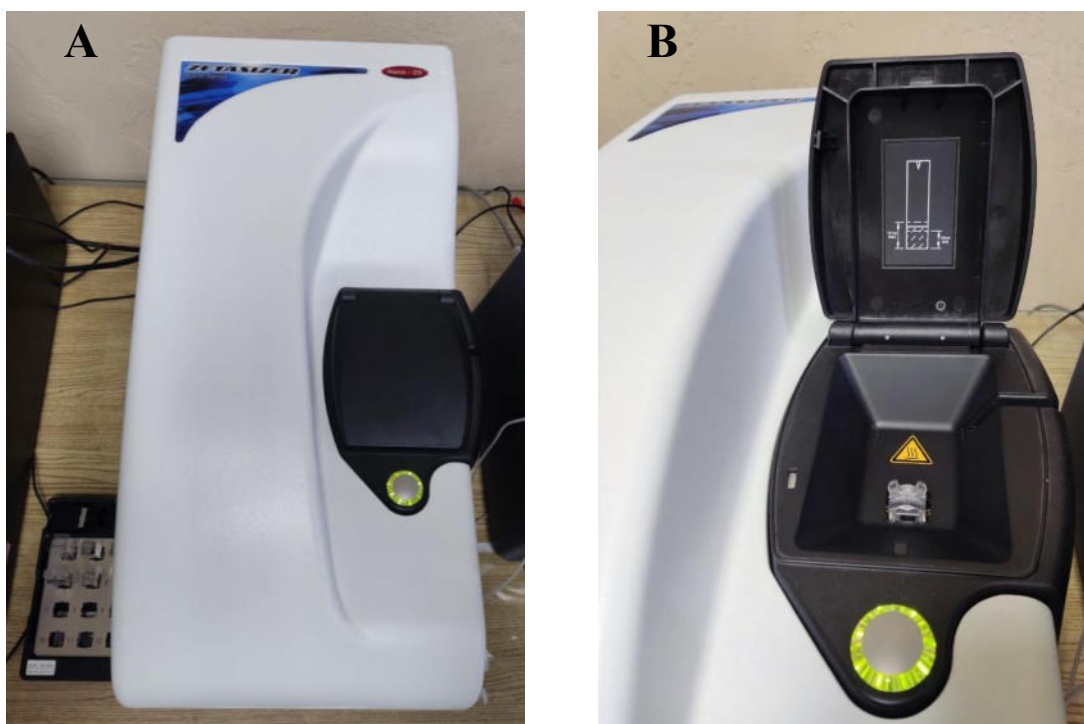


Figura 7.2. Equipo empleado para análisis de potencial Zeta que registra las diferentes cargas eléctricas en las soluciones con contenido de muestras de rocas. (A) Vista completa del equipo empleado. (B) Sección del equipo donde se colocaron las muestras de roca para análisis potencial zeta.

7.3 Análisis de los resultados

Los valores obtenidos de potencial zeta con respecto al valor pH final de cada solución permitieron construir las gráficas que señalan el carácter de carga eléctrica superficial en las muestras de rocas correspondientes a los afloramientos Amaxac y Chicontepec. En la Figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos del análisis potencial eléctrico.

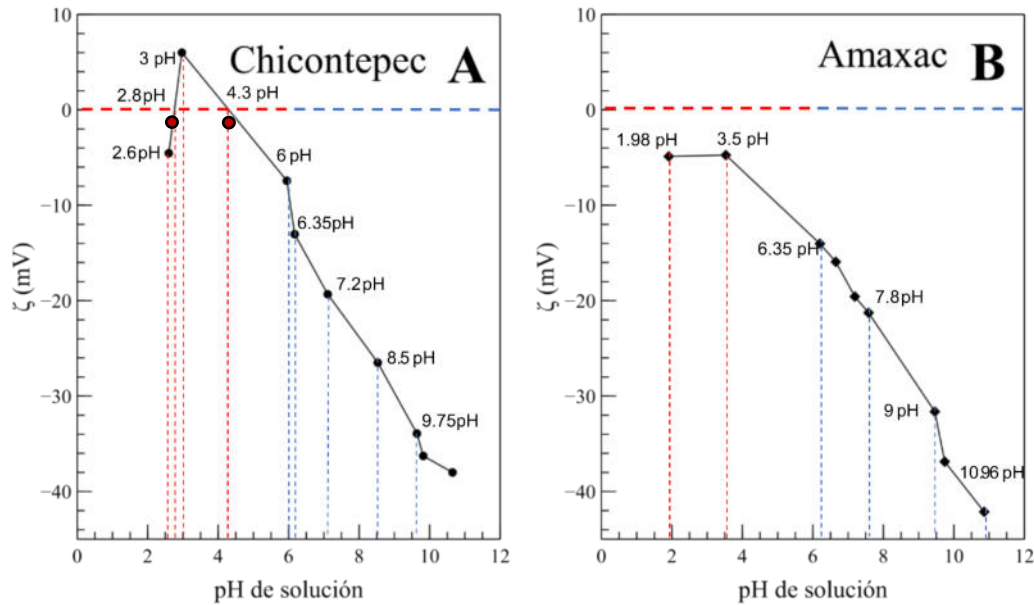


Figura 7.3. Distribución de carga eléctrica obtenida del análisis de potencial zeta en las muestras de roca de los afloramientos Chicontepec y Amaxac. (A) La curva de potencial eléctrico muestra dos puntos isoelectrónicos de color rojo sobre la línea que se posiciona en la carga a 0 mV. (B) La curva expone un amplio rango de valores de pH desde un medio ácido hasta alcalino, desde pH = 2 hasta 11 aproximadamente, con carga eléctrica negativa que va desde -6 hasta -42 mV aproximadamente, lo cual es ejercido por la densidad de carga de los minerales de silicatos.

La interpretación de los resultados se relacionó con las características fisicoquímicas de las rocas proporcionadas por el análisis de MEB, y con los componentes mineralógicos interpretados con el análisis de DRX, de los cuales destacaron con mayor concentración los minerales de carbonato y de sílice. Sin embargo, estas especies minerales presentan un contraste respecto al signo de carga en sus superficies, adoptando con mayor frecuencia carga positiva los minerales de carbonato y lo contrario sucede con los minerales de silicatos que presentan generalmente carga negativa.

De acuerdo con los resultados de la Figura 7.3, se observa mayor influencia en las cargas eléctricas superficiales por los minerales de silicatos en contacto con la solución acuosa. Por ello, se deduce que las fracciones correspondientes a los minerales de sílice presentaron mayor dominio de carga superficial, y en consecuencia proporcionan mayor efecto iónico con las soluciones que estén en contacto con estas especies. La carga eléctrica superficial de la muestra de roca del

afloramiento de Chicontepec tiene un particular comportamiento dentro del medio ácido, señalado en la región de franja roja en la Figura 7.3A, donde se exponen dos puntos isoeléctricos en el rango de pH de 2.6 a 4.3, que alcanzan a desarrollar en promedio una carga eléctrica positiva de 6 milivoltios (mV).

Tal diferencia de carga positiva se asocia principalmente a dos causas: 1) la proximidad de la muestra de roca a la cuenca del Paleocanal de Chicontepec, reflejando el efecto diagenético de cementación calcárea, 2) el dominio de carga positiva en medio ácido se relaciona con el contenido mineralógico de elementos con calcita, asociados a los fragmentos líticos de carbonatos depositados y provenientes de la Sierra Madre Oriental. Lo contrario sucede al observar los resultados y asociarlos con el punto isoeléctrico de la muestra del afloramiento Amaxac, el cual no exhibe ningún punto isoeléctrico, lo que indicó mayor influencia de los minerales de silicatos en un amplio rango de valores de pH desde 2 a 11, como se muestra en la Figura 7.3B. Como se mencionó anteriormente, los minerales de silicatos presentan principalmente carga eléctrica negativa en su superficie, y se relaciona con el contenido de cuarzo, plagioclasa, feldespatos y arcillas en la matriz de roca, los cuales fueron determinados mediante el análisis de DRX.

El análisis en esta sección involucra también el efecto de minerales de arcilla, debido a que éstos se consideran con alta capacidad de intercambio iónico. Entre los minerales arcillosos interactuando entre el sólido y el fluido existe un aspecto de gran importancia y es el área de superficie específica. Concretamente, surge el efecto de aumento de superficie específica por unidad de masa, ocasionado por las dimensiones de sus agregados y su morfología. En los minerales de arcilla se cumple la relación de morfología esfera < lámina < fibra, y sobre las partículas más pequeñas se incrementa la superficie específica. Por lo tanto, cuanto más pequeña es la dimensión de este agregado mineral, mayor será la superficie específica, y a su vez mayor carga eléctrica (Lambe y Whitman, 1969). Otro aspecto importante es la capacidad de disolución de arcillas dentro de las soluciones (Ehrlich y Wygal, 1977). Tagavifar *et al.* (2018) observaron un incremento de disolución de minerales arcillosos dentro de soluciones cuando el pH es alto, asociándose a la capacidad de

intercambio catiónico de estas especies por sus arreglos estructurales. Este efecto concordó muy bien en las fracciones de arcillas presentes en el medio poroso bajo análisis.

En resumen, para esta sección se observó que a pesar del mayor contenido de minerales de carbonato dentro del conjunto de minerales que compone la matriz rocosa, éstos no ejercen un dominio significativo de la carga eléctrica en el conjunto integral de minerales. La razón de esto va orientada principalmente a la superficie específica de estos minerales como especie individual. Tomando como referencia el valor reportado por Tagavifar *et al.* (2018) de $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$, el valor en este estudio fue de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ del material. Por tanto, se considera que las especies de carbonatos en las muestras de estudio presentan aproximadamente una carga de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, (tomando como referencia la indicada por Tagavifar *et al.*, (2018)). En consecuencia, se asume que el resto de las especies minerales conformadas por silicatos y arcillas presentan un valor más alto en el área específica que afecta directamente a la carga eléctrica. Esto se reflejó en el gráfico del potencial zeta, al presentar extensamente carga negativa sobre casi todo el rango de pH en las soluciones correspondientes para muestra de los afloramientos de Amaxac y Chicontepec.

8 Espectroscopía infrarroja

8.1 Introducción

El análisis de espectroscopía infrarroja es una técnica experimental que permite medir proporciones de “absorbancias infrarrojas” a diversos materiales y en variables estados naturales, es decir, en fases sólidas, líquidas o gaseosas. La teoría de absorción infrarroja se basa en la radiación electromagnética. Para la cual debe considerarse el espectro electromagnético de la luz que presenta diferentes tipos de distribuciones de radiación electromagnética de acuerdo con sus frecuencias y longitudes de onda.

La luz por su parte se comporta en forma dual, es decir, como onda o como fotón (en forma de partícula). Partiendo de este hecho, se conoce que la velocidad de luz es de 2.99792458×10^8 km/s y puede disminuir a medida que se propaga en otros materiales o medios como el aire, agua, entre otros. La luz como onda presenta la propiedad de tener una porción magnética y otra eléctrica, y al propagarse genera una perturbación electromagnética de forma oscilatoria como se ilustra en la Figura 8.1.

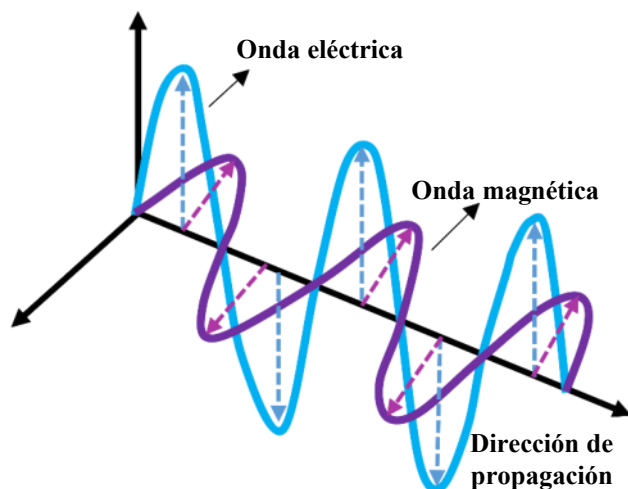


Figura 8.1. Representación esquemática de la propagación de la luz mostrando perturbación oscilante de carácter electromagnético.

Fuente: Modificado de Mondragón (2017).

Existen diferentes tipos de ondas electromagnéticas que varían en función de la longitud de onda (λ) y frecuencia (ν) de propagación, de las cuales se asume que viajan a la velocidad de la luz (c) por lo que se relacionan con la siguiente ecuación (Mondragón, 2017):

$$c = \lambda \nu \quad (3)$$

Sobre las características que destacan a las ondas electromagnéticas es, transportar energía de un lugar a otro. Max Plank (1900) afirmó que la radiación de las ondas es en forma de cuantos, es decir, paquetes de energía con una frecuencia determinada, llamada fotones (por Albert Einstein), siendo expresada como:

$$E = h\nu \quad (4)$$

Donde E representa la energía de un cuanto o fotón; h es la constante planteada por Plank que equivale a 6.63×10^{-34} ; ν representa la frecuencia de propagación. Así la ecuación queda convertida en la siguiente expresión:

$$E = h(c / \lambda) \quad (5)$$

Para esta última ecuación debe tenerse en cuenta que, si la luz viaja en otro medio diferente al vacío absoluto, la constante se toma bajo la relación de c/n , siendo n la representación del índice de refracción del medio donde se encuentre viajando la luz (Mondragón, 2017). De esta manera la ecuación anterior se expresa en la forma siguiente:

$$E = h(c / n\lambda) \quad (6)$$

Bajo esta última expresión queda planteada que la energía transportada por una onda electromagnética es función del cambio de longitud de onda, y a menor longitud de onda más cantidad de energía posee (Mondragón, 2017). Volviendo a los fundamentos de la técnica de espectroscopía infrarroja, ésta involucra la interacción de las moléculas con energía electromagnética. La luz visible, los rayos X, las microondas, las ondas de radio, y así sucesivamente son todos los tipos de radiación electromagnética (McMurry, 2008) y constituyen el espectro electromagnético.

El espectro electromagnético cubre un intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencias, desde las ondas de radio, en el extremo de la frecuencia más baja hasta los rayos gama, en el extremo de frecuencia más alta (McMurry, 2008). Se divide arbitrariamente en regiones, con la región visible familiar que cubre las regiones infrarrojas y ultravioleta, como se muestra ilustra en la Figura 8.2.

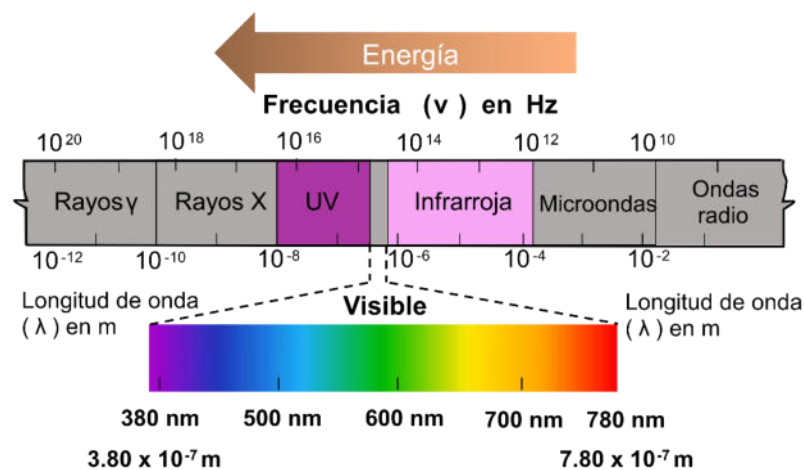


Figura 8.2. Espectro electromagnético con intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencias, se destaca porción visible próxima al centro del espectro.

Fuente: Modificado de (McMurry, 2008).

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo desde justo arriba de la región visible: $7.8 \times 10^{-7} \text{ m}$ a aproximadamente 10^{-4} m . Comúnmente, las longitudes de onda en la región IR se da en micrómetros (μm) y las frecuencias en números de onda en lugar de Hertz (Hz) (McMurry, 2008). El número

de onda ($\tilde{\nu}$) es el recíproco de la longitud de onda en centímetros, por lo que está expresado en unidades de cm^{-1} . Número de onda $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm})$. De esta manera la región IR es de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondiente a las energías de 48.0 kJ/mol a 4.80 kJ/mol (11.5 – 1.15 kcal/mol) (McMurry, 2008).

El análisis de espectroscopía infrarroja se realizó con la finalidad de identificar sobre el material rocoso de los afloramientos Amaxac y Chicontepec, los principales componentes que muestren mayor efecto en la fase líquida de las soluciones preparadas. Por ello el reconocimiento de los grupos funcionales a través de este análisis es fundamental para una mayor comprensión en las reacciones fisicoquímicas entre el material rocoso y las soluciones acuosas y, con la distinción de los grupos funcionales se pueden inferir los minerales con mayor efecto de ionización en el sistema roca-líquido.

8.2 Registro y medición de las partículas en el espectro infrarrojo

El movimiento desarrollado en las longitudes de onda producidas por radiación electromagnética presenta cierta cantidad de energía por las que se mueven constantemente. Sobre los enlaces de las moléculas sometidas a tal absorción se producen principalmente vibraciones de estiramientos y contracciones, donde los átomos se mueven adelante y hacia atrás, como se muestra en la Figura 8.3.

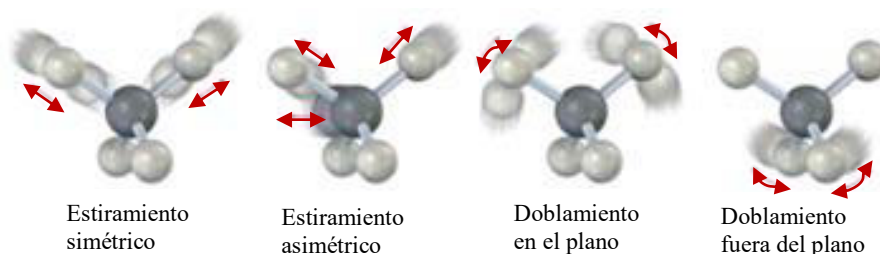


Figura 8.3. Esquema general del movimiento vibratorio en partículas producto de radiación electromagnética.

Fuente: Modificado de McMurry (2008).

La cantidad de energía que contiene una molécula no es variable en forma continua, pero es cuantizada, lo que significa que una molécula únicamente puede estirarse y doblarse a frecuencias específicas que corresponden a niveles de energía

específicas (McMurry, 2008). Explicando el mecanismo de absorción podría decirse que cuando se irradia una molécula con radiación electromagnética, la energía se absorbe si la frecuencia de radiación coincide con la frecuencia de la vibración, resultando de esta absorción de energía, una amplitud incrementada por la vibración (McMurry, 2008).

Cada frecuencia absorbida por una molécula posee un movimiento particular específico, en la que pueden ser distinguidos los tipos de movimientos que tienen las moléculas midiendo su espectro en el infrarrojo. Estos movimientos pueden interpretarse a partir del espectro registrado, identificándose los tipos de enlaces correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula. A manera de ejemplo, la Tabla 8.1 señala las absorciones infrarrojas características y establecidas en algunos grupos funcionales que componen a diferentes moléculas.

Tabla 8.1. Absorciones características en el espectro infrarrojo de algunos grupos funcionales.

Grupo Funcional/Enlaces	Absorción (cm ⁻¹)	Intensidad
Alcano C-H	2850 - 2960	Media
Alqueno =C-H C=C	3020 – 3100 1640 - 1680	Media Media
Alquino ≡C-H C≡C	3300 2100 - 2260	Fuerte Media
Haluro de alquilo C-Cl C-Br	600 – 800 500 - 600	Fuerte Fuerte
Alcohol O-H C-O	3400 – 3650 1050 - 1150	Fuerte, amplia Fuerte
Amina N-H C-N	3300 – 3500 1030 - 1230	Media Media
Compuesto carbonílico C=O	1670 - 1780	Fuerte
Ácido carboxílico O-H	2500 - 3100	Fuerte, amplia

Fuente: McMurry (2008).

Los espectros de infrarrojo sirven como huellas digitales únicas en cada compuesto. Siendo la región más compleja, considerada desde 1500 cm⁻¹ hasta cerca de 400 cm⁻¹, conocida como la “región de huella digital”, como se ilustra en la Figura

8.4. Así, si dos muestras tienen espectros de infrarrojo idénticos, lo más seguro es que se trate de compuestos idénticos, siendo de gran utilidad para la distinción de las moléculas a partir de los patrones de grupos funcionales más frecuentes (McMurry, 2008).

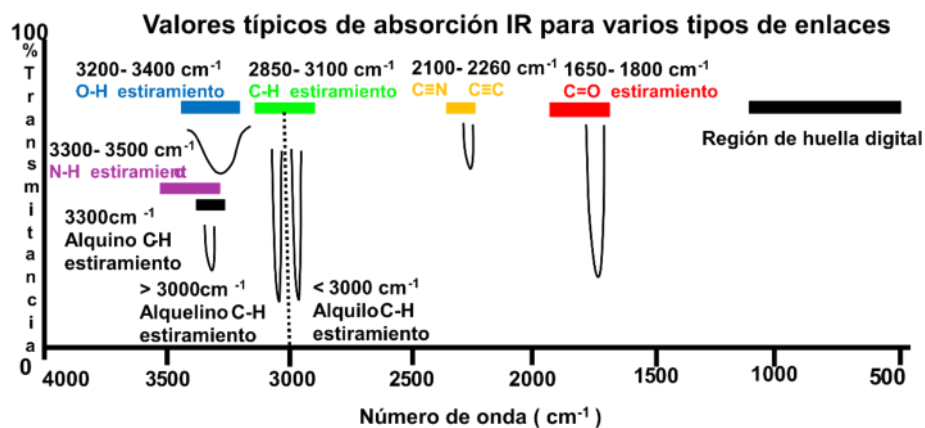


Figura 8.4. Bandas de absorción de grupos funcionales más frecuentes.

Fuente: https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/.

En el análisis de esta técnica no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil, porque la mayoría de los grupos funcionales tienen bandas de absorción característica en el infrarrojo que no cambian de un compuesto a otro. Los modos normales de vibración pueden coincidir en muchas moléculas, pero no tienen la misma frecuencia de vibración debido a que dependen de las masas en los átomos involucrados y en las fuerzas de sus enlaces (Mondragón, 2017).

Con la técnica de espectroscopía de infrarrojo se puede observar el resultado de la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra analizada. Por su parte, el espectro de infrarrojo es una representación gráfica compuesta de picos, en donde el eje de las abscisas están los valores del intervalo de números de onda ($1/\text{cm}$), mientras que en el eje de ordenadas se despliegan los porcentajes de transmisión o valores de intensidad de absorción, como se muestra en la Figura 8.5A-B. Cada pico en un espectro infrarrojo representa un tipo de vibración específica, por lo que el

espectro representa los estados excitados producidos al hacer un barrido en todo el intervalo de longitudes de onda en el infrarrojo medio.

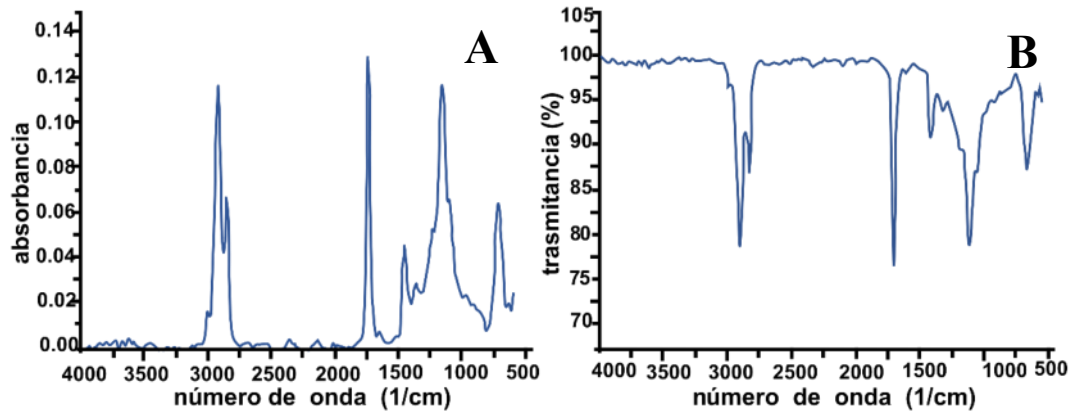


Figura 8.5. Gráficos de espectros de infrarrojo representados por absorbancia y transmitancia. (A) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores de absorbancia. (B) Banda de espectro infrarrojo registrado con valores porcentuales de transmitancia.

8.3 Preparación de muestras

Para el caso de estudio se usaron muestras de roca pulverizadas para la obtención de los espectros infrarrojos (ver Figura 8.6). Se obtuvieron comprimidos en forma de pastillas con el material rocoso finamente pulverizado. La finalidad fue conseguir un cristal producido por el efecto de la presión entre las partículas finamente mezcladas. Además, se utilizó una sal adecuada para la conducción electromagnética sobre el sistema óptico interno del equipo, tal como se muestra en la Figura 8.7, y que simultáneamente no absorba la radiación infrarroja.



Figura 8.6. Muestras de rocas pulverizadas y destinadas al análisis de espectroscopía infrarroja. M3 corresponde al afloramiento Amaxac y M2 al afloramiento Chicontepec.

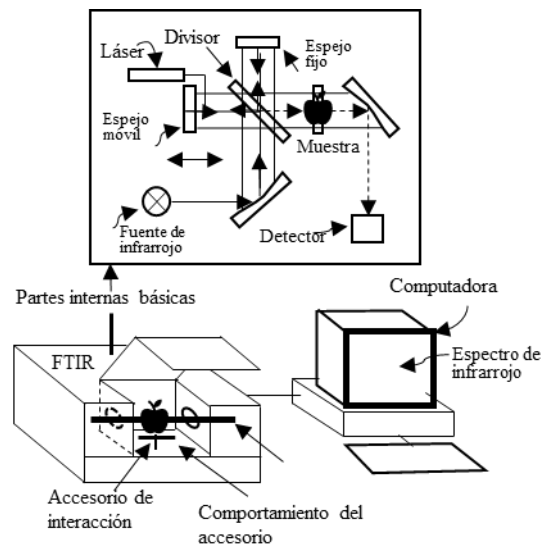


Figura 8.7. Esquema general de equipo mostrando los componentes principales para el funcionamiento de radiación infrarroja.

Fuente: Modificado de (Mondragón, 2017).

Se deben secar las pastillas a 110 °C para eliminar la humedad en una estufa alrededor de 15 minutos. De esta manera, en el mortero de ágata se vertieron paulatinamente 3 mg de cada roca para molerla hasta el punto de quedar adherida el polvo en las paredes internas del mortero (ver Figura 8.8).



Figura 8.8. Muestra de roca molida en mortero de ágata para la elaboración de pastillas requeridas en el análisis de espectroscopía infrarroja.

Una vez que las muestras están pulverizadas, se procedió a comprimirlas con la ayuda del martillo que posee el equipo, como se muestra en la Figura 8.9A-B. Haciendo uso del martillo se aplicó la presión suficiente para formar la pastilla transparente requerida para dicho análisis.

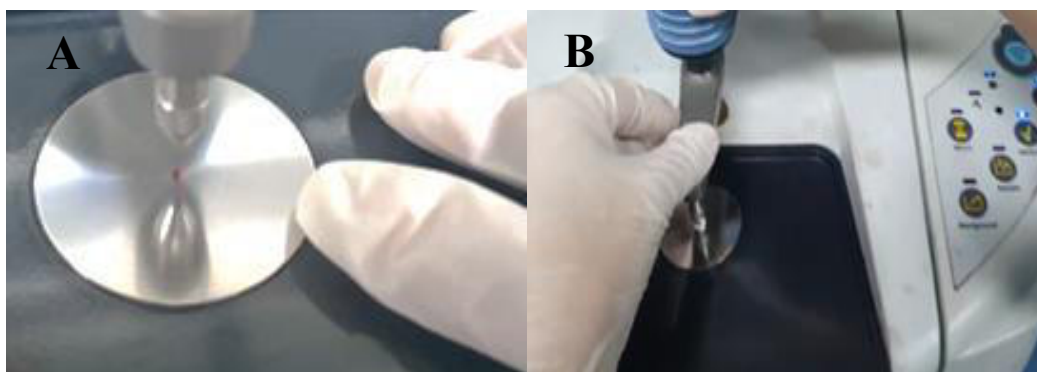


Figura 8.9. Aplicación de compresión en muestras de rocas utilizando el componente de martillo del espectrofotómetro. (A) y (B) Muestran la pieza de martillo utilizada del espectrofotómetro infrarrojo, destacando sobre éste el procedimiento de compresión del material rocoso que generó las pastillas.

El espectro infrarrojo de las muestras de rocas se registró usando el equipo de espectrómetro infrarrojo transformado de Fourier, de marca Thermo Scientific Nicolet, modelo iS10, WI EE, como se ilustra en la Figura 8.10. Mediante la técnica

se obtuvieron los intervalos de los números de ondas en un rango de frecuencia de 450 a 4000 cm^{-1} , realizando un total de 32 barridos y con una resolución de 8 cm^{-1} .



Figura 8.10. Equipo de espectroscopía infrarroja del laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.

8.4 Resultados y análisis

Se utilizó la técnica de absorción en el infrarrojo para identificar los grupos funcionales correspondientes a los minerales más propensos a ionizarse contenidos en las muestras de rocas. Este análisis ayudó a identificar los iones de la fase acuosa que interactúan de modo físico y químico con la superficie rocosa. Los grupos funcionales se identificaron a partir del análisis de espectroscopía de infrarrojo mediante la transformada de Fourier, partiendo de la obtención de sus espectros correspondientes como se ilustra en la Figura 8.11A-B.

La información de los espectros indica la secuencia de bandas de absorción en un intervalo de frecuencias dentro de la zona infrarroja. Cada banda representa una transición que involucra niveles de vibración y cambios de energía que ocurren en un enlace atómico específico de la molécula. En este sentido, las muestras de rocas correspondientes a los afloramientos Amaxac y Chicontepec desarrollaron varios picos atribuidos a los enlaces de los compuestos contenidos en los mismos, como se muestra en la Tabla 8.2. Estos picos están localizados en bandas bien establecidas y documentadas teóricamente en diversos textos científicos.

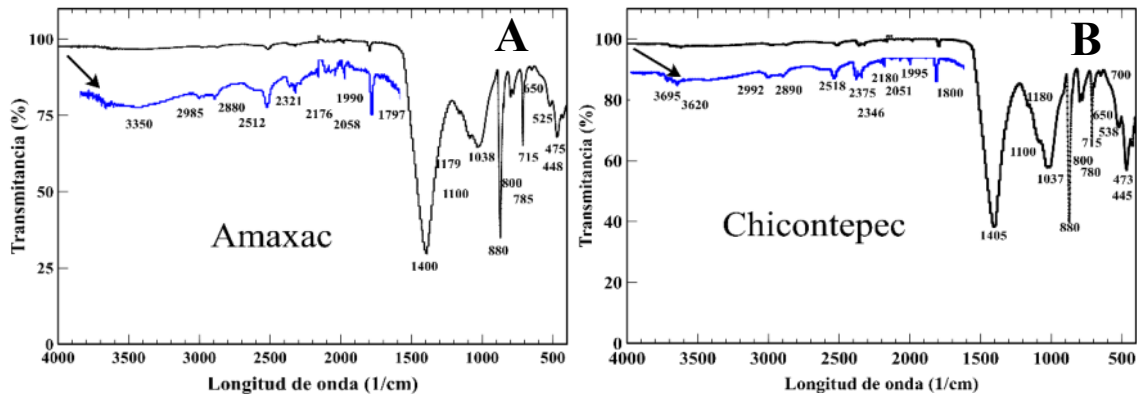


Figura 8.11. Espectros infrarrojos obtenidos de las muestras de afloramientos Amaxac y Chicontepec. En los espectros A y B destacan de color azul los valores de banda en la zona media, donde se identificaron los principales grupos funcionales de carbonatos y silicatos que confirman los resultados obtenidos en los análisis de DRX y MEB.

Los valores de bandas de absorción infrarroja obtenidos fueron cuidadosamente comparados con los reportados en la literatura, tomando en cuenta los rasgos característicos de los principales grupos funcionales correspondientes a los minerales mayoritarios, determinados por medio de los análisis de DRX y MEB. Adicionalmente, el análisis potencial zeta complementó ésta al reconocer que tales minerales distinguidos presentaron un mayor dominio iónico con respecto al comportamiento eléctrico superficial.

En este sentido, la búsqueda e interpretación específica se basó en minerales como: calcita, cuarzo, ilita y caolinita, permitiendo establecer la asociación de sus grupos funcionales, como están descritos en la Tabla 8.2. Estos grupos funcionales son responsables del comportamiento sobre la superficie del material rocoso, ejerciendo el mayor dominio en los sitios activos. Siendo esta información muy importante para la comprensión de la interacción entre los iones disueltos en la superficie y en el sistema acuoso bajo estudio. En este sentido, en la Tabla 8.2 se han identificado los principales iones que entran en contacto en la solución, y que coadyuvan a explicar los efectos fisicoquímicos como adsorción, ionización

(protonación o donación de iones) durante la recuperación química mejorada de aceite.

Tabla 8.2. Valores de absorción de las bandas registradas por espectroscopía de infrarrojo, indicando los grupos funcionales involucrados en muestras de los afloramientos Amaxac y Chicontepec.

Amaxac (cm ⁻¹)	Chicontepec (cm ⁻¹)	Asignación de grupos funcionales
----	3695	O-H/Al---O-H “posición estiramiento” [*]
3350	3620	Il (a 3350), Ka/Il (a 3620) “minerales arcillosos” [***]
2985	2992	C-H “estiramiento simétrico” [*]
2880	2890	C-H “estiramiento asimétrico” [*]
2512	2518	CaCO ₃ “iones de mineral de calcita” [***]
2321-1990	2375-1995	“rango indeterminado”
1797	1800	Vibración simétrica de iones de CO ₃ [**]
1400	1405	Vibración asimétrica de iones de CO ₃ [**]
1179	1180	SiO ₂ “iones de mineral de cuarzo” [***]
1100	1100	Ka “iones de mineral de caolinita” [***]
1038	1037	Si-O “estiramiento”, “minerales de arcilla” [*]
880	880	Vibración asimétrica de iones de CO ₃ [**]
800	800	OH deformación vinculada a Al ⁻³ , Mg ⁻² [*]
785	780	Si-O “iones de mineral de cuarzo” [*]
715	715	Vibración simétrica de iones de CO ₃ [**]
---	700	Si-O “iones de mineral de cuarzo” [*]
650	650	Si-O-Si “doblamiento” [*]
525	538	Fe-O, Fe ₂ O ₃ , Si-O-Al “estiramiento” [*]
475	473	Si-O-Si “doblamiento” [*]
448	445	Il “iones de mineral de ilita” [***]

Fuente empleada: Los rangos de las bandas fueron considerados por varios autores: [*] Saikia y Parthasarathy (2010). [**] Rodríguez-Blanco *et al.*, (2011). [***] Chukanov (2014).

Parte III. Evaluación de surfactantes

9 Evaluación de la aplicación de surfactantes

9.1 Aplicación de surfactantes para recuperación mejorada de petróleo

La aplicación de recuperación terciaria o mejorada de aceite (*EOR*, por sus siglas en inglés) se inició en la industria petrolera para aumentar el factor final de recuperación, siendo aplicados como métodos adicionales que agregarían energía a los campos. Con el paso del tiempo, se estableció el término correcto como “recuperación mejorada”, nombrando de esta manera los procesos de inyección que se aplican a los yacimientos o campos, después de su explotación primaria y secundaria (CNH, 2012). De esta manera, como se ilustra en la Figura 9.1, se exponen las diferentes categorías que pueden ser aplicadas para mejorar el factor de recobro de los hidrocarburos, resaltándose el método de inyección de químicos que ha sido objeto de este estudio, específicamente con el empleo de surfactantes para la modificación de mojabilidad y reducción de tensión interfacial, parámetros importantes que favorecen el aumento de recuperación final de aceite.

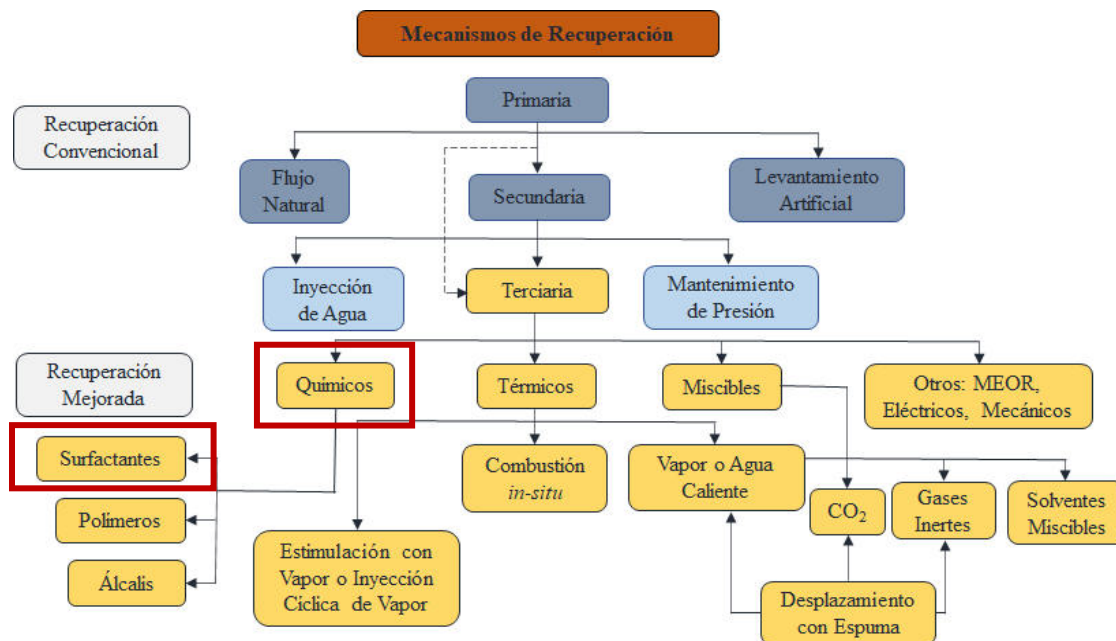


Figura 9.1. Esquema de clasificación de los métodos de recuperación.

Fuente: Modificado de CNH (2012).

La implementación de métodos de *EOR* incluye los procesos de invasión de fluidos en el yacimiento, representados por inyección de químicos o gases y/o energía térmica. Los fluidos inyectados deberían mejorar la energía natural existente en el yacimiento, y reflejarse en un mejor desplazamiento de aceite hacia el pozo productor. El mecanismo de recuperación mejorada se refiere a las condiciones formadas por las interacciones entre los fluidos inyectados y el aceite, ya sea ocasionando la disminución de la tensión interfacial, la expansión del aceite (movilizando el aceite remanente de los espacios porosos inaccesibles), la reducción de viscosidad del aceite y la alteración de la mojabilidad (Belhaj *et al.*, 2020).

Por su parte, la recuperación química mejorada (*cEOR*, por sus siglas en inglés) consiste en la invasión de polímeros, surfactantes y alcalinos, y sus combinaciones. El efecto de cada tipo de químico es diferente, y el mejoramiento adquirido de cada uno influirá en la recuperación por diferentes mecanismos (Buchgraber *et al.*, 2006; Dang *et al.*, 2011), según sea el efecto con el medio poroso. En la actualidad, existen muchos estudios relacionados de *cEOR* considerando los compuestos tensoactivos CTAB, DTAB y SDS, aplicados principalmente en carbonatos y minerales puros como calcita y sílice, debido a su fácil acceso y manejo en la preparación de soluciones de inyección, como fue mencionado en la Introducción de este estudio. Tales tensoactivos se analizan en la presente investigación doctoral.

Como se mencionó anteriormente, las muestras de rocas fueron extraídas de afloramientos análogos de la Formación Chicontepec, sustituyendo la costosa opción de muestreo de fondo de pozo. De esta forma, la novedad de nuestros estudios es la obtención de las primeras valoraciones del efecto de los surfactantes: CTAB, DTAB, SDS, en este medio poroso considerado como roca reservorio no convencional.

Así, el estudio se enfoca en la recuperación mejorada de aceite mediante pruebas experimentales que verifiquen la alteración de mojabilidad en la roca y la reducción de la tensión interfacial entre el aceite y salmuera con la intervención de los surfactantes mencionados. Se busca que las modificaciones eventualmente reduzcan la presión capilar, causante de la retención de aceite dentro de los poros de la roca. Para ello, se expone inicialmente en esta sección los aspectos principales que deben

comprenderse sobre el funcionamiento y aplicación de surfactantes en la recuperación mejorada de aceite.

9.2 Los surfactantes

Los surfactantes son compuestos orgánicos llamados también “agentes activos de superficie”. Son moléculas anfifílicas que contienen una porción polar (de carácter hidrofílico) y una porción no polar (de carácter hidrofóbico) (Belhaj *et al.*, 2020). Los surfactantes han sido llamados de diferentes maneras como agentes activos de superficies, tensoactivos, inclusive en la vieja literatura los señalaron como sales de cadenas parafínicas (Schramm, 2000). El término de surfactante tiene un origen inusual, el cual fue creado y registrado como una marca comercial “*General Aniline and Film Corporation*” a sus productos de superficie activa (Schramm, 2000). Más tarde por los años 1950, la compañía liberó el término para el dominio público de otros usos. Siendo así los surfactantes aquellos jabones provenientes de sales de ácidos grasos con al menos ocho átomos de carbón.

Por ello, los detergentes son surfactantes o mezclas de surfactantes, los cuales son soluciones con propiedades de limpieza, y presentan propiedades interfaciales que alteran o promueven la remoción de una fase en la superficie sólida (Schramm, 2000). Algunos compuestos, como los ácidos grasos de cadenas cortas son anfifílicas o anfipáticos, es decir, tienen una parte que es afín para el medio no polar y una parte que tiene una afinidad al medio polar. Estas moléculas forman monocapas orientadas en las interfases mostrando actividad de superficie, es decir, disminuyen la superficie o tensión interfacial del medio en el cual son disueltas (Schramm, 2000). Tradicionalmente, el grupo polar es llamado cabeza, y la cadena no polar es conocida como cola, dicha estructura se ilustra en la Figura 9.2.

