

# Microemulsiones para la recuperación mejorada de crudo y la limpieza de pozos

## Microemulsions for enhanced oil recovery and well cleaning

Salager, Jean-Louis\*; Forgiarini, Ana; Márquez, Laura; Tolosa, Laura y Vejar, Francia

Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Lab. FIRP

Mérida, Venezuela

\*salager@ula.ve

Recibido: 07-05-2008

Revisado: 18-02-2009

### Resumen

*Las microemulsiones son sistemas monofásicos en los cuales el agua y el aceite se hacen compatibles gracias a la adición de una mezcla anfifila, usualmente compuesta de un surfactante y un alcohol. Contrariamente a las macroemulsiones, las microemulsiones son generalmente poco viscosas y termodinámicamente estables, y presentan tensiones interfaciales ultra bajas con agua y con aceite. Gracias a estas características pueden usarse a baja concentración de surfactante para formar un sistema trifásico (microemulsión-agua-aceite) como tapón de desplazamiento en recuperación mejorada del petróleo, puesto que la baja tensión y la baja estabilidad de las macroemulsiones eventualmente formadas, garantizan un recobro considerable de crudo en la zona barrida. Por otra parte, y esta vez a concentración de surfactante suficientemente alta para lograr la cosolubilización completa de agua y aceite, se pueden utilizar como agentes limpiadores de pozo, con el fin de producir un incremento de permeabilidad para inyección, restauración de la producción o corrección de un daño de formación. Estudios recientes demuestran que el mismo principio de formulación óptima permite resolver estos dos tipos de problemas, en el primer caso al formular el tapón inyectado, y en el segundo al mezclarse el fluido inyectado con las emulsiones que taponan la formación.*

**Palabras clave:** Microemulsión, formulación, recuperación mejorada, limpieza de pozos.

### Abstract

*Microemulsions are monophasic systems in which water and oil are made compatible by an amphiphilic mixture that usually contains surfactant and alcohol. Unlike macroemulsions, microemulsions are thermodynamically stable and exhibit a low viscosity; they produce an ultra low interfacial tension with water and oil. They are used at low surfactant concentration in a three-phase microemulsion-water-oil slug process to mobilize oil. The low tension and low stability of formed emulsions result in a very significant improvement in oil recovery. On the other hand, at a sufficiently high surfactant concentration, they are used as single phase well cleaner to increase permeability for injection and production, as well as in formation damage treatment. Recent studies indicate that the optimum formulation principle applies to both cases, in the former as the injected slug, and in the later when the injected pill mixes with the formation emulsions.*

**Key words:** Microemulsion, formulation, enhanced oil recovery, well cleaning.

### 1 Introducción

El agua y el aceite no son miscibles a temperatura ambiente, y el punto crítico de tal mezcla está en condiciones extremas por la incompatibilidad intrínseca que existe entre estos fluidos. Sin embargo, una pequeña cantidad de surfactante es capaz de tornarlos compatibles gracias a la formación de una estructura llamada microemulsión, que se ob-

tiene debido a las propiedades anfifílicas de los surfactantes, que son moléculas que tienen una parte polar y una parte no polar. Como consecuencia de su dualidad, estas moléculas tienden a auto asociarse en cualquier solvente, particularmente en agua, para formar micelas que son objetos aproximadamente esféricos en que la parte no afín al solvente se encuentra hacia dentro (Fig. 1). En presencia de una alta concentración de surfactante, las micelas se to-

can y pueden convertirse en estructuras más complejas llamadas cristales líquidos, aunque no sean realmente ni cristales ni líquidos, que permiten satisfacer la dualidad de interacción polar-apolar de tales moléculas.