El grupo hidrofílico es usualmente polar, soluble en agua, mientras el grupo hidrofóbico es no polar, insoluble en agua, pero soluble en fases no polares como el aceite. Debido a esta única habilidad de disponer de dos grupos diferentes dentro de la misma molécula, los surfactantes actúan sobre la interfase de dos fases inmiscibles como sucede entre el agua y el aceite, disminuyendo la tensión interfacial (*IFT*, por

sus siglas en inglés) entre estas dos fases. Durante el proceso de disminución de la tensión interfacial, la parte hidrofílica del surfactante permanece dentro del agua, mientras la parte hidrofóbica trata de permanecer dentro del aceite, haciendo contacto entre las dos fases y causando la reducción de *IFT* (Sagir *et al.*, 2020). El grupo polar o iónico que usualmente interacciona intensamente con un ambiente acuoso se solvata mediante interacciones de dipolo-dipolo o ion-dipolo. En efecto, esta naturaleza del grupo polar se usa para clasificar los diferentes surfactantes (Schramm, 2000), y basados en la carga de la cabeza se distinguen los surfactantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfotéricos (Kamal *et al.*, 2019).

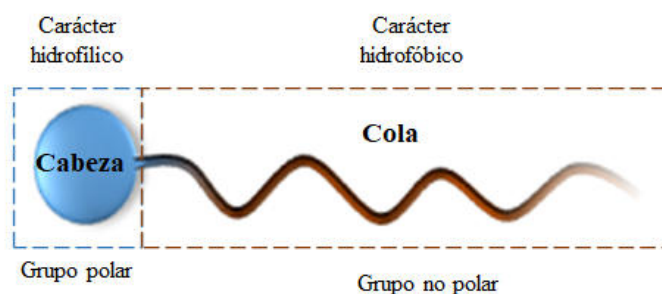


Figura 9.2. Estructura básica de los surfactantes.

9.3 Clasificación de los surfactantes

De acuerdo con la naturaleza de la cabeza hidrofílica los surfactantes son distinguidos en cuatro tipos y esta clasificación está basada en la carga eléctrica que presente el grupo polar de la cabeza de la molécula de surfactante (Belhaj *et al.*, 2020). Estos tipos de surfactantes son: catiónicos, aniónicos, no iónicos, y anfotéricos (Sagir *et al.*, 2020). Sin embargo, existe otro compuesto relativamente nuevo en los surfactantes, conocido como Gemini (contiene más de una cabeza y cola semejantes, agrupados por separado). Los surfactantes, además de ser empleados para disminuir la tensión interfacial entre las fases de aceite y salmuera dentro de la aplicación de *EOR*, también pueden modificar la mojabilidad de la roca, y ser recomendados como complementos de los fluidos de perforación para evitar el daño en la formación (Kamal *et al.*, 2019).

9.3.1 Surfactantes catiónicos

Presentan carga eléctrica positiva en la cabeza del compuesto cuando se disuelven en la solución (Sagir *et al.*, 2020). La Figura 9.3 muestra la estructura general de estos compuestos orgánicos. Los más utilizados en recuperación mejorada de aceite son las sales cuaternarias de amonio (Kamal *et al.*, 2019). Se consideran como potenciales en la aplicación de yacimientos de carbonatos, y han probado ser más efectivos que los aniónicos y no iónicos en la alteración de mojabilidad por adsorción en la superficie de roca (Jarrahian *et al.*, 2012, y Kumar *et al.*, 2016). Su mecanismo parte principalmente de formar pares de iones con los grupos de carboxilato adsorbidos (-COO^-) sobre la superficie rocosa, equilibrados mediante fuerzas electrostáticas e interacciones hidrofóbicas (Standnes y Austad, 2000). El producto no se disuelve en la fase acuosa, sino que permanece en las micelas del surfactante o queda disuelto en la fase del aceite. Así, esta desorción orgánica del material es irreversible y, por tanto, también es invariable en la mojabilidad de la superficie rocosa (Standnes y Austad, 2000; Kumar *et al.*, 2016; Kamal *et al.*, 2017).

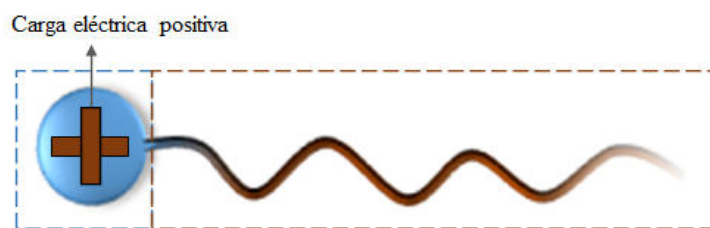


Figura 9.3. Estructura general de los surfactantes catiónicos.

9.3.2 Surfactantes aniónicos

Los surfactantes aniónicos son los más importantes y empleados ampliamente en las aplicaciones industriales, domésticas y de recuperación mejorada de aceite. Dentro de soluciones acuosas, su cabeza presenta carga negativa como se ilustra en la Figura 9.4. Los ejemplares más conocidos de esta categoría corresponden a los sulfatos, sulfonatos, fosfatos y carboxilatos (Sagir *et al.*, 2020). En general, los surfactantes aniónicos se consideran menos efectivos en rendimiento sobre rocas carbonatadas, comparados con otros tipos de surfactantes (Jarrahian *et al.*, 2012).

Estos forman una capa sobre la capa orgánica adsorbida mediante interacción hidrofóbica, formando una estructura de doble capa sobre la superficie de la roca. En este sentido, se considera que la interacción hidrofóbica inducida por los surfactantes aniónicos es una conexión relativamente débil, y la desorción de carboxilatos y su alteración en la mojabilidad, es probablemente reversible (Standnes y Austad, 2000b).

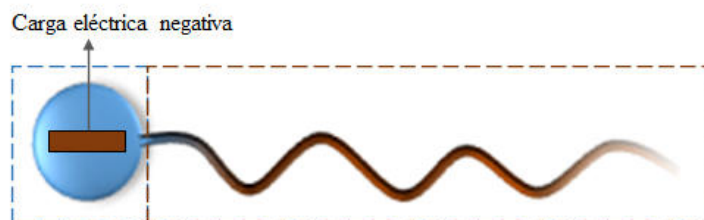


Figura 9.4. Estructura general de surfactantes aniónicos.

De los surfactantes aniónicos, los sulfatos son los más tolerantes a los iones multivalentes con respecto a los sulfonatos, y son los más usados en condiciones de temperaturas bajas (Hirasaki y Zhang, 2004). A temperaturas altas los sulfonatos son la mejor opción, debido a que estos tienen mejor tolerancia a la temperatura que los sulfatos (Gupta *et al.*, 2009). En general, los surfactantes aniónicos tienen potencial de modificar la mojabilidad bajo condiciones únicamente de salmueras con salinidad baja, especialmente en concentración de iones divalentes bajos, es decir, de Mg^{2+} y Ca^{2+} (Chen y Mohanty, 2013).

9.3.3 Surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos no presentan carga eléctrica o hidrofílica en la cabeza, por lo que no se ionizan en la fase acuosa. En la Figura 9.5 se muestra la estructura básica de este tipo de surfactante. La solubilidad de estos compuestos está influenciada por varios factores donde están relacionados los enlaces de hidrógeno y las interacciones de las fuerzas *van der Waals*. Por ello, un incremento en la temperatura aumenta la energía térmica que debilita los enlaces de hidrógeno, produciendo una insuficiente disolución del surfactante en el agua, manifestada con la turbidez en la solución. (Kamal *et al.*, 2017).

Así, los factores más importantes para las disoluciones con estos compuestos relacionan a la temperatura y el alto grado de salinidad, los cuales influyen en la estabilidad de la solución de surfactantes no iónicos (insolubles a una temperatura específica). Los surfactantes no iónicos en general, no son buenos modificadores de mojabilidad, debido a su escasa estabilidad en soluciones bajo condiciones de yacimiento (Kamal *et al.*, 2019). Los surfactantes no iónicos de mayor uso son conocidos como surfactantes etoxilados (Holmberg *et al.*, 2002). Para este tipo de tensoactivo, su mayor empleo es como agente solvente y cosurfactante, siendo los más representativos de este tipo: alcohol polietoxilado, alcohol polipropoxilado y etoxilato de alquifenol (Sagir *et al.*, 2020).

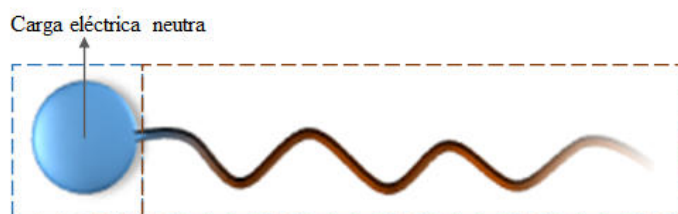


Figura 9.5. Estructura general de surfactantes no iónicos.

9.3.4 Surfactantes anfotéricos

Son moléculas que tienen ambas cargas, positivas y negativas en la cabeza y permanecen neutras eléctricamente como se muestra en la Figura 9.6. Los iones de amonio o piridinio son ejemplos de las partes positivas y las partes negativas de estos compuestos. Puede estar conformada por fosfatos, carbonatos, sulfonatos o sulfatos (Kumar y Mandal, 2018). En la aplicación se consideran versátiles debido a sus propiedades estructurales, siendo compatibles con otros surfactantes (Seredyuk *et al.*, 2001).

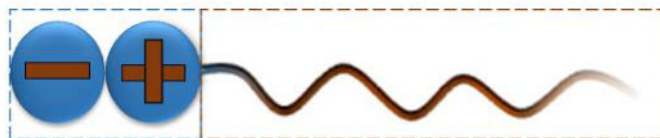


Figura 9.6. Estructura básica de surfactantes anfotéricos.

La carga de la cabeza va a depender del pH de la solución acuosa del surfactante. Por ejemplo, en betáinas cuando el pH es menor a 7 la carga de la cabeza sería positiva, debido a la formación de iones cuaternarios de amonio; sí el pH es mayor de 7, la carga sería negativa, convirtiéndose en una sal (Sagir *et al.*, 2020). Por otro lado, las betáinas son muy conocidas por su gran capacidad en la generación de espumas, y recientemente se ha reportado su empleo en aplicaciones de recuperación química mejorada en condiciones de alta salinidad y elevadas temperaturas (Sagir *et al.*, 2020; Belhaj *et al.*, 2020; Kumar y Mandal, 2018; Kamal *et al.*, 2017; Al-Amodi *et al.*, 2016). Se recomiendan emplear como cosurfactantes, para combatir y mejorar la tolerancia salina del sistema, sólo que su aplicación en recuperación química mejorada de aceite es limitada por sus elevados costos (Kamal *et al.*, 2019).

9.3.5 Otros surfactantes

Dentro de este grupo se consideran a los Gemini y los derivados de componentes naturales. Los surfactantes denominados Gemini son aquellas moléculas que tienen más de una cabeza y más de una cola, y se encuentran unidos mediante un espaciador (Brycki *et al.*, 2017). Su estructura está ilustrada en la Figura 9.7, donde el espaciador puede estar ubicado entre las cabezas o colas, para los cuales existen diferentes tipos de espaciadores. Los surfactantes Gemini más estudiados están referidos al tipo m-s-m, donde “m” es el número de átomos de carbono en la cadena alquil, y “s” es el número de átomos de carbono del espaciador. Los estudios de estas sustancias están principalmente enfocados en el potencial de reducir la tensión interfacial y en sus propiedades de reología (Sagir *et al.*, 2020).

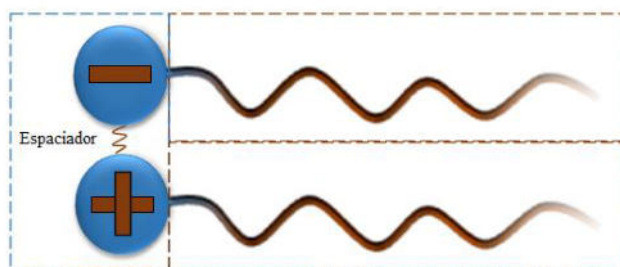


Figura 9.7. Estructura básica de surfactantes Gemini.

9.4 Características funcionales de los surfactantes en la aplicación de EOR

Los surfactantes poseen cuatro propiedades fundamentales que son: la concentración micelar crítica “CMC”, la temperatura *Krafft*, el balance hidrofílico-lipofílico “*HLB*” (por sus siglas en inglés) y el punto de nube “*CP*” (por sus siglas en inglés), las cuales están muy relacionadas a la estructura del surfactante (Kamal *et al.*, 2019). Los surfactantes candidatos para aplicaciones de recuperación mejorada de aceite con especies químicas deben presentar dentro de sus propiedades una buena estabilidad térmica a temperatura de yacimiento, la habilidad de disminuir la tensión interfacial a 10^{-3} mN/m, baja adsorción sobre la roca yacimiento (menor a 1 mg/g de roca), tolerancia salina a concentraciones semejantes del yacimiento y la disponibilidad comercial a un costo aceptable (Kamal *et al.*, 2017).

Los surfactantes forman una fase media ideal en las micro emulsiones del aceite y agua, las cuales son necesarias para obtener valores bajos a ultra bajos (en el mejor caso) de tensión interfacial. Así, el tiempo de permanencia de los surfactantes dentro de los yacimientos puede tomar algunas semanas, y los candidatos deben poseer estabilidad térmica a largo plazo. Por ello es de gran importancia determinar la capacidad del surfactante para disminuir la tensión interfacial y el grado de adsorción sobre la superficie de la roca yacimiento sea mínima (Kamal *et al.*, 2017).

Por otro lado, también es importante hacer referencia del mecanismo que se busca afectar en el aceite retenido en el medio poroso. Por ello se debe comprender los efectos que pueden ser alterados favorablemente en este punto, con la intervención de los surfactantes mezclados en los fluidos de inyección. Partiendo del objetivo fundamental, que es movilizar el aceite atrapado en forma de gotas inmóviles, condición ocasionada por las grandes fuerzas capilares que coexisten entre el aceite y agua dentro de los poros. Para ello, se menciona a continuación algunos conceptos claves que involucran a parámetros como: tensión interfacial, número capilar, presión capilar, permeabilidad y mojabilidad, los cuales conducen a una mayor comprensión sobre la optimización de estos mecanismos en el medio poroso.

9.4.1 Número capilar (Nc)

El número capilar (Nc) es un término adimensional empleado en análisis de flujo de fluidos, donde están involucradas las fuerzas viscosas con las fuerzas de tensión superficiales o interfaciales. Como referencia útil se tiene que los valores de Nc mayores a 1 indican que las fuerzas viscosas tienen el dominio sobre las fuerzas interfaciales. En la condición contraria, donde los valores de Nc son menores de 1, se asocian a fuerzas viscosas insignificantes, respecto a las fuerzas interfaciales. Bajo condiciones de flujo a nivel de poros, en yacimientos se tiene como referencia cifras muy bajas de $\sim 10^{-6}$.

Para comprender este término y reconocer su importancia en este tema se debe extender el contexto al siguiente planteamiento: En las operaciones petroleras, una vez que se finalizan los procesos de recuperación secundaria (inyección de agua), existe dentro del yacimiento el aceite considerado como remanente, el cual está básicamente gobernado por la razón de dos fuerzas. Por un lado, las fuerzas viscosas (Fv) tratan de movilizar el aceite, mientras que, por otro lado, las fuerzas capilares (Fc) retienen al aceite en los poros donde se encuentran atrapado. La relación de estas dos fuerzas es muy importante y puede comprenderse con la siguiente ecuación (Sagir *et al.*, 2020):

$$Nc = Fv/Fc = v\mu/(\sigma(\cos\theta)) \quad (7)$$

Donde:

v corresponde a la velocidad del fluido

μ corresponde a la viscosidad del fluido

σ corresponde a la tensión interfacial

$\cos\theta$ corresponde al ángulo de contacto

Para esta situación es fundamental tener en cuenta que la disminución de la saturación de aceite residual no sucederá mientras el número capilar, Nc no aumente de forma drástica, por lo que es crucial modificar la condición de estos parámetros mencionados. Sin embargo, al relacionar el Nc con la tensión interfacial se puede comprender el fundamento que se busca al involucrar los surfactantes en el sistema de roca-fluidos.

9.4.2 Tensión interfacial

Una forma simple de comprender el efecto de este parámetro para la aplicación de recuperación mejorada de aceite puede visualizarse en la ecuación 7. Sheng (2015) señala tres formas que involucran al número capilar (Nc), el cual puede ser optimizado, disminuyendo las fuerzas capilares del medio poroso, tomando como base el Nc y omitiendo la expresión del $\cos\theta$. Estos modos consisten en:

- 1) El aumento de la velocidad del fluido de inyección (u)
- 2) El aumento de la viscosidad del fluido de desplazamiento (μ)
- 3) La reducción de la tensión interfacial (σ)

Sin embargo, Sheng (2015) afirma que un aumento en las condiciones de las primeras dos formas es bastante difícil de alcanzar en el campo, para poder obtener un aumento considerable, en el orden de 1000 veces con respecto al Nc . En contra parte, se tiene el conocimiento de que la disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el agua por acción de surfactantes (con valores iniciales de 20 ó 30 hasta 10^{-3} mN/m, (Sagir *et al.*, 2020)) puede llegar a incrementar o inclusive superar los valores del número de capilar (en el orden de 1000, (Sheng, 2015)), que representan la condición ideal para reducir drásticamente dichas fuerzas capilares que retienen el aceite en los poros, y que en consecuencia van a conducir que estas porciones de aceite atrapados en el medio poroso puedan unirse con el resto (dentro de bancos de aceite existentes en el yacimiento), traduciendo este hecho en un mayor recobro de aceite en la producción.

En este proceso puede suceder un mecanismo muy interesante, al generarse entre las fronteras de la fase aceite y la fase agua lo que se conoce como microemulsiones, producidas por la mezcla de estas fases con el surfactante (Sagir *et al.*, 2020). A partir de este producto en donde puede estudiarse y controlar experimentalmente el comportamiento de estas fases inmiscibles, se definen diferentes escenarios en el que se varíe la concentración del surfactante, la concentración de salinidad en las salmueras, la temperatura, y las propiedades de los aceites, los cuales son útiles para simular condiciones del yacimiento.

Dentro de las fases de microemulsión pueden ocurrir tres efectos importantes que caracterizan el comportamiento de fases en equilibrio del aceite-agua-surfactante, conocidos mediante la clasificación de Winsor (Sagir *et al.*, 2020):

Winsor Tipo I, describe que toda la porción de agua y una parte del aceite se solubilizan, conocida también como microemulsión inferior (ver Figura 9.8).

Winsor Tipo II, presenta las condiciones inversas a la anterior, es decir, toda la fase del aceite y una pequeña parte del agua se solubilizan por efecto del surfactante, posicionando ésta por encima de la fase del agua, por ello también es conocida como microemulsión superior (ver Figura 9.8).

Winsor Tipo III, describe a un sistema en equilibrio donde se forma una densidad intermedia para el aceite y el agua, formando una fase media, presentando el exceso de aceite por encima y al mismo tiempo el exceso de agua por debajo, como se muestra en la Figura 9.8. Por tanto, es también conocida como microemulsión de fase media. Representa el mayor interés de adquirir en los mecanismos producidos por recuperación mejorada de aceite, debido a que en esta ocurren disminuciones ultra bajas entre el aceite y entre el agua, siendo la condición ideal para optimizar la aplicación de este método.

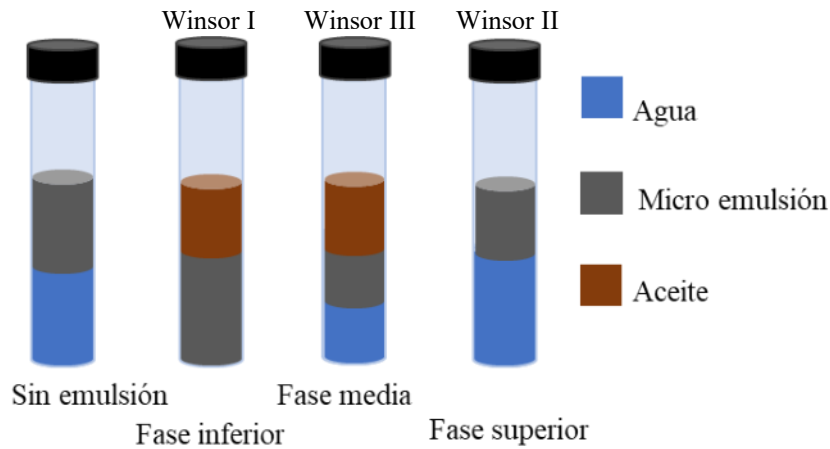


Figura 9.8. Microemulsiones representativas del comportamiento entre las fases inmiscibles de aceite y agua en presencia de surfactantes. La fase media señala el comportamiento referido a Winsor Tipo III. Fuente: Modificado de Sagir *et al.* (2020).

9.4.3 Mojabilidad

La mojabilidad se refiere a la preferencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles (Sagir *et al.*, 2020). Esta condición de una roca de yacimiento controla la distribución y el movimiento de los fluidos inmiscibles, como el aceite y el agua, a través de los espacios porosos (Spinler y Baldwin, 1997). La información de la mojabilidad es fundamental para la comprensión del carácter del flujo multifásico en los yacimientos, donde se busca que el aceite migre desde la matriz rocosa hacia los pozos que producen el hidrocarburo, siendo este punto determinante en la recuperación mejorada de aceite.

Dentro de un yacimiento, la mojabilidad es principalmente dependiente de la composición química de la roca, de la composición de los fluidos que están en contacto con esta como el agua y el aceite, y de otros factores como la saturación inicial del agua y temperatura del yacimiento. La mojabilidad es una de las propiedades más importantes del yacimiento, sus condiciones son esenciales para definir y comprender las interacciones entre los sistemas: roca-agua, roca-aceite, agua-aceite, bajo condiciones de yacimiento (Sagir *et al.*, 2020). Las interacciones de estos sistemas pueden comprenderse mediante la expresión matemática planteada por Young (Sagir *et al.*, 2020):

$$\sigma_{ow} (\cos\theta) = \sigma_{os} - \sigma_{ws} \quad (8)$$

Donde:

σ_{ow} representa la tensión interfacial agua-aceite

σ_{ws} representa la tensión interfacial roca-agua

σ_{os} representa la tensión interfacial roca-aceite

9.4.4 Presión capilar

Teniendo en cuenta los aspectos relacionados a la mojabilidad, la presión capilar puede llegarse a comprender al estar directamente asociada con esta propiedad. Para entrar en contexto se debe considerar que el aceite y el agua se encuentran en contacto con una superficie sólida, donde se formará una curva que representa la interfaz entre ellos. El ángulo de contacto formado entre estos sistemas puede medirse y definir la mojabilidad, y en este estudio se midieron los ángulos de contacto entre el aceite y el sólido (descrito en detalle más adelante) para dicha determinación. Como la interfase es curva, esto ocasiona que la presión se incremente abruptamente para equilibrar la diferencia enorme entre estas fuerzas interfaciales definidas en la ecuación de Young (Sagir *et al.*, 2020), y esta presión se conoce como presión capilar.

En otras palabras, la presión capilar se puede definir como la diferencia de presión entre las presiones de la fase mojante y la fase no mojante dentro de la interfase. Estas fases que son inmiscibles y se encuentran en equilibrio en el medio poroso poseen una distribución de fuerzas dadas por las fuerzas capilares, las cuales dependen del diámetro de poro y de la tensión interfacial entre las fases inmiscibles (Sagir *et al.*, 2020). La presión capilar puede ser determinada mediante la ecuación de Young-Laplace (Sagir *et al.*, 2020):

$$P_C = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma}{r_m} \quad (9)$$

Donde:

P_C es la presión capilar

P_{nw} es la presión de la fase no mojante

P_w es la presión de la fase mojante

σ es la tensión interfacial de las fases inmiscibles

r_m diámetro principal del poro

9.4.5 Permeabilidad

La permeabilidad es una propiedad importante en las rocas yacimientos, debido a que en las actividades de extracción de aceite posee la capacidad o no de transmitir los fluidos a través de los poros en la matriz rocosa, como se extendió en la Sección 3.3. Sin embargo, el hecho de mejorar sus condiciones naturales representa uno de los efectos favorables de los métodos de recuperación química mejorada de aceite. En la recuperación química mejorada el número capilar puede incrementarse por efecto de reducción de la tensión interfacial y modificación de la mojabilidad en la roca, permitiendo la movilidad-desplazamiento eficiente de los fluidos inmiscibles atrapados en los poros, traduciéndose en el incremento y rendimiento de la permeabilidad del medio poroso.

9.5 Los surfactantes en sistemas acuosos

Para exponer los procedimientos que involucran la preparación de soluciones de surfactantes más sales, se iniciará con las implicaciones de estos dos elementos dentro de las soluciones. Se debe considerar que el funcionamiento de las sales dentro de las soluciones acuosas mezcladas con surfactantes se desarrolla bajo ciertas condiciones en las que puedan coexistir. Se manejaron como factores principales la tolerancia a ciertas concentraciones salinas, la estabilidad de estas moléculas en rangos de temperaturas parecidas a las del yacimiento, y la concentración micelar crítica el cual es un parámetro muy importante en los surfactantes. Por ello, en lo sucesivo de esta sección se destacan las interacciones y efectos considerados más importantes para la mejor comprensión del enfoque en *cEOR*.

9.5.1 Comportamiento de los surfactantes en sistemas acuosos

Cuando los surfactantes están mezclados en soluciones acuosas, ellos tienden a ser adsorbidos entre las interfases del aire o del agua. Si su concentración va incrementándose continuamente dentro de la solución, entonces las moléculas del surfactante comienzan a unirse dentro de estructuras bien organizadas, llamadas “micelas”. Las micelas son estructuras dinámicas de moléculas acumuladas que se forman conteniendo usualmente 50 o más moléculas de surfactante (Belhaj *et al.*, 2020) y se rompen en microsegundos a una alta velocidad (Sagir *et al.*, 2020). La concentración mínima necesaria para iniciar la formación de micela es conocida como concentración micelar crítica (CMC), y corresponde a una de las propiedades fundamentales de un surfactante. Muchas de las propiedades de las soluciones con surfactantes cambian después de haber alcanzado la CMC (Sagir *et al.*, 2020).

Por otra parte, considerando que el aceite esté también presente en la solución, con el agua y el surfactante pueden formarse emulsiones. Cuando el agua es la fase continua, es decir, que contiene mayor proporción con respecto al aceite, los surfactantes encapsulan la gota de aceite dentro de la micela haciendo un núcleo con el grupo no polar de la cola, mientras el grupo polar de la cabeza permanece dentro del agua ocupando la parte externa de la esfera micelar.

En consecuencia, se forma una emulsión de aceite dentro del agua conocida como la fase “o/w”, como se ilustra en la Figura 9.9A. Cuando se trata de una fase continua de aceite, es decir, el aceite presenta la mayor proporción con respecto al agua, se forman micelas de manera que el grupo polar de la cabeza constituye el núcleo central de la esfera micelar donde se rodea la gota de agua, y el grupo no polar de la cola ocupa la parte externa de la esfera dentro de la fase de aceite, produciéndose una emulsión de agua dentro del aceite identificada como “w/o” que se muestra en la Figura 9.9B (Sagir *et al.*, 2020).

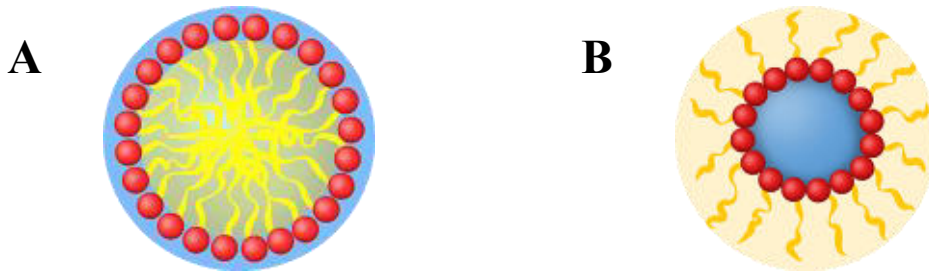


Figura 9.9. Esquema gráfico de las estructuras micelares en los surfactantes. (A) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase o/w (oil/water, por sus siglas en inglés). (B) Disposición de monómeros agrupados formando las micelas en la fase w/o (water/oil, por sus siglas en inglés).

Fuente: Modificado de Garza (2015).

Con base a la investigación experimental y teórica de surfactantes, en la Tabla 9.1 se resumen los resultados de diversos autores que estudiaron la aplicación de surfactantes considerados de interés para la recuperación mejorada de aceite.

Tabla 9.1. Resumen de algunas aplicaciones con surfactantes en rocas análogas a yacimientos.

Tipo de Surfactantes	Surfactantes	Medio Poroso	% <i>cEOR</i>	Referencia
<i>Catiónico</i>	DTAB	Caliza	73%	Sharma y Mohanty, 2013
<i>Aniónico</i>	AV-150		10%	
<i>*No iónico</i>	*NP		20%	
	*15-S-15		72%	
<i>Catiónico</i>	CTAB	Carbonatos	45%	Standnes, Nogaret, Austad, 2002
<i>No iónico</i>	Neodol 91-8		10%	
<i>Catiónicos</i>	C10TAB C12TAB	Calcreta y Dolomita	24-70%	Standnes y Austad, 2003
<i>Catiónico</i>	CTAB	Núcleos de caliza	40-60%	Wu, Shuler, Blanco, Tang, Goddard, 2006
<i>*Aniónico</i>	ARQUAD	Placa de calcita	7%	
	Tergitol	Polvo de calcita	23%	
<i>No iónico</i>	Igepal Neodol 25-7			
<i>Aniónico</i>	AV-70 y AV-150	Núcleos de caliza	10-15%	Sharma y Mohanty, 2013
<i>*No iónico</i>	*NP-10		81%	
	*15-S-15			
	*TDA 30EO		Placa de calcita	
<i>Catiónico</i>	DTAB	Núcleos de calcreta	20%	Standnes y Austad, 2000 ^a
<i>Sistema Dual</i>	NP-10 + DTAB		72%	
<i>Catiónicos</i>	C12TAB	Placas de calcita	65%	
	C10TAB		63%	
<i>*Aniónico</i>	C8TAB		3%	
	*SDS		0%	
<i>Aniónico</i>	SDS	Núcleos de caliza	56-75%	Ahmadi, Galedarzadeh, Shandizadeh, 2014
<i>Catiónico</i>	CTAB			
<i>No iónico</i>	TX-100	Placas de calcita		
<i>*Biosurfactante</i>	*Glycyrriza Glabra			

De esta manera, Sharma y Mohanty (2013) encontraron mayor estabilidad acuosa en soluciones con DTAB en condiciones de alta temperatura y salinidad de rocas carbonatadas. A pesar de no obtener valores ultra bajos de tensión interfacial, destacaron obtener una reducción de tensión interfacial entre 1-10 dina/cm en el DTAB, del cual pudieron recuperar 70-80 % de OOIP con pruebas de imbibición.

Wu *et al.*, (2006) probaron el desempeño de diferentes surfactantes iónicos y no iónicos para desorber varias concentraciones de ácidos nafténicos disueltos en aceite decano, mediante pruebas de flotación con polvos de calcita. Determinaron el mayor rendimiento en surfactantes iónicos como C12TAB en la recuperación de aceite por imbibición espontánea.

Standnes y Austad (2003) determinaron un mayor desempeño del surfactante C10TAB con respecto al C12TAB entre 25-40 °C, obteniéndose una recuperación alrededor de 70 % OOIP mediante imbibición espontánea. Sin embargo, como en otros estudios se manifestó que estos surfactantes catiónicos se tornan inestables en temperaturas mayores a 70 °C. Por otra parte, Standnes y Austad (2002) obtuvieron una recuperación entre 40-50 % OOIP, al modificar la mojabilidad en rocas carbonatadas con la aplicación del CTAB, siendo más eficiente respecto al empleo del surfactante no iónico.

Los estudios de Standnes y Austad (2000a,b) sirvieron para adecuar parte de la preparación y evaluación de surfactantes en esta investigación. Estos autores propusieron una metodología muy útil para evaluar la mojabilidad de muestras de núcleos mediante la modificación de mojabilidad con agentes químicos como surfactantes iónicos, aplicados mediante pruebas de imbibición. En este sentido, estudiaron como mecanismos químicos activos de superficie pueden modificar la mojabilidad en medios porosos mojados en aceite.

En este caso los surfactantes catiónicos fueron capaces de desorber carboxilatos orgánicos de la superficie, recuperándose alrededor de 70 % OOIP en un periodo de 30 días mediante imbibición espontánea a 70 °C. Evaluaron varios surfactantes catiónicos donde observaron que los de mejor desempeño al cambio de mojabilidad

tuvo lugar en los que presentaron las cadenas de carbono mayor, es decir, C12TAB y C10TAB, con respecto a los otros de menor cadena de carbono.

Los estudios realizados por los autores señalados en la Tabla 9.1, sirvieron como referencia para el diseño y elaboración experimental. Así como para la comprensión de interacciones fisicoquímicas efectuadas por los surfactantes dentro del sistema roca-aceite-salmuera, asociando su rendimiento con las soluciones acuosas probadas con rocas de contenido predominante en rocas carbonatadas. Siendo notoria la tendencia de la recuperación de aceite con la aplicación de los surfactantes iónicos considerados (CTAB, DTAB y SDS), en rangos cercanos y mayores a 50 % OOIP (petróleo original en sitio, por sus siglas en inglés). En la Tabla 9.2 están señaladas las propiedades y características más importantes de los tres surfactantes mencionados.

Tabla 9.2. Características de los surfactantes empleados.

Nombre	CTAB	DTAB	SDS
Tipo de Surfactante	Catiónico	Catiónico	Aniónico
Código	CAS 57-09-0	CAS 1119-94-4	CAS 151-21-3
Pureza del reactivo	≥ 98.00 %	≥ 98.00 %	≥ 99.00 %
Fórmula química	C ₁₉ H ₄₂ BrN	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Br	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S
Peso Molecular, g/mol	364.45	308.34	288.38
CMC, mM	0.92	No está indicado	7.00-10.00
pH (25 °C, 36 g/L)	5.00-7.00	No está indicado	No está indicado
Solubilidad	Soluble en H ₂ O a 100 mg/L	Soluble en H ₂ O con 0.1 M a 20 °C	Soluble en H ₂ O

A partir de esta documentación se consideraron los surfactantes iónicos empleados en este estudio, conocidos como: CTAB y DTAB (catiónicos) y SDS (aniónico), los cuales fueron suministrados por Sigma Aldrich. La selección de los surfactantes mencionados se debió por diversas razones como es su disponibilidad comercial, bajo costos, y potencial desempeño en la aplicación de recuperación mejorada de aceite bajo las condiciones de experimentación a escala de laboratorio.

Las estructuras químicas de las moléculas tensoactivas seleccionadas y empleadas se ilustran en la Figura 9.10.

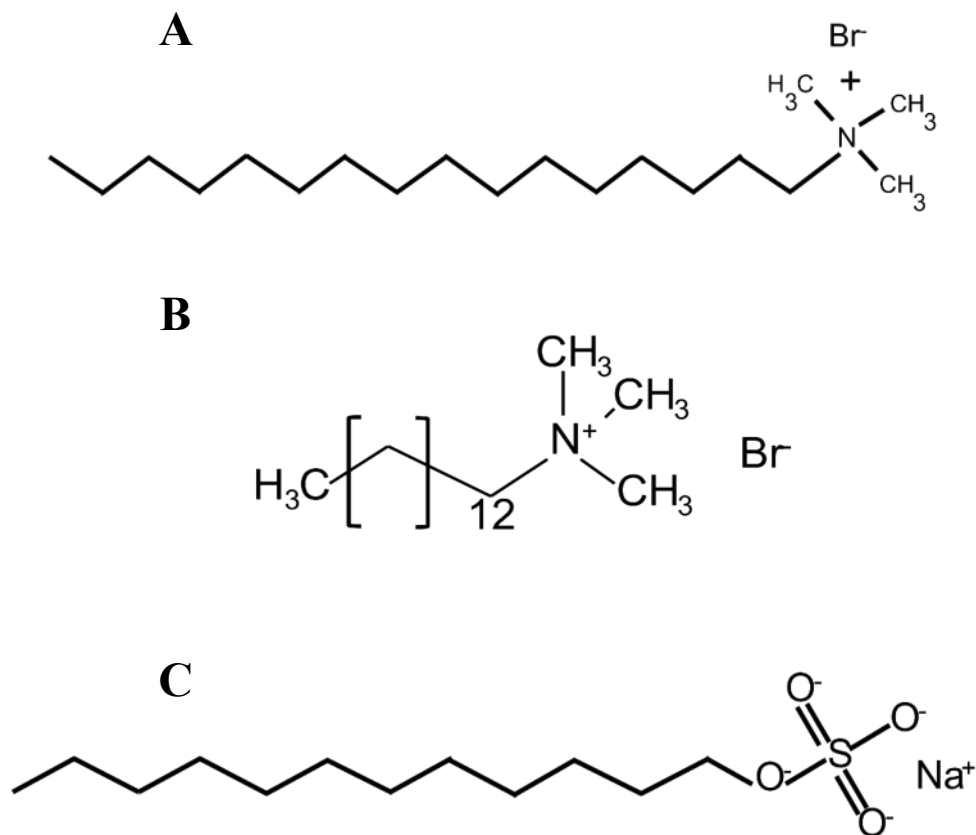


Figura 9.10. Esquema de las estructuras químicas de los surfactantes iónicos CTAB, DTAB, SDS. (A) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como CTAB. (B) Estructura química molecular del surfactante catiónico conocido como DTAB. (C) Estructura química molecular del surfactante aniónico conocido como SDS.

Fuente: Modificado de Mahbuh *et al.* (2018).

9.5.2 Efecto de la salinidad en sistemas acuosos con surfactante y aceite

Diversos investigadores han señalado que las condiciones de alta salinidad y temperatura en los yacimientos afectan el desempeño de los surfactantes. Por esta razón se deben considerar como buenos candidatos aquellos surfactantes que presenten: compatibilidad con las salmueras del yacimiento, buen desempeño a bajas

concentraciones (0.1-0.3%), reducción ultra baja en la tensión interfacial (10^{-2} - 10^{-3} mN/m) sobre un extenso rango de salinidad y hasta 90°C, adsorciones bajas con la superficie rocosa (< 1 mg/g_{roca}), disponibilidad en grandes cantidades y fácil manejo de aplicación en el campo (Han *et al.*, 2013).

Sheng (2015) advierte que la salinidad del agua inyectada al yacimiento, antes de la aplicación de surfactantes debe tener concentración cercana a la salinidad que posee el yacimiento. En este sentido, la inyección de agua que acompaña a los surfactantes mediante el método de recuperación mejorada debe ser próxima a lo que se considera como salinidad óptima, lo cual se consigue cuando el surfactante reduce lo más posible la tensión interfacial de las fases inmiscibles. Esta condición de salinidad va a depender principalmente de las propiedades del aceite crudo, del surfactante aplicado, y la temperatura.

Como referencia importante, Sheng (2015) recomienda que la salinidad del agua a inyectar en conjunto con el surfactante debería ser menor a 50000 ppm y menor a 100 ppm en concentración de iones divalentes. Por su parte, Kamal *et al.* (2019) destacan también que, en un programa de inyección de surfactante en un yacimiento, existe una salinidad óptima que contribuye a la reducción del ángulo de contacto. El hecho de añadir las sales adecuadamente seleccionadas al fluido de inyección hace que mejore la compatibilidad con la salmuera de la formación, ocasionando un mejor efecto sobre la mojabilidad, especialmente en condiciones complejas como por ejemplo: altas temperaturas, presencia de minerales específicos como la anhidrita en las salmueras de formación, entre otros.

Para comprender mejor el efecto de salinidad en sistemas acuosos que contienen surfactantes, Sagir *et al.* (2020) señalaron que la acción de los tensoactivos dentro de la interfase aceite-agua se relaciona óptimamente a una salinidad media. Así como referencia explicativa, a una temperatura constante y en un sistema de surfactante aniónico, el incremento de salinidad ocasiona un cambio en la microemulsión con el siguiente orden: Tipo I a Tipo III y luego a Tipo II, tomando en cuenta que una salinidad óptima es formada con la microemulsión Tipo III. Se destaca que dentro de

sistemas de surfactantes iónicos (catiónicos y aniónicos) la salinidad juega un papel determinante, como en el caso de los surfactantes no iónicos, el factor principal lo ejerce la temperatura. Por lo tanto, un aumento o disminución en la salinidad podría cambiar el tipo de microemulsión, y en consecuencia a la tensión interfacial. Siendo determinante que la microemulsión ideal para una óptima aplicación de *cEOR* se formen micro emulsiones de Tipo III, conocidas también como emulsión de fase media.

9.6 Concentración micelar crítica (CMC)

9.6.1 Definición

La definición dada por la IUPAC (1972) de CMC en surfactantes es (Nesmerak y Nemcová, 2006):

“Existe un rango de concentración relativamente pequeño que separa el límite por debajo del cual prácticamente no se detectan micelas y el límite por encima del cual prácticamente todo el surfactante adicional forma micelas”.

La CMC es una propiedad de los surfactantes que ejerce algunos efectos notables dentro del sistema acuoso-aceite, y también con el sólido que está en contacto con las moléculas de surfactantes. También puede entenderse como la concentración mínima requerida de un surfactante a partir del cual comienzan a formarse las primeras micelas espontáneamente en una disolución. Por lo tanto, el valor de la CMC es un parámetro importante en la aplicación de *cEOR* y es un rasgo característico de cada compuesto formador de micelas.

De esta manera, el desempeño de los surfactantes con el incremento de concentración efectúa cambios en los valores de tensión interfacial y en la alteración de mojabilidad de la roca. Esto es ocasionado por mecanismos de adsorción/desorción de los surfactantes en la interfaz del agua y aceite y en la formación estable de la emulsión. Otro efecto importante relacionado a esta característica es la máxima adsorción del surfactante sobre la superficie de la roca

que aparece en la CMC, y por encima de este valor la adsorción no incrementa significativamente (Kamal *et al.*, 2017).

En esta tesis, la propiedad de CMC fue medida en soluciones acuosas con los surfactantes iónicos CTAB y SDS, para evaluar los rangos de concentración de la investigación. Los rangos próximos a dicha CMC sirvieron como criterio en el buen diseño y selección de las soluciones consideradas como potenciales para la aplicación de *cEOR*, empleando dos métodos de medición que determinaron propiedades físicas del sistema acuoso y que se asocian al efecto de esta propiedad particular de los surfactantes, como es la tensión interfacial y conductividad eléctrica, las cuales se detallan a continuación.

9.6.2 Efecto de la CMC de surfactantes sobre la tensión interfacial

En concentraciones bajas de surfactantes están presentes las estructuras moleculares conocidas como monómeros. A medida que aumentan las unidades monoméricas en la solución, éstas tienen la capacidad de disminuir mejor la tensión interfacial entre las fases inmiscibles de aceite y agua. Al alcanzar el número máximo de unidades de monómeros, se da lugar a la generación de micelas donde los monómeros dejan de estar aislados dentro de la solución, para comenzar a agruparse en formas estructurales conocidas como micelas (su estructura típica se muestra en la Figura 9.9A), siendo en esta concentración donde se visualizan cambios en las propiedades de los surfactantes.

Una vez que se incrementa la concentración de surfactante por encima de la CMC se disminuye la concentración de monómeros individuales, debido a que estos van directamente a formar parte de las estructuras micelares, y en estas condiciones se manifiesta el aumento de la tensión interfacial (Bortolotti *et al.*, 2009; Majidaie *et al.*, 2012). Lo que significa que al llegar a la CMC cualquier valor de concentración adicional del surfactante cambiará la estructura/tamaño de las micelas, aumentando también el número de micelas. En consecuencia, la concentración efectiva del surfactante se reducirá un poco debido a la solubilización de las micelas en la fase acuosa, disminuyendo la molécula de surfactante en la interfaz de la tensión

interfacial, lo que provocará el aumento de la tensión interfacial (Yu *et al.*, 2011). Al ser la CMC un parámetro importante de evaluar para la aplicación en la *cEOR*, vale la pena mencionar las cuatro propiedades que están asociadas a las soluciones acuosas (Salager, 1993):

- 1) Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante. Sin embargo, se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa (Aniansson y Wall, 1974; y Aniansson *et al.*, 1976).
- 2) La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente fisicoquímico, es decir, de factores como: temperatura, presencia de electrolitos, alcoholes, etc.
- 3) Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro no varían cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC. En otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.
- 4) Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, y otros) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante. En ciertos casos extremos, se pueden obtener aún estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcientos de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.

9.6.3 Técnicas para determinar CMC en soluciones con surfactantes

La CMC se determina con frecuencia graficando la propiedad fisicoquímica contra de la concentración del surfactante. Los métodos más empleados actualmente

para obtenerla son: la medición de tensión de superficie o tensión interfacial, medición de conductividad, voltametría, espectroscopía infrarroja y por espectroscopía de resonancia magnética, entre otros (Kamal *et al.*, 2017), como se muestra en la Figura 9.11. En este estudio se llevaron a cabo dos procedimientos para estimar la CMC: 1) midiendo la tensión interfacial variando la concentración del surfactante, graficados sobre un plano donde se visualizaron los cambios en la reducción de tensión interfacial; 2) midiendo la conductividad eléctrica de las soluciones.

Al obtener la CMC de un surfactante a partir de los métodos existentes, los resultados que se obtienen naturalmente se desviarían algo entre sí, lo cual fue visualizado en los resultados conseguidos con los métodos aplicados en este estudio. Por lo tanto, la CMC es considerada en un rango de concentraciones, en lugar de solo un valor exacto de concentración como está representado en la Figura 9.11. Para surfactantes de cadena larga con fuerte asociación entre sí, su rango de CMC disminuye y los resultados por diversos métodos arrojan resultados muy similares. Sin embargo, para los surfactantes de cadena corta y asociación más débil, los resultados de las diferentes técnicas de medición pueden presentar mayor variación dentro de un rango más amplio (Holmberg *et al.*, 2002).

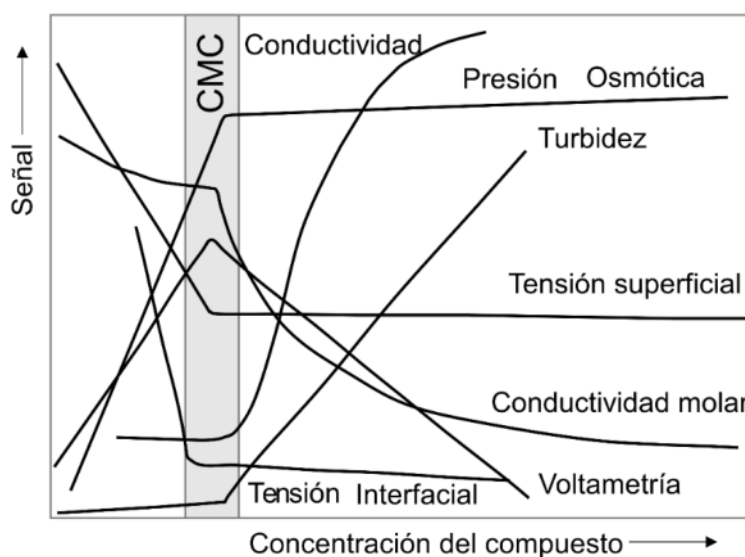


Figura 9.11. Propiedades físicas de los surfactantes empleadas en la determinación de CMC.
Fuente: Modificado de Nesmerak y Nemcová (2006), Schramm (2000).

9.6.3.1 Determinación de CMC con tensión interfacial

Para la determinación de CMC mediante mediciones de tensión interfacial se aplicó el método conocido como gota ascendente (*pendant drop*, en inglés) a temperatura ambiente de 25°C y presión atmosférica. Para las soluciones preparadas en las Tablas 9.3-9.5 se reportan las concentraciones (en unidades de volumen y porcentaje de peso), pH y valores de tensión interfacial medidos. El procedimiento de medición se presenta en la Figura 9.12. Para la generación de videos se usó una cámara profesional marca Nikon modelo D3300 con magnificador de 18-55 mm. De estos videos se obtuvieron las imágenes digitales más convenientes de las gotas de aceite que iban desprendiéndose de la aguja usada con jeringas desechables.

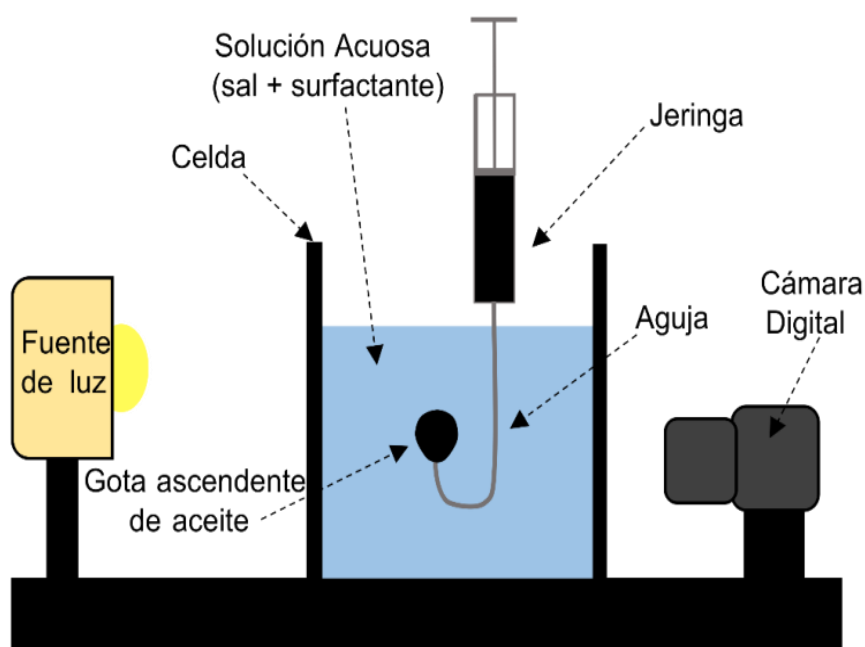


Figura 9.12. Esquema del método de gota ascendente para determinar los valores de tensión interfacial entre fases inmiscibles aceite y agua, en presencia de diferentes concentraciones de surfactantes iónicos.

Modificado de Ahmadi *et al.* (2020).

Tabla 9.3. Soluciones preparadas con salmuera a 5 g/L KCl con diferentes concentraciones de CTAB.

Conc. CTAB mg/L	Conc. CTAB % p/p	pH	Tensión interfacial mN/m
0.0	0.00	6.5	46.353
98.0	0.01	5.8	20.032
495.0	0.05	5.8	11.944
992.5	0.10	5.8	10.261
4992.0	0.50	5.4	8.376
10032.0	1.00	5.0	8.472
15126.5	1.50	4.9	8.327
20284.5	2.00	4.9	8.319
25476.5	2.50	4.9	8.147
30757.0	3.00	4.9	8.046

Tabla 9.4. Soluciones preparadas con salmuera a 9.25 g/L NaCl en diferentes concentraciones de CTAB.

Conc. CTAB mg/L	Conc. CTAB % p/p	pH	Tensión Interfacial mN/m
0.0	0.00	6.5	37.442
99.0	0.01	6.1	11.443
497.5	0.05	6.0	8.641
995.0	0.10	5.9	8.366
5005.0	0.50	5.5	8.254
1069.5	1.00	5.3	8.226
15178.5	1.50	5.1	8.219
20308.5	2.00	5.0	7.540
25531.0	2.50	5.0	7.293
30813.5	3.00	5.0	6.985

Tabla 9.5. Soluciones preparadas con salmuera a 20 g/L NaCl en diferentes concentraciones de SDS.

Conc. SDS mg/L	Conc. SDS % p/p	pH	Tensión Interfacial mN/m
0.0	0.00	6.3	37.729
102.0	0.01	6.3	13.556
506.0	0.05	6.0	5.307
1013.0	0.10	6.0	4.814
5091.5	0.50	6.1	4.392
10240.0	1.00	6.3	3.805
15443.0	1.50	6.3	3.762
20668.0	2.00	6.4	3.445
25965.0	2.50	6.4	3.454
31362.0	3.00	6.5	3.300

De las fotos seleccionadas, se procesaron datos necesarios como el diámetro mayor y diámetro menor de la gota de aceite, diámetro de abertura de la aguja empleada, los cuales fueron adquiridos con el software *ImageJ*, como se puede ver en la Figura 9.13. En la Figura 9.14 se muestra un ejemplo de plantilla de cálculo de las mediciones obtenidas en las imágenes capturadas. El software *ImageJ* permitió

registrar a partir de las mediciones digitales, datos estadísticos como: valores máximos, mínimos, promedio y desviación estándar, los cuales fueron de utilidad para el control de calidad en las mediciones realizadas.

En la Figura 9.14, la plantilla (hoja de cálculo Excel) señala diversos datos para los cálculos matemáticos necesarios en la determinación de la tensión interfacial por el método de gota ascendente. De esta manera, dicha hoja de cálculo contiene datos capturados del software *ImageJ* como: diámetro mayor de la gota de aceite (D), diámetro menor de la gota de aceite (d), densidad relativa (del aceite y la disolución) y constante de la gravedad.

Los diámetros distinguidos como D y d , se capturan digitalmente en unidades de píxeles, y mediante un despeje matemático con la escala gráfica que, en este caso corresponde al diámetro de aguja de jeringa; se llevan a unidades de longitud (cm) para obtener el factor de la forma de gota “S” que está incluido en la ecuación 11 de Drelich et al., (2002).

Dicho factor S , permite obtener el valor de la variable H (con ecuación 10), dependiente de S , obteniéndose la tensión interfacial mediante el manejo y sustitución de los valores mencionados (D , d , g , y H) en la ecuación 9 de Drelich *et al.*, (2002). Las plantillas de cálculo diseñadas en Microsoft Excel permitieron almacenar la información de forma sistematizada y ordenada con cada uno de los resultados obtenidos en las soluciones experimentadas.

El cálculo de la tensión interfacial se determinó mediante las ecuaciones dadas por Drelich *et al.* (2002), señaladas a continuación. Los valores empíricos empleados para el cálculo de la variable H en la ecuación (10), se presentan en la Tabla 9.6 (Rusanov y Prokhorov, 1996; Stauffer, 1965). Después se realizó el procesamiento estadístico para el cálculo de error (ver Tabla 9.7). Para cada una de las soluciones graficadas se obtuvo el valor de la CMC mediante la intersección de las rectas (ver Figura 9.15). En la Tabla 9.8 se presentan las estimaciones para cada una de las soluciones.

Tabla 9.6. Constantes empíricas usadas en la determinación de los parámetros teóricos que definen la variable H.

Rango de S	a	B ₄	B ₃	B ₂	B ₁	B ₀
0.401 - 0.46	2.56651	0.32720	0.0	0.97553	0.84059	0.18069
0.46 - 0.59	2.59725	0.31968	0.0	0.46898	0.50059	0.13261
0.59 - 0.68	2.62435	0.31522	0.0	0.11714	0.15756	0.05285
0.68 - 0.90	2.64267	0.31345	0.0	0.09155	0.14701	0.05877
0.90 - 1.00	2.84636	0.30715	-0.69116	-1.08315	-0.18341	0.20970

$$\sigma = (\Delta\rho g D^2)/H \quad (9)$$

$$1/H = B_4/S^a + B_3 S^3 - B_2 S^2 + B_1 S - B_0 \quad (10)$$

$$S = d/D \quad (11)$$

Tabla 9.7. Valores obtenidos mediante el cálculo de tensión interfacial por el método de gota ascendente para la determinación de CMC en la salmuera 20g/L NaCl y surfactante aniónico SDS.

(2) SALMUERA 5KCl g/L + 0.05 % p/p		(3) SALMUERA 5KCl g/L + 0.1 % p/p	
GOTAS	TENS. INTERF.	GOTAS	TENS. INTERF.
Gota3	5.067	Gota3	4.857
Gota4	6.045	Gota4	4.817
Gota5	6.017	Gota5	4.593
Gota6	5.661	Gota6	4.305
Gota7	5.397	Gota7	4.581
Gota9	5.470	Gota8	5.058
Gota12	4.045	Gota9	4.927
Gota13	5.028	Gota10	5.594
Gota14	5.188	Gota13	4.784
Gota15	5.159	Gota14	4.632
MUESTRA TOTAL: 10		MUESTRA TOTAL: 10	
PROMEDIO:	5.308	PROMEDIO:	4.815
DESV EST:	0.575	DESV EST:	0.346
ERROR: ±	0.41	ERROR: ±	0.25

Continuación de Tabla 9.7.

(6) SALMUERA 5KCl g/L + 1.5 % p/p		(7) SALMUERA 5KCl g/L + 2.0 % p/p	
GOTAS	TENS. INTERF.	GOTAS	TENS. INTERF.
Gota1	3.679	Gota1	3.167
Gota2	3.830	Gota2	3.518
Gota3	3.844	Gota3	3.343
Gota4	3.206	Gota4	3.251
Gota5	3.748	Gota5	3.609
Gota6	4.259	Gota6	3.860
Gota7	3.589	Gota7	3.557
Gota8	3.877	Gota8	3.028
Gota9	3.646	Gota9	3.592
Gota10	3.942	Gota10	3.525
MUESTRA TOTAL: 10		MUESTRA TOTAL: 10	
PROMEDIO:	3.762	PROMEDIO:	3.445
DESV EST:	0.271	DESV EST:	0.246
ERROR: ±	0.20	ERROR: ±	0.18

(8) SALMUERA 5KCl g/L + 2.5 % p/p		(9) SALMUERA 5KCl g/L + 3.0 % p/p	
GOTAS	TENS. INTERF.	GOTAS	TENS. INTERF.
Gota1	3.663	Gota1	3.047
Gota2	3.663	Gota2	3.207
Gota3	3.229	Gota3	3.138
Gota4	3.577	Gota4	3.127
Gota5	3.108	Gota5	3.150
Gota6	3.746	Gota6	3.182
Gota7	3.663	Gota7	3.906
Gota8	3.627	Gota8	3.553
Gota9	3.165	Gota9	3.183
Gota10	3.108	Gota10	3.509
MUESTRA TOTAL: 10		MUESTRA TOTAL: 10	
PROMEDIO:	3.455	PROMEDIO:	3.300
DESV EST:	0.265	DESV EST:	0.269
ERROR: ±	0.19	ERROR: ±	0.19

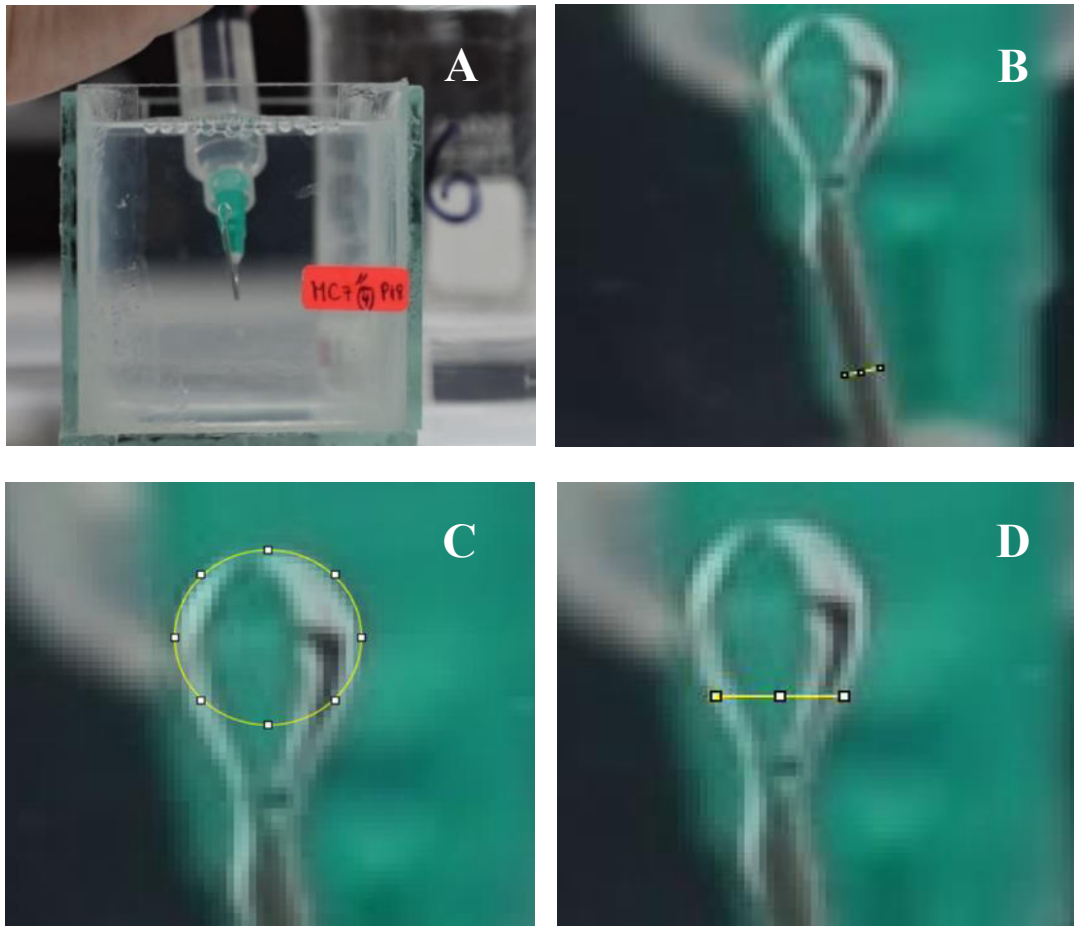


Figura 9.13. Aplicación del método gota ascendente y procesamiento digital para determinación de tensión interfacial. (A) Imagen inicial para mediciones. (B) Medida del diámetro de la abertura de aguja medida en pixeles. (C) Diámetro tomado de la circunferencia que describe el contorno de la gota de aceite, representando el diámetro mayor de la gota de aceite. (D) Diámetro menor que describe el diámetro inferior tangente al diámetro vertical de la gota de aceite, y que está cerca de la abertura de la aguja.

Tabla 9.8. Valores de CMC obtenidos mediante medición de tensión interfacial.

Sistema acuoso	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	CMC (% p/p)	Tensión Interfacial (mN/m)
Salmuera + CTAB	----	5.00	0.0520	8.5373
Salmuera + CTAB	9.25	----	0.0446	8.5688
Salmuera + SDS	20.00	----	0.0474	4.5738

Autoguardado ANA_TENS.INTERF.GOTAS_SOL8_20NaCl - copia - copi... ANA TERESA FINOL GONZÁLEZ Comentarios Compartir

Buscar Ayuda Formato de imagen

Archivo Inicio Insertar Disposición de página Fórmulas Datos Revisar Vista Automatizar Ayuda

MEDICIONES DE DIÁMETROS DE GOTA DE ACEITE														
	Area	Mean	StdDev	Min	Max	X	Y	XM	YM	Majior	Minor	Angle	Median	Length
1	177	114.802	36.124	36	193	994.5	544.5	994.11	544.042	15.012	15.012	0	108	15.012 D. MAYOR
2	11	115.535	15.626	82.917	141.111	994.5	551.167	0	0	0	0	0	115.778	10.5 D. MENOR
MEDICIONES DE DIÁMETRO DE AGUA														
Label	Area	Mean	StdDev	Min	Max	X	Y	XM	YM	Majior	Minor	Angle	Median	Length
1	8	106.817	27.238	60.722	131.015	1000.167	576.167	0	0	0	0	0	16.699	119.113
2	8	108.132	25.262	64.972	134.833	1001.667	580	0	0	0	0	0	20.225	116.482
3	7	112.221	24.443	70.361	133.92	1003	585.833	0	0	0	0	0	25.201	121.833
4	7	110.468	23.752	75.602	130.25	1002.167	582.167	0	0	0	0	0	18.435	122.806
5	Mean	7.5	109.409	25.174	67.914	132.505	1001.75	581.042	0	0	0	0	20.14	120.058
17	cm	1	10 mm											
18	cm	?	0.81 mm											
19														
20														
21														
22	PIXEL 7													
23	PIXEL 15.012													
24														
25	D=	0.1737103 cm												
26														
27	PIXEL 7													
28	PIXEL 10.5													
29														
30	D=	0.1215 cm												
31														

DENSIDAD DISOLUCIÓN 5 g/L KI + 0 wt% CTAB												
	VOL (ml)=	25 cm ³										
	MASA SALM. (GRAMOS)=	25.0916 g										
	DENS =	1.003664 g/cm ³										
DENSIDAD DE ACEITE MINERAL												
	D=	0.85 g/cm ³										
RANGO DE S												
	a	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆					
	0.401-0.46	2.56651	0.32720	0	0.97553	0.84059	0.18069					
	0.46-0.59	2.59725	0.31968	0	0.46898	0.50059	0.13261					
	0.59-0.68	2.62435	0.31522	0	0.11714	0.15756	0.05285					
	0.68-0.90	2.64267	0.31345	0	0.09155	0.14701	0.05877					
	0.90-1.00	2.84636	0.30715	-0.69116	-1.08315	-0.18341	0.20970					

Y=ap*gd³/H
 1/H=B₁/S²+B₂/S+B₃+B₄S+B₅
 S=d/D
 D=15.012 pixel
 d=10.5 pixel
 S=d/D
 S=0.699 EN PIXEL
 S=0.699 EN CM
 g=980.665 cm/S²
 ap=0.153664 g/cm³

1/H=0.8054633 cm⁻¹
 Y=3.6626011 dina/cm

Figura 9.14. Plantilla en Excel para el cálculo de tensión interfacial entre el sistema acuoso y aceite, a partir de los registros de imágenes capturados por la aplicación del método de gota ascendente.

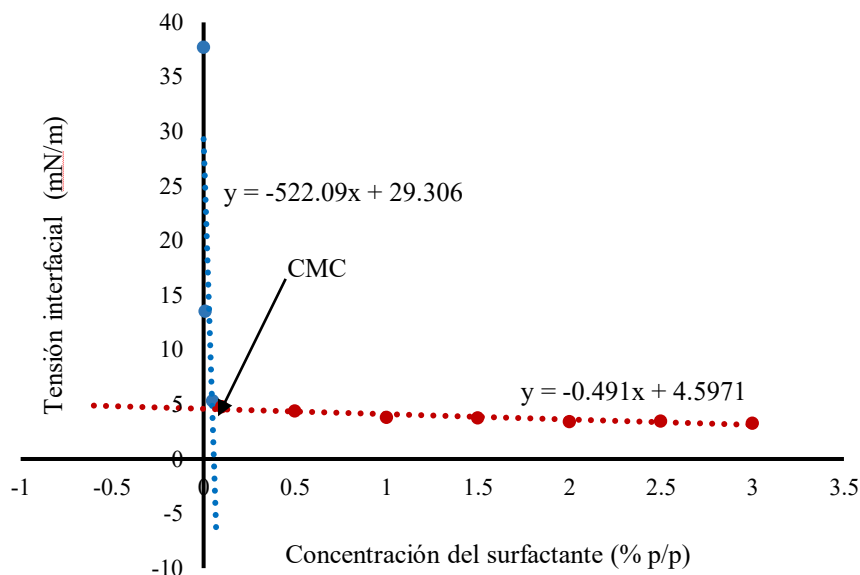


Figura 9.15. Método gráfico empleado para el cálculo de la CMC. Obtenido mediante intersección de rectas de tensión interfacial y concentración del surfactante SDS, mezclado con salmuera a 20 g/L NaCl.

9.6.3.2 Determinación de CMC con conductividad eléctrica

La medición de la conductividad eléctrica se considera como uno de los métodos más prácticos para la determinación de CMC en soluciones acuosas que contengan surfactantes, siendo por ello la técnica electroquímica más utilizada (Nesmerak y Nemcová, 2006). Entre sus ventajas están la simplicidad experimental e instrumentación económica. Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la Tierra, de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Se empleó un conductímetro portátil, marca Thermo Scientific modelo ORION STAR A329 (Figura 9.16). La señal notoria del mecanismo de formación de micelas puede ser distinguida a partir de los cambios de la conductividad eléctrica de la solución, y se distingue con el cambio de pendiente de la curva como se muestra en la Figura 9.11.



Figura 9.16. Equipos empleados para la aplicación de conductimetría y determinación de CMC en soluciones con surfactantes.

De esta manera, los resultados de conductividad eléctrica se graficaron sobre un plano cartesiano contra la concentración de surfactante, como se ejemplifica en la Figura 9.17. En tal gráfica se distingue el cambio de pendiente de las curvas para las tres soluciones preparadas. A partir de este cambio se determinaron los rangos críticos de concentración considerados como CMC.

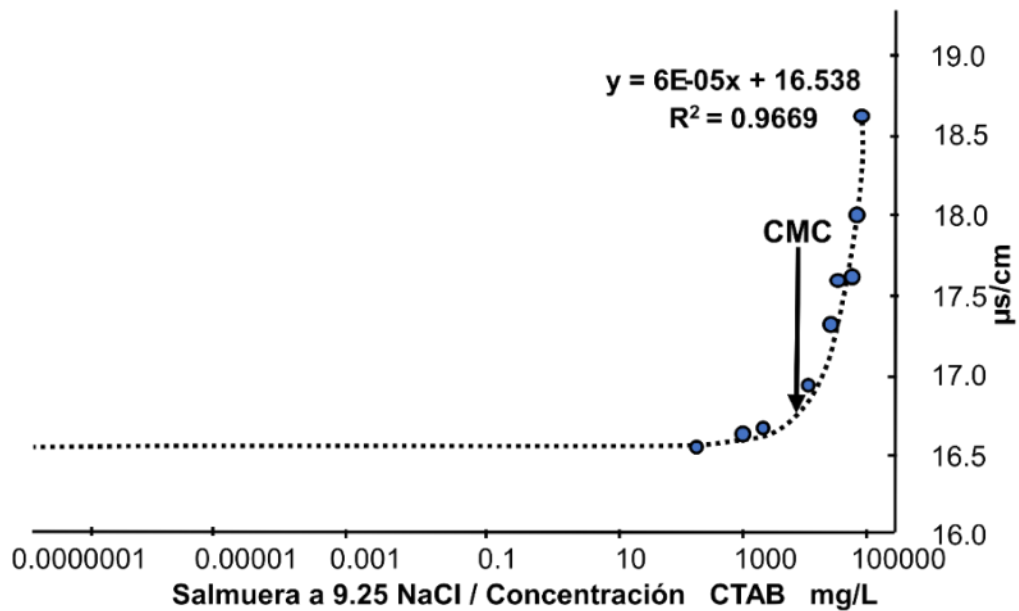


Figura 9.17. Curva de conductividad eléctrica a diferentes concentraciones de surfactante, con el fin de determinar la CMC. Solución acuosa de CTAB con salmuera a 9.25 NaCl.

Se calculó el valor de la CMC a través de la tendencia de la curva que describe el comportamiento del surfactante en la solución acuosa. Para ello, se utilizó las herramientas de cálculo de Microsoft Excel y se determinó el rango representativo de las concentraciones que están por debajo y por encima de la CMC. La selección de estas concentraciones de surfactantes fue similar a las obtenidas con el método de la medición de tensión interfacial, y en la Tabla 9.9 se reportan los datos adquiridos mediante la técnica de conductimetría y el valor de la CMC calculada.

Tabla 9.9. Valores de conductividad eléctrica y CMC para cada solución.

Salmuera a 9.25 mg/L NaCl con surfactante catiónico CTAB	
Concentración de surfactante (mg/L)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s/cm}$)
0.0	16.30
99.0	16.50
497.5	16.60
995.0	16.70
5005.0	16.90
10069.5	17.30
15178.5	17.60
20308.5	17.60
25531.0	18.00
30813.5	18.60
La CMC resultó en 2700 mg/L con CTAB equivalente a 0.27 % p/p	
Salmuera a 5 mg/L KCl con surfactante catiónico CTAB	
Concentración de surfactante (mg/L)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s/cm}$)
0.0	8.80
98.0	8.77
495.0	8.83
992.5	8.85
4992.0	9.02
10032.5	9.34
15126.5	9.56
20284.5	9.96
25476.5	10.60
30757.0	10.90

Continuación de Tabla 9.9.

La CMC resultó en 1954.29 mg/L con CTAB equivalente a 0.24 % p/p	
Salmuera a 20 mg/L con surfactante aniónico SDS	
Concentración de surfactante (mg/L)	Conductividad eléctrica(μs/cm)
0.0	33.3
1013.0	34.0
10240.0	34.4
15443.0	34.4
20668.0	35.0
31362.0	35.5
La CMC resultó en 1950 mg/L con CTAB equivalente a 0.19 % p/p	

Los valores de CMC obtenidos en las diferentes soluciones que se midieron, se tomaron como criterio inicial en la preparación de las soluciones subsecuentes para la aplicación del método de *cEOR*. En este sentido, se presenta en la Sección 9.7 las pautas para diseñar las salmueras con los surfactantes iónicos.

9.6.4 Discusión sobre la CMC en soluciones con surfactantes

El análisis de la CMC obtenida a través de la medición de tensión interfacial permitió observar un efecto notorio de la sal disuelta al interactuar con los iones hidrofílicos de los compuestos tensoactivos utilizados. De acuerdo con la Figura 9.18B, se observó mayor sinergia en la solución del surfactante aniónico SDS con la sal de NaCl. Las soluciones con surfactante catiónico CTAB obtuvieron valores de tensión interfacial más altos con respecto a la solución con SDS.

Así mismo, las soluciones con NaCl y KCl con surfactante CTAB mostraron comportamientos similares en el pH y la tensión interfacial. Sin embargo, al comparar los resultados finales de estas soluciones, se notó que el efecto de los iones de Na⁺ fueron más determinantes que los iones de K⁺ para disminuir favorablemente la tensión interfacial. Esto se debe a la energía de ionización del Na⁺ (5.1391 eV), la cual es mayor a la energía de los iones del K⁺ (4.3407 eV). Además, cuando se añade un electrolito a la solución de surfactante, la CMC tiende a disminuir drásticamente,

y este efecto es más notable a medida que la longitud de la cadena del tensoactivo es más larga.

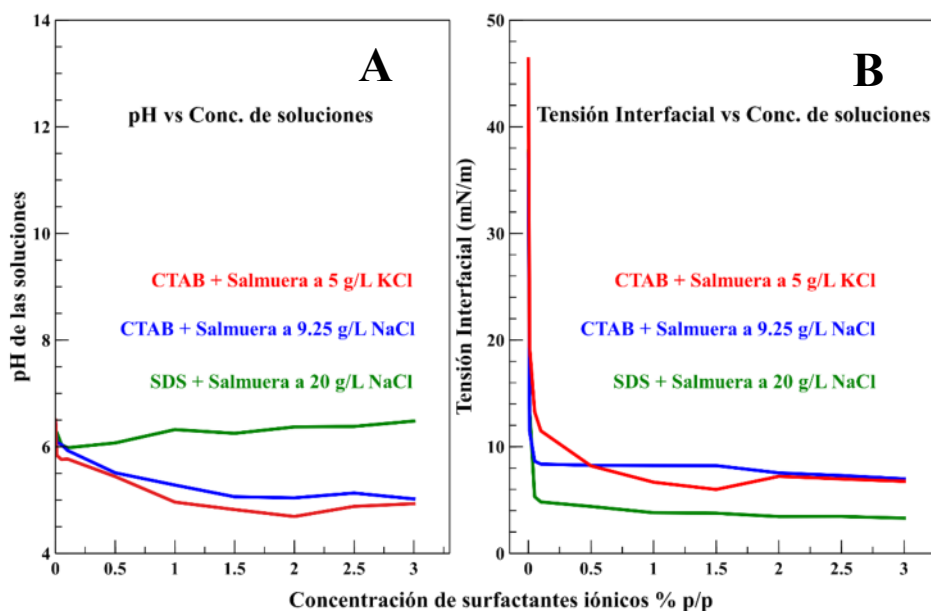


Figura 9.18. Gráfico de curvas pH y tensión interfacial obtenidas para análisis y determinación de la CMC en soluciones acuosas con salmueras y surfactantes. (A) Variación de pH en soluciones con surfactantes. (B) Variación de la tensión interfacial en soluciones con surfactantes.

Las soluciones de CTAB con NaCl o KCl se compararon con la solución conteniendo surfactante SDS (tensoactivo con cadena más corta de átomos de carbono), el cual mostró más estabilidad en las propiedades medidas. Esto confirma que los surfactantes iónicos resultan ser más sensibles a concentraciones altas de sal, porque dependen de la valencia de los iones de sales que interactúan en el seno acuoso, afectado así el patrón de empaquetamiento de las micelas (Behrens, 2013).

Los valores de CMC obtenidos mediante la técnica de conductimetría resultaron mayores con respecto a los obtenidos mediante la medición de la tensión interfacial. Sin embargo, en ambos casos presentaron comportamientos muy parecidos, principalmente entre las soluciones del surfactante aniónico SDS y la sal de NaCl. Dicha diferencia de valores es común encontrar debido a que la determinación se realiza por diferentes propiedades físicas, como han sido expuestas en la Figura 9.11 y reportadas en numerosos artículos científicos, tal como lo mencionan Preston (1948), Schramm (2000), Nesmerak y Nemcová (2006), entre otros.

9.7 Diseño de formulaciones de surfactantes y salmueras

El proceso de selección y diseño de las soluciones destinadas a las pruebas experimentales de *cEOR* se tomaron en base a diferentes pruebas de laboratorio. Inicialmente se realizaron pruebas a modo de ensayo (antes de la determinación CMC), para adecuar concentraciones de sales y surfactantes evaluando la estabilidad de las soluciones. Estas pruebas de estabilidad consisten básicamente en evaluar de forma visual si las disoluciones preparadas con sales y surfactantes son compatibles al grado de salinidad y temperatura (ver Figura 9.19).

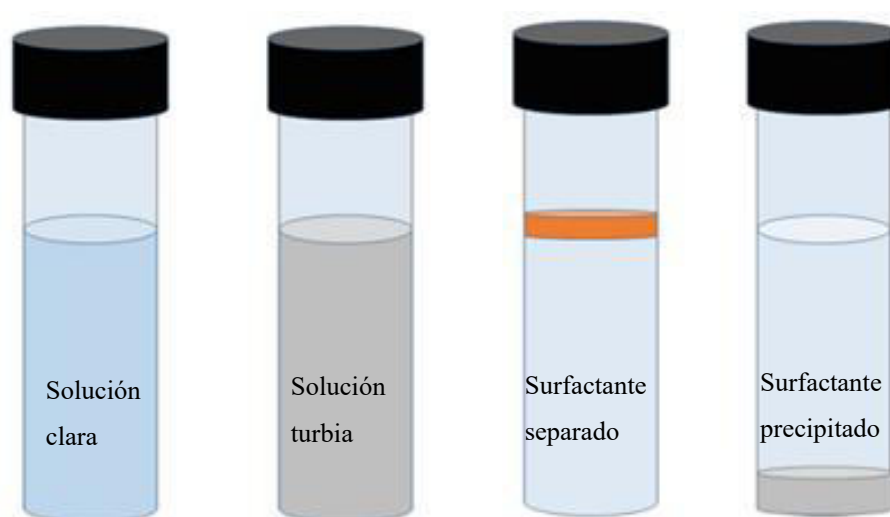


Figura 9.19. Esquema de ensayo/prueba de estabilidad en soluciones con la temperatura y salinidad.
Fuente: Modificado de Sagir *et al.* (2020).

Durante la selección de las soluciones, no todas resultaron estables y adecuadas para las pruebas de laboratorio. Sin embargo, su aspecto físico fue útil en la comprensión del comportamiento y desempeño de los surfactantes en diferentes propiedades, como modificación de mojabilidad y disminución de tensión interfacial. Así mismo, en la Tabla 9.10 se señalan los resultados asociados a la factibilidad de la aplicación del método de gota colocada usado en la determinación de mojabilidad de la roca.

Tabla 9.10. Preparación de soluciones acuosas con salmueras y surfactantes para pruebas de mojabilidad y selección de soluciones candidatas a la aplicación de *cEOR*.

Concentración de sal (mg/L)	Concentración de Surfactante (% p/p)	CTAB	DTAB	SDS
9.25	0.50	*	*	*
20.00	0.50	*	*	*
35.00	0.50	*	*	*
9.25	0.10	*	**	**
9.25	0.05	*	**	**
9.25	0.01	***	***	***
20.00	0.01	***	***	***
35.00	0.01	*	*	*

Leyenda: * señala “no adherencia” de gotas de aceite sobre las rocas. ** no se realizó prueba. *** señala “adherencia” de gotas de aceite sobre las rocas.

Además de las soluciones mencionadas en la Tabla 9.10, otras fueron preparadas para evaluar mojabilidad y tensión interfacial, de las cuales se observó turbidez asociada a la baja tolerancia de algunos electrolitos de las salmueras con los surfactantes, principalmente a temperaturas inferiores de 25 °C. La condición de turbidez también se observó en soluciones duales, es decir, mezclas de dos surfactantes, CTAB y SDS, y salmueras. Todas estas mezclas fueron descartadas por presentar visiblemente la formación de microcristales y aspecto turbio (ver Figura 9.20). En la Figura 9.20 se expone a manera de ejemplo el aspecto que presentaron, mientras que en la Tabla 9.11 se reseñan las concentraciones de tales disoluciones. Con estos resultados se fue adecuando la selección de soluciones.

El siguiente criterio contemplado fue realizar las pruebas de mojabilidad y de tensión interfacial en los escenarios donde las soluciones con surfactantes mostraron el mejor desempeño desarrollados en las pruebas de mojabilidad. En la Tabla 9.12 se presentan las soluciones preparadas para determinar los parámetros de mojabilidad y tensión interfacial, evaluadas bajo los criterios de: CMC, estabilidad acuosa y adherencia óptima de las gotas sobre la superficie de roca. Aquellas soluciones con buen desempeño fueron destinadas más adelante para medir la adsorción de surfactante, y para pruebas de desplazamiento en núcleos de roca.

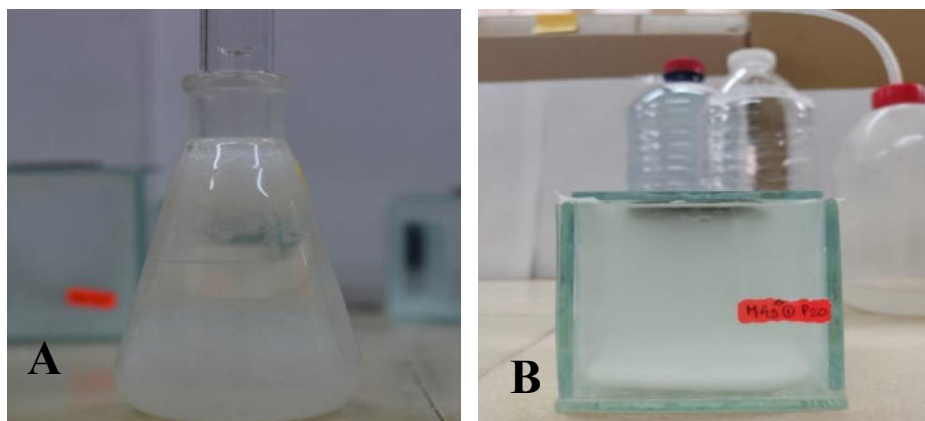


Figura 9.20. Soluciones acuosas con señales de turbidez. (A) Solución preparada con 9.25 g/L NaCl y 0.5% SDS exponiendo precipitación de surfactante. (B) Solución mezcla dual de surfactantes 0.5% SDS + 0.01% CTAB y 20 g/L NaCl mostrando turbidez y precipitación de los surfactantes. En ambas soluciones se visualizó turbidez a 12 °C y presión atmosférica.

Tabla 9.11. Soluciones de surfactantes y sales con turbidez y microcristales en seno acuoso.

Concentración de surfactantes (% p/p)	Tipo de sal y concentración (g/L)
0.50 SDS	5.000 KCl
0.50 SDS	4.625 NaCl + 4.625 KCl
0.50 CTAB + 0.05 SDS	9.250 NaCl
0.50 SDS + 0.01 CTAB	20.000 NaCl

Tabla 9.12. Soluciones diseñadas y preparadas para la determinación de tensión interfacial y mojabilidad.

Surfactante (% p/p)	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	CMC	Densidad	pH
0.01 CTAB	9.250	****	Inferior	0.999	6.5
0.01 DTAB	9.250	****	No determinada	1.000	6.1
0.01 SDS	9.250	****	Inferior	1.001	7.8
0.01 CTAB	20.000	****	No determinada	1.007	6.2
0.01 DTAB	20.000	****	No determinada	1.007	6.2
0.01 SDS	20.000	****	Inferior	1.007	6.6
0.01 CTAB	****	5.000	Inferior	0.998	5.8
0.50 CTAB	****	5.000	Superior	0.996	5.4
0.01 SDS	****	5.000	No determinada	0.992	4.1
0.01 SDS	****	20.000	Inferior	1.005	5.8
0.01 CTAB	4.625	4.625	No determinada	0.999	5.5
0.50 CTAB	4.625	4.625	No determinada	0.997	5.2
0.01 SDS	4.625	4.625	No determinada	0.996	5.1

10 Mojabilidad del medio poroso

10.1 Introducción

La aplicación *cEOR* se enfoca en el aceite que está atrapado dentro del medio poroso de las rocas yacimiento, siendo su movilización facilitada por la inyección de los fluidos que afectarían a las propiedades intrínsecas del sistema roca-aceite-salmuera. Se considera que el aceite está atrapado y permanece inmóvil en el medio poroso, debido a las altas fuerzas capilares entre el aceite y el agua, las cuales están relacionadas a la tensión interfacial. La alteración favorable de la mojabilidad puede incrementar la recuperación de aceite (Katende y Sagala, 2019), y con este objetivo se realizaron una serie de pruebas experimentales con surfactantes iónicos debido a que estos son útiles para transformar la mojabilidad de los poros en la matriz rocosa (Spinler y Baldwin, 1997).