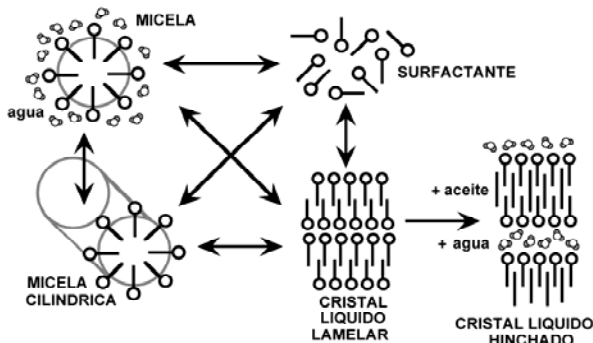


Fig. 1: Equilibrios entre moléculas de surfactante y estructuras de auto-asociación: micela, micela cilíndrica, cristal líquido lamelar, cristal líquido hinchado con agua y aceite.

En ciertas condiciones de formulación, que se llamarán más adelante “óptimas”, la tendencia hidrofílica y la tendencia hidrófoba del surfactante se igualan, y los cristales líquidos formados tienen una estructura lamelar multicapa (Fig.1). Estos cristales líquidos lamelares son capaces de incorporar moléculas de agua y aceite, sin que éstas entren en contacto y, por tanto, sin que aumente la energía libre del sistema. Al hincharse con agua y aceite, los cristales líquidos lamelares pueden flexibilizarse y perder su geometría plana para tornarse en una estructura que contiene una mono (o multicapa) de surfactante; esta “piel” de surfactante está doblada aunque de curvatura cero como lo indican las diferentes ilustraciones de la Fig. 2, a saber la llamada superficie de Schwartz o la mezcla y el re-arreglo casi instantáneo de micelas S1 y S2 propuesto por Winsor hace 50 años (Winsor, 1954).

En esta geometría la piel que separa los dominios de agua y aceite ofrece una mayor área para la adsorción de las moléculas de surfactantes que en el caso de una interfase plana, por lo que el sistema posee una energía libre menor. Este tipo de microemulsión se llama bicontinua porque contiene dos redes de dominios interconectados, una de agua y

otra de aceite.

Una microemulsión puede verse como un cristal líquido lamelar “fundido” porque es lo que pasa cuando un aumento de temperatura produce un desorden geométrico suficiente por agitación térmica de las moléculas (Prince, 1977). En el presente caso, el desorden puede también ser producido por la formulación adecuada de la capa de surfactante con el fin de que pierda su rigidez, por ejemplo: (a) al mezclar moléculas de tamaños diferentes como es el caso en surfactantes no-iónicos polietoxilados comerciales, o (b) al mezclar anfífilos de gran dimensión (surfactantes) y de pequeño tamaño (alcoholes), que son los métodos más utilizados (Salager y col., 1999). Conviene resaltar que estas microemulsiones bicontinuas no son emulsiones por dos razones: primero no contienen gotas de una de las fases dispersadas en la otra y, por otra parte, están asociadas a una curvatura cero o casi nula de la capa (o piel) de surfactante, lo que es incompatible con la forma esférica de una gota de líquido. Es por tanto fácil entender que las microemulsiones bicontinuas son sistemas monofásicos que se consiguen en la zona central de un diagrama ternario surfactante-agua-aceite (simbolizado SOW en la Fig. 3), en la cual la alta concentración de surfactante hace que las micelas S1 y S2 se toquen y produzcan la estructura bicontinua. Sin embargo, si el sistema contiene poco surfactante, entonces la zona correspondiente (parte baja del diagrama) es polifásica, con la posibilidad de que haya dos fases y por tanto de que se forme una emulsión, normalmente llamada macroemulsión, pero eventualmente llamada mini o nanoemulsión si el tamaño de gota es particularmente pequeño. Por otra parte, en las zonas laterales cerca de los lados SW y SO, hay muy poco aceite o muy poca agua, y se forman soluciones micelares, es decir sistemas monofásicos conteniendo micelas S1 o micelas inversas S2, las cuales pueden solubilizar una cierta cantidad de la otra fase para tornarse micelas “hinchadas”. Al hincharse las micelas aumentan de tamaño, y la curvatura de la capa de surfactante disminuye; por continuidad puede tornarse casi cero en la parte central del diagrama cuando a la vez la cantidad de surfactante aumenta y las cantidades de agua y aceite se tornan semejantes.