La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido en adherirse o esparcirse sobre una superficie sólida, en presencia de otros fluidos inmiscibles (Anderson, 1986). Así, este término de mojabilidad describe “la interacción entre los fluidos y la superficie de la roca” (Spinler y Baldwin, 1997), es decir, si la superficie prefiere estar en contacto con la fase de aceite o la fase acuosa, de acuerdo con nuestro caso de interés. Específicamente, lo que ocurre es que dos fluidos inmiscibles presentes en una matriz rocosa entran en contacto con la superficie sólida. Sin embargo, uno de estos se retirará del contacto con el sólido, para que el otro fluido que presenta mayor fuerza mojable sea atraído y fijado sobre la superficie (Spinler y Baldwin, 1997). Un detalle importante en esta situación es el punto de intersección entre la fase de los dos fluidos inmiscibles y la superficie sólida rocosa, donde se produce un ángulo de contacto, del cual su valor señala la naturaleza de mojabilidad de estos fluidos con la matriz rocosa. La mojabilidad se evaluó experimentalmente a partir de mediciones de ángulos de contacto con diversas muestras de rocas y con diferentes porcentajes de concentración salina mezclados con los surfactantes.

10.2 Determinación de la mojabilidad

La condición natural de mojabilidad en las rocas yacimientos presentan una afinidad preferencial a la matriz rocosa que se desarrolla con la fase acuosa o con la fase de aceite, quedando determinadas por complejas condiciones en los límites interfaciales que presente el medio poroso de la roca (Anderson, 1986). Para un yacimiento convencional, la propiedad de mojabilidad de la roca al agua o al aceite, puede verse condicionada por varios factores como son la composición química de la roca, los iones contenidos en el agua que interactúan con el sistema roca-aceite (en la saturación inicial de agua) y por la temperatura del yacimiento.

Por ello, es una de las propiedades más importantes del yacimiento (Sagir *et al.*, 2020). Las condiciones de mojabilidad son esenciales en la definición y comprensión de las interacciones dentro del sistema roca-agua, roca-aceite y agua-aceite bajo condiciones de yacimiento. Para su determinación, existen varios planteamientos siendo los más usados: la prueba Ammot y la prueba USBM (*US Bureau of Mines*), tomando como base el fenómeno de presión capilar (Sagir *et al.*, 2020).

Por otro lado, el ángulo de contacto es también usado ampliamente para la determinación de mojabilidad. Esta medición se basa en las propiedades mojantes del fluido hacia la superficie sólida de la roca y es medido mediante la fase líquida más densa, el cual comúnmente es la salmuera. Kamal *et al.* (2019) señalan que la medición del ángulo de contacto puede determinarse también mediante la aplicación del método de gota colocada o *sessile drop* (en inglés); a través de éste pueden ser determinados parámetros como tensión superficial, tensión interfacial y ángulo de contacto (Salager, 1993; Drelich *et al.*, 2002). La determinación de mojabilidad se realizó aplicando este último método como está ilustrado en la Figura 10.1.

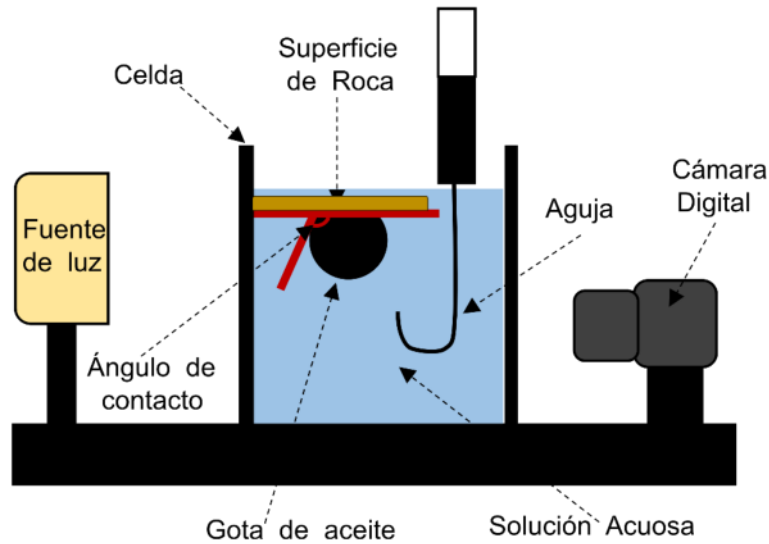


Figura 10.1. Esquema del método de gota colocada empleado para medición de ángulo de contacto.
Fuente: Modificado de Ahmadi *et al.* (2020).

10.3 Preparación y medición de muestras

10.3.1 Sistema sólido: Superficies de rocas

Las muestras empleadas para la determinación de mojabilidad provienen de los afloramientos Amaxac y Chicontepec. En estas muestras se realizaron cortes en los núcleos con el empleo del perforador DMS 180 marca Husqvarna. A partir de las probetas cilíndricas se realizaron una serie de cortes paralelos en ambas caras de las muestras de rocas utilizando la sierra de disco de diamante DU 200 EVO 850, marca RUBI como se ilustra en la Figura 10.2.

En cada pieza cortada se buscó obtener especies homogéneas en forma de discos, es decir, con el mismo diámetro y espesores semejantes como se indica en la Figura 10.3A-B. Un paso importante fue adquirir la superficie pulida en las caras donde se aplicarían las gotas de aceite (ver Figura 10.4A-B).

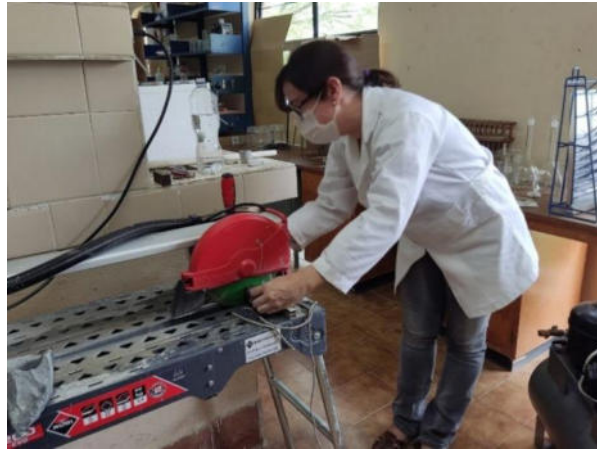


Figura 10.2. Empleo de sierra circular en cortes de rocas en forma de discos destinadas a mediciones de ángulo de contacto.

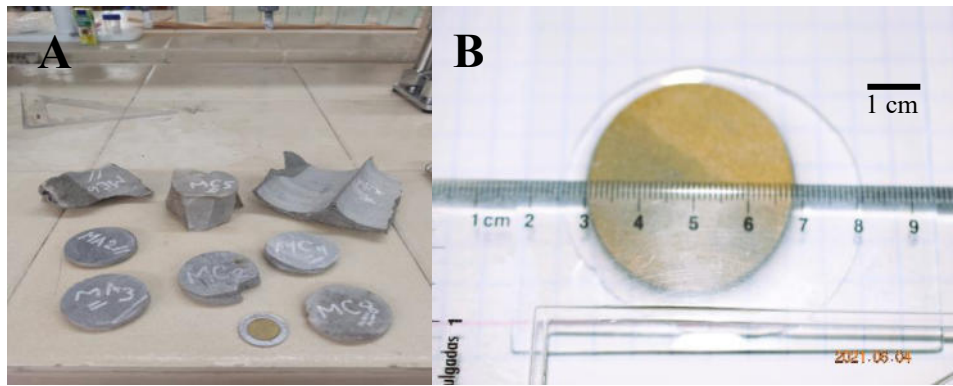


Figura 10.3. Muestras de rocas cortadas en secciones circulares. (A) Se muestran varias secciones circulares cortadas a partir de probetas cilíndricas. (B) La imagen indica la dimensión diametral de las secciones circulares, siendo todas estas de 3.8 cm.

Las piezas circulares o discos de roca fueron desbastadas con tres tipos de rugosidad clasificadas por el número de grano en el papel de lija, siendo empleadas las de número 100, 200 y 300 sucesivamente para obtener en dichas superficies horizontalidad y pulido. El sistema sólido-acuoso-aceite se colocó en recipientes de forma cúbica de vidrio, como se ilustra en la Figura 10.5B.



Figura 10.4. Muestras de rocas con superficies pulidas. (A) y (B) Ilustran muestras circulares y semicirculares de rocas pulidas y niveladas horizontalmente para las mediciones de ángulo de contacto. En la imagen B se detalla esta condición física adquirida por desbaste de la roca con los diferentes niveles de lijas.

En los recipientes de vidrio se usaron tapas del mismo material las cuales se adherieron aplicando un pegamento especial a los discos de roca (Figura 10.5A). Otra condición en estas mediciones fue la horizontalidad en las superficies de los discos de roca. Así, las muestras circulares pegadas a las tapas de vidrio se posicionaron sobre la parte superior del cubo correspondiente a cada muestra, y empleando un nivel de burbuja se verificó la horizontalidad en estas superficies, es decir, que presentarían 0° de inclinación. En la Figura 10.5B, se ejemplifica una muestra de roca adherida a la tapa del recipiente de vidrio lista para rellenarse con la solución acuosa y proceder a la aplicación del método de gota colocada.

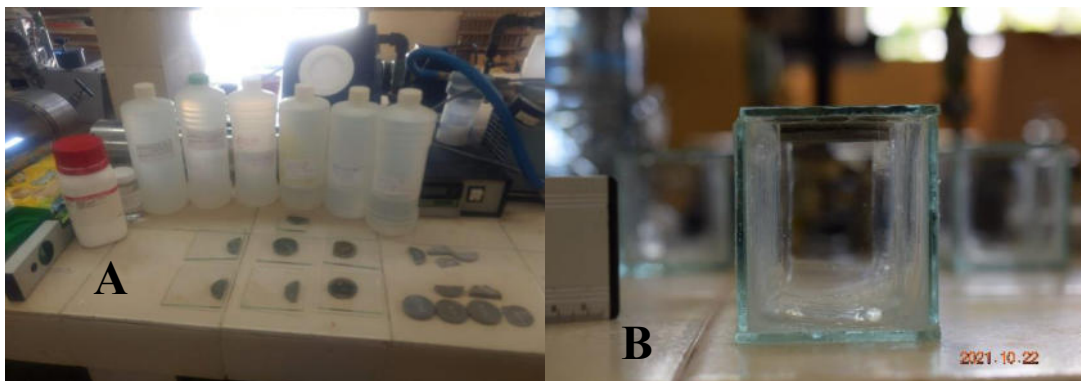


Figura 10.5. Muestras de rocas adheridas a placas de vidrio. (A) Discos de roca adheridos con pegamento a la tapa superior de los cubos de vidrio. (B) Vista de la ubicación correcta de la superficie sólida sobre receptor cúbico para la aplicación del método de gota colocada.

10.3.2 Sistema acuoso: Salmueras

El método de gota colocada permite simular condiciones del yacimiento de interés, al ajustar factores como la concentración salina, pH y temperatura. Para ello, se prepararon una serie de salmueras con diferentes sales y concentraciones, tomando como referencia las concentraciones usadas en sistemas similares estudiados en la literatura, estas se resumen en la Tabla 10.1. Se utilizaron sales de cloruro de sodio (NaCl, CAS-Number 7647-14-5) y cloruro de potasio (KCl, CAS-Number 7447-40-7) suministradas por Sigma-Aldrich. Ambas sales con pureza de 99 %. Las concentraciones de salmueras fueron preparadas considerando tres niveles de salinidad utilizando agua desionizada. En la Tabla 10.2 se indican los niveles y concentraciones de sales utilizados.

Tabla 10.1. Principales concentraciones salinas de salmueras.

Concentración salina	Referencia
38,443 ppm/38.443 g/L	Chen y Mohanty (2013)
35,500 ppm/35.5 g/L	Panthi <i>et al.</i> (2016)
33,400 ppm/33.4 g/L	Fathi <i>et al.</i> (2011)
33,309 ppm/33.39 g/L	Ravari <i>et al.</i> (2011)
17,550 ppm/17.55 g/L	Standnes y Austad (2000)
11,033 ppm/11.033 g/L	Hirassaki y Zhang (2004)
9,250 ppm/9.25 g/L	Standnes <i>et al.</i> (2002)

Tabla 10.2. Niveles de salinidad de salmueras para la evaluación de mojabilidad.

Nivel salino	NaCl (g/L)	KCl (g/L)
Bajo	9.25	5
Medio	20	No Aplica
Alto	35	No Aplica

En la preparación de las salmueras se emplearon varios instrumentos y herramientas de laboratorio, tales como: matraces volumétricos (20 mL, 50 mL, 500 mL, 1L), vasos precipitados (150 mL, 200 mL, 1L); balanza analítica, plancha agitadora, contenedores limpios, y etiquetas. El procedimiento en general consistió en pesar la sal de acuerdo con el cálculo de concentración de porcentaje en peso (% p/p) usando la balanza analítica. Con frecuencia el volumen preparado fue un litro

por solución, y el agua desionizada fue el disolvente utilizado y medido con matraz aforado. Las sales se disolvieron dentro del agua desionizada, empleando la plancha de agitación magnética, marca Nuova y modelo Thermolyne. En la Figura 10.6 se representan los diferentes procedimientos para la preparación de las salmueras.

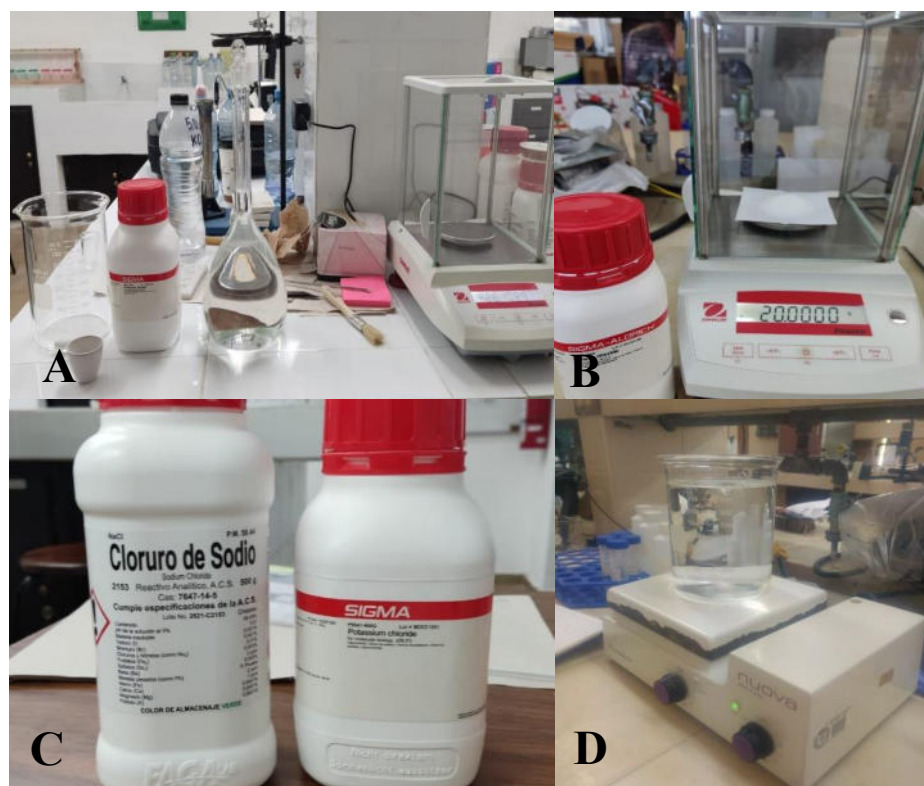


Figura 10.6. Equipos y reactivos empleados en la preparación de salmueras. (A) Implementos de laboratorio utilizados para la preparación de soluciones. (B) Pesaje de NaCl para solución de salmuera. (C) Se muestran los reactivos de sal utilizados. (D) Mezcla de la solución con la ayuda de plancha magnética giratoria.

10.3.3 Remojo de la roca en salmuera

El remojo de las muestras de roca en las salmueras preparadas se realizó una vez que los contenedores cúbicos fueron lavados con jabón neutro y enjuagados finalmente con agua desionizada. Se dispusieron los cubos acompañados con la salmuera y la roca, ordenados de manera sistemática en un área del Laboratorio de Ingeniería Petrolera (ver Figura 10.7). El relleno final de los contenedores con la salmuera fue realizado con la ayuda de un gotero, evitando derrames una vez que se taparon cuidadosamente con la superficie que disponen las rocas. Mediante la observación cercana al sistema instalado,

se aseguró el contacto total de la roca con la salmuera dentro del contenedor, y se registró la fecha y hora para poder tener control del tiempo de remojo y asegurar que los poros de la matriz rocosa se rellenaran de ésta. El remojo duró dos días.



Figura 10.7. Serie experimental para determinación de mojabilidad. Se muestra la disposición para el periodo de remojo.

10.3.4 Aplicación de la gota de aceite sobre el sólido rocoso

Una vez remojadas las rocas, se aplicó la gota de aceite en el sistema sólido-acuoso, como se muestra en la Figura 10.8A-B. La determinación de mojabilidad se realizó en salmueras puras, y en salmueras con surfactantes. El primer caso se considera que simula las condiciones iniciales de rocas yacimiento en Chicontepec, antes de ser intervenidas con los tensoactivos. Después de medir las propiedades en las soluciones con salmuera pura, las rocas fueron reutilizadas desechando la solución salina inicial y rellenando con disoluciones de la misma concentración de salmuera más el surfactante iónico. Con ello se determinó por medio de la medición del ángulo de contacto la tendencia de las rocas de adherirse al aceite o al agua, es decir, conocer si las rocas se comportan como hidrofílicas o hidrofóbicas. El aceite empleado para la determinación de mojabilidad fue aceite mineral suministrado por Sigma-Aldrich cuyas características se enlistan en la Tabla 10.3.

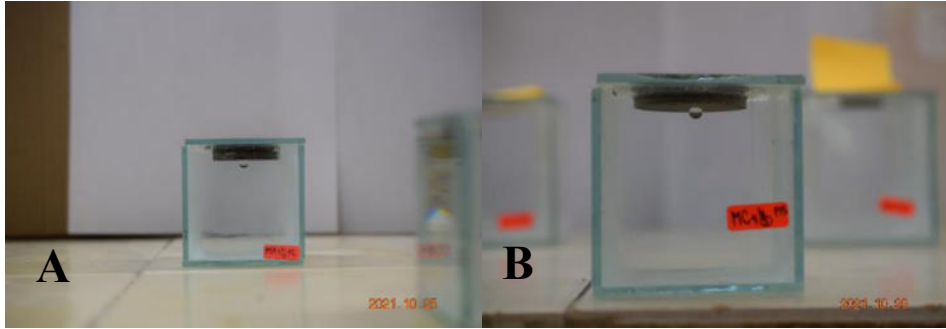


Figura 10.8. Aplicación del método de gota colocada empleado en la determinación de mojabilidad de las muestras de rocas. (A) y (B) muestran la disposición de la gota de aceite fijada en la superficie de las rocas de Amaxac y Chicontepec. Las concentraciones de las salmueras en estos sistemas fueron de 5.0 g/L de KCl y 9.25 g/L de NaCl, respectivamente.

Tabla 10.3. Propiedades del aceite utilizado en las mediciones de mojabilidad y tensión interfacial.

Propiedad física/química	Propiedades
Apariencia	líquido, incoloro, viscoso
Temperatura de fusión	< -15 °C (< 5 °F)
Rango de temperatura de evaporación	260-450 °C (500-842 °F)
Temperatura de ignición	215 °C (419 °F)
Densidad relativa	0.860 g/cm ³
Solubilidad en agua	insoluble
Viscosidad dinámica	3.0-34.4 mm ² /s a 40 °C (104 °F)

La gota de aceite se colocó a temperatura ambiente (25 °C) con el empleo de jeringas de plástico de 5 mL. Para poder obtener un ángulo conveniente que facilitara la fijación de la gota de aceite, la aguja de la jeringa se dobló manualmente (ver Figura 10.9). Las gotas de aceite colocadas sobre la superficie rocosa fueron monitoreadas y capturadas por medio de registros fotográficos, tomando como datos: fecha, hora, temperatura, y observaciones relacionadas a la evolución de la gota. Esto se realizó con la finalidad de asentar toda información importante para analizar la gota en base a su forma y tamaño, asociados a los posibles efectos de su entorno fisicoquímico.

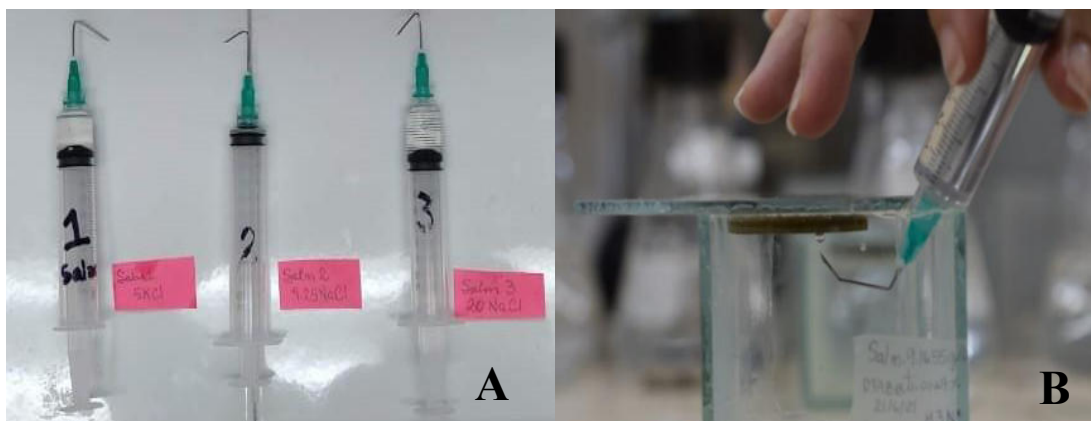


Figura 10.9. Jeringas usadas en el método de gota colocada. (A) Jeringas empleadas para fijar las gotas de aceite en las muestras de roca. (B) Modo de aplicación de gota de aceite en el sistema sólido-acuoso.

10.3.5 Medición de ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto es un método fácil y rápido que permite evaluar la capacidad potencial de agentes químicos de superficie activa para modificar la mojabilidad en diferentes superficies de minerales como la calcita, bajo condiciones mojadas de aceite (Standnes y Austad, 2003). Generalmente, para un sistema agua-aceite la mojabilidad puede ser definida de acuerdo con el ángulo de contacto entre la gota de aceite y la superficie del sólido o la gota de agua y la superficie sólida.

En este trabajo, el ángulo de contacto se midió en referencia a la gota de aceite y la superficie sólida, como se muestra en la Figura 10.10. La aplicación del método de gota colocada fue seleccionada para dos propósitos fundamentales, es decir, para conocer el carácter de mojabilidad en las rocas con diferentes salmueras y compuestos tensoactivos, y para calcular la tensión interfacial que existe entre estos elementos dentro del sistema mencionado.

La mojabilidad de un sólido puede ser medida en forma efectiva mediante el ángulo de contacto, atendiendo a las condiciones de presentar una superficie sólida y lisa que permita determinar la línea de contacto trifásica aceite-agua-sólido. Este procedimiento experimental define el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la roca de

acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 10.4, y lo cual se ilustra en la Figura 10.10.

Tabla 10.4. Clasificación del carácter mojabilidad en rocas sólidas respecto a fase acuosa y gota de aceite.

Dimensión del ángulo de contacto	Mojabilidad del sólido
115° - 180° (mayor a 90°)	Sólido de carácter hidrofílico
75° - 115°	Sólido de mojabilidad mixta
0° - 75° (menor a 90°)	Sólido de carácter hidrofóbico

Fuente: Modificado de Sagir *et al.* (2020).

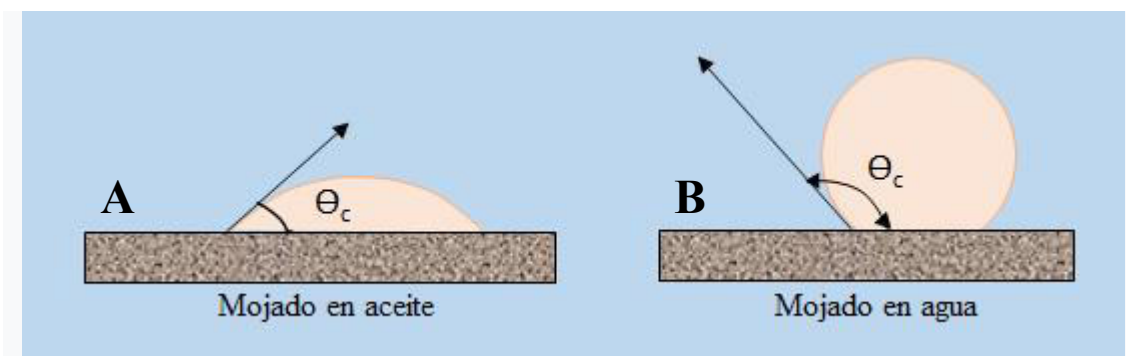


Figura 10.10. Definición de mojabilidad en las rocas con el método de gota colocada. (A) y (B) Muestran los esquemas para medir el ángulo de contacto sistemas sólido-aceite-agua.

Para las series compuestas por las fases: roca-agua-aceite y roca-agua + surfactante-aceite, se realizaron las mediciones del ángulo de contacto de forma digital. Para ello se registraron las imágenes con el uso del lente de cámara profesional con magnificador de 18-55 mm, marca Nikon modelo D3300. Las imágenes captadas fueron procesadas y utilizadas para la determinación de los valores de ángulos de contacto con la aplicación del software *ImageJ*, como se ilustra en la Figura 10.11.

La evolución de forma y tamaño de las gotas de aceite fijas en las superficies rocosas fueron monitoreadas y registradas por dos días en el sistema roca-agua-aceite. Mientras que en la serie compuesta por fases de roca-agua + surfactante-aceite consistió en tres días de seguimiento, debido a que en este último escenario se

derivan procesos físicos y químicos responsables de la modificación en las gotas de aceite.

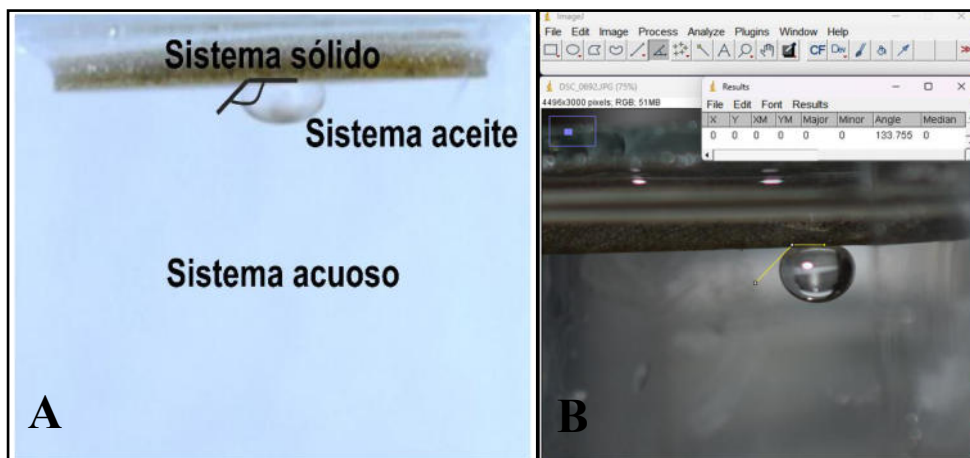


Figura 10.11. Procesamiento digital para medición del ángulo de contacto del aceite con la roca sólida en sistema acuoso. (A) Esquema del sistema roca-agua-aceite indicando el ángulo de contacto. (B) Medición del ángulo de contacto con el software *ImageJ*.

10.4 Resultados y análisis de la mojabilidad

Se realizaron varias mediciones en sistemas conteniendo salmuera y en las disoluciones mezcladas de surfactantes con salmueras, y se aplicó a las rocas provenientes de los distintos afloramientos. En algunos casos no se logró la aplicación de la gota sobre la superficie de la roca, notándose principalmente en aquellos sistemas con 0.5 a 0.05 %p/p de concentración de surfactantes, y también en el nivel mayor de salinidad, es decir, a 35 g/L NaCl. Este efecto se debe principalmente a la disminución significativa de la tensión interfacial entre el sistema acuoso y el aceite, causando la pérdida de adherencia del aceite con el sólido. Esto ocasionó que las gotas de aceite se desplacen hacia la superficie de la solución. En la Tabla 9.10 están señalados los sistemas efectivos para las pruebas experimentales señalando aquellas que no fueron capaces de fijar la gota de aceite sobre el sistema sólido rocoso, tal como se ilustra de ejemplo en la Figura 10.12.

En esta Sección se presentan los resultados más relevantes, y los cuales ya han sido publicados recientemente en la revista *Petroleum Science and Technology* (Finol-González *et al.*, 2023). En las Tablas 10.5 y 10.6 se muestran los valores de

ángulos de contacto medidos en los diferentes sistemas mencionados, y de manera gráfica en la Figura 10.13, evidenciando la modificación del ángulo de contacto producida por el desempeño de los surfactantes.

Tabla 10.5. Valores de ángulo de contacto en salmueras puras.

Sistema Acuoso	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	Ángulo de Contacto
Sistema Natural I	9.25	****	143.0°±3.6
Sistema Natural II	20	****	145.0°±2.3
Sistema Natural III	****	5.00	140.0°±5.2
Sistema Natural IV	****	20.00	141.0°±0.1
Sistema Natural V	4.625	4.625	145.0°±5.5

Tabla 10.6. Valores de ángulo de contacto en los diferentes escenarios con interacción de surfactantes.

Surfactantes % (p/p)	Salmuera NaCl (g/L)	Salmuera KCl (g/L)	Ángulo de Contacto
0.01 % CTAB	9.25	****	106.0°±3.4
0.01 % DTAB	9.25	****	119.0°±4.8
0.01 % SDS	9.25	****	119.0°±1.6
0.01 % CTAB	20.00	****	119.0°±5.3
0.01 % DTAB	20.00	****	119.0°±3.4
0.01 % SDS	20.00	****	108.0°±1.5
0.01 % CTAB	****	5.00	124.0°±0.5
0.5 % CTAB	****	5.00	123.0°±0.3
0.01 % SDS	****	5.00	127.0°±0.2
0.01 % SDS	****	20.00	129.0°±1.9
0.01 % CTAB	4.625	4.625	126.0°±0.3
0.5 % CTAB	4.625	4.625	126.0°±0.1
0.01 % SDS	4.625	4.625	125.0°±0.2

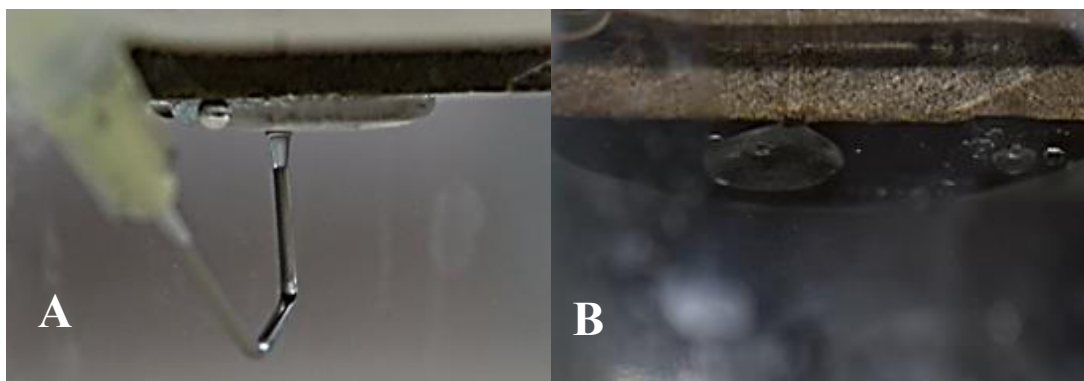


Figura 10.12. Ejemplos de sistema sólido-aceite-acuoso no efectivos en la aplicación del método de gota colocada. (A) El aceite fluye con poca resistencia dentro del sistema acuoso y se adhiere en forma de parche sobre la superficie de roca del afloramiento Chicontepec. La salmuera contiene 35 g/L de NaCl mezclado con 0.5 % (p/p) del surfactante CTAB. (B) Aceite moviéndose hacia afuera de la superficie rocosa de Amaxac. La salmuera contiene 20 g/L de NaCl con 0.5 % (p/p) del surfactante SDS.

Las pruebas llevadas a cabo en disoluciones de salmuera con surfactantes catiónicos (CTAB y DTAB) y aniónico (SDS) fueron enfocados sobre cinco escenarios, los cuales se diseñaron para evaluar el desempeño de los surfactantes en presencia de sales y, tomando como referencia el sistema natural de la salmuera, es decir, cada sistema natural descrito en la Tabla 10.5 corresponde a cada escenario (sistema natural I = escenario I, sistema natural II = escenario II, y así sucesivamente). A partir de estos resultados se determinó la capacidad de estas diluciones en modificar el ángulo de contacto, como se ilustra en la Figura 10.13.

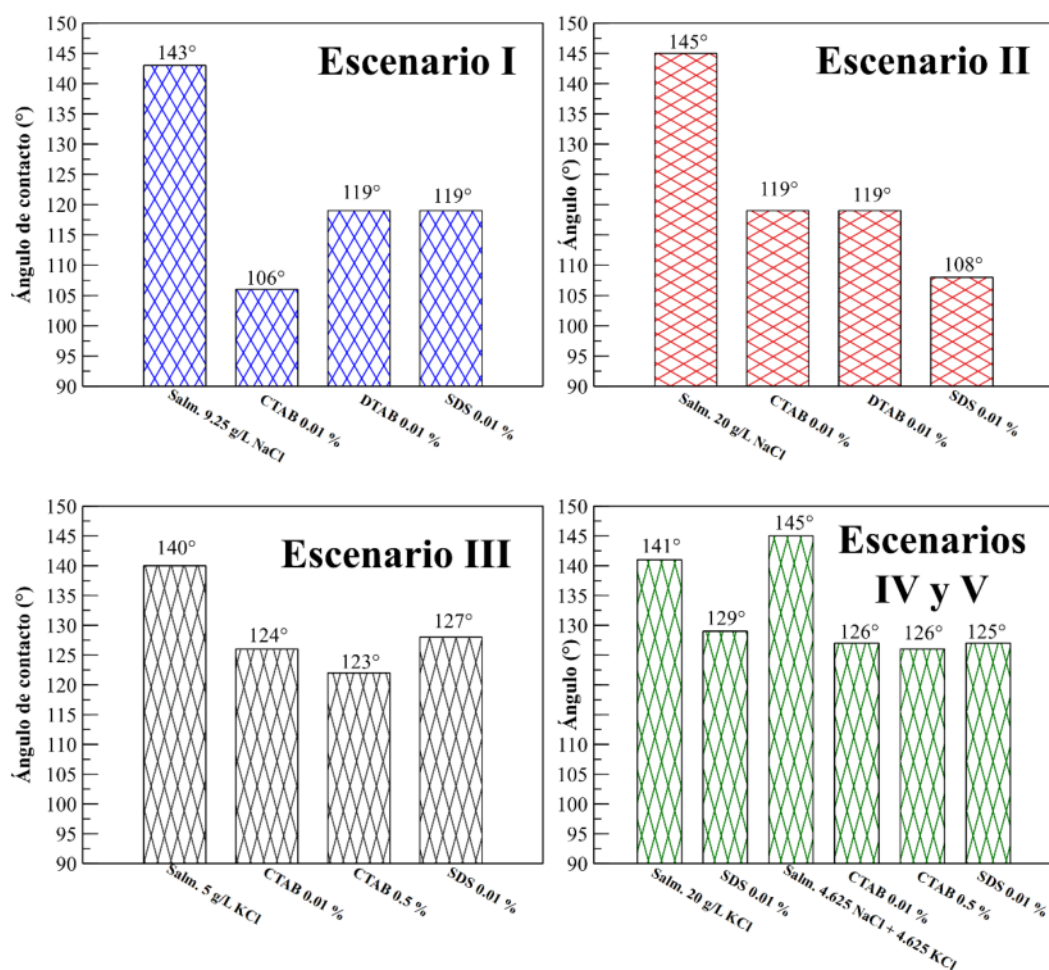


Figura 10.13. Ángulos de contacto obtenidos en diferentes escenarios experimentales. Se muestran los ángulos de contacto obtenidos en cinco escenarios (I, II, III, IV, V) experimentados con diferentes concentraciones de salmueras y surfactantes.

Observando el escenario I, la salmuera con 9.25 g/L NaCl con CTAB a 0.01 % p/p desarrolló el menor ángulo de contacto (106°) entre la roca y el aceite, y la mayor mojabilidad hidrofílica se obtuvo con el surfactante SDS (119°), como se ilustra en las Figuras 10.13 y 10.14. A pesar de que el surfactante DTAB presentó valores similares en la reducción del ángulo de contacto (119°), éste obtuvo muchas variaciones en las mediciones distinguiéndose en el margen de errores reportados en la Tabla 10.6.

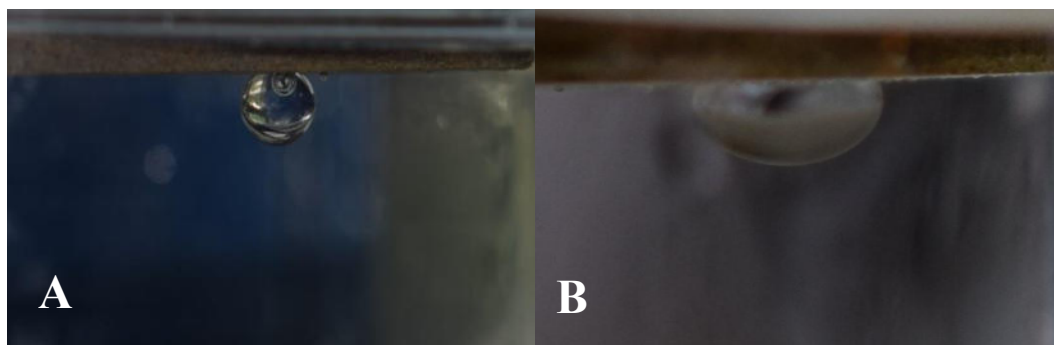


Figura 10.14. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo CTAB sobre la superficie rocosa. (A) Gota de aceite mostrando la mojabilidad inicial en el sistema conformado por muestra de roca del afloramiento Amaxac en contacto con salmuera de 9.25 g/L NaCl. (B) Gota de aceite después de aplicar el surfactante CTAB a 0.01 % (p/p).

Por otro lado, con base a los resultados de la Figura 10.13, sobre el escenario II (sistema de mayor salinidad) el surfactante aniónico SDS mostró mayor estabilidad acuosa y afinidad para reducir el ángulo de contacto de 145 a 108° , utilizando una salmuera de 20 g/L NaCl. El escenario II se distinguió de forma clara en la Figura 10.13, y sobre las imágenes de la Figura 10.15 se ilustran los ángulos de contacto, inicial (con salmuera), y el ángulo reducido por desempeño de la disolución de la salmuera mezclada con el surfactante SDS.

Para los sistemas que contienen KCl en las salmueras no se encontraron grandes cambios en el ángulo de contacto, como puede visualizarse en los escenarios III, IV y V de la Figura 10.13. De hecho, se encontró que la presencia de NaCl en las salmueras mejoró el desempeño de los surfactantes. Además, la concentración del NaCl posiblemente generó en los surfactantes catiónico y aniónico, por separado, un mayor efecto sobre el sistema. Por ejemplo, para concentraciones pequeñas de NaCl

mezclados con el surfactante CTAB, se tuvieron ángulos de contacto más bajos mientras que, a concentraciones más altas de NaCl con el surfactante SDS se formó un ángulo de contacto menor.

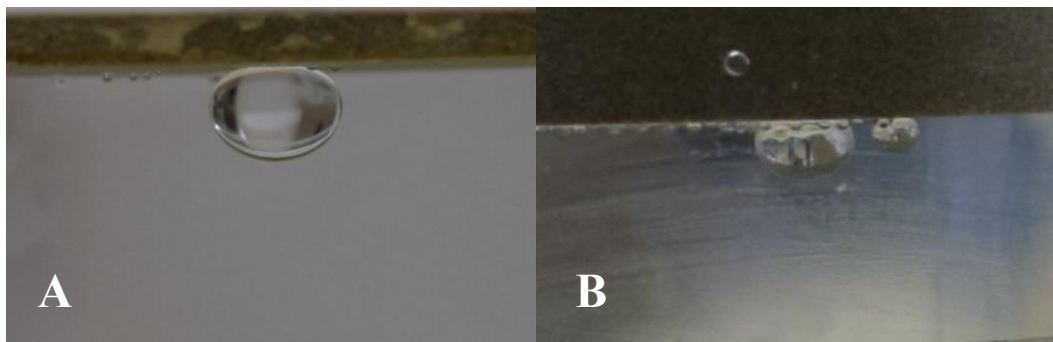


Figura 10.15. Modificación de la forma y tamaño de gota aceite por efecto del tensoactivo SDS sobre la superficie rocosa. (A) Gota que denota la mojabilidad inicial del sistema conformado por roca de la Formación Amaxac y salmuera de 20 g/L NaCl. (B) Gota que denota el cambio efectuado por el desempeño del surfactante SDS.

En estudios previos (Bera *et al.*, 2012) se identificó la existencia de una salinidad óptima, en donde la molécula de sal influye notablemente en el rendimiento del compuesto tensoactivo. En la práctica, el agua irreductible que existe dentro de las rocas yacimientos puede presentar composiciones variables de elementos con dominio iónico, como sucede con los iones divalentes de Ca^{+2} y Mg^{+2} , y aniones como CO^{-3} , de los cuales es necesario comprender su efecto al interactuar en sistemas sólido-fluidos.

El surfactante, al adsorberse dentro de un proceso físico reversible en una superficie sólida, reduce la tensión interfacial y modifica la capacidad del agua o del aceite en adherirse a la superficie sólida de la roca. Este hecho se relaciona principalmente a la interacción de las moléculas individuales del compuesto orgánico tensoactivo (caso particular en surfactantes iónicos), con los sitios activos dominantes que atraen a dichas moléculas, notándose mediante la alteración del ángulo de contacto.

En consecuencia, la distinción del efecto dado por este proceso puede contribuir en el diseño e implementación efectiva de soluciones químicas, que mejoren la recuperación de petróleo con el uso de surfactantes. En este sentido, lo que se busca

es que la interacción de la estructura del surfactante actúe efectivamente con la fase sólida y a su vez en la interfaz del sistema acuoso y del aceite, como se ilustra en la Figura 10.16.

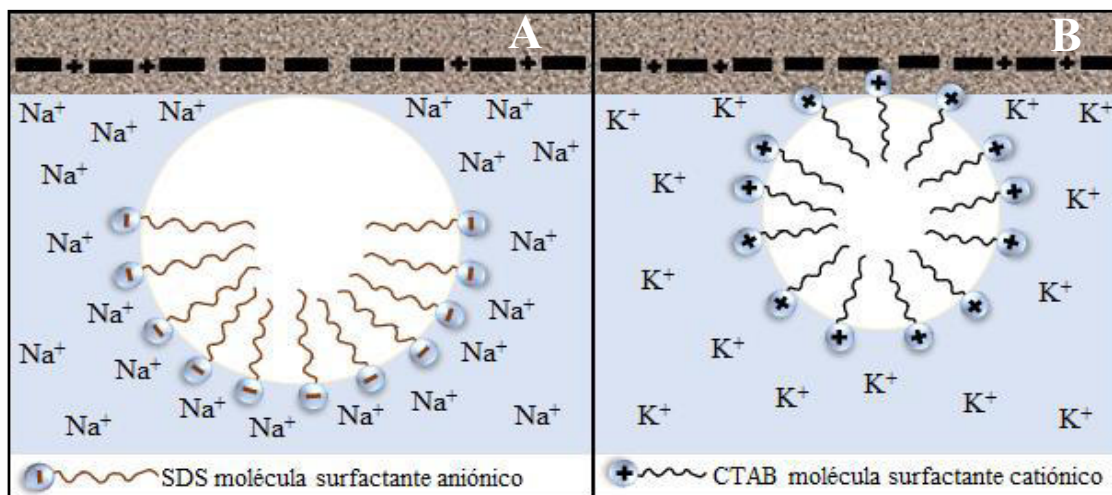


Figura 10.16. Esquema del modelo definido en los surfactantes iónicos SDS y CTAB con base al efecto salino y carga eléctrica superficial de la roca. (A) y (B) Los esquemas muestran las interacciones de iones provenientes de las salmueras con las moléculas de surfactantes y con las cargas eléctricas de la superficie rocosa. En (A) el sistema está conformado por la salmuera con NaCl y surfactante SDS, mientras que en (B) el sistema se compone de la salmuera KCl y el surfactante CTAB. Las cargas eléctricas que representan los sitios activos sobre el sólido rocoso se distinguen con los segmentos horizontales y los signos positivos.

Estas pruebas confirman una vez más el carácter intrínseco heterogéneo de las rocas del yacimiento del Paleocanal de Chicontepec, de las cuales se determinó la variación de los sitios activos de la superficie, con cargas negativas (mayoritariamente) y otras positivas mediante el análisis de DRX y potencial zeta. La proyección relacionada al carácter de mojabilidad en medios porosos asociados a la distribución de los fluidos dentro de los poros puede entenderse mediante el esquema de la Figura 10.17.

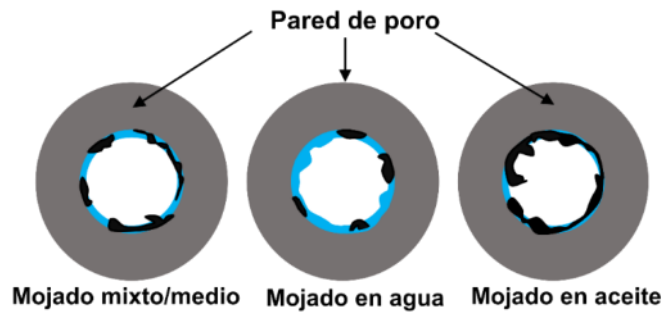


Figura 10.17. Esquema sobre la distribución de fluidos en el poro en diferentes estados de mojabilidad.
Aceite (negro), agua (azul).
Fuente: Modificado de Sagir *et al.* (2020).

11 Tensión interfacial

11.1 Introducción

La tensión que surge entre dos fluidos inmiscibles o dos diferentes fases se conoce como tensión interfacial, causada por la diferencia en las fuerzas cohesivas de las moléculas dentro de una fase y las fuerzas adhesivas de moléculas diferentes que se encuentran en la interfaz. Se reconoce como la fuerza por unidad de longitud paralela a la interfaz entre dos fases, como sucede entre el aceite y el agua, representando el exceso de energía libre por unidad de área, y se expresa en unidades como dinas/cm o mN/m (Sagir *et al.*, 2020). La tensión interfacial en un sistema compuesto por dos líquidos inmiscibles, como es el agua y aceite dependen de las fuerzas atractivas entre las moléculas de cada uno de los líquidos. Si la tensión interfacial entre estos dos líquidos se reduce, estos fluidos pudieran ser miscibles entre ellos. Bajo este hecho uno de los propósitos que se buscan con la aplicación de los surfactantes en la *cEOR* es reducir lo más posible la tensión interfacial entre las fases del aceite y agua dentro del medio poroso de los yacimientos de petróleo.

Sheng (2015) afirma la afectación de muchos parámetros a la tensión interfacial, tales como: 1) el surfactante y su concentración, 2) el solvente y su concentración, 3) la salinidad y los iones divalentes, 4) la composición del aceite (número de carbonos), 5) la relación entre agua y aceite, 6) los parámetros del sistema como son la temperatura y la presión. También agrega que se necesitan experimentos de laboratorio que permitan cuantificar sus efectos. Sheng (2015) destaca que el parámetro de salinidad óptima es el más importante para efecto de los surfactantes.

Dentro de los factores que influyen en el desempeño de los surfactantes se encuentra la concentración, la cual puede ser evaluada a escala de laboratorio. Generalmente, el aumento de la concentración de estos compuestos orgánicos (hasta un valor que se considera óptimo) permite disminuir los valores de tensión interfacial, debido a que las propiedades superficiales e interfaciales de los surfactantes se modifican a concentraciones específicas.

La dependencia de la tensión interfacial con la concentración de surfactantes se debe a la adsorción/desorción del surfactante en la interfaz de aceite y agua, y a la formación de una emulsión estable (Kamal *et al.*, 2017). La concentración de tensioactivo a una tasa igual de adsorción y desorción produce un valor mínimo de tensión interfacial. Por otro lado, el efecto producido en sistemas acuosos del surfactante con sales, en contacto con el aceite produce la solubilización del agua y aceite. Este hecho puede observarse y evaluarse mediante las microemulsiones formadas entre estos tres componentes (agua-aceite-surfactante), y lo que ocurre es que el surfactante reduce la tensión interfacial entre el aceite y el agua. Las cantidades relativas de aceite y agua mezcladas para formar la fase de microemulsión dependen de la tensión interfacial existente entre el aceite y el agua. Así, cuanto menor sea la tensión interfacial, mayor será la cantidad de aceite y agua solubilizados entre sí, y mayor será el volumen de la fase de microemulsión, como se ilustra en la Figura 11.1 (Sagir *et al.*, 2020).

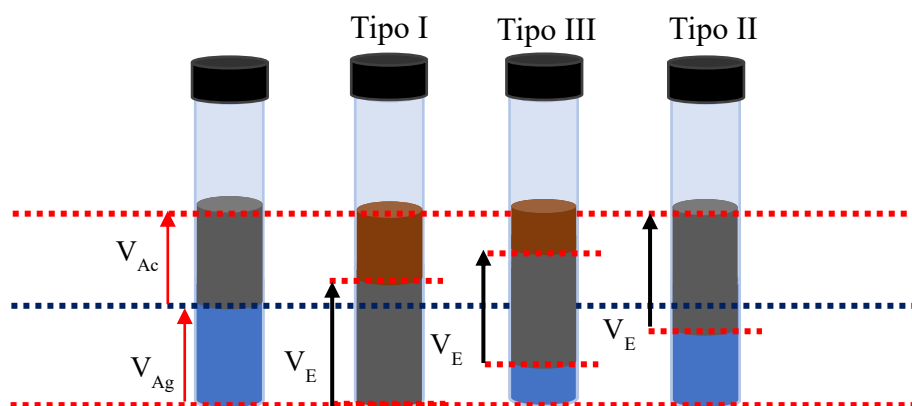


Figura 11.1. Representación esquemática de volúmenes de microemulsión que se producen en las diferentes fases de comportamiento entre agua-aceite-surfactante, siendo óptima la micro emulsión Tipo III o conocida como fase Media.
Fuente: Modificado de Sagir *et al.* (2020).

Siendo un parámetro crucial la solubilización del aceite, la estructura de la microemulsión juega un papel decisivo en *cEOR* bajo diferentes parámetros fisicoquímicos. Las tres estructuras principales de microemulsión, definidas por Winsor, se dieron a conocer al principio de esta sección. Las estructuras de

microemulsión dependen en gran medida de la salinidad, la temperatura, el contenido de agua y la concentración de surfactante (Sagir *et al.*, 2020). Las características de la microemulsión no fueron evaluadas con pruebas experimentales específicas, sin embargo, son consideradas mediante la interpretación de los resultados obtenidos con la determinación de tensión interfacial entre los fluidos del sistema acuoso y aceite. Así, en esta sección se lleva a cabo la evaluación de la tensión interfacial con la aplicación de dos métodos: “gota colocada” y “gota ascendente”.

11.2 El método de gota colocada

La condición experimental de este método consistió en que el aceite y la salmuera estuvieran en contacto con la superficie de la roca como se ilustra en la Figura 11.2, y a partir del ángulo de contacto formado por la gota adherida a la superficie rocosa se registraron las dimensiones pertinentes para la determinación de tensión interfacial dadas por la siguiente expresión (Anton y Salager, 2005):

$$\sigma = 1/2 \Delta\rho gh^2 \quad (12)$$

Donde σ es la tensión interfacial, $\Delta\rho$ es la densidad relativa de uno de los fluidos con respecto al otro, g es la aceleración de la gravedad, y h es la distancia desde el polo al ecuador de la gota.

Los valores para la densidad relativa se tomaron de la diferencia entre la densidad del aceite mineral (0.85 g/cm³) y la densidad de la solución acuosa preparada con sales y surfactantes (con valores próximos a 1 g/cm³). La aceleración de gravedad se tomó constante, siendo su valor de 980.665 cm/s². La variable h se midió digitalmente con el uso del software *ImageJ* a partir de las fotos capturadas con el método de gota colocada (ver Figuras 11.2 y 11.3). Como se había mencionado previamente en la Sección 10.3, el método consiste principalmente en adherir una gota de aceite sobre la superficie de roca, alrededor de un sistema acuoso que está compuesto por sales y surfactantes, en la Figura 10.9B se revela un ejemplo del procedimiento experimental.

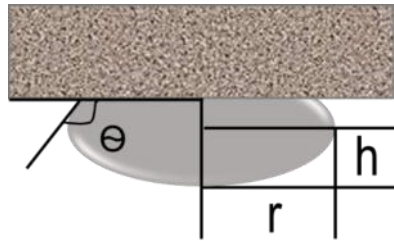


Figura 11.2. Representación de gota de aceite fija en la superficie de la roca por el método de gota colocada.

Fuente: Modificado de Anton y Salager (2005).

La fase inicial de las pruebas incluyó la etapa de remojo con salmuera para que el agua irreductible estuviera presente como en los yacimientos de hidrocarburos. En la segunda fase se utilizaron las soluciones señaladas en la Tabla 9.12, determinándose así el desempeño de los surfactantes. Las gotas de aceite colocadas se monitorearon y capturaron sus dimensiones por medio de registros fotográficos. Las imágenes captadas fueron procesadas y utilizadas para la determinación de la variable h con el software *ImageJ*, como se ilustra en la Figura 11.3.

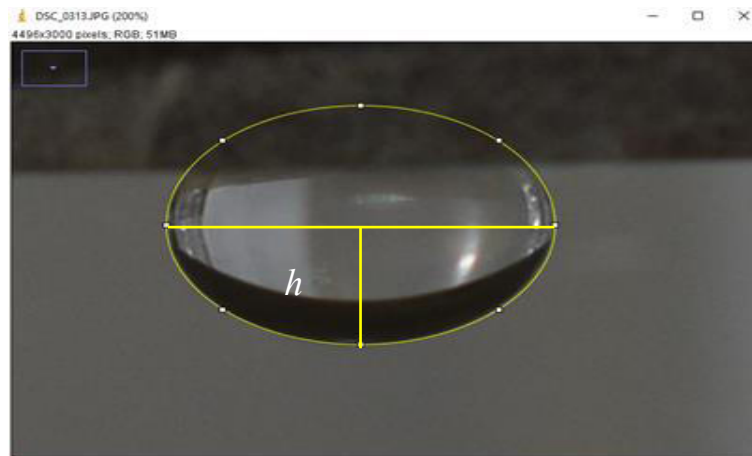


Figura 11.3. Medición del parámetro h en las gotas de aceite.

Los valores de h adquiridos digitalmente están en unidades de píxel, y con la referencia del diámetro real del disco de roca se hizo la transformación a unidades de centímetros, como se muestra en las Figuras 11.4 y 11.5.



Figura 11.4. Discos de roca como objeto de referencia para determinar el tamaño real de las gotas.

Area	Mean	StdDev	Min	Max	X	Y	Median	Length	
22138	72.701	35.477	20	253	2245.5	1498	78	192.999	DIÁMETRO
195	105.224	21.402	59.036	195.849	2244.75	1501	95	73.0235	ALTURA
95	113.259	22.473	59.08	194.876	2194.75	1501.25	123.901	96.4995	RADIO
1129	36.845	9.331	21.333	101.333	2398	1390	37.264	1128.399	DISCO
DIMENSIÓN PÍXELES									
					g= 980.665 cm/S ²				
PROM. ÁNG	123.41								
R RADIO	96.50				D _A = 0.85 g/cm ³				
H ALTURA	73.0235				D _{DIS.} = 1.004706 g/cm ³				
					Δρ= 0.154706				
DIMENSIÓN ESCALA REAL									
					cm	pixel			
PROM. ÁNG	123.41				1	296.947			
R RADIO	0.325				?	73.0235			
H ALTURA	0.246								
					H= 0.24591417 cm				
	1128.399	3.8 cm							
	296.95	1 cm							

Figura 11.5. Plantilla en Excel mostrando las diferentes dimensiones adquiridas por medio del software *ImageJ*. Se señalan las dimensiones del disco de roca en píxeles y transformados a centímetros, así como también el cálculo de *h*.

11.3 Determinación de la tensión interfacial por el método de gota ascendente

La técnica empleada con el método de gota ascendente es útil y oportuna para los investigadores que buscan determinar en estas condiciones la tensión interfacial. Debido a que no requiere de instrumentos muy sofisticados. Sin embargo, una de las condiciones para el adecuado análisis de la curva de interfaz entre fases inmiscibles

consiste en tener una cámara fotográfica con una magnificación del lente óptico, capaz de captar de forma nítida imágenes de la gota de aceite con calidad de detalle.

Por ello, mediante este método básicamente se analiza el tamaño y geometría de la gota de aceite alrededor de un sistema acuoso, siendo en este caso estudio, el enfoque de análisis en sistemas acuosos con sales y surfactantes. En el set de experimentos se consideró la interacción entre el aceite y el sistema acuoso compuesto con salmuera y, salmuera con surfactante, descartando el aspecto del medio poroso (ver Figura 9.12). Siendo básicamente una determinación entre fluidos, como se observa en el esquema de la Figura 11.6.

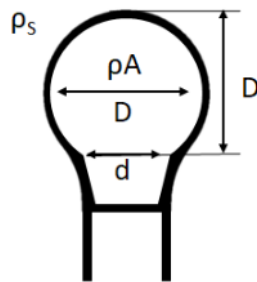


Figura 11.6. Esquema de la gota de aceite considerada en el método de gota ascendente.
Fuente: Modificado de Drelich *et al.* (2002).

Con esta metodología se comprobó la inmiscibilidad del aceite con la salmuera, considerado el sistema de referencia para los escenarios señalados en la Figura 11.7. Además, se tomó en cuenta la estabilidad de las microemulsiones que pudieran producirse en estas soluciones. Seguido de estos parámetros, también fue evaluado el desempeño de los surfactantes mediante la reducción de los valores de tensión interfacial por efecto de los surfactantes contenidos en el sistema acuoso que entraron en contacto con las gotas de aceite.

Dichos valores de tensión interfacial se obtuvieron sustituyendo los valores registrados y medidos digitalmente con el empleo del software *ImageJ* en las ecuaciones 9, 10 y 11 (Drelich *et al.*, 2002), expresadas en la Sección 9.6.3.1. Capturando y midiendo digitalmente las siguientes variables relacionadas a la geometría y tamaño de las gotas de aceite, señaladas en la Figura 11.6.

Se distinguió D , el diámetro de la gota de aceite; d el diámetro inferior de la zona baja de la gota (ubicada justo antes de desprenderse de la aguja empleada). El procedimiento realizado en la determinación de CMC fue aplicado de igual manera para la medición de tensión interfacial entre fluidos inmiscibles de esta Sección. El tratamiento de la información se explicó ampliamente en la Sección 9.6.3.1.

11.4 Discusión y análisis de resultados de la tensión interfacial

La tensión interfacial medida se presenta de forma gráfica en la Figura 11.7 con el método de gota colocada. Se observó que las salmueras con NaCl y salinidad de 9.25 g/L, presentaron un desempeño poco significativo con respecto a la salmuera de más alta salinidad, a 20 g/L NaCl.

Para esta última salinidad de NaCl, el surfactante aniónico SDS redujo significativamente la tensión interfacial desde 3.06 a 1.52 mN/m. Respecto a los surfactantes catiónicos, el contenido de NaCl ocasionó lo contrario, es decir, un incremento en la tensión interfacial como se distingue en el escenario I de la Figura 11.7.

En general, se observó un mejor desempeño del surfactante CTAB en concentraciones bajas de NaCl. Con base a estas observaciones se confirmó el efecto que ejerce la salinidad, de manera positiva o negativa, asociado al desempeño de los surfactantes iónicos en las disoluciones medidas, como se muestra en la Figura 11.8. Existe un aspecto importante a considerar, en donde se confirma la acción sinérgica presente entre los iones de Na^+ con los iones respectivos del surfactante SDS, y particularmente para altos niveles de salinidad.

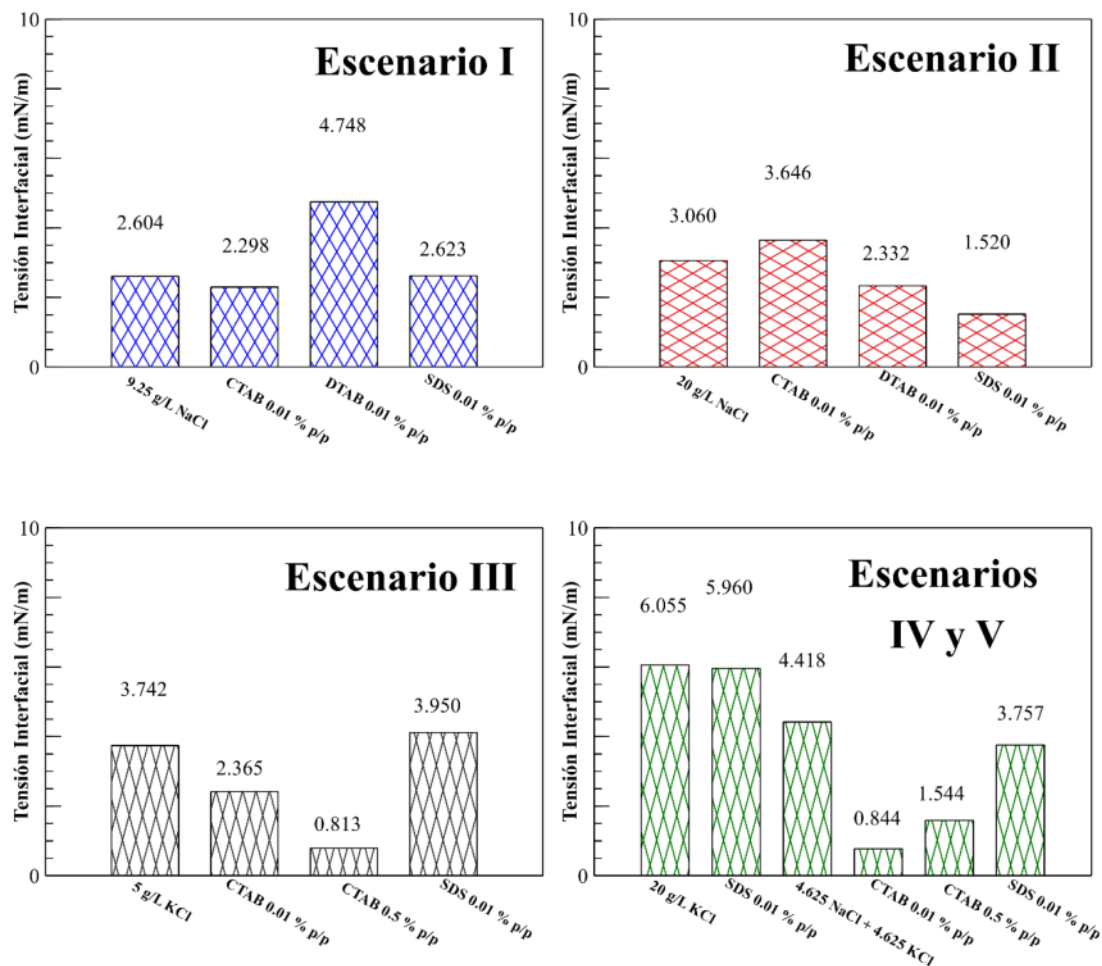


Figura 11.7. Tensión interfacial variando la salinidad de las salmueras, y el tipo y concentración de surfactantes. Los números romanos indican el escenario estudiado en cada disolución.

Como se observa en el escenario III, la presencia de KCl en las salmueras con CTAB mostraron el mejor desempeño reduciendo la tensión interfacial desde 3.7 hasta 0.8 mN/m. La combinación de KCl con NaCl y CTAB logró disminuir la tensión interfacial de 4.4 a 0.8 mN/m, como se muestra en la Figura 11.7. Los resultados de la Figura 11.8 sintetizan la sinergia producida entre los iones de K^+ con el surfactante catiónico CTAB, principalmente en niveles bajos de salinidad.

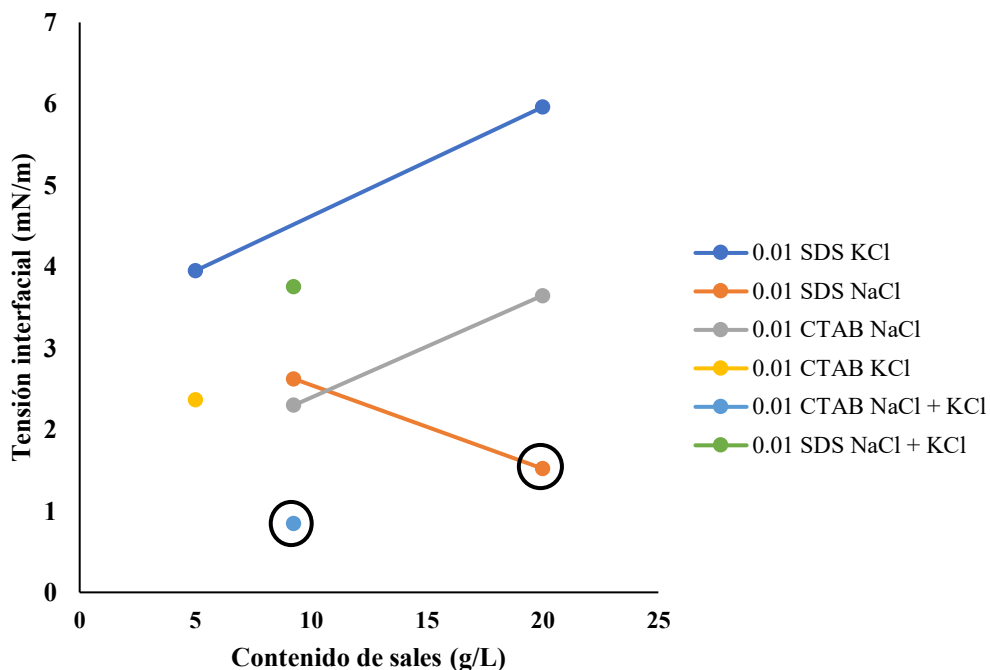


Figura 11.8. Efecto de la sal con surfactantes iónicos para reducirla tensión interfacial.

Los valores de tensión interfacial que se obtienen con el método de gota colocada son diferentes a los obtenidos por el método de gota ascendente. La diferencia de dichos valores se debió a la interferencia de los iones provenientes de las rocas, asociados a la carga eléctrica en los sitios activos de la superficie rocosa (ver Figura 7.3). De acuerdo con la carga eléctrica de estos sitios activos de la superficie rocosa (positiva o negativa), dicha interferencia afectó directamente con los iones del sistema acuoso y de aceite, reflejándose con el efecto de disminución de la tensión interfacial y alteración de mojabilidad.

Sin embargo, en ambos métodos se observaron tendencias similares en reducir la tensión interfacial. La determinación de la tensión interfacial por ambos métodos permitió confirmar que la química de la superficie rocosa juega un papel importante al interactuar con los iones y grupos funcionales presentes en los fluidos. Así, el método de gota ascendente sirve además para verificar el desempeño de los surfactantes y la estabilidad de los sistemas acuoso y aceite, dejando de lado la interacción de la superficie rocosa.

Para el caso de las salmueras con NaCl, en las disoluciones con surfactantes catiónicos se incrementó la tensión interfacial. Para el surfactante DTAB esto sucedió a baja salinidad de NaCl, mientras que, cuando se usó el CTAB el aumento de tensión interfacial ocurrió en el nivel alto de NaCl. Esto confirma el efecto negativo de salmueras con concentraciones altas de NaCl cuando se usa el surfactante CTAB.

En resumen, los mejores casos de disminución de tensión interfacial se obtuvieron con el CTAB a baja salinidad, y con el surfactante SDS a altas concentraciones de NaCl (ver Figura 11.9). Los valores de tensión interfacial empleando KCl obtuvieron mejores resultados con el uso del surfactante CTAB. De este modo, en el escenario III la tensión interfacial logró disminuirse de 58.7 a 6.6 mN/m, y sobre el escenario V, donde se usa CTAB mezclado con las sales de NaCl y KCl, la tensión interfacial se redujo de 54.1 a 28.0 mN/m.

Por otra parte, en la literatura (Kumar y Mandal, 2016; Seethepalli *et al.*, 2004; Sharma y Mohanty, 2013) se han reportado valores ultra bajos de tensión interfacial del orden menor de 0.01mN/m, pero estos no son completamente comparables con los obtenidos en esta investigación, debido al empleo de sustancias auxiliares (por ejemplo, álcalis, polímeros, nano partículas, entre otros), así como también el uso de equipos más sofisticados como es el tensiómetro de gota giratoria, para la medición de las propiedades de tensión interfacial.

La combinación de estas sustancias puede maximizar la capacidad de algunos surfactantes. Como ejemplo reciente, Pal *et al.* (2018) reportaron valores ultra bajos de tensión interfacial mediante la combinación de un surfactante aniónico con álcalis, mientras añadían pequeñas cantidades de polímero (PHPA a ~0.01%), lo que ocasionó el aumento de la recuperación de aceite hasta un 34%. Esto indica que la investigación de híbridos químicos asociados a la aplicación de *cEOR* podrían conducir al aumento de productividad en yacimientos como los del Paleocanal de Chicontepec.

11.5 Efecto de la temperatura en la tensión interfacial

Condiciones complejas de alta temperatura (mayor de 90 °C) y salinidad (mayor a 50000 ppm) ocasionan la inestabilidad de los sistemas acuosos y restringen el uso de muchos surfactantes (Sharma y Mohanty, 2013). Así, por ejemplo, a altas temperaturas, los sulfatos tienden a sufrir hidrólisis (asociado a la degradación de la molécula) y muchos de los tensoactivos aniónicos pueden precipitar en presencia de iones divalentes $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ (Sharma y Mohanty, 2013). Por ello, la temperatura tiene un impacto significativo en la tensión interfacial, debido a que influye en la eficiencia de los surfactantes (Kamal *et al.*, 2019).

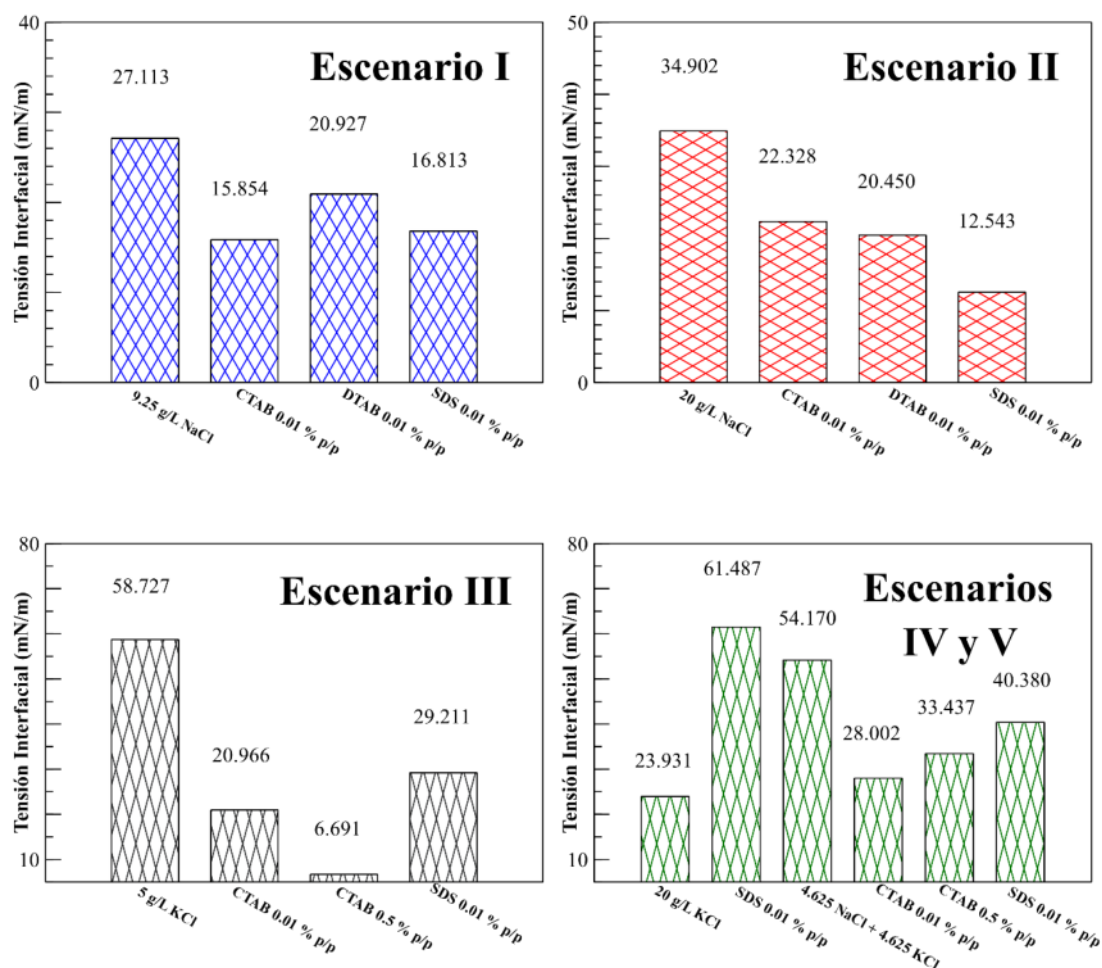


Figura 11.9. Valores de tensión interfacial medidos con el método de gota ascendente en sistemas de salmuera-aceite con surfactantes y salinidad variable.

Por otro lado, varios estudios han revelado también que existen condiciones óptimas de salinidad y temperatura del sistema acuoso para un rendimiento eficaz de los surfactantes (Olayiwola y Dejam, 2019). Por ello, deben considerarse aquellos factores que ejercen efecto sobre esta propiedad, siendo relevante valorar el tipo de surfactante y su concentración, la composición y propiedades del aceite, la salinidad, la presión y la temperatura (Sheng, 2015).

De esta manera, se realizaron varias pruebas con temperatura variable a algunas disoluciones preparadas con surfactantes y salmueras aplicando el método de gota ascendente, para la determinación de la tensión interfacial. Las mediciones se hicieron un sistema de baño de María. Las disoluciones inicialmente se calentaron a una temperatura de 60 °C, como se observa en la Figura 11.10A.

La temperatura se monitoreó con un termómetro de vidrio, como se muestra en la Figura 11.10B, y a medida que se alcanzaron los valores de temperatura contemplados se realizaron los procedimientos del método de gota ascendente. Se midió la tensión interfacial en rangos de temperaturas cercanos a 70 °C. Este valor corresponde a las condiciones de los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec. En la Tabla 11.1 se describen las disoluciones preparadas.

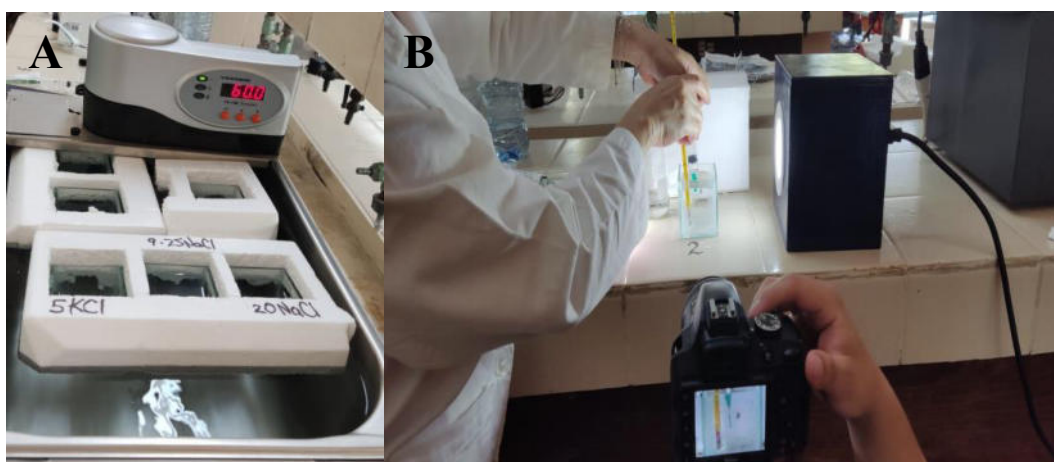


Figura 11.10. Adecuación del sistema térmico para soluciones acuosas y medición de tensión interfacial con método de gota ascendente. (A) Sistema de calentamiento empleado para adecuar las soluciones a las temperaturas deseadas. (B) Aplicación del método gota ascendente para la determinación de tensión interfacial con efecto de temperatura.

Tabla 11.1. Disoluciones seleccionadas en evaluación de surfactantes con efecto de temperatura.

Surfactante, % p/p	CMC	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	Disolución (g/cm ³)	pH
CTAB (0.01)	< CMC	9.25	---	0.999	6.5
SDS (0.01)	< CMC	20.00	---	1.007	6.6
CTAB (0.50)	> CMC	---	5.00	0.996	5.4

Los resultados obtenidos con los surfactantes iónicos CTAB y SDS en salmueras con NaCl y KCL, fueron graficados contra la temperatura (ver Figura 11.11). En general, se incrementó la tensión interfacial (~ 67 %) a medida que la temperatura se elevó, dependiendo de los iones de sal en la solución acuosa observándose una diferencia importante del comportamiento en estas soluciones.

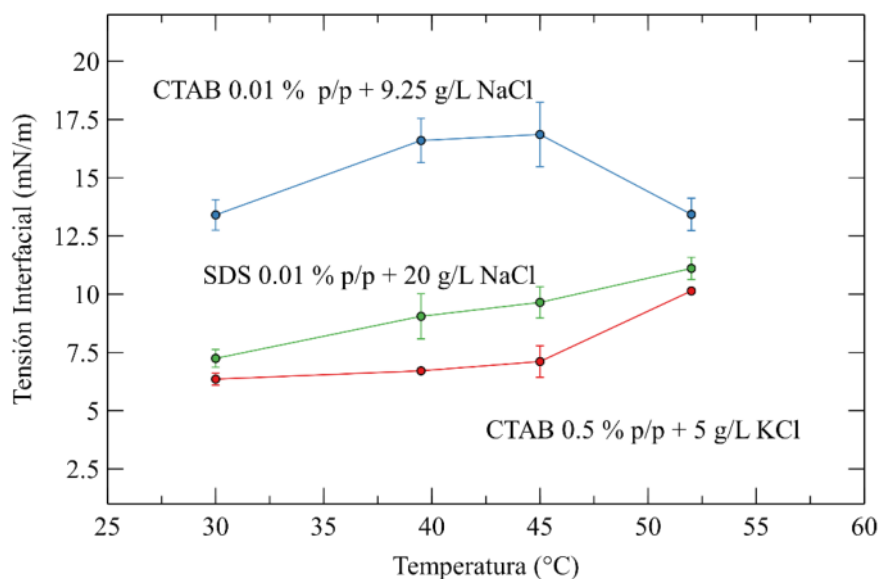


Figura 11.11. Efecto de la temperatura en la tensión interfacial medida con el método de gota ascendente.

En la disolución de SDS mezclada con NaCl se presentó un ligero aumento cerca de 60 °C. Esto sucedió por dos razones: en primer lugar, por la baja tolerancia que se presenta en el grupo hidrofílico de la cabeza (frecuente en estos compuestos de sulfatos) donde los surfactantes que contienen sulfato tienen una mayor tolerancia a los cationes divalentes. Sin embargo, ellos no tienen estabilidad térmica y se

descomponen a temperaturas mayores de 60°C, a pesar de ser tolerantes a condiciones de salinidad alta (Talley 1988; Barnes *et al.*, 2008; Solairaj *et al.*, 2012).

La otra razón se debe a la escasa o ineficiente concentración de tensoactivo (por debajo de la CMC) para reducir la tensión interfacial del sistema acuoso con el aceite a temperatura elevada. En estas condiciones lo que ocurre es la dispersión de los monómeros que se alejan de la interfaz del aceite y el agua, producto del desarreglo molecular en el seno líquido (Kovalchuk *et al.*, 2020).

La temperatura afecta a la tensión interfacial y a la concentración crítica micelar (CMC) de los sistemas con tensoactivos, siendo mayor este efecto en los surfactantes aniónicos. De hecho, al producirse la separación de fases en los surfactantes a altas temperaturas se induce la disminución de concentración del compuesto. En consecuencia, se exhibe el rendimiento deficiente de reducción de la tensión interfacial (Negin *et al.*, 2017), o inclusive se incrementan los valores como sucedió en este caso.

El SDS se considera como uno de los tensoactivos aniónicos más populares que pertenece al grupo de los sulfatos de alquilo. El enlace sulfato en la estructura molecular del compuesto hace que las moléculas sean altamente sensibles a la temperatura, dando como resultado la hidrólisis o degradación permanente de las moléculas (Shupe, 1978). Por lo tanto, los surfactantes con unidades de sulfato no son adecuados para formaciones con temperaturas superiores a la temperatura crítica (Negin *et al.*, 2017), y mayor a 60 °C (Talley 1988; Barnes *et al.*, 2008; Solairaj *et al.*, 2012).

En el sistema acuoso de CTAB y NaCl se presentó una disminución por encima de 45 °C, y su tendencia contrasta de forma clara con la solución de CTAB y KCl a la misma temperatura, como se ilustra en la Figura 11.11. A pesar de contener el mismo surfactante, este comportamiento opuesto del primer caso en aumentar la tensión interfacial, y en el segundo caso de reducirse, probablemente se debe a los iones de sal y concentración del surfactante (> CMC) disueltos en el seno líquido.

Este último comportamiento ha sido reportado en la literatura; como ejemplo se menciona el trabajo de Vatanparast *et al.* (2011), donde relacionaron la función de la

temperatura a la tensión interfacial, y en su estudio determinaron que el aumento de la temperatura condujo a la disminución de la tensión interfacial. Sin embargo, cuando alcanzó el punto mínimo de ésta, y se elevó el nivel de temperatura se produjo un aumento de la tensión interfacial. Este efecto se le atribuye al reordenamiento molecular de superficie, las interacciones de los iones que entran en contacto en el seno líquido, el cambio de solubilidad de los surfactantes o la modificación de las interacciones moleculares entre los componentes en la interfaz (Kovalchuk *et al.*, 2020). Sin embargo, un análisis profundo de estos fenómenos va más allá del alcance de este estudio.

12 Adsorción de surfactantes

12.1 Definición de adsorción

La adsorción fue definida inicialmente por Heinrich Kayser (1881) como la atracción y retención de las moléculas de una sustancia disuelta o gas sobre un sólido, del que resulta un aumento de la concentración de la sustancia disuelta o gas sobre la superficie sólida (Avalos, 2017). En todo caso la adsorción se distingue como el fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Cooney, 1998). El proceso ocurre cuando la energía atrayente de una sustancia (trabajo de adhesión) con la superficie del sólido, es mayor que la energía cohesiva de la misma sustancia (Chiou, 2002).

12.1.1 Principales características de la adsorción

El fenómeno de adsorción es complejo de estudiar y presenta las siguientes características (Avendaño, 2008):

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida va a depender principalmente de las características y del tratamiento previo de la superficie del adsorbente, como también la naturaleza química del adsorbato. La adsorción es frecuentemente mayor cuando aumenta la superficie del adsorbente y la concentración del adsorbato.
- Genera mayor adsorción, al aumentar la superficie del sólido y la concentración del adsorbato.
- El proceso de adsorción es espontáneo, relacionado con un aumento en el orden del adsorbato, tratándose de un proceso exotérmico que indica el aumento de temperatura al tiempo que disminuye la adsorción.
- El proceso de adsorción ocurre generalmente rápido, cuya velocidad se incrementa con la temperatura, pero disminuye cuando aumenta la cantidad adsorbida.

12.1.2 Tipos de adsorción

La adsorción puede producirse mediante tres tipos distinguibles que son diferenciables según el tipo de atracción entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, por intercambio iónico, adsorción física y/o adsorción química (Tayfun, 2007). Sin embargo, la mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción (Rodríguez, 2013).