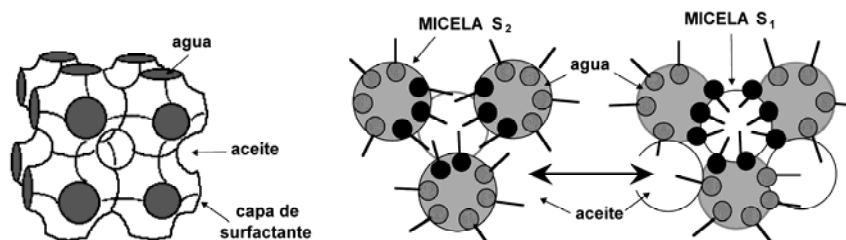


Fig. 2. Izquierda: Geometría de curvatura cero en todas partes (superficie de Schwartz). Derecha: Curvatura promedio cero con mezcla de micelas y micelas inversas.

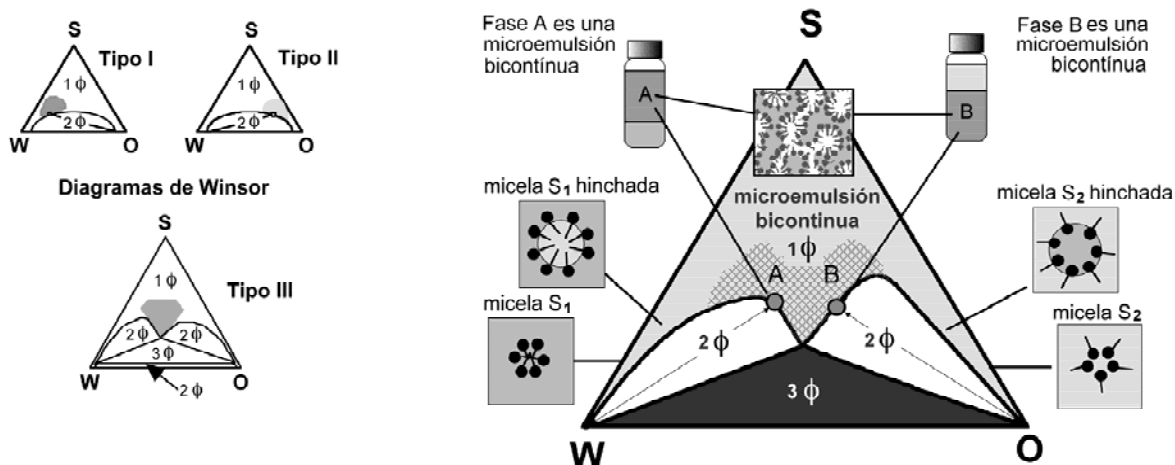


Fig. 3. Izquierda: Los tres tipos de diagramas de Winsor. Derecha: Estructuras formadas por el surfactante en el diagrama de tipo III.

Estos sistemas de micelas hinchadas también se llaman microemulsiones, y son sistemas monofásicos, aunque puedan verse como dispersiones de pequeños objetos, que se podrían llamar eventualmente microgotas. Su estabilidad termodinámica se debe al término entrópico ( $-\Delta S$ ) que por el gran número de gotas se vuelve mayor que el término entálpico en la energía libre (Ruckenstein, 1999):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

En todo caso, el rango de formulación que nos interesa aquí se corresponde a una curvatura muy cercana a cero y por tanto se trata de sistemas de microemulsiones bicontinuas.

## 2 Comportamiento de fase y formulación de un sistema surfactante-agua-aceite

Cuando se mezclan