1. La adsorción por intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, en igualdad de condiciones, la carga que presenten determinará el desarrollo de adsorción. Para iones de igual carga, el tamaño molecular determina el orden de preferencia para la adsorción. Los procesos de intercambio iónico involucran principalmente al Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} , de los cuales los de intercambio Ca^{2+} a Na^{+} son los más comunes dentro de los sistemas naturales. El efecto de que la reacción se produzca de una dirección u otra dependerá de las características del material de intercambio y principalmente de la composición química de la solución en contacto.
2. La adsorción física o fisisorción, es debida a fuerzas físicas o de dispersión, debido a la interacción de las fuerzas de *Van der Waals* y es un fenómeno de baja energía que se caracteriza por ser reversible. El aumento de temperatura usualmente genera la disminución de ésta. Se considera que una molécula físicamente adsorbida puede ser removida sin cambio de presión y a la misma temperatura a la que ocurrió la adsorción debido a que estas moléculas adsorbidas no están fijas, sino más bien se trasladan libremente dentro de la interfase.
3. La adsorción química o quimisorción, resulta de la interacción del adsorbato con los centros activos del adsorbente, dando lugar a la formación de enlaces químicos. Para dicho proceso las altas temperaturas son destinadas a favorecer el mismo.

12.1.3 Factores que afectan la adsorción

Al tener en cuenta que el fenómeno de adsorción se produce en la superficie del adsorbente, en función del adsorbato, son considerados como principales factores los que influyen directamente en el proceso de adsorción, es decir, las características físicas y químicas del adsorbente, así como también la naturaleza química del adsorbato. Sin embargo, dentro del sistema sólido-líquido la adsorción puede ser afectada por (Haghseresht *et al.*, 2002):

1. Naturaleza física del adsorbente (estructura del poro, contenido de ceniza y grupos funcionales).
2. Naturaleza del adsorbato, es decir, de la constante de disociación ácida (pK_a), presencia de grupos funcionales, polaridad, peso molecular y tamaño.
3. Las condiciones de la solución también influyen sobre el fenómeno de adsorción, tales como: pH, fuerza iónica y la concentración del adsorbato.

Diversos estudios enfocados en la adsorción de surfactantes en superficies destacan la interacción producida entre los surfactantes con la roca, siendo incrementada la adsorción en medios porosos que contienen minerales de arcilla. Con base a estas observaciones, inicialmente se esperó que los resultados de adsorción en las muestras de roca fueran altos. Sin embargo, en el análisis de los resultados se desarrolló este aspecto ampliamente. Sheng (2015) señala un factor determinante con respecto al contenido de arcillas en medios porosos siliciclásticos, que pueden causar alta adsorción sobre los surfactantes, siendo recomendable que este contenido de minerales sea bajo para aplicación óptima de *cEOR*.

12.2 Pérdida de surfactantes

Uno de los aspectos más importantes en el éxito de la aplicación de *cEOR* es reducir la pérdida de concentración del surfactante. Teniendo en cuenta que la merma se produce a medida que las soluciones químicas recorren el medio poroso. Las pérdidas pueden deberse a algunos mecanismos como son: adsorción, precipitación, degradación, y división del surfactante en la fase residual del aceite (Donaldson *et al.*, 1989).

El mecanismo de adsorción toma lugar una vez que el surfactante entra en contacto con la roca yacimiento, reduciendo la concentración del surfactante inyectado el cual podría ser insuficiente para disminuir la tensión interfacial de las fases inmiscibles de aceite y salmuera y, en consecuencia, ineficiente en movilizar el aceite atrapado (Trushenski *et al.*, 1974).

12.2.1 Adsorción de los surfactantes

Los surfactantes son compuestos de superficie activa, y sus interacciones con superficies sólidas y líquidas son más activas que otras especies químicas relacionadas. Por ello, los surfactantes cuando entran en contacto con otra fase inmiscible, pueden orientarlos hacia la interfase. Esta orientación sucede de tal manera que una molécula de surfactante interactúa con ambas fases, con la cabeza y cola de éste de manera específica. Debido a la alta actividad de superficie, una gran cantidad de surfactante se pierde dentro del yacimiento por diversos mecanismos. La división de fases móviles e inmóviles es considerada también otro mecanismo de pérdida de surfactante que depende de las propiedades de la cabeza y la cola, tales como el tamaño y ramificación del hidrófobo, tipo de cabeza y solubilidad de ésta en las salmueras (Sagir *et al.*, 2020).

La adsorción de surfactante puede ocurrir en la superficie de la roca debido a la interacción electrostática y las interacciones de *Van der Waals* que surgen entre el surfactante y la superficie sólida (Kamal *et al.* 2017). En general, la adsorción del surfactante depende de muchos factores, como el tipo de surfactante, la concentración del surfactante, el peso equivalente del surfactante, la fuerza iónica, el pH, la salinidad y la temperatura (Azam *et al.*, 2014; Baviere *et al.*, 1988; Paria y Khilar, 2004; Siracusa y Somasundaran, 1987).

Estos factores también pueden influir en el comportamiento de disolución de los minerales y, por lo tanto, provocarán cambios significativos en la adsorción de los tensoactivos en la superficie de la roca (Siracusa y Somasundaran, 1987). Sin embargo, en la práctica la adsorción de los surfactantes puede evitarse hasta cierto límite de reducción. Siendo importante considerar esta condición en su aplicación y

buscar el rendimiento óptimo en las disoluciones formuladas para el esquema de *cEOR*.

12.3 Adsorción de surfactantes en rocas por conductimetría

El método de conductividad eléctrica es empleado para analizar especies iónicas y monitorear reacciones químicas mediante el estudio de la conductividad electrolítica de la reacción de las especies, como también de los productos obtenidos de estas reacciones. Por ello, se aplica con frecuencia en análisis químicos como la adsorción. La medición de la conductividad eléctrica puede ser realizada directamente con el uso de un conductímetro, considerado versátil y accesible (Soylak y Yilmaz, 2020).

A través de un conductímetro se realizaron las primeras mediciones (a temperatura ambiente y presión atmosférica) de las soluciones con muestras de roca sólida (con una masa aproximada de 1 g correspondientes a los afloramientos Amaxac y Chicontepec). Esto con la finalidad de determinar la adsorción del surfactante sobre el medio poroso, en un periodo mínimo de 8 horas. El equipo empleado para estas mediciones fue un conductímetro portátil, marca Thermo Scientific modelo ORION STAR A329 (Figura 9.16).

Para las mediciones con los surfactantes CTAB y SDS se prepararon un total de 30 disoluciones, y las concentraciones respectivas están descritas en las tablas mostradas en la Sección 9.6. Para el cálculo de la adsorción se empleó la siguiente ecuación (Schramm, 1994):

$$\Gamma = ((C_i - C_e) * V_s) / M_r \quad (13)$$

Donde:

Γ es la densidad de adsorción, (mg/g)

C_i es la concentración inicial del surfactante (antes de la adsorción), (mg/L)

C_e es la concentración en equilibrio de adsorción del surfactante, (mg/L)

V_s es el volumen de la disolución, (L)

M_r es la masa del sólido o roca, (g)

Para medir la adsorción se construyeron varias curvas de calibración. En la Figura 12.1 se muestra como ejemplo la curva de calibración empleada para el cálculo de adsorción en la disolución del CTAB y la salmuera de NaCl.

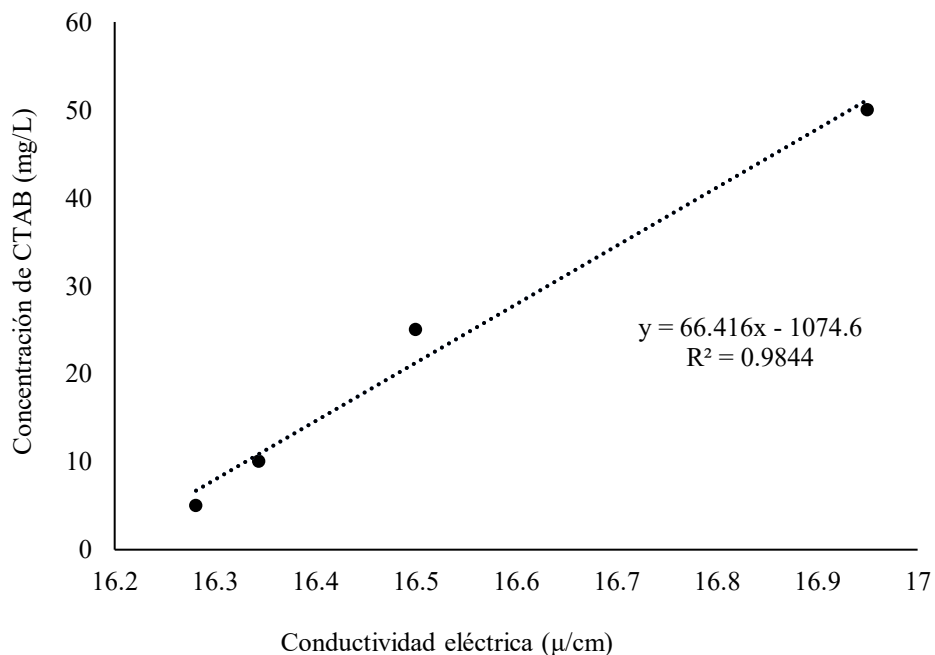


Figura 12.1. Curva de calibración de disoluciones de salmuera a 9.25 g/L NaCl con CTAB a concentraciones de 5 – 50 mg/L.

El periodo de las mediciones se modificó varias veces debido a que en estos intervalos de tiempo no se logró registrar cambios de conductividad considerables. Por ello se fue extendiendo el espacio de tiempo, con la finalidad de poder detectar el patrón de adsorción mediante la conductividad, logrando registrar estas mediciones en periodo aproximado a 24 horas.

En este periodo se observaron los comportamientos de adsorción y desorción entre los adsorbatos y los adsorbentes, como se ilustra en las Figuras 12.2, 12.3 y 12.4, respectivamente. Estas curvas representaron las dinámicas de adsorción, indicando una variación entre ellas, del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y fueron asociadas a los efectos de adsorción entre los iones del adsorbato y del adsorbente.

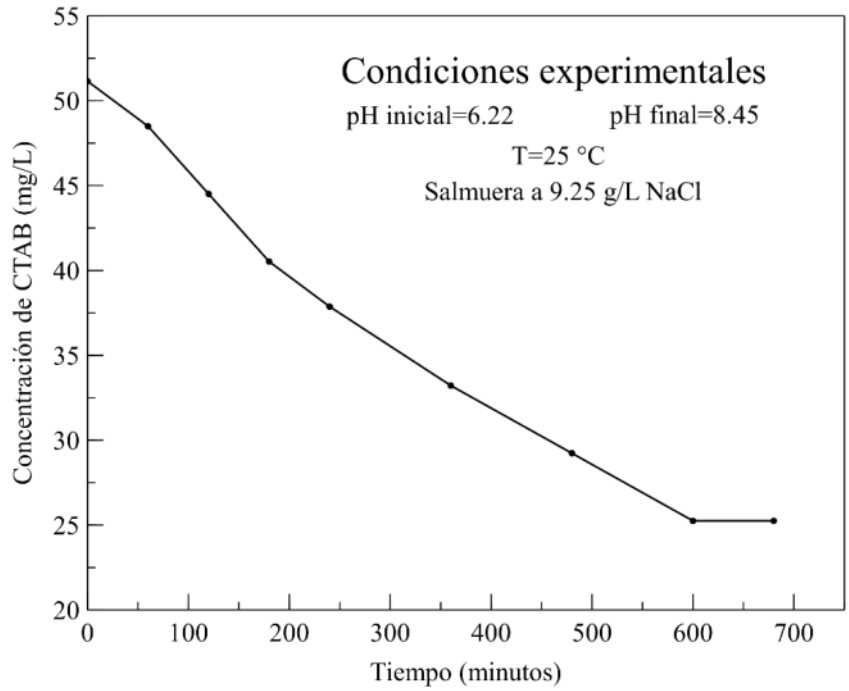


Figura 12.2. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con NaCl.

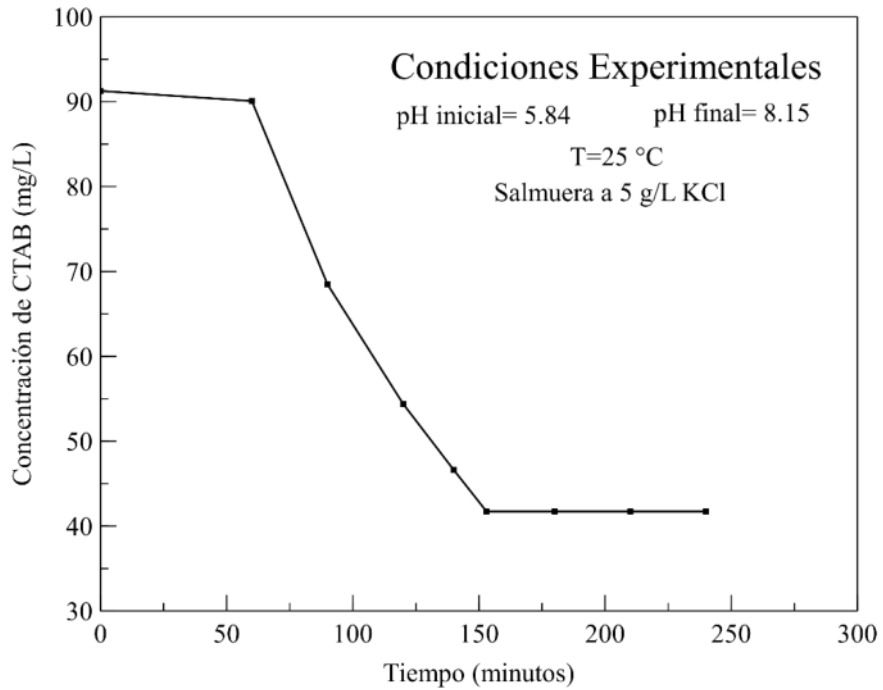


Figura 12.3. Curva de decaimiento del CTAB en salmuera con KCl.

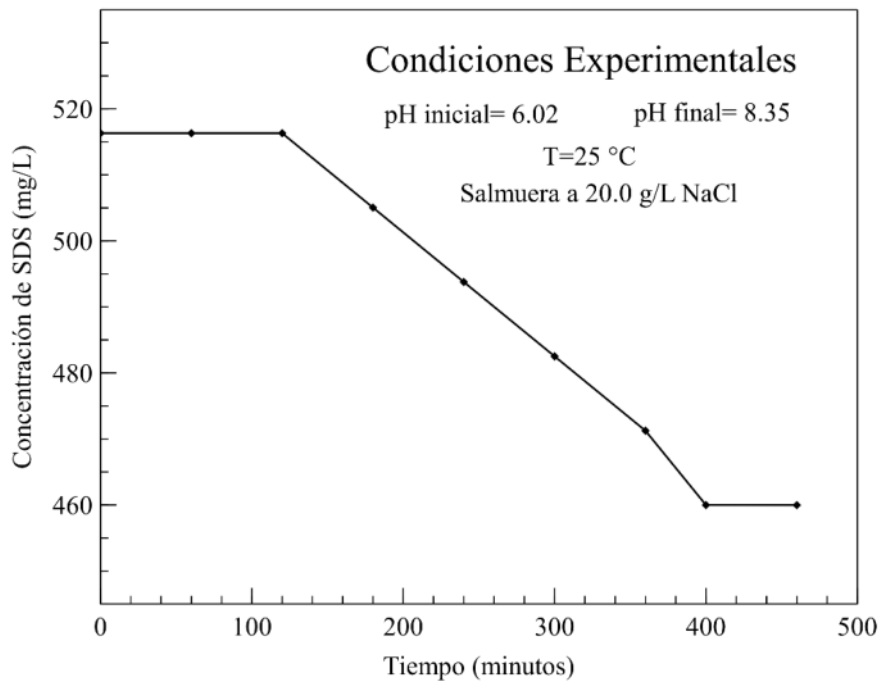


Figura 12.4. Curva de decaimiento del SDS en salmuera con NaCl.

El tratamiento para obtener los resultados de adsorción se complicó debido a que, en la gran mayoría de valores de conductividad eléctrica registrados para el cálculo de adsorción se encontraban fuera del rango de las curvas de calibración previamente construidas. La razón principal ligada a este hecho sucedió con los valores de adsorción de los surfactantes en el medio poroso, estaban fuera del rango de las curvas de calibración, sobredimensionando el valor real en este proceso.

A pesar de realizar una cantidad considerable de pruebas y repeticiones experimentales, se observaron muchas variaciones en las respuestas de conductividad eléctrica en diferentes concentraciones de surfactantes, que se asociaron con las interacciones iónicas efectuadas entre los iones de sales, surfactantes y disolución de minerales de las muestras de rocas en solución. Este efecto fue observado en la mayoría de las soluciones medidas, en las cuales fue muy limitada la cantidad de puntos que pudieron integrarse a las curvas de calibración. Por ello, se determinaron en pocas soluciones las densidades de adsorción del surfactante sobre la roca, mediante esta técnica.

Se atribuye que el efecto de disolución de la roca, como en el caso de la calcita, produjo el enmascaramiento de las respuestas de conductividad eléctrica en las soluciones acuosas. Debido al aumento en los valores de conductividad eléctrica, en vez de la reducción de éstas, sin presentarse un patrón definido que orientara el comportamiento iónico reflejado en las soluciones por efecto de adsorción. En consecuencia, para esta condición experimental fueron consideradas sólo tres disoluciones, las cuales muestran resultados coherentes y confiables (reportados en la Tabla 12.1).

Tabla 12.1. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante conductividad eléctrica.

Adsorción medida por conductividad eléctrica		Salmueras y surfactantes iónicos		
		CTAB + NaCl (9.25 g/L)	CTAB + KCl (5 g/L)	SDS + NaCl (20 g/L)
pH	Inicial	6.2	5.8	6.0
	Final	8.5	8.2	8.4
Muestras de Roca Sólida	Amaxac	----	2.679 mg/g	---
	Chicontepec	1.697 mg/g	---	4.686 mg/g
Concentración inicial del surfactante (Ci)		51.150 mg/L	91.270 mg/L	516.310 mg/L

Sobre estos resultados se encontró una densidad moderadamente mayor de adsorción en la solución que contenía SDS (surfactante aniónico) con respecto a las soluciones que contenían CTAB (surfactante catiónico). Entre las soluciones con CTAB disueltas con las salmueras NaCl y KCl, se distinguió el mayor efecto de adsorción de los iones provenientes de la salmuera KCl con los sitios activos de la muestra de roca correspondiente al afloramiento Amaxac. Al considerarse que la superficie rocosa de ésta última predomina los sitios activos de carga negativa, confirmando la mayor adsorción del CTAB, al compararse la densidad de adsorción del CTAB con las rocas de Chicontepec.

Con respecto al resultado de adsorción del SDS en la muestra de roca, es posible que su mayor densidad de adsorción fue ocasionada por efecto del dominio de sitios activos de carga positiva presentes en las rocas de Chicontepec y su CMC en la solución, produciéndose el mayor valor de adsorción del surfactante SDS sobre dicha

roca. En consecuencia, se tomó la decisión de emplear adicionalmente otra técnica de cuantificación de adsorción de surfactante con las muestras de rocas bajo estudio, con la finalidad de complementar la evaluación de adsorción de los surfactantes como se expone en el siguiente punto de esta Sección.

12.4 Adsorción de surfactantes en rocas por espectroscopía UV-vis

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones electromagnéticas, entre ellas las radiaciones que están dentro del espectro UV visible (Díaz *et al.*, 2010). La espectroscopía UV visible estudia la interacción de la luz con las moléculas que absorben esta radiación en dicha región. Las longitudes de onda de las radiaciones que une a la molécula pueden absorber, y su eficiencia va a depender de la estructura atómica y de las condiciones del medio, tales como: pH, temperatura, fuerza iónica, entre otros. Cuando la luz es absorbida por una molécula se produce un salto desde un estado energético fundamental (E_1) a un estado excitado (E_2), absorbiéndose sólo aquella energía que permita el salto al estado excitado.

Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que le distinguen de las otras moléculas. Estas bandas vienen representando el espectro de absorción que significa la identidad de cada molécula. En espectroscopía el término de luz no solo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. Para la espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, 195-400 nm) y el visible (400-780 nm), como se ilustra en la Figura 8.2.

Los métodos ópticos son ampliamente utilizados para la estimación cualitativa y cuantitativa de muchos compuestos químicos, entre ellos los surfactantes catiónicos (Li y Zhao, 2004) y aniónicos (Kamaya *et al.*, 1998; Yamamoto *et al.*, 1991, Ródenas *et al.*, 2005). Entre estos métodos, la técnica de absorción molecular (en el rango UV visible) se usa principalmente para caracterizar grupos funcionales en moléculas y sobre todo para determinar cuantitativamente los compuestos que contiene grupos absorbentes y sus transiciones de los electrones n y π al estado

excitado π . La cuantificación de absorción se obtiene mediante la forma del espectro (gráfica de longitud de onda con la absorbancia) obtenida con el espectrofotómetro, y está relacionada con la estructura molecular de los solutos. Mediante la relación de absorbancia a una determinada longitud de onda y el uso de la ley de Lambert-Beer, se determina la concentración de una sustancia en la disolución (Hollas, 2012).

En el desarrollo de esta Sección se definen los términos más importantes, relacionados al análisis de cuantificación de adsorción de surfactante sobre muestras de rocas en una disolución acuosa, aplicando la técnica analítica de espectrofotometría. Para ello se exponen los fundamentos teóricos de mayor relevancia relacionados a este método, como sigue a continuación.

1. Espectrofotometría

Este análisis se basa en la absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética y se usa para medir concentraciones químicas (Harris, 2007). Consiste en medir la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de radiación en la que se trabaja (Day y Underwood, 1989).

2. Transmitancia y absorbancia

El rayo de luz que incide perpendicularmente sobre una disolución que contiene un compuesto químico, presenta una longitud de onda de intensidad I_o la cual absorbe luz o cromóforo. Por su parte, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente I_a , dejando pasar el resto, I_t . De esta forma se cumple la siguiente expresión: $I_o = I_a + I_t$, y se ilustra en la Figura 12.5.

La transmitancia de una sustancia en solución se define como la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector, una vez que ha atravesado la muestra, I_t y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_o . La transmitancia se representa de la siguiente manera:

$$\%T = \frac{I_t}{I_o} * 100 \quad (14)$$

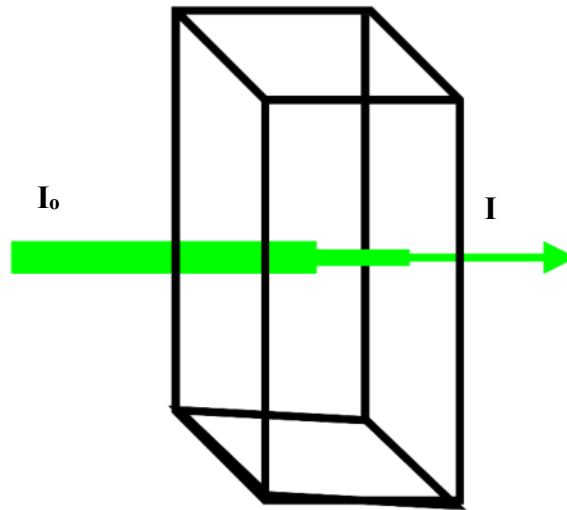


Figura 12.5. Esquema de recorrido de rayo de luz que incide perpendicularmente sobre una celda de cuarzo con solución química.
Fuente: Modificado de Díaz *et al.* (2010).

La transmitancia es la medida física que relaciona la intensidad incidente y la intensidad transmitida al cruzar la muestra. La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa. La absorbancia (A) es un concepto que se relaciona con la muestra, e indica la cantidad de luz absorbida por la muestra, definida con la siguiente expresión (Díaz *et al.*, 2010):

$$A = \frac{\log 1}{T} = -\log T = -\log I_o / \log I_o \quad (15)$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales, la transmitancia es 100%, indicando que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda. En consecuencia, la absorbancia aplicando $\log 1 = 0$. En este sentido, la cantidad de luz absorbida depende de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste (Díaz *et al.*, 2010).

3. Ley de Lambert-Beer

Esta Ley expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución (Díaz *et al.*, 2010):

$$A = \frac{\log I}{\log I_0} = \varepsilon * c * l \quad (16)$$

Donde:

ε : coeficiente de extinción (específica de cada cromóforo); sus unidades dependen de I y c.

c: concentración de la muestra, (M)

l: distancia que recorre la luz por la solución (cm)

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración. Así, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas. La Ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas, para valores de c altos, ε varía con la concentración debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, entre otros (Díaz *et al.*, 2010).

En resumen, la ley de Lambert-Beer relaciona la cantidad de luz absorbida por la muestra, con la concentración del analito. Por lo que, a mayor concentración, mayor absorción y menos transmisión, ya que, al incidir un haz de luz de determinada longitud de onda sobre la muestra, parte de esa luz es absorbida y la otra parte es reflejada o transmitida. También relaciona la luz absorbida por la muestra y la longitud de la cubeta que es atravesada por el haz (Montes, 2018).

4. Espectrofotómetro

El espectrofotómetro es un instrumento que se emplea para medir la absorbancia de una muestra en función de una longitud de onda determinada (Underwood, 1989) y presenta los siguientes componentes básicos: fuente de luz, selector de longitud de onda, detector, dispositivo de lectura (Montes, 2018), como se ilustra en la Figura 12.6.

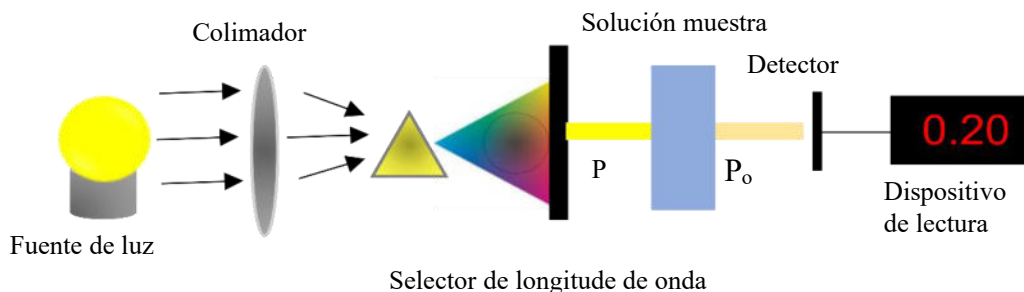


Figura 12.6. Componentes de un espectrofotómetro.
Fuente: Modificado de Montes (2018).

5. Cromóforo

Un cromóforo es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color. Es una sustancia que tiene electrones capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de onda. Los cromóforos son considerados los grupos no saturados, responsables de la absorción en el rango UV. Esta absorción de UV resulta de la excitación de electrones hacia sus estados de mayor energía. Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de ondas de luz visible y transmite o refleja otras, la molécula adquiere un color.

Un cromóforo es una región molecular donde la diferencia de energía entre orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La luz visible que incide en el cromóforo puede también ser absorbida, excitando un electrón a partir de su estado de reposo, y con base a este efecto la espectroscopía conduce a la determinación de concentración de las moléculas (Pavia *et al.*, 2001).

12.4.1 Método de Bradford

Para la determinación de concentraciones de surfactante se aplicó el método de Bradford. Este método maneja una técnica colorimétrica, y es frecuentemente usado en especialidades de la medicina para el análisis de proteínas en solución (Rabilloud, 2018).

El método mencionado se adecuó para usarlo en la determinación de concentración del surfactante catiónico CTAB. Para ello, se procedió en preparar el agente colorimétrico o cromóforo designado como reactivo Bradford. El

procedimiento realizado para dicha preparación está sustentado por la tesis de maestría de Oyarvide (2021) como se expone a continuación:

1) Se agregó 100 mg (0.100 g) del reactivo *Brilliant Blue G-250* (ilustrado en la Figura 12.7A) mezclado en 50 mL de etanol.

2) Se añadió con mucho cuidado 100 mL de ácido fosfórico al 85 % m/v dentro de una campana de gases, agitándose poco a poco hasta disolver completamente estas soluciones (Figura 12.7B).

3) La solución se dispuso sobre una plancha de agitación magnética, marca Nuova modelo Thermolyne, (Figura 4.2) durante 24 horas. De esta manera se garantizó que la mezcla fuera óptima.

4) Una vez que transcurrieron las 24 horas de mezcla continua, la solución obtenida fue aforada a 1 L con agua desionizada, y usando un balón de aforo del volumen mencionado (Figura 12.7C). Con este último procedimiento se obtuvo el reactivo de Bradford, el cual debió mantenerse refrigerado a temperatura de 4 – 5 °C, y filtrado sólo en el momento de su uso como cromóforo.

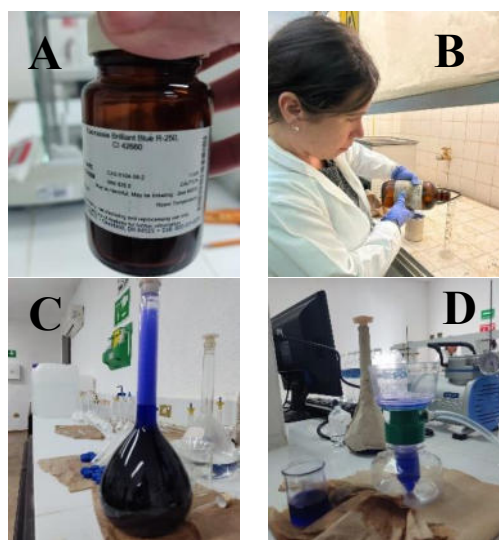


Figura 12.7. Procedimiento general del tratamiento con la solución Bradford. (A) Reactivo empleado para la preparación del cromóforo, reactivo Bradford. (B) Mezcla del Brilliant Blue G-250 con el ácido fosfórico en la campana de gases. (C) Aforo del reactivo Bradford con agua desionizada a un volumen de 1 L. (D) Proceso de filtrado de la solución Bradford antes de mezclar con las soluciones estándares y analitos.

12.4.2 Factor de dilución

Es un procedimiento que permite el ajuste de concentraciones en las soluciones, y se emplea con frecuencia en las prácticas químicas de laboratorio. En esta investigación se realizaron una serie de diluciones, principalmente en la determinación de concentración final de las pruebas de adsorción, mediante la técnica de espectrofotometría. Esto es, debido a que los espectrofotómetros funcionan con soluciones de baja concentración, en un rango máximo de 0.03 M. De esta manera se preparó la solución madre, de la cual se realizaron una serie de diluciones necesarias para obtener las concentraciones establecidas en la determinación de curva de calibración.

El factor de dilución va a corresponder al número de veces que se diluye la solución madre para obtener la concentración deseada, y mediante este factor se controlan las concentraciones a las cuales se requiere alcanzar para el análisis de adsorción. Por lo general se representa de acuerdo con la expresión $1/n$, exponiendo que para llegar a la concentración deseada se debe diluir “n” veces la solución madre. Por ello el número del denominador representa la cantidad de veces que se diluye la solución original.

12.4.3 Manejo del reactivo Bradford en análisis de espectroscopía UV-vis

El reactivo Bradford fue considerado el cromóforo más adecuado para el análisis cuantitativo del surfactante CTAB, debido a recomendaciones descritas por otros investigadores (Oyarvide, 2021). Sin embargo, el manejo de éste es muy preciso para evitar errores en la medición. De este modo fueron realizados los siguientes pasos en cada ocasión de la medición del surfactante con el cromóforo, mediante espectrofotómetro UV-vis, como se describe a continuación:

A) Se estableció el rango de concentraciones correspondientes a las soluciones definidas como estándares (descritas anteriormente) entre 16.66 a 133.33 ppm (mg/L), como está señalado en la Tabla 12.2. Las cuales se obtuvieron a partir de la segunda dilución, proveniente de la solución madre (1000 mg/L CTAB).

B) El reactivo de Bradford se filtró con papel de filtro Whatman 1, con el uso de un filtro mecánico al momento que se tenían las soluciones de estándares preparadas (Figura 12.7D).

C) Seguido de estos procedimientos, con el uso de una micropipeta se agregaron 5 mL de reactivo Bradford en cada vial de capacidad de 10 mL. Sobre estos viales con la solución de Bradford vertida, se añadió 1 mL correspondientes a las soluciones destinadas para la medición en el espectrofotómetro.

Tabla 12.2. Concentraciones y volúmenes empleados desde la solución madre (Conc. 1) y de las sucesivas diluciones (Conc. 2 y Conc. 3), para las respectivas soluciones estándares medidas con el espectrofotómetro UV-vis.

Conc. 1 (ppm)	Vol. 1 (mL)	Conc. 2 (ppm)	Vol. 2 (mL)	Conc. 3 (ppm)	Vol. 3 (mL)
1000.00	10.00	100.00	1.00	16.66	6.00
1000.00	15.00	150.00	1.00	25.00	6.00
1000.00	20.00	200.00	1.00	33.33	6.00
1000.00	30.00	300.00	1.00	50.00	6.00
1000.00	40.00	400.00	1.00	66.66	6.00
1000.00	60.00	600.00	1.00	100.00	6.00
1000.00	80.00	800.00	1.00	133.33	6.00

Es importante destacar que estas soluciones mezcladas con el líquido Bradford debían ser agitadas levemente durante un minuto. Además, éstas presentaban un tiempo de tolerancia máximo de 5 minutos, ya que, una vez transcurrido este tiempo, el reactivo mezclado con la solución acuosa se degradaba, y en consecuencia los valores de absorbancia se alteraban drásticamente.

12.4.4 Curva de calibración con estándares externos

Las curvas de calibración se obtuvieron a partir de la preparación de diferentes soluciones con CTAB (ver Figura 12.8). Con esto, se puede relacionar la intensidad de la señal analítica que puede ser absorbancia o transmitancia, con la concentración del analito. Estas soluciones preparadas se conocen como soluciones estándar, de las cuales se mide el valor de absorbancia a una longitud de onda establecida a partir de un barrido espectral, donde se registran los valores de absorbancia máximos del analito. Los valores de absorbancia se representan en el eje de ordenadas (eje y) y los

valores de concentración de las soluciones estándar, sobre el eje de abscisas (eje x). Esta curva realmente trata de una línea recta, en la que se cumple la ley de Lambert-Beer, observándose que a medida que aumenta la concentración (hasta cierto límite de concentración, menor de 0.03 M) se corresponderá con el incremento lineal de la absorbancia (Díaz *et al.*, 2010).



Figura 12.8. Preparación de muestras estándares para medición de la absorbancia y construcción de la curva de calibración para este estudio.

12.4.5 Metodología para cuantificación de surfactante por adsorción

Las mediciones realizadas de cuantificación por espectroscopía UV-visible con la concentración del surfactante CTAB adsorbido en las muestras de rocas de los afloramientos Chicontepec y Amaxac, se llevaron a cabo en los laboratorios de Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Facultad de Ciencias Forestales, de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Las muestras de rocas fueron molidas y pulverizadas mediante el uso de un molino de ágata tipo SiebtechnikTs 100A como se destaca en la Figura 4.1B. El tratamiento de pulverización en las muestras de rocas se realizó bajo el mismo procedimiento expuesto en la Sección 4.2.

12.4.5.1 Equilibrio de adsorción de surfactante CTAB en rocas

Para la determinación del tiempo requerido asociado a las concentraciones finales alcanzadas en el proceso de adsorción se debió establecer el equilibrio de adsorción del surfactante en las muestras de rocas. Este procedimiento está relacionado a la dinámica de adsorción, donde se relaciona el tiempo que toma el proceso de adsorción entre el surfactante y la roca, el cual varía dependiendo de la concentración del adsorbato (surfactante), de las propiedades físicas del adsorbente, de la temperatura, entre otros. Con base a lo mencionado, fueron puestas en contacto diez soluciones con 100 mg/L en concentración de CTAB (diluidas a partir de una solución madre con 1000 mg/L en concentración de CTAB, siendo el factor de dilución igual a 1/10) con roca pulverizada de aproximadamente 0.5 g.

En la Tabla 12.3 están señalados los datos más importantes de cada punto de muestreo. Durante el proceso experimental, las muestras fueron colocadas sobre un baño de agua con un recirculador integrado a éste, para mantener la temperatura constante en el sistema (25 °C), como se observa en la Figura 12.9. Además, se registró el pH inicial de la solución antes de entrar en contacto con la roca; y después de transcurrido el tiempo de contacto con la roca, como está descrito en la Tabla 12.3.



Figura 12.9. Soluciones dispuestas dentro del sistema de recirculación a temperatura constante.

Tabla 12.3. Datos para la determinación de equilibrio de adsorción del surfactante CTAB con rocas pulverizadas provenientes al afloramiento Amaxac.

Masa de roca pulverizada (g)	Tiempo requerido (h)	pH
0.000*	0*	5.5*
0.5066	1	9.4
0.5143	3	9.6
0.5082	6	9.8
0.5012	9	9.9
0.5035	24	9.9
0.5005	48	9.9
0.5058	72	9.8
0.5005	96	9.8
0.5057	120	9.8
0.5058	168	9.3

Nota: Los datos registrados con “*” corresponden a la solución que representa la concentración inicial de la solución sin contacto con la roca.

En este procedimiento experimental se obtuvieron 50 mL en cada solución de 100 mg/L de CTAB, y en cada uno de estas se reservaron 10 mL para la medición correspondiente a la concentración inicial. El volumen restante de las soluciones (referente a 40 mL) fueron puestos en contacto con la roca por el tiempo establecido para cada una de éstas, como está señalado en la Tabla 12.3. Para los puntos de muestreo con rangos mayores a 24 horas, las soluciones se disponían junto un agitador mecánico, marca Thermolyne Bigger Bill modelo Digital Orbital Shaker, para asegurar el contacto completo de la roca con las soluciones, mostrado en la Figura 12.10A.

Al cumplir con el periodo considerado en cada solución, se extrajo una alícuota de éstas, y se centrifugaron (Figura 12.10B) para asegurar la separación de la fase sólida de la fase líquida, filtrando continuamente y eliminando la presencia de sólidos suspendidos. Después de obtener las concentraciones iniciales y finales, se empleó el espectrofotómetro UV vis, marca Varian modelo Cary 50 Probe, como se ilustra en la Figura 12.10C para cuantificar la cantidad de surfactante en las soluciones.



Figura 12.10. Equipos empleados en la preparación y medición de adsorción de soluciones acuosas. (A) Equipo de agitación mecánica empleado durante el proceso de adsorción. (B) Centrífuga usada para la separación de los sistemas sólido (muestra de roca) y líquido (solución con surfactante CTAB). (C) Espectrofotómetro para determinar la concentración de CTAB.

De esta manera, la cantidad de surfactante adsorbido fue calculada con la ecuación 13, y mediante los resultados obtenidos en la dinámica de adsorción, se distinguió el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Esto inició a las 120 horas iniciado el contacto con la roca, y después de 168 horas se observó la condición de adsorción total (ver Figura 12.11).

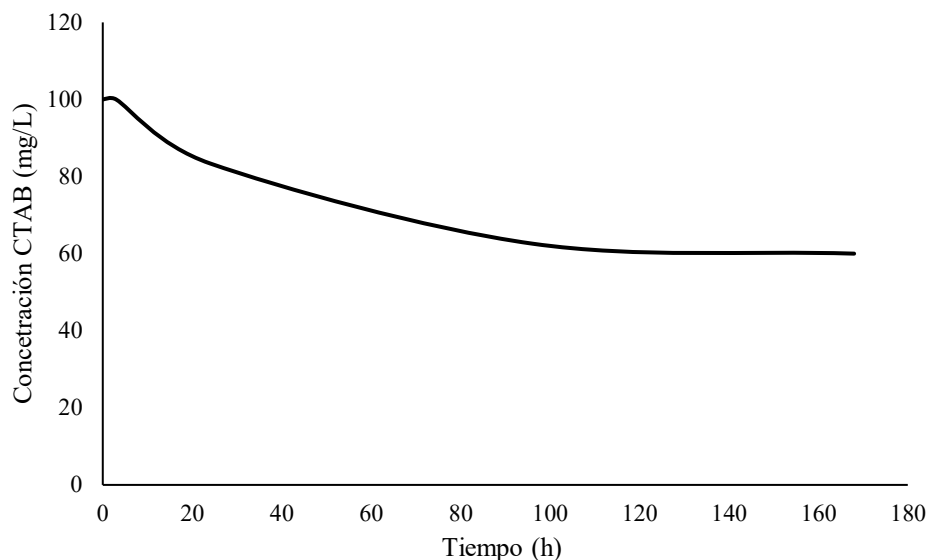


Figura 12.11. Curva dinámica de adsorción en muestras de rocas pulverizadas provenientes del afloramiento Amaxac.

12.4.5.2 Preparación de soluciones estándar

Para obtener la curva de calibración se debieron preparar al menos cinco o seis muestras estándar con concentraciones de aumento progresivo, además de incorporar el blanco. en el inicio de las mediciones de absorbancia. El blanco es una solución que presenta la misma solución de los estándares excepto el analito, es decir, podría contener el solvente y la solución que controla el pH en las soluciones estándar, y estos componentes a su vez puede que absorban algo de energía a la misma longitud de onda del analito. De este modo, la medición del blanco será el punto inicial y de referencia, pudiendo ser restado este valor de absorbancia inicial, a las soluciones estándar, y obtener mayor precisión en los puntos que conformarán la curva de calibración, como se muestra en la Figura 12.12.

Las concentraciones de las soluciones estándar en las curvas de calibración están señaladas en la Tabla 12.2. Para la preparación de dichas soluciones se realizaron dos diluciones sucesivas, con la finalidad de contener en éstas las concentraciones adecuadas para el manejo y medición del espectrofotómetro UV-vis, marca Perkin Elmer y modelo Lambda 25 del Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 12.13). A partir de

estas mediciones se obtuvieron dos curvas de calibración, ilustradas en las Figuras 12.12 y 12.14.

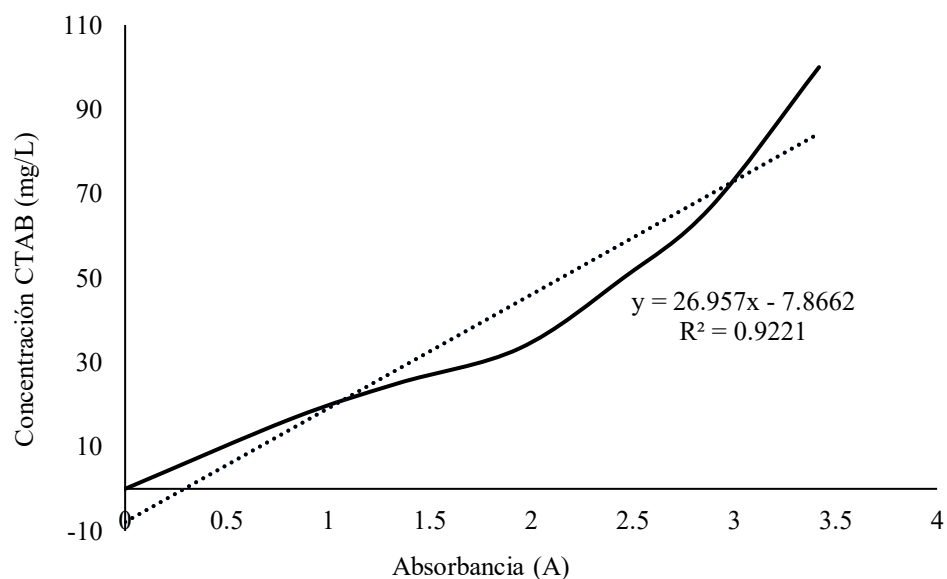


Figura 12.12. Curva de calibración obtenida con las disoluciones estándar diluidas para la determinación de concentraciones finales de adsorción.



Figura 12.13. Equipo de espectrofotometría UV-vis utilizado para la determinación de concentraciones finales alcanzadas por adsorción.

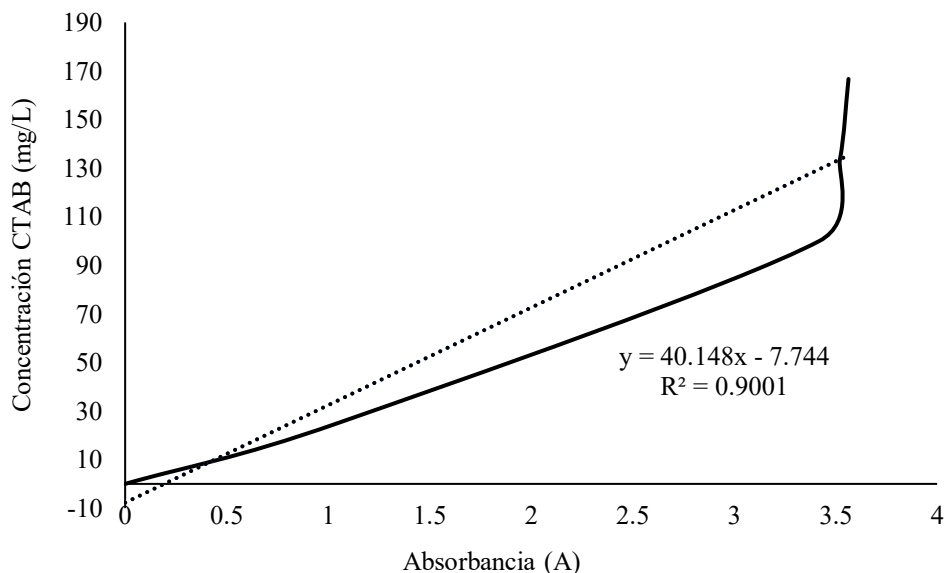


Figura 12.14. Curva de calibración obtenida con soluciones estándar diluidas, para concentraciones mayores a 100 mg/L (100 ppm) para la determinación de concentraciones finales de adsorción.

12.4.5.3 Ajuste y calibración del espectrofotómetro con soluciones estándar y soluciones asociadas a la adsorción

Previo a las mediciones de absorbancia en las soluciones estándar y en las sucesivas soluciones de analitos sometidos al proceso de adsorción, se realizó un barrido del analito con la mayor concentración de surfactante a 1000 mg/L y en doble dilución, correspondiente a una concentración de 166.66 ppm. En este barrido se registraron los mayores valores de absorbancia (6) a 595 nm (cm^{-1}) de longitud de onda. Siendo a esta longitud de onda, el parámetro para medir las soluciones estándar y los analitos con el uso del espectrofotómetro.

Para el proceso de medición, de obtención de curva de calibración y de analitos, se midió primero el blanco, el cual en este estudio correspondió a la mezcla de 5 mL de reactivo Bradford y 1 mL de agua desionizada. Seguido a esta medición se procedió a medir cada punto de muestreo en orden ascendente de las concentraciones mezcladas con dicho cromóforo. A partir de estas mediciones se obtuvieron las curvas de calibración, de las cuales se calcularon las concentraciones de las soluciones de adsorción, denominadas como analitos. En la Tabla 12.4 están los resultados obtenidos, una vez tratados los datos crudos y procesados mediante el

cálculo de balance de masas, y en la Figura 12.15A-B se exponen las adsorciones alcanzadas con el surfactante catiónico CTAB en las muestras de rocas provenientes de los afloramientos Amaxac y Chicontepec.

Tabla 12.4. Masa adsorbida de surfactante en muestras de rocas mediante espectrofotometría UV-vis.

Adsorción medida por espectrofotometría UV-vis		Agua desionizada y surfactante catiónico CTAB			
Muestras de Roca Molida	Amaxac	14.735 mg/g	14.748 mg/g	13.494 mg/g	6.572 mg/g
	Chicontepec	3.330 mg/g	6.934 mg/g	7.751 mg/g	6.501 mg/g
Concentración en equilibrio del surfactante (C_e)		120.233 mg/L	177.836 mg/L	335.258 mg/L	719.030 mg/L
		119.091 mg/L	152.752 mg/L	321.575 mg/L	695.110 mg/L

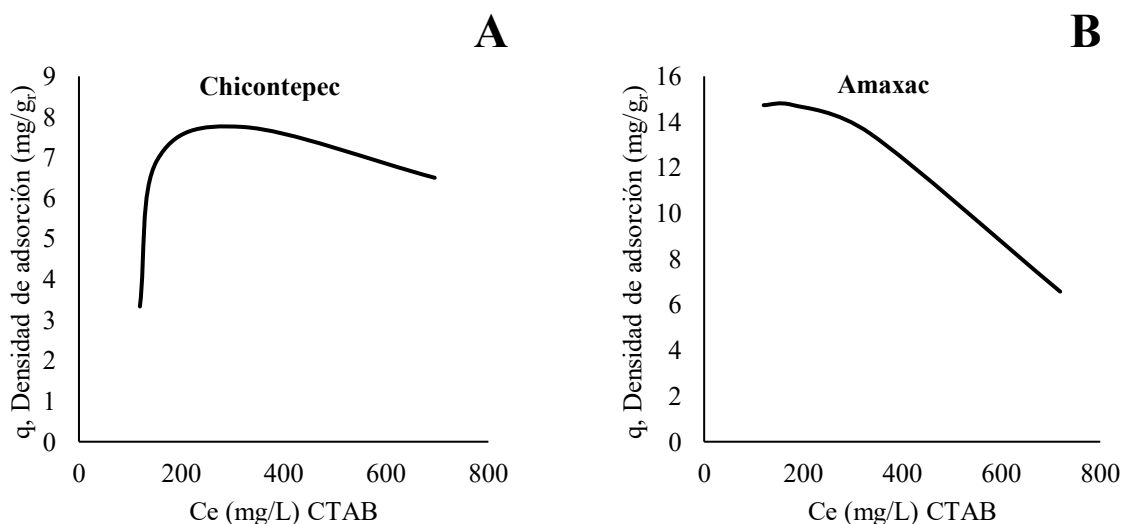


Figura 12.15. Curvas de adsorción del surfactante catiónico CTAB. Los gráficos (A) y (B) representan el comportamiento de adsorción del surfactante CTAB con las rocas provenientes de los afloramientos de Chicontepec y Amaxac.

12.5 Análisis de adsorción de soluciones químicas en medio poroso

Como se describieron los puntos anteriores de este Capítulo, la adsorción de los surfactantes CTAB y SDS fueron evaluados mediante la técnica de conductividad eléctrica y espectroscopia UV-vis. En este sentido se destacan a continuación las interpretaciones concernientes a los resultados obtenidos en cada técnica.

12.5.1 Adsorción determinada por conductividad eléctrica

Los resultados obtenidos del análisis de conductividad eléctrica indicaron una adsorción considerable en ambos surfactantes iónicos evaluados (de carga positiva CTAB, y carga negativa SDS). Los surfactantes iónicos integrados en los sistemas acuosos interactuaron con los iones de las sales NaCl y KCl, y con los iones disueltos de la superficie rocosa. El efecto producido de esta actividad iónica es considerable para la disminución de concentración de los surfactantes en el sistema sólido-acuoso. La densidad de adsorción de los surfactantes CTAB y SDS se analizó abordando los principales factores que influyeron en dicho fenómeno.

Por medio del análisis potencial zeta se determinó la carga superficial de las rocas, siendo principalmente negativa. Sin embargo, se presentaron sitios activos positivos sobre este medio, que demostraron el carácter heterogéneo de la roca yacimiento. Bajo este aspecto, se consideró influyente las cargas opuestas de los minerales mayoritarios (Al Mahrouqi *et al.*, 2016) de calcita y cuarzo; atribuyendo que esta condición de carga eléctrica variable en la superficie del medio poroso produjera la adsorción en ambos surfactantes iónicos por fuerzas de atracción electrostáticas de *Van der Waals*.

Así mismo, esta condición corresponde muy bien con los resultados obtenidos en el análisis de espectroscopía IR, siendo predominante el registro de los grupos funcionales de cuarzo y calcita, como se demuestra en la Figura 8.11A-B, y se señala en la Tabla 8.2. Por todo esto, se confirmó la interacción entre los iones de las moléculas del surfactante con las rocas provenientes del yacimiento del Paleocanal de Chicontepec.

En el análisis dinámico de adsorción de las rocas con los surfactantes CTAB y SDS, mezclados en salmueras de NaCl y KCl permitió distinguir el papel que juegan los iones de Na⁺ y K⁺ con los compuestos tensoactivos. El efecto de estos iones de sal presentó una tendencia clara en la dinámica de adsorción. Belhaj *et al.* (2020) resaltan la influencia de la alta salinidad con la adsorción de los surfactantes iónicos, señalando que entre las interacciones de los iones de sal con las moléculas de tensoactivos puede producirse el aumento de adsorción sobre la roca, al disminuirse

las fuerzas repulsivas entre las moléculas, como se distinguió en la solución que contenía SDS y NaCl a 20 g/L.

La concentración salina y los iones de sal en los sistemas acuosos permitieron observar la interacción de estos iones con las moléculas de surfactantes, distinguidos por medio de la variación del pH en las soluciones previas al proceso de adsorción como se ilustra en las Figuras 12.16 y 12.17. En la Figura 12.18 se observa particularmente el comportamiento contrastante de la solución en presencia y ausencia de NaCl con el surfactante aniónico SDS. En presencia de NaCl, se visualiza como la fuerza iónica en la solución acuosa permaneció constante sin ningún cambio, mientras que la solución del surfactante SDS disuelto en agua desionizada aumentaba los valores de conductividad de manera proporcional con la concentración del tensoactivo, demostrando como el efecto de los iones de Na^+ pueden influir en el proceso de adsorción del surfactante SDS sobre la roca, como se señaló en la Tabla 12.1.

En la dinámica de adsorción también se observó que, a mayor concentración de la sal, el alcance de equilibrio se obtuvo en un periodo de tiempo mayor, con respecto a las soluciones de menor concentración de sal, como puede observarse en las Figuras 12.2, 12.3 y 12.4. En el caso específico de la solución que presentó los iones de K^+ con CTAB, alcanzó en menor tiempo el equilibrio de adsorción, respecto a las otras dos soluciones con iones de Na^+ disueltos en soluciones con CTAB y SDS, demostrando nuevamente que la fuerza iónica fue mayor en presencia de NaCl.

Por otro lado, la variación del pH solo se registró al inicio y final del proceso de adsorción, como se observa en las Figuras 12.2, 12.3 y 12.4. En los tres escenarios se presentó un medio ácido al inicio de la adsorción, propicio para la protonación de iones de H^+ , el cual fue variando a medida que se desarrolló la adsorción, hasta el final de ésta. Siendo la etapa de adsorción final distinguida por la condición alcalina adquirida con valores de pH mayores a 7, significativos de la presencia de iones OH^- y el alcance completo de adsorción.

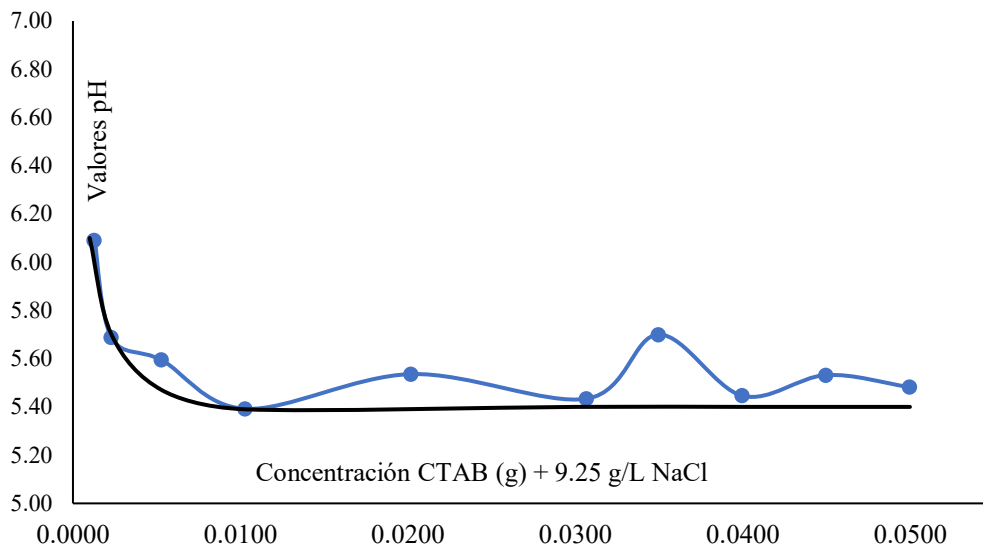


Figura 12.16. Variación del pH en solución con surfactante catiónico CTAB y NaCl.

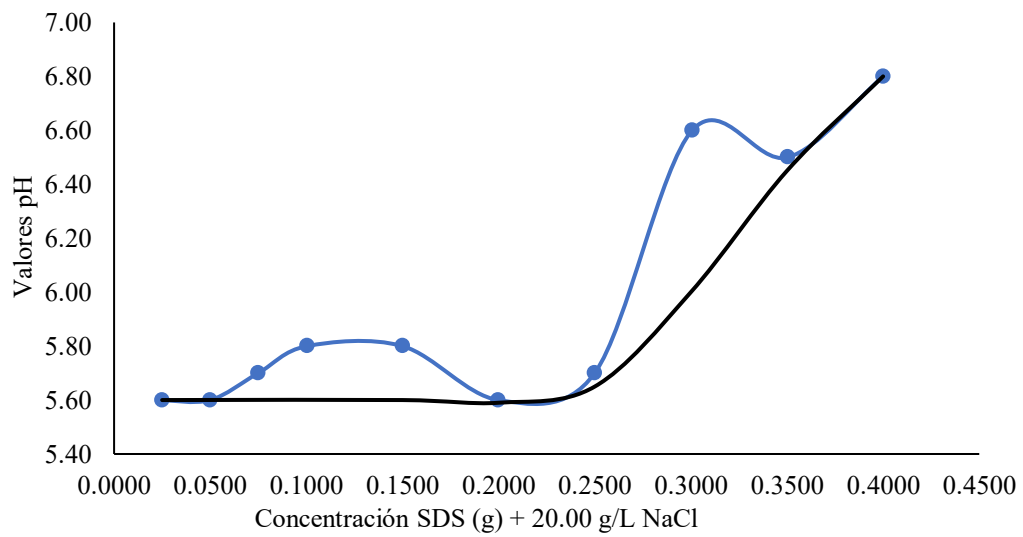


Figura 12.17. Variación del pH en solución con surfactante aniónico SDS y NaCl.

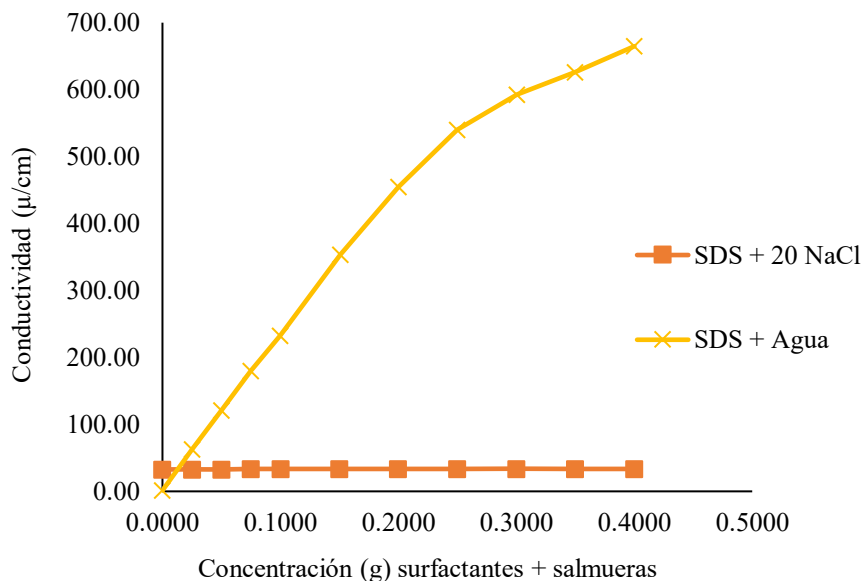


Figura 12.18. Variación de la conductividad eléctrica en soluciones con surfactante aniónico SDS disuelto con NaCl y agua desionizada.

12.5.2 Adsorción del CTAB mediante espectroscopía UV-vis

El análisis experimental de adsorción realizado por la técnica de espectroscopía UV-vis fue implementado para medir con mayor exactitud la adsorción del surfactante CTAB en muestras de rocas provenientes de los afloramientos Amaxac y Chicontepec. Los resultados de adsorción del surfactante CTAB difieren del análisis anterior, debido a que el contenido de las soluciones con el surfactante no presentó iones de sal, siendo únicamente disueltas con agua desionizada. A partir de este análisis se comparó el efecto de la ausencia de estos iones de sal sobre las soluciones, donde la adsorción de las moléculas del surfactante ocurrió directamente en las superficies rocosas mencionadas (ver Tabla 12.4).

De forma clara se observó que la ausencia de los iones de sal sobre el sistema sólido-acuoso produjo un incremento en la adsorción del CTAB en las muestras de rocas, a concentraciones por debajo de la CMC. Así, el valor de adsorción máximo en la muestra de Chicontepec resultó en 3.3 mg/g, a una concentración (C_e concentración en equilibrio) de 120 mg/L de CTAB, contrastando con la adsorción

registrada sobre la muestra Amaxac (a la misma concentración de CTAB), la cual alcanzó 13 mg/g.

En el caso de las soluciones por encima de la CMC, de concentraciones mayores a 500 mg/L CTAB (C_e), los valores de adsorción fueron semejantes en ambas muestras, llegando a adsorberse 6.5 mg/g de CTAB en los dos casos, como está señalado en la Tabla 12.4. La semejanza de los valores de adsorción por encima de la CMC confirmó el efecto ejercido por el tamaño de los agregados o micelas del surfactante formados dentro de la solución acuosa, los cuales se adhirieron de manera individual o en monómeros sobre la superficie rocosa (ver Figura 10.16B).

La adherencia límite de los monómeros de CTAB sobre la superficie sólida se debe al diámetro inferior de los poros (en ambas muestras de rocas) con respecto al tamaño de las moléculas del surfactante de CTAB. Como se mencionó sobre la CMC (Sección 9), el comportamiento de las soluciones con los surfactantes a partir de dicha CMC cambia. En este sentido, en las soluciones que alcanzan la CMC se produce una agregación de las moléculas aumentando sus dimensiones, y por ello se atribuye la disminución de adsorción en dichas soluciones con las rocas sometidas al análisis (Figura 12.15A-B).

El parámetro de CMC fue determinante en los análisis de adsorción por espectrofotometría UV-vis, los cuales se asociaron también a los tamaños de moléculas registrados mediante el análisis de dispersión dinámica de luz (*LDS*, por sus siglas en inglés) que variaron entre las soluciones a concentraciones por encima y por debajo de la CMC. Dichas mediciones se llevaron a cabo con el uso de un zetámetro marca Malvern modelo Zetasizer Nanoseries de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 7.2).

En la Tabla 12.5, además de señalar los tamaños de moléculas del CTAB, se muestran los tamaños de poros en las muestras de rocas sometidas a la adsorción (determinados mediante el análisis de fisorción con N_2 , desarrollado en el Capítulo 6), y mediante la asociación de estos datos se confirmó el comportamiento de adsorción del CTAB en las muestras de roca.

Tabla 12.5. Relación del tamaño de poros de las muestras de roca y el tamaño de las moléculas CTAB entre 500 ppm (CMC) hasta 5000 ppm.

Diámetro de poro (nm)	Concentración de CTAB (ppm)	Tamaño de partículas de CTAB (nm)
Chicontepec: 19.4	500.0	59.0
Amaxac: 23.3	5000.0	403.0

Por otro parte, los valores más altos de adsorción se registraron en las rocas de Amaxac, como se observa en la Figura 12.15A-B. La diferencia del comportamiento de adsorción entre las muestras se debe al carácter heterogéneo que presentan estas rocas sobre su carga eléctrica de superficie, determinado mediante el análisis de potencial zeta, mostrado previamente en la Figura 7.3A-B.

En general, los resultados de adsorción en esta investigación fueron muy altos y sobrepasaron los límites aceptables para la aplicación de *cEOR* en campos petroleros. En condiciones similares de adsorción, han surgido muchos estudios que enfocan el control de adsorción con la adición de otros compuestos químicos que regulan la densidad de adsorción de surfactantes en las rocas yacimientos, teniendo en cuenta que la aplicación de surfactantes puede llegar a ser muy costosa en yacimientos petroleros (Belhaj *et al.*, 2020).

Actualmente existe mucho interés en la aplicación de *cEOR* en yacimientos petroleros, llegando a adecuar por medio del diseño de las estructuras de los tensoactivos, la inyección óptima en sistemas de recuperación de aceite. En este sentido, como referencia están los álcalis que se usan para controlar la adsorción y complementar el desempeño del surfactante catiónico cuando se emplean surfactantes aniónicos en yacimientos de carbonatos (Kamal *et al.*, 2019). Por lo tanto, el manejo de compuestos como los álcalis pueden ayudar a controlar la adsorción de surfactantes en la superficie de las rocas yacimiento (Hirasaki y Zhang, 2004).

Como referencias sobre el control exitoso de adsorción en surfactantes iónicos sobre rocas, Panthi *et al.* (2016) reportaron el beneficio de añadir 5000 ppm de álcalis de NaBO_2 y/o Na_2CO_3 al sistema acuoso-sólido, reduciendo la adsorción de

1.25 hasta 0.4 y 0.75 mg/g. Por su parte, Ghosh y Mohanty (2019) señalaron el beneficio de añadir álcali y un agente quelante (EDTA) sobre las soluciones de inyección de surfactantes aniónicos en carbonatos compactos, controlando el efecto de adsorción entre 0.04 y 0.11 mg/g de roca.

De este modo, queda demostrado que existen límites en las soluciones químicas que contienen surfactantes, como es la adsorción de éstos en las rocas. Sin embargo, este inconveniente generalmente puede controlarse estimándose la adsorción con pruebas experimentales a escala laboratorio, determinándose la pérdida de surfactante y evaluándose la factibilidad de su aplicación con otros compuestos químicos (como álcalis) que contrarresten dicha adsorción, para su aplicación factible en campo.

13 Pruebas de desplazamiento

El método de desplazamiento está basado en movilizar un fluido por otro, a través de la inyección de fluidos que atraviesa el medio poroso en las muestras de roca que, generalmente se adecuan a condiciones similares a las características del yacimiento (Bidner, 2001). La evaluación y análisis de la aplicación de surfactante mediante pruebas de desplazamiento, es útil e importante porque mediante éste se determina el desempeño y factibilidad del método de recuperación química mejorada con soluciones de salmueras y surfactantes sobre las rocas análogas al yacimiento, apuntando a mejorar la producción de aceite remanente por procesos previos. Por lo general, en los yacimientos de petróleo, el espacio poroso de la roca está ocupado por petróleo, agua, gas o una combinación de cualquiera de estas fases. La fracción de poros de cada una de estas fases se denota como S_o , S_w y S_g , y se considera que estas tres fases están conectadas, como se muestra en la siguiente expresión (Sagir *et al.*, 2020):

$$S_o + S_w + S_g = 1 \quad (17)$$

Donde:

S_o es la saturación de aceite

S_w es la saturación de agua

S_g es la saturación de gas.

La saturación de las tres fases en los yacimientos depende de las fuerzas de gravedad, que separa los fluidos del yacimiento de acuerdo con sus respectivas densidades, y a las fuerzas interfaciales que actúan entre estas fases y la superficie del poro. La presión capilar es la diferencia en la presión del fluido a través de una interfaz entre dos fluidos dentro del poro. La presión capilar depende directamente de las diferencias de las fuerzas intermoleculares entre gases, líquidos y sólidos. Tradicionalmente, las gargantas de los poros dentro del sistema de roca se consideran como tubos capilares. Para una gota de tamaño esférico atrapada dentro de la

garganta del poro, la presión capilar se define mediante la siguiente ecuación (Sagir *et al.*, 2020):

$$P_{cap} = 2\sigma\cos\theta/R_{poro} \quad (18)$$

Donde:

P_{cap} es la presión capilar

σ es la tensión interfacial

θ es el ángulo de contacto

R_{poro} es el radio de la garganta de poro

Se tiene conocimiento que la inyección de agua como recuperación secundaria presenta un límite en su capacidad de producir aceite proveniente de los yacimientos petroleros, y esto se atribuye principalmente a las fuerzas capilares que están presentes en el medio poroso. La presión capilar puede ser modificada convenientemente mediante la disminución de la tensión interfacial. Este efecto se alcanza con el empleo de los compuestos tensoactivos en las soluciones que intervienen en el medio poroso. En este sentido, las soluciones seleccionadas para la inyección en núcleos de rocas análogas al yacimiento del Paleocanal de Chicontepec redujeron la tensión interfacial existente entre las fases inmiscibles de aceite y agua, logrando el incremento de recuperación de aceite residual.

A continuación, se exponen los resultados más relevantes obtenidos en las pruebas de desplazamiento con la aplicación de dos surfactantes, CTAB mezclado en salmuera de KCL a 5 g/L, y SDS disuelto en salmuera de NaCl a 20 g/L. En la Figura 3.3 se muestra el esquema del equipo empleado para la aplicación de *cEOR*, realizado en el Laboratorio de Ingeniería Petrolera de la Facultad Ciencias de la Tierra, de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

13.1 Inyección de soluciones químicas para pruebas de desplazamiento

Las pruebas básicas de petrofísica se realizaron en veintiséis (26) núcleos de rocas provenientes de los afloramientos Chicontepec y Amamaxac, de los cuales se pudo

determinar la porosidad y permeabilidad a sólo unos pares de éstos. Teniendo en cuenta la condición natural de estas rocas, de considerable compactación, se seleccionaron los núcleos adecuados para las pruebas de desplazamientos, y estos están señalados en la Tabla 3.1.

En general, el procedimiento para la preparación y adecuación de los núcleos se explican en la Sección 3, y aquí solo se describen los procedimientos que permitieron realizar las pruebas de desplazamiento para *cEOR*. Con tales pruebas se obtuvieron los factores de recuperación del aceite. Dichos valores obtenidos fueron indicadores del desempeño de los surfactantes iónicos, al mejorar la movilidad del aceite a través del medio poroso, por efecto de la reducción de tensión interfacial y alteración de mojabilidad en la superficie rocosa, favoreciendo el incremento del factor de recuperación de aceite.

13.1.1 Saturación con agua del medio poroso

Para obtener la saturación irreductible de agua dentro de los poros se procedió a inyectar la salmuera en primera instancia dentro del núcleo, incorporando 25 mL de salmuera correspondiente a un volumen poroso (VP) de 6 aproximadamente, y a una presión constante de 600 psi (presión de entrada). En la Tabla 13.1 están señaladas las características de las salmueras seleccionadas para inyectarse a los núcleos destinados a las pruebas de desplazamiento.

Tabla 13.1. Características en salmueras utilizadas para las pruebas de desplazamiento.

Salmuera	Concentración (g/L)	pH	Conductividad ($\mu\text{s/cm}$)
KCl	5.00	6.4	8.95
NaCl	20.00	6.2	33.25

13.1.2 Saturación del aceite dentro del medio poroso

Para simular la fase del petróleo contenido dentro de los poros de la roca yacimiento, se inyectó aceite mineral en los núcleos de roca hasta saturarlos completamente, consiguiendo la condición de aceite original en sitio (OOIP). Alcanzada esta condición, se llevó el núcleo hasta la condición de saturación de agua

irreductible. Lo que se traduce como el procedimiento donde es desplazada el agua de salmuera por el aceite, mediante la movilización del aceite por empuje a 600 psi de presión dentro del poropermeámetro. Con ello, se desplazó el mayor volumen de salmuera ocupada en los poros de la roca, quedando el volumen de agua irreductible atrapada por efecto de las fuerzas capilares en los poros.

De esta manera, la salmuera desplazada por el aceite se extrajo como primer efluente del equipo de desplazamiento, y una vez que la roca alcanzó la saturación completa por el aceite mineral inyectado, se produjo el segundo efluente de aceite puro (ver Figura 13.1). El procedimiento de saturación de aceite fue llevado también a una presión constante de 600 psi (como presión de entrada) y las propiedades del aceite empleado en estas pruebas están indicadas en la Tabla 10.3.



Figura 13.1. Efluente de aceite obtenido durante la saturación con aceite del núcleo.

13.1.3 Inyección de salmuera hasta saturación de aceite residual

La condición de aceite residual en los poros de la roca se produjo por el mecanismo de recuperación secundaria que, consistió en la inyección de salmuera al núcleo, efectuando el desplazamiento sucesivo del aceite en el medio poroso. En esta fase se empleó un volumen poroso de 6 VP de salmuera inyectada, a una presión constante de 600 psi. Este procedimiento permitió determinar el contenido de aceite retenido dentro de la roca. El siguiente paso consistió en la inyección de salmuera

con surfactante disuelto, lo cual ya se considera como recuperación química mejorada de aceite.

13.1.4 Inyección de surfactantes iónicos

Los surfactantes han sido empleados como recuperación mejorada de aceite dentro de campos petroleros, con la finalidad de reducir la tensión interfacial producida entre el aceite y el agua y también para alterar la mojabilidad en la superficie rocosa del yacimiento. Por ello, se considera que los surfactantes iónicos actúan como agentes reductores que favorecen el incremento del factor de recuperación de aceite remanente en el medio poroso. En esta investigación fueron seleccionadas algunas de las formulaciones que mostraron mayor potencial con la mezcla de salmueras y surfactante (en pruebas de mojabilidad y tensión interfacial) a concentraciones específicas, las cuales se presentan en la Tabla 13.2.

Tabla 13.2. Características de las soluciones de inyección como método de *cEOR* con surfactantes.

<i>cEOR</i> en núcleo de roca proveniente del afloramiento Amaxac				
Fase I	Salmuera KCl a 5.00 g/L +	CTAB a 0.05 % p/p	pH: 5.8	8.83 $\mu\text{s/cm}$
Fase II	Surfactante catiónico CTAB	CTAB a 0.5 % p/p	pH: 5.4	9.01 $\mu\text{s/cm}$
<i>cEOR</i> en núcleo de roca proveniente del afloramiento Chicontepec				
Fase I	Salmuera NaCl a 20.00 g/L +	SDS a 0.01 % p/p	pH: 6.3	33.94 $\mu\text{s/cm}$
Fase II	Surfactante aniónico SDS	SDS a 0.05 % p/p	pH: 6.0	34.04 $\mu\text{s/cm}$
Fase III		SDS a 0.5 % p/p	pH: 6.1	33.43 $\mu\text{s/cm}$

El procedimiento consistió en inyectar de forma sucesiva dos series de soluciones compuestas por salmuera y surfactantes iónicos con diferentes concentraciones, a una presión constante de 600 psi, y con un volumen poroso de 6 VP en cada solución. A pesar de que las pruebas de desplazamiento con inyección de las soluciones formuladas fueron destinadas en dos muestras de núcleos (Muestra 2-Chicontepec y Muestra 2-Amaxac), sólo se logró realizar efectivamente la aplicación de *cEOR* en el núcleo de roca correspondiente al afloramiento Amaxac (ver Tabla 3.1) y no así en la

de Chicontepec. Esta limitante se debió principalmente a que la muestra de Chicontepec presentaba una permeabilidad muy baja, esto es, de 0.001 mD.

Las limitaciones producidas en las pruebas de desplazamiento de esta muestra de roca se dieron al inicio, en la etapa de adecuación del núcleo, siendo difícilmente saturada la muestra con la salmuera (20 g/L de NaCl). Por ello, en el siguiente paso del procedimiento experimental se dificultó aún más la inyección del aceite al núcleo, al producirse una presión de confinamiento de 1150 psi. Llegando a superar los 600 psi de presión que funcionaron bien en la muestra de roca de Amaxac, sin embargo, se tomó el riesgo de incrementar la presión hasta 850 psi de presión de entrada sin lograr saturar de aceite dicha muestra.

Si se tiene en cuenta las características y propiedades que posee el equipo empleado en las pruebas desplazamiento (ver Sección 3), lo recomendado es evitar superar presiones mayores a 500 psi, relacionadas a la diferencia entre las presiones de confinamiento y presión del núcleo. Debido a que esta gran diferencia podría romper la manga interna del poropermeámetro, que sostiene y proporciona la condición de confinamiento al núcleo de roca, y puede causar daños mayores al equipo de desplazamiento. En consecuencia, sobre estas limitaciones experimentales no se logró probar el desempeño de la solución del surfactante aniónico SDS con la salmuera de NaCl a 20 g/L. Por otro lado, los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento con las soluciones del surfactante iónico CTAB y salmuera de KCl a 5 g/L se señalan en la Tabla 13.3.

Tabla 13.3. Factores de recuperación obtenidos en rocas análogas al Paleocanal de Chicontepec.

Núcleo de roca proveniente del afloramiento Amaxac en soluciones con CTAB y KCL	
Porosidad (%)	8.1
Volumen de la roca (mL)	51.3
Saturación irreductible del agua, $S_{w_{irr}}$ (%)	10.9
Volumen de aceite original en sitio, OIIP (mL)	3.7
Volumen de aceite expulsado por inyección salmuera 5 g/L KCl (mL)	3.25
Factor de recuperación total por inyección de salmuera 5 g/L KCl (%)	87.8
Factor de recuperación total por inyección de 5 g/L KCl + 0.05% p/p CTAB (%)	6.8
Factor de recuperación total por inyección de 5 g/L KCl + 0.5% p/p CTAB (%)	2.7

13.2 Antecedentes de producción en el Paleocanal de Chicontepec

Las rocas almacenamiento que corresponden a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec presentan dos condiciones muy importantes a considerar: la heterogeneidad de la roca, y alta compactación de la matriz porosa. La complejidad geológica que presentan estos yacimientos ha sido de interés en diversos autores como Gachuz-Muro y Sellami (2009), los cuales estudiaron yacimientos análogos a nivel global para comprender el comportamiento de rasgos como permeabilidad, granulometría y composición de la roca almacén, heterogeneidad y baja calidad del yacimiento (casos de Canadá y EE. UU), deficiencia de presión (caso de Rusia), entre otros.

A partir de la completa perspectiva estudiada de estos aspectos, se ha determinado como estas rocas presentan, además, una baja tolerancia a determinadas concentraciones. Dicha condición ha ocasionado daño de formación por migración de finos y expansión de las arcillas (ilita-esmectita y caolinita) en experiencias y pruebas pasadas (Tyler *et al.*, 2004). Debido a esto se determinó que en bajas concentraciones salinas con iones provenientes del KCl se adecuaban mejor la producción de aceite por inyección de agua, siendo esta situación verificada en esta tesis.

Otro factor también reportado es la baja producción relacionada a la deficiente presión cercana a la presión burbuja. Otros aspectos de interés se presentan en la Tabla 13.4, los cuales son de importancia a la hora de tomar la decisión de inyectar químicos a la roca. Se ha creído durante mucho tiempo que la baja producción de aceite de estos yacimientos estaría principalmente ocasionada por la granulometría fina y la baja permeabilidad de la fábrica de la roca (Granado y Fisher, 2014). Sin embargo, Granados y Fisher (2014) mencionaron que la baja productividad del caso de Chicontepec debe comprenderse en un marco más amplio, siendo uno de los ejes centrales de esta investigación. En este sentido, la caracterización completa de estas rocas sirvió como referencia directa que condujo al análisis final de la evaluación de los surfactantes en la *cEOR*.

Tabla 13.4. Antecedentes generales de Chicontepec.

Descubrimiento	1926
Inicio de explotación	1952
Localizado en Cuenca	Tampico-Misantla
Tipo de trampa	Estratigráfica
Espesor neto	Hasta 500 m
Superficie	4,243 km ²
Pozos perforados	5,400 Aprox. *
Producción anual	26,980 bpd *
Promedio productivo por pozo	14 bpd *
Presión promedio del yacimiento	80 y 360 kg/cm ²
Porosidad (%)	8-12
Permeabilidad (mD)	0.1-5
Grado de heterogeneidad	Alto
Densidad del aceite (°API)	18-49
Viscosidad del aceite (cP)	0.5-17
Temperatura de fondo (°C)	65-75
Mecanismo de producción	Expansión de gas en solución

Fuente: Modificado de PEMEX (2008); y Granados (2020)*.

Muchas actividades y esquemas de aplicación petrolera se han ejecutado dentro del Plan Nacional de Aceite Terciario del Golfo (ATG). Bajo este gran proyecto nacional se realizaron reparaciones mayores y activaciones de pozos, así como también actividades de perforación con pozos direccionales, con el objetivo de aumentar la producción en sus campos. Sin embargo, los resultados que se han obtenido en producción y recuperación diaria representan un valor bastante pequeño de ≈ 27 Mbd y $\approx 9\%$, respectivamente (CNH 2018, 2019), a pesar de las diversas técnicas aplicadas a nivel de campo.

Finalmente, como se planteó en los objetivos de este estudio, la aplicación de surfactantes iónicos bajo un selectivo contenido de compuestos orgánicos se realizó con la finalidad de incrementar el factor de recuperación del aceite, y esto se expone en el siguiente punto.

13.3 Efecto de surfactantes iónicos como método de *cEOR*

El efecto de las soluciones seleccionadas para aplicación *cEOR* sobre rocas análogas a los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec se comprobó con las pruebas de desplazamiento. En el esquema de recuperación química de aceite, el surfactante catiónico CTAB permitió la solubilización de las fases inmiscibles de aceite residual y salmuera irreductible presentes en los poros, modificando la mojabilidad de la roca y reduciendo la tensión interfacial. Dichos efectos a su vez, provocaron la disminución de la presión capilar, como se muestra en la Tabla 13.5. Bajo este mecanismo de producción se obtuvo un aumento en el factor de recuperación.

Tabla 13.5. Determinación de la presión capilar en los casos de inyección de salmuera y surfactantes.

Salmuera (g/L)	Surfactante (% p/p)	Tensión interfacial (dina/cm)	Ángulo de contacto complementario (°)	Diámetro de poro (cm)	Pc (psi)
5.00 KCl	0.00 CTAB	3.74	40.00	2.33x10 ⁻⁶	31.06
5.00 KCl	0.01 CTAB	2.36	56.00	2.33x10 ⁻⁶	25.11
5.00 KCl	0.50 CTAB	0.81	57.00	2.33x10 ⁻⁶	9.1

Nota: Los valores de presión capilar en las soluciones con surfactante CTAB están por debajo y por encima de la CMC. Los ángulos complementarios provienen de la medición realizada en la Sección 10, condensado en las Tablas 10.5 y 10.6.

Es notable que las soluciones químicas inyectadas en las rocas presentaron inicialmente un medio ácido (Tabla 13.2), el cual fue convertido a medio alcalino mediante las interacciones químicas de los iones de la solución inyectada y el seno de la solución producida por las condiciones del sistema roca-fluidos. En este sentido, el desempeño de las soluciones contempladas para la *cEOR* debe presentar preferentemente un medio ácido mínimo para producir el cambio en el ángulo de contacto y la disminución de tensión interfacial entre las fases, como se presenta en la Figura 13.2. Esto influyó de manera directa en la disminución de la presión capilar que, en definitiva, permitió el barrido eficiente y se reflejó con el factor de recuperación de aceite.

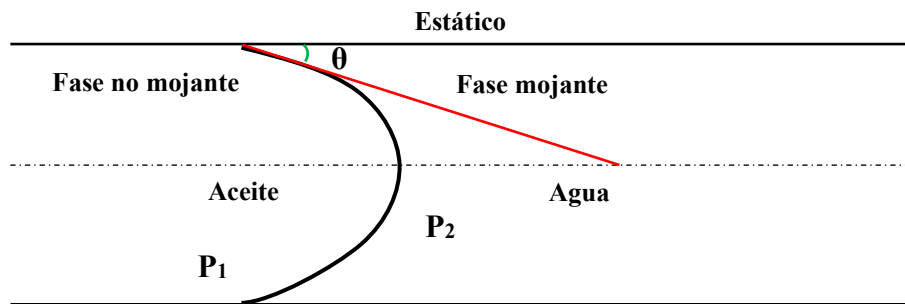


Figura 13.2. Representación del acomodo de interfaz dentro de un capilar, entre las fases inmiscibles de aceite y agua.
Fuente: Modificado de Andresen (2013).

Sheng (2015) señaló que uno de los beneficios encontrados en la aplicación de surfactantes para *cEOR* implican el aumento de permeabilidades relativas distinguidas en yacimientos con permeabilidades bajas, al reducir las saturaciones residuales del aceite. En este sentido, a pesar de que no son calculadas en este estudio dichas permeabilidades relativas, se consideró que la aplicación de los surfactantes y salmueras empleados sobre las muestras de rocas análogas de los yacimientos del Paleocanal de Chicontepec, aumentaron las permeabilidades relativas. Por otro lado, se consideró la CMC que presentan los surfactantes en las soluciones de inyección, teniendo en cuenta que la concentración de los surfactantes en las soluciones químicas debe estar por encima de la concentración crítica de micelas para que se pueda iniciar la micelización, haciendo que el surfactante ocupe toda el área disponible en la interfaz y surta el efecto de solubilización entre las fases inmiscibles del medio poroso visible (Negin *et al.*, 2017).

Hirasaki *et al.* (2011) señalaron que a mayor concentración se produce el aumento de solubilización del aceite y agua, llegando a formar la fase intermedia o solución de *Winsor* tipo III, lo cual conduce eventualmente a una mayor recuperación de aceite. Con relación a esto, en este estudio se distinguió el efecto basado en los valores de la CMC del surfactante CTAB, a concentraciones superiores a ésta durante las pruebas de desplazamiento, y su efecto se señala mediante los factores de

recuperación expuestos en la Tabla 13.3. En los resultados de recuperación de aceite por medio de inyección del surfactante CTAB se notó un mayor volumen de recuperación de aceite en la primera fase, es decir, en la CMC (a 0.05 % p/p CTAB), como se muestra en la Tabla 13.2. Mientras que en la siguiente fase pese a que contenía mayor concentración de CTAB, es decir, por encima de la CMC (a 0.50 % p/p CTAB) resultó una menor producción de aceite, con respecto a la anterior. Este resultado, aunque parezca de menor eficiencia, lo que indicó fue el efecto de las dimensiones referidas a las estructuras micelares, las cuales superaron el tamaño del diámetro promedio en los poros, como puede notarse en la Tabla 12.5.

En estudios anteriores se ha reportado la poca trascendencia de efectos positivos al superar el rango de la CMC de los surfactantes (Kamal *et al.*, 2017) Se sabe que dentro de las propiedades y beneficios de la aplicación de surfactantes en *cEOR* existe un límite de rendimiento por encima de la CMC, donde dichos compuestos orgánicos no muestran mayor trascendencia en reducir la tensión interfacial y aumentar el factor de recuperación, una de las razones implicó el tamaño mayor de las estructuras micelares con respecto al diámetro de poros en el núcleo de roca. Esto se confirmó con los resultados de concentraciones superiores a la CMC, en los cuales no se obtuvo un aumento significativo de recuperación del aceite. Dichas señales permiten considerar en el futuro formulaciones del rango de concentración que deberían ser empleadas a los campos petroleros. Para finalizar estas ideas, se confirmó la influencia de la CMC del surfactante CTAB en el desempeño y efectividad con la aplicación de *cEOR* en rocas análogas del Paleocanal de Chicontepec.

14 Conclusiones

Durante la caracterización del medio poroso por medio de una serie de análisis físicos y químicos se comprobó el carácter heterogéneo de las rocas bajo estudio, lo cual se atribuye a la fuente y condiciones sedimentarias en que se depositaron en el borde del Paleocanal de Chicontepec. La selección de los granos varió desde regular a malo afectando la conectividad entre los poros. Este rasgo se distinguió mediante las micrografías obtenidas y se confirmó también con los resultados obtenidos con las pruebas de fisisorción de N_2 llevadas a cabo en muestras correspondientes a los afloramientos Amaxac y Chicontepec.

Con los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja se determinaron los minerales y grupos funcionales influyentes, que determinan el efecto positivo y/o negativo al entrar en contacto con los compuestos orgánicos de surfactantes, los cuales son altamente activos en superficie. Se integró a estos análisis los estudios de carga eléctrica superficial de la roca, ayudando a entender el comportamiento superficial del material rocoso. La petrofísica básica también permitió definir el patrón de comportamiento textural de las rocas, las cuales son muy heterogéneas y con escasa permeabilidad en condiciones naturales.

Con difracción de rayos X se determinaron los minerales predominantes, de calcita y cuarzo, y como minerales traza, algunas especies de arcillas. Esto tiene una gran importancia para la comprensión de las interacciones con los iones en los fluidos que están en contacto con la roca. Siendo los minerales siliciclásticos los que ejercen el mayor efecto en la actividad de superficie de la roca, mientras los carbonatos se manifiestan característicamente sobre la estructura y textura de la roca, afectando la calidad petrofísica de estos reservorios, con la densidad de cementaciones calcáreas que se interpone como cobertura en las estructuras de los poros, afectando la porosidad y permeabilidad. Con base en estas interpretaciones, la roca puede ser considerada como una superficie que presenta sitios de carga positiva y negativa, siendo el último el que predominó de acuerdo con los análisis de potencial zeta.

Los estudios a microescala del espacio poroso con el empleo de microscopía electrónica de barrido permitieron calificar la calidad de las rocas del yacimiento por la proporción de sus poros y capilares presentes en la matriz, y su efecto de conectividad. El mayor contenido de cuarzo y calcita fue también confirmado mediante dicho análisis, y adicionalmente se definieron las principales características texturales en la matriz rocosa. Se distinguieron las diversas dimensiones de poros, encontrándose entre 1 micra a 1 mm. Las porosidades que destacaron sobre la matriz porosa fue interpartícula e intergranular, visualizándose con frecuencia la obstrucción de estos espacios porales por la mineralización de arcillas autigénicas y por cementación calcárea y a veces silíceas. Lo que confirmó la escasa conectividad entre los poros y en consecuencia la afectación directa en la disminución de la propiedad de permeabilidad y aumento en la tortuosidad del medio.

Se reconocieron sobre los materiales arcillosos la mayor recurrencia de relleno en los poros, afectando directamente la calidad de la roca como reservorio de hidrocarburo. Sin embargo, esta afectación se distinguió aún más en las muestras de rocas de corte paralelo a la estratificación. Mientras que, en el caso de corte perpendicular de las muestras de rocas, se visualizaron con mayor frecuencia canales conectados, permitiendo inferir que en esta dirección conviene realizar la aplicación de inyección de las soluciones químicas para la extracción del aceite saturado en el medio poroso.

Los resultados de potencial zeta son de consideración relevante para entender el comportamiento entre los sistemas roca-fluidos. Se determinó que las fracciones más altas de los minerales de carbonato (mayor a 64 %) no dominan la carga superficial del conjunto total; siendo las partes y trazas minerales (de aproximadamente 30-35 %) de silicatos y arcillas los que ejercen el dominio de carga superficial sobre todo el conjunto del material poroso. Por tales razones se considera que las arcillas influyen físicamente como contenido parcial en la matriz porosa, no sólo en el carácter textural obstruyendo los poros, sino también afectando químicamente con su capacidad de intercambio iónico con las soluciones acuosas que contienen surfactantes y sales. Vale la pena mencionar que las respuestas de carga de superficie

determinadas a partir del potencial zeta fueron muy importantes al evaluar las soluciones acuosas que interactuaron con el medio poroso, tomándose en cuenta las reacciones dadas de estas superficies de minerales con las soluciones acuosas (que contienen agentes tensoactivos de iones de carga positiva y negativa).

La CMC fue determinada en las soluciones con los surfactantes CTAB y SDS, evaluando el efecto de las sales en estas soluciones. Los valores de CMC para las diferentes soluciones fueron muy cercanos entre ellos y, también se observó el efecto de las sales y concentraciones de surfactante en la mayor disminución de tensión interfacial. El comportamiento de la CMC medido a través de la tensión interfacial permitió comprender que el efecto de la sal es contundente al interactuar con los iones hidrofílicos de los compuestos tensoactivos utilizados. Se observó mayor sinergia en la solución del surfactante aniónico SDS con la sal de NaCl, mientras que en las soluciones con el surfactante catiónico CTAB los valores de tensión interfacial resultaron más altos.

A partir de los valores determinados de la CMC en las diferentes soluciones químicas, se realizaron pruebas para determinar el cambio de mojabilidad y disminución de la tensión interfacial por efecto de las sales y la concentración y tipo de surfactante sobre las rocas. El efecto de los surfactantes fue determinado en parte de manera visual, observando el cambio producido de la forma y tamaño de las gotas de aceite que estuvieron en contacto tanto con salmueras y con soluciones acuosas que contenían iones de sal y los compuestos orgánicos de los surfactantes CTAB, DTAB y SDS (con el método de gota colocada). Dicho efecto se debió a las interacciones fisicoquímicas en la solubilización del aceite por la acción de los iones hidrolizados del surfactante, que interactuaron con la fase acuosa y la fase del aceite, y los iones solvatados de las sales KCl y NaCl en el sistema roca-fluidos.

Así, se distinguieron las soluciones químicas potenciales que desempeñaron un mayor efecto en la reducción de tensión interfacial y variación del ángulo de contacto. De este modo, fueron seleccionadas las soluciones sometidas a la evaluación final de inyección química en las rocas mediante pruebas de desplazamiento. Las salmueras de NaCl favorecieron la acción del surfactante

aniónico SDS. También, a medida que la concentración de CTAB aumenta en presencia de la KCl, mejora su desempeño como aplicación *cEOR*. Se evidenció que el tipo y cantidad de iones de sal disueltos en el sistema acuoso influyen de manera directa en el desempeño de los surfactantes catiónicos y aniónicos, como manifiestan las mediciones de ángulo de contacto y tensión interfacial, en concentraciones por debajo y por encima de la CMC. Los mejores resultados se encontraron en soluciones con valores cercanos a la CMC y superiores a ésta.

El factor de recuperación en la inyección química de la salmuera con KCl y CTAB mostró un gran desempeño en la movilización del aceite residual contenido en la matriz rocosa. El esquema de inyección que se aplicó sobre estas rocas permitió distinguir que los iones de las sales de KCl interactuaron positivamente con los sitios activos superficiales de las rocas, sin ocasionar daños en la formación como expansión de arcillas. Lo que permitió desarrollar eficazmente el desplazamiento inmisible de fluidos presentes en el medio poroso. En este sentido la producción de aceite fue favorable y está representado con el 87.8 % de aceite recuperado. Seguido de esta recuperación primaria y secundaria, se aplicó la inyección química con surfactante catiónico que resultó muy efectivo en su mecanismo de producción de fluidos miscibles representando un 9.5 % de recuperación adicional del aceite remanente en la matriz rocosa. Con esta última evaluación se confirmó el efecto positivo y conveniente de la presencia del CTAB en solución acuosa interactuando con iones disueltos de la roca y de las sales, que sincrónicamente disminuyeron las fuerzas capilares entre las fases inmiscibles que retienen el aceite en los poros. Al ser afectada de manera positiva estas fuerzas capilares, se obtuvo además el mejor desempeño para que el aceite se desplazara eficientemente entre las redes porosas y llegándose a producir un aumento del factor de recuperación y una disminución de saturación de aceite en la roca.

La densidad de adsorción del surfactante sobre la roca excedió el límite permitido en las aplicaciones de *cEOR*. Sin embargo, esta condición puede ser controlada con la presencia de álcalis o con nanopartículas de óxidos que influyen positivamente en la reducción de adsorción, permitiendo un mejor desempeño de los surfactantes en el sistema sólido-acuoso, desencadenado por el efecto de repulsión entre la superficie

rocosa y los iones de los compuestos tensoactivos. Tal tipo de estudio quedó fuera de los alcances de la presente Tesis.

15 Recomendaciones

- ∞ Extender el estudio bajo el enfoque planteado a muestras de rocas correspondientes al yacimiento del Paleocanal de Chicontepec que abarquen diferentes lugares de tal cuenca petrolera.
- ∞ Sobre el aspecto de porosidad interconectada o porosidad efectiva, se recomienda realizar análisis en numerosos núcleos, mediante imágenes obtenidas de tomografía computarizada o micrografías a partir de catodoluminiscencia con microscopía electrónica de barrido. A partir de éstas, pueden definirse y sistematizarse los patrones relacionados a vías de transporte de los fluidos presentes en la matriz porosa y con ello, predecir los sistemas de flujo adecuados para las diferentes soluciones químicas que ayudan al barrido eficiente del aceite remanente en estas rocas reservorio.
- ∞ Extender las mediciones de ángulo de contacto, tensión interfacial y pruebas de desplazamiento en concentraciones mayores a CMC, sobre rangos de temperaturas más altas (máximo a 100 °C).
- ∞ Realizar pruebas de adsorción dinámica de manera simultánea en las pruebas de desplazamiento, aplicando técnicas analíticas de determinación de concentraciones y elementos. Bajo este mismo esquema, contrastar los resultados con los que se generen al añadir sobre estas diluciones álcalis y/o nanopartículas de óxido, las cuales, como se ha comprobado en la literatura, mejoran el desempeño de los surfactantes dentro del sistema sólido-acuoso.
- ∞ Evaluar el desplazamiento de aceite en roca fracturada con las soluciones químicas usadas en esta tesis, y comparar los factores de recuperación. Esto simulará las condiciones que pueden tenerse en pozos con fracturamiento hidráulico.

16 Referencias

- Ahmadi, S., Hosseini, M., Tangestani, E., Mousavi, S., Niazi, M. 2020. Wettability alteration and oil recovery by spontaneous imbibition of smart water and surfactants into carbonates. *Petroleum Science* 17, 712-721. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-00412-1>.
- Ahmadi, M.A., Galedarzadeh, M., Shadizadeh, S.R. 2014. Wettability Alteration in Carbonate Rocks by Implementing New Derived Natural Surfactant: Enhanced Oil Recovery Applications. *Transp Porous Med* 106, 645–667. <https://doi.org/10.1007/s11242-014-0418-0>.
- Ahmadi, M., S. Zendejboudi, A. Shafiei, L. James. 2012. Nonionic surfactant for enhanced oil recovery from carbonates: Adsorption kinetics and equilibrium. *American Chemical Society* 51: 9894-9905. doi: 10.1021/ie300269c.
- Al-Amodi, A.O., Al-Mubaiyedh, U.A., Sultan, A.S., Kamal, M.S., Hussein, I.A. 2016. Novel Fluorinated Surfactants for Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 94 (3), 454–460.
- Al Mahrouqi, D., Vinogradov, J., Jackson, M. 2016. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in Colloid and Interface Science*. doi: 10.1016/j.cis.2016.12.00.
- Anderson, W.G. 1986. Wettability Literature Survey. Part 2: Wettability Measurement. *SPE, Journal of Petroleum Technology*, pp. 1246-1262.
- Andresen, C.L. 2013. Physical Chemistry of Mechanisms for Low Salinity Waterflood. Master's thesis, The University of Bergen.
- Andrade-Espinosa, G. 2007. Activación y caracterización de materiales nanoestructurados (CNx y CST): remoción de cadmio. Tesis de maestría en Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT), pp. 35 San Luis de Potosí, México.
- Aniansson, E. A., Wall, S. N. 1974. On the kinetics of step-wise micelle association. *The Journal of Physical Chemistry*, 78: 1024-1030.
- Aniansson, E.A., Wall, S., Almgren, M., Hoffman, H., Kielman, I., Ulbricht, W., Zana, R. 1976. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *The Journal Physical Chemistry*, 80: 905-922.
- Anton, R., and J. Salager. 2005. Cuaderno FIRP S205-B, Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Venezuela [Interfacial phenomena teaching]. Accessed November 26th 2021. <https://es.firp-ula.org/metodos-de-medicion-de-la-tension-superficial-o-interfacial/>.
- Aranberri, I.; Bismarck, A. 2007. Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *An. Quím.*, Vol 103(2), pp. 23-27.
- Arias, F.G. 2016. El Proyecto de Investigación. Venezuela: Editorial Epísteme.
- Avalos, F.R. 2017. Una revisión de temas de química de superficies y adsorción para la catálisis heterogénea. Tesis de pregrado sin publicación de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Avendaño B., J.A. 2008. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Tesis de maestría publicada de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

- Azam M.R, Tan I.M, Ismail L, Mushtaq M, Nadeem M, Sagir M 2014. Kinetics and equilibria of synthesized anionic surfactant onto Berea Sandstone. *J Dispers Sci Technol* 35(2):223–230.
- Barnes, J., Smit, J., Smit, J., Shpakoff, G., Raney, K., Puerto, M. 2008. Development of surfactants for chemical flooding at difficult reservoir conditions. Paper presented by SPE, Improved Oil Recovery Conference, USA. <https://doi.org/10.2118/113313-MS>.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. 1951. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373–380.
- Baviere, M., Bazin, B., Noik, C. 1988. Surfactants for EOR: olefin sulfonate behavior at high temperature and hardness. *SPE reservoir engineering*, 3(02), 597-603.
- Belhaj, A. F., Elraies, K.A., Mahmood, S.M., Zulkifli, N.N., Akbari, S., Hussien, O. S.E. 2020. The Effect of Surfactant Concentration, Salinity, Temperature, and PH on Surfactant Adsorption for Chemical Enhanced Oil Recovery: A Review. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, Vol. 10, 125–137.
- Bera, A., Kissmathulla, S., Ojha, K., Kumar, T., Mandal, A. 2012. Mechanistic study of wettability alteration of quartz surface induced by nonionic surfactants and interaction between crude oil and quartz in the presence of sodium chloride salt. *Energy and Fuels*. 26, 3634-3643.
- Behrens, E. J. 2013. Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery applications adsorption of surfactants onto clay materials. Tesis de maestría de la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU, por sus siglas en inglés), Departamento de ingeniería química, Trondheim, Noruega.
- Bidner, M. S. 2001. Propiedades de la roca y los fluidos en reservorios de petróleo.
- Bitter, M.R. 1993. Sedimentation and provenance of Chicotepec sandstones with implications for uplift of the Sierra Madre Oriental and Teziutlan Massif, east-central Mexico. In *Mesozoic and early cenozoic development of the Gulf of Mexico and caribbean region*, ed. J.L. Pindell, and B.F. Perkins: The Geological Society of London.
- Bortolotti, V., Macini, P., Srisuriyachai, F. 2009. In laboratory evaluation of alkali and alkali-surfactant-polymer flooding combined with intermittent flow in carbonatic rocks. Paper presented to Asia Pacific Oil and Gas Conference & Exhibition, Jakarta, Indonesia.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.J. 1938. *Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319.
- Brycki, B.E., Kowalczyk, I.H., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. 2017. Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications. In *Application and Characterization of Surfactants*; InTech.
- Buchgraber, M., Clemens, T., Omv, E., Castanier, L. M., Kovscek, A. R. 2006. The displacement of viscous oil by associative polymer solutions. SPE 122400.
- Busch, D.A., Govela, A.S. 1978. Stratigraphy and Structure of Chicotepec Turbidites, Southeastern Tampico-Misantla Basin, Mexico. *The American Associates of Petroleum Geologist (AAPG) Bulletin*, Vol. 62, No. 2, 235-246.
- Cabrera, C.R., Lugo, R.J. 1984. Estratigrafía - Sedimentológica de las Cuencas Terciarias del Golfo de México. *Boletín Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, Vol. 36, 2, 30-48.

Chen, P., Mohanty, K. 2013. Surfactant-Mediated Spontaneous Imbibition in Carbonate Rocks at Harsh Reservoir Conditions. SPE J., Vol. 18 (01), 124–133.

Chen, P.Y. 1977. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. Indiana Geological & Water Survey.

Chew, K. 2014. The future of oil: unconventional fossil fuels. Philosophical Transactions of the Royal Society A 372: 20120324. doi: 10.1098/rsta.2012.0324.

Chiou, C.T. 2002. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-23325-0.

Chukanov, N.V. 2014. Infrared spectra of mineral species. Vol. 1. Russia: Springer Geochemistry/Mineralogy.

CNH (Comisión Nacional de Hidrocarburos). 2010. Proyecto Aceite Terciario del Golfo, primera revisión y recomendaciones. SENER.

CNH (Comisión Nacional de Hidrocarburos, Centro Nacional de Información de Hidrocarburos). 2018. Reporte de producción del 1 de noviembre de 2019 [Oilproductionreport at November 1st 2019]. <https://produccion.hidrocarburos.gob.mx/>.

CNH (Comisión Nacional de Hidrocarburos, Centro Nacional de Información de Hidrocarburos). 2018. Reporte de producción del 1 de enero de 2018 [Oilproductionreport at January 1st 2018]. <https://produccion.hidrocarburos.gob.mx/>.

CNH (Comisión Nacional de Hidrocarburos). 2012. El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. Comisión Nacional de Hidrocarburos.

Cooney, D.O. 1998. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publisher, Washington, D. C. USA.

Cossey, S.P.J., Bitter, M.R., Dickens, G.D., Van Nieuwenhuise, D., Pindell, J., Rosenfeld, J.H., Beltrán-Triviño, A., Cornick, P., Agnini, C. 2019. Paleo-Canyon Formation and Contemporaneous Oil Seepage near the Paleocene/Eocene Boundary, Tampico-Misantla Basin, Eastern Mexico. – GeoGulf Transactions, 69, 27-53.

Cossey, S.P.J. 2007. Recent Geological Understanding of the Chicontepec Erosional “Paleocanyon,” Tampico-Misantla Basin, Mexico. – The Paleogene of the Gulf of Mexico and Caribbean Basins: Processes, Events, and Petroleum Systems, 273-283.

Cossío, C., Cossío, I. 2020. Caracterización Mineralógica y Geoquímica de la Formación San Felipe, Sierra Madre Oriental en el ejido Pedro Carrizales, Rayones, N.L., México, Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Tesis de Licenciatura.

Dang, C.T.Q., Chen, Z., Nguyen, N.T.B., Bae, W., Phung, T.H. 2011. Development of isotherm polymer/surfactants adsorption models in chemical flooding. SPE 147872.

Davison, I., Pindell, J., Hull, J. 2020. *The basins, orogens and evolution of the southern Gulf of Mexico and Northern Caribbean*. 1st ed: The Geological Society of London. doi: 10.1144/SP504-2020-218.

Day, R.A., Underwood, A.L. 1989. Química Analítica Cuantitativa. Prentice Hall, 5ta edición.

De Boer, J.H., Lippens, B.C. 1964. Studies on Pore Systems in Catalysts II. The Shapes of Pores in Aluminum Oxide Systems, *Journal of Catalysis*, 3(1), 38–43. DOI: 10.1016/0021-9517(64)90090-9.

Díaz, N. A., Ruiz, J. A.B., Reyes, E.F., Cejudo, A.G., Novo, J.J., Peinado, J.P., Fiñana, I.T. 2010. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba, 1-8.

Drelich, J., Fang, C., White, C.L. 2002. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems, In *Encyclopedia of surface and colloid science*, ed. A.T. Hubbard. Michigan: Marcel Dekker Inc.

Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. 1989. Enhanced oil recovery, II: Processes and operations, Elsevier.

Ehrlich, R., Wygal, R.J. 1977. Interrelation of crude oil and rock properties with the recovery of oil by caustic waterflooding, *Soc. Pet. Eng. J.* 17 (04), 263–270.

Macualo, F. H. E. 2012. *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. Neiva-Huilia-Colombia: Universidad Surcolombiana.

Fathi, S.J., Austad, T., Strand, S. 2011. Effect of water-extractable carboxylic acids in crude oil on wettability in carbonates. *Energy & fuels*, 25(6), 2587-2592.

Finol-González, A. T., Matías-Pérez, V., Jenchen, U., Flores-Cano, J. V., Ocampo-Pérez, R., García-Hernández, E., Aguilar-Madera, C. G. (2023). Effect of cationic and anionic surfactants on the wettability and interfacial tension of oil-brine systems in analogous rocks from the Chicontepec Paleochannel, Mexico. *Petroleum Science and Technology*, 1-21.

Fitz-Díaz, E., Lawton, T.F., Juárez-Arriaga, E., Chávez-Cabello, G. 2018. The Cretaceous-Paleogene Mexican orogen: Structure, basin development, magmatism and tectonics. – *Earth-Science Reviews* 183: 56-84. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.03.002.

Gachuz-Muro, H., Sellami, H. 2009. Analogous Reservoirs to Chicontepec, Alternatives of Exploitation for this Mexican Oil Field. – 2009 SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition held in Amsterdam, The Netherlands, 8–11 June 2009, SPE 120265: 1-14. doi: 10.2118/120265-ms.

Galicia-León, D. 2014. Metodología para el análisis de la geometría y procedencia de las areniscas del Paleoceno-Eoceno en el Paleocanal de Chicontepec. Campos Furbero-Presidente Alemán-Remolino. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, p. 107.

Garza, R.M.G. 2015. Proteínas atrapadas en micelas. *Revista Digital Universitaria* (en línea). Vol.16, No. 1 <http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/index.html>. (Consultada 10 de noviembre de 2020).

Ghosh, P., Mohanty, K.K. 2019. Study of surfactant alternating gas injection (SAG) in gas-flooded oil-wet, low permeability carbonate rocks. *Fuel*, 251, 260-275.

Granados H., J.C. 2020. Caracterización de Yacimientos Altamente Heterogéneos: Ejemplos de Yacimientos en Chicontepec [Conferencia en línea]. Conferencia de la Sociedad Geológica Mexicana A.C, Ciudad de México, México.

Granados-Hernández, J., Fisher, Q. 2014. Textural and mineralogical characteristics of Chicontepec reservoirs in Mexico; Keys to understanding oil productivity. Paper presented at the International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, December. doi: 10.2523/IPTC-17813-MS.

Gupta, R., Mohan, K., Mohanty, K. 2009. Surfactant Screening for Wettability Alteration in Oil-Wet Fractured Carbonates. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition; Society of Petroleum Engineers.

Guzmán, A.E. 2022. Tampico-Misantla: A premier super basin in waiting, AAPG Bulletin 106: 495-516. doi: 10.1306/09152121056.

Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J., Lu, G.Q. 2002. Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 10935-10943.

Han, M., AlSofi, A., Fuseni, A., Zhou, X., Saleh, H. 2013. Development of Chemical EOR Formulations for a High Temperature and High Salinity Carbonate Reservoir. Paper presented at the International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, March 2013. doi: <https://doi.org/10.2523/IPTC-17084-MS>.

Harris, D. 2007. Fundamentos de espectrofotometría. Análisis químico cuantitativo. Tercera ed., pg. 407-413. Barcelona, España: Reverté SA.

Hernandez-Gama, R. 2014. Análisis de la diversidad microbiana de un pozo de Chicontepec y las condiciones en las que ésta favorece la emulsificación de crudo. Ph.D. Thesis, Instituto Politécnico Nacional.

Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Puerto, M. 2011. Recent advances in surfactant EOR. *SPE journal*, 16 (04), 889-907.

Hirasaki, G., Zhang, D.L. 2004. Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations. *SPE J.*, Vol. 9 (02), 51–162.

Hollas, M. 2012. *Modern Spectroscopy*. Ed. Wiley-VCH, ISBN 978-0-470-84416-8.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. 2002. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1.

Kamal, M.S., Hussein, I.A., Sultan, A.S. 2017. Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications. *Energy & fuels*, 31(8), 7701-7720.

IEA (International Energy Agency). 2006. *World Energy Outlook 2006*. Accessed 3rd Feb 2022. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/390482d0-149a-48c0-959b-d5104ea308ca/weo2006.pdf>.

I.U.P.A.C. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical Report, prepared for publication by the Subcommittee on characterization of Porous Solids: Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 8, 1739—1758, 1985. Printed in Great Britain © 1994 IUPAC.

I.U.P.A.C. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4, 603—619, 1985. Printed in Great Britain. © 1985 IUPAC.

I.U.P.A.C. 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Butterworth, London.

Jarrahan, K., Seiedi, O., Sheykhani, M., Sefti, M.V., Ayatollahi, S. 2012. Wettability Alteration of Carbonate Rocks by Surfactants: A Mechanistic Study. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 410, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.007>.

Jenchen, U., Maldonado-Leal, M.A., Masuch-Oesterreich, D., Yutis, V., Rodríguez-Saavedra, P., Ramos-Ledezma, A., de León-Gómez, H. & Pola-Símula, C. 2012. Atlas de Análogos en Afloramientos de Turbiditas, Fm. Chicontepec. – Informe Técnico, Brigadas de Análogos de Geología en la Porción Norte de Veracruz (BAG), PEMEX/PEP-UANL/FCT: 183 p.; Linares, N.L.

Jenchen, U., Maldonado-Leal, M.A., Rodríguez-Saavedra, P., Ramos-Ledezma, A., Yutis, V., Masuch-Oesterreich, D., Pola-Símula, C., Medina-Barrera, F. (2012a): Informe de Integración de Resultados II (Reporte Final). – Informe Técnico, Proyectos de Análogos de Geología Superficial (PAGS), PEMEX/PEP-UANL/FCT: 351 p.; Linares, N.L.

Jenchen, U., Maldonado-Leal, M.A., Masuch-Oesterreich, D., Yutis, V., Rodríguez-Saavedra, P., Ramos-Ledezma, A., de León-Gómez, H., Pola-Símula, C. (2012b): Atlas de Análogos en Afloramientos de Turbiditas, Fm. Chicontepec. – Informe Técnico, Brigadas de Análogos de Geología en la Porción Norte de Veracruz (BAG), PEMEX/PEP-UANL/FCT: 183 p.; Linares, N.L.

Kamal, M.S., Deng, X., Patil, S., Hussain, S.M., Zhou, X. 2019. A Review on Wettability Alteration in Carbonate Rocks: Wettability Modifiers. *Energy & Fuels*.

Kamaya M, Tomizawa Y, Nagashima K. 1998. *Analytica Chimica Acta*, 362, 157-161.

Katende, A., Sagala, F.A. 2019. Critical Review of Low Salinity Water Flooding: Mechanism, Laboratory and Field Application. *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 627–649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>.

Kayser, H. 1881. *Annalen der Physik und Chemie*, 248 (1881) 526.

Klein, C., Hulburt, C.S. 1999. Manual de Mineralogía (basado en James D. Dana). Willey, New York, 681 pp.

Kumar, S., Mandal, A.. 2016. Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery. *Applied Surface Science* 372, 42-51.

Kumar, S., Panigrahi, P., Kumar-Saw, R., Mandal, A. 2016. Interfacial interaction of cationic surfactants and its effect on wettability alteration of oil-wet carbonate rock. *Energy and Fuels*. 30, 2846-2857. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00152>.

Kumari, R., Kakati, A., Nagarajan, R., Sangwai, J. 2018. Synergistic effect of mixed anionic and cationic surface systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*. doi: 10.1080/01932691.2018.1489280.

Kovalchuk, V.I., G. Loglio, A. G., Bykov, M. Ferrari, J. Krägel, L. Liggieri, R. Miller, O. Y. Milyaeva, B. A. Noskov, F. Ravera, E. Santini, and E. Schneck. 2020. Effect of temperature on the dynamic properties of mixed surfactant adsorbed layers at the water/hexane interface under low-gravity conditions. *Journal Colloids Interface*. doi:10.3390/colloids4030027.

Lambe, W., Whitman, R. 1969. Soil mechanics. New York: John Wiley & Sons.

Li, S., Zhao, S. 2004. Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminoazobenzene. *Analyticachimica acta*, 501(1), 99-102.

López-Anadón, E. 2014. El Abecé de los hidrocarburos en reservorios no convencionales [The A-B-C of hydrocarbons in non-conventional reservoirs]. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. Buenos Aires. Accessed 28th May 2022. http://www.iapg.org.ar/web_iapg/publicaciones/libros-de-interes-general/el-abece-delos-hidrocarburos-en-reservorios-no-convencionales.

López, H. R. 2004. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. Tesis doctoral en Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físico_Matemáticas y Naturales, pp. 12, San Luis, Argentina.

López-Palomino, I. 2007. Formación Chicontepec, Servicio Geológico Mexicano (SGM). Léxico estratigráfico de México [stratigraphiclexiconofMexico]. Accessed January 26th 2022. https://www.sgm.gob.mx/Lexico_Es/.

Loza-Espejel, R. 2014. Características e importancia económico-petrolera de las Cuencas Sedimentarias Foreland, con ejemplos representativos. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de México, p. 154.

Mahbuh, S., Rahman, M., Rana, S., Rub, M.A., Hoque, Md.A., Khan, M.A., Asiri, A.M. 2018. Aggregation behavior of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide mixtures in aqueous/chitosan solution at various temperatures: An Experimental and Theoretical Approach. *J SurfactDeterg*. DOI: 10.1002/jsde.12202.

Majidaie, S., Mushtaq, M., Tan, I. M., Demiral, B., Lee, S. Y. 2012. Non-Petrochemical surfactant for enhanced oil recovery. SPE-153493-MS, paper presented at the SPE-EOR conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman. <https://doi.org/10.2118/153493-MS>.

Schramm, L. L, Mannhardt, K., Novosad, J. 1994. Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. LL Schramm, Ed., American Chemical Society: Washington, DC, 259-316.

Mantilla, P.L. 2008. DYNA. Año 75, Nro. 154, 65-71. Medellín, ISSN 0012-7353.

McMurry, J. 2008. Química Orgánica. Universidad de Cornell, 7ma Ed., 415-426, © D.R. 2008 por Cengage Learning Editores, S.A, ISBN – 13: 978-607-481-349-4.

Mondragón, C. P. 2017. Espectroscopía de infrarrojo para todos y 51 espectros de alimentos consumidos en México. CIATEJ, 3-33, ISBN 978-607-97548-4-6.

Montes-Arenas, H.M. 2018. Valoraciones Fotométricas. Trabajo de pregrado, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, España.

Moslan, M.S., Sulaiman, W.R. W., Ismail, A.R., Jaafar, M.Z. 2017. Applications of aluminium oxide and zirconium oxide nanoparticles in altering dolomite rock wettability using different dispersing medium. *Chemical engineering transactions*, 56, 1339-1344.

Nagolska, D., Gawdzińska, K. 2011. Application of Capillary Hysteresis Phenomenon for Evaluation of Recycling Possibility of Selected MMC, *Archives of Foundry Engineering*, 11, 145–150. ISSN:1897-3310.

Negin, C., Ali, S., Xie, Q. 2017. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum* 3, 197-211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>.

Nesmerak, K., Nemcová, I. 2006. Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Analytical Letters*, 39:1023-1040, Taylor & Francis Group, LLC. doi: 10.1080/00032710600620302.

Olayiwola, S.A., Dejam, M. 2020. Synergistic interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant during alternating injection into sandstone reservoirs to improve oil recovery and reduce formation damage. *Journal of Molecular Liquids*. 317, 114228.

Olayiwola, S.A., Dejam, M. 2019. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. *Fuel* 241, 1045-1057. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.122>.

Pal N., N. Saxena, K. V. Divya-Laxmi, A. Mandal. 2018. Interfacial behavior, wettability alteration and emulsification characteristics of a novel surfactant: implications for enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Science* 187, 200-212.

Panhi, K., Sharma, H., Mohanty, K.K. 2016. ASP flood of a viscous oil in a carbonate rock. *Fuel* 164, 18-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.072>.

Paria, S., Khilar, K. C. 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in colloid and interface science*, 110(3), 75-95.

Paris de Ferrer, M. 2009. *Fundamentos de ingeniería de yacimientos*. Maracaibo-Venezuela, Astro Data.

Pavia, D., Lapman, G., Kriz, G. 2001. *Introduction to Spectroscopy*. 3th edition.

Petróleos Mexicanos (PEMEX). 2013. *Exploración y Producción*. Provincia Petrolera Tampico-Misantla.

Petróleos Mexicanos (PEMEX). 2008. *Exploración y Producción, Región Norte*, Julio, 2008. *Análisis Costo-beneficio, Proyecto Aceite Terciario del Golfo*.

Petróleos Mexicanos (PEMEX). 2005. *Exploración y Producción Región Norte, Gerencia Integrada de Activos*, 2005. *Plan de desarrollo Integral. Activo Poza Rica-Altamira*.

Preston, W. Presto, W.C. 1948. Some correlating principles of detergent action. *The Journal of Physical Chemistry*, 52(1), 84-97.

Rabilloud, T. 2018. Optimization of the cydex blue assay: A one-step colorimetric protein assay using cyclodextrins and compatible with detergents and reducers. *PLoS One*, 13(4), e0195755.

Ravari, R., Strand, S., Austad, T. 2011. Combined Surfactant-Enhanced Gravity Drainage (SEGD) of oil and the wettability alteration in carbonates: The effect of rock permeability and interfacial tension (IFT). *Energy Fuels*, 25, 2083-2088.

Ródenas-Torralba, E., Reis, B.F., Morales-Rubio, Á., de la Guardia, M. 2005. An environmentally friendly multicommutated alternative to the reference method for anionic surfactant determination in water. *Talanta*, 66 (3), 591-599.

Rodríguez, D.I. 2013. *Adsorción estática de surfactante de tipo zwitteriónico aplicado a Recuperación Mejorada de Hidrocarburos*. Tesis de pregrado sin publicación, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.

Rodríguez-Blanco, J., S. Shaw, and L. Benning. 2011. The kinetics and mechanism of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* 3, pp. 265-271.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Unger, K. K. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66 (8), 1739-1758.

Rosenfeld, J., Pindell, J. 2003. Early paleogene isolation of the Gulf of Mexico from the world's oceans? Implications for hydrocarbon exploration and eustasy. – in: Bartolini, C., Buffler, R.T. & Blickwede, J. (eds.): *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics*. – AAPG Memoir, 79: 89-103.

Rusanov, A., Prokhorov, V. 1996. *Interfacial Tensiometry*. Amsterdam: Elsevier.

Sagir, M., Mushtaq, M., Tahir, M.S., Tahir, M.B., Shaik, A.R. 2020. *Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications*. Ed. Springer, ISBN 978-3-030-18785-9.

Saikia, B.J., G. Parthasarathy. 2010. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *J. Mod. Phys.* 1, pp. 206-201.

Salager, J.L., Antón, R. 2005. *Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial*. Universidad de los Andes. Facultad de Ing. química. FIRP S205-B Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en español. Mérida-Venezuela.

Salager, J.L. 1993. *Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales*. Cuaderno FIRP S201-A, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Venezuela.

Santillán, P.N., Aguayo, C.J.E. 2011. Facies sedimentarias turbidíticas del Terciario Inferior en la Cuenca de Chicontepec, Centro-Oriente de México. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, Vol. XII, Núm. 3, 337-352.

Santillán-Piña, N. 2009. *Paleoambientes sedimentarios en facies turbidíticas en la Cuenca Terciaria de Chicontepec, centro-oriente de México*. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, p. 98.

Santos, H. 2016. *Análisis de Potencial Zeta para cambio de mojabilidad en carbonatos mediante la inyección de agua caliente (Smart Water)*. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de México, Ciudad de México.

Schmidt, V., Mc. Donald, D. 1979a. The role of secondary porosity in sandstones. *SEPM, Spec. Pub.* 26, 175-207.

Schmidt, V., Mc. Donald, D. 1979b. Texture and recognition of secondary porosity in sandstones. *SEPM, Spec. Pub.* 26, 209-225.

Schramm, L.L. 2000. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. © Cambridge University Press 2000. ISBN 0 521 64067 9.

Seethepalli, A., B. Adibhatla, K.K. Mohanty. 2004. Physicochemical interactions during surfactant flooding of fractures carbonate reservoirs. *SPE Journal* 89423, 411-418.

Seredyuk, V., Alami, E., Nydén, M., Holmberg, K., Peresyppkin, A.V., Menger, F.M. 2001. Micellization and Adsorption Properties of Novel Zwitterionic Surfactants. *Langmuir*, Vol. 17 (17), 5160–5165.

Sharma, G., Mohanty, K.K. 2013. Wettability alteration in high-temperature and high-salinity carbonate reservoirs. *SPE Journal* 147306, 646-655.

Sheng, J.J. 2015. Status of surfactant EOR technology. *KeAi, Petroleum Vol. 1*, 97-105.

Shupe, R.D. 1978. Surfactant oil recovery process usable in high temperature formations containing high salinity water. Patent number US 4088189.

Sing, K.S.W. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Recommendations 1984. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 4. doi:10.1351/pac198557040603.

Siracusa, P.A., Somasundaran, P. 1987. The role of mineral dissolution in the adsorption of dodecylbenzenesulfonate on kaolinite and alumina. *Colloids and surfaces*, 26, 55-77.

Solairaj, S., Britton, C., Kim, D., Weerasooriya, U., Pope, G. 2012. Measurement and Analysis of Surfactant Retention. Paper SPE 154247 presented at the Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

Souraki, Y., Hosseini, E., Yaghodous, A. 2018. Wettability alteration of carbonate reservoir rock using amphoteric and cationic surfactants: Experimental investigation. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. doi: 10.1080/15567036.2018.1518353.

Soylak, M., Yilmaz, E. 2020. New generation green solvents for separation and preconcentration of organic and inorganic species. Elsevier.

Spinler, E.A., Baldwin, B.A. 1997. International Symposium of the Society of Core Analysts; 1997; paper SCA.

Standnes, D.C., Austad, T. 2000a. Wettability Alteration in Chalk 1. Preparation of Core Material and Oil Properties. *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 28 (3), 111–121.

Standnes, D.C., Austad, T. 2000b. Wettability Alteration in Chalk 2. Mechanism for Wettability Alteration from Oil-Wet to Water-Wet Using Surfactants. *J. Pet. Sci. Eng.* 28 (3), 123–143. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00084-X).

Standnes, D.C., Nogaret, L.A.D., Chen, H.L., Austad, T. 2002. An Evaluation of Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores Using a Nonionic and a Cationic Surfactant. *Energy and Fuels*, Vol. 16 (6), 1557–1564.

Standnes, D.C., Austad, T. 2003. Nontoxic low-cost amines as wettability alteration chemicals in carbonates. *J. Pet. Sci. and Eng.*, Vol. 39, 431-446.

Stauffer, C., 1965. The measurement of surface tension by the pendant drop. *Journal Phys. Chem.* 69, 1933-1938.

Tagavifar, M., Jang, S.H., Sharma, H., Wang, D., Chang, L.Y., Mohanty, K., Pope, G.A. 2018. Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling. *Colloid and Surfaces A* 538, 549-558.

Talley, L.D. 1988. Hydrolytic stability of alkylethoxy sulfates. *SPE reservoir engineering* 1988, 3, (01), 235-242.

Tayfun, B. 2007. Development of nature oil fields. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 221-246.

Tyler, N., Gachuz-Muro, H., Rivera, J., Rodríguez, J., Rivas-Gómez, S., Tyler, R., Núñez-Vegas, V. 2004. Integrated characterization of low permeability, submarine fan reservoirs for waterflood implementation, Chicontepec fan system, Mexico. Paper presented at SPE International Petroleum Conference, Puebla, November. doi: 10.2118/92077-MS.

Trushenski, S.P., Dauben, D.L., Parrish, D.R. 1974. Micellar flooding-fluid propagation, interaction, and mobility. Society of Petroleum Engineers Journal, 14(06), 633-645.

Vatanparast, H., Alizadeh, A.H., Bahramian, A., Bazdar, H. 2011. Wettability alteration of low-permeable carbonate reservoir rocks in presence of mixed ionic surfactants, Petroleum Sci. Technol. Vol. 29, (18), 1873-1884. <https://doi.org/10.1080/10916461003610389>.

Wu, Y., Shuler, P., Blanco, M., Tang, Y., Goddard, W.A. 2006. A Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates with Model Components. Paper SPE 99612, Tulsa, 22-26 April. doi: 10.2118/99612-MS.

Yamamoto K, Motomizu S. 1991. Analytica Chimica Acta, 246: 333-33.

Yu, H., Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, P., Chen, W. 2011. Effects of displacement efficiency of surfactant flooding in high salinity reservoir: interfacial tension, emulsification, adsorption. Advances in Petroleum Exploration and Development 1, 32-39. doi: 10.3968/j.aped.1925543820110101.004.

[https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment% 20safety/Research% 20Equipment/ sem.html](https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html) (visistado en diciembre 2022).

<https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/> (consultado en diciembre 2022).

https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/ (consultado en mayo 2023).

<https://www.biolinscientific.com/blog/effect-of-solid-wettability-on-oil-displacement-and-liberation-from-host-rock-in-water> (visitado en junio 2021).

<https://www.micromeritics.com/particle-testing/analytical-testing/surface-area/> (consultado en abril 2023).

<https://www.ica.org/news/resources-to-reserves-oil-and-gas-technologies-for-the-energy-markets-of-the-future> (revisado 17 enero 2023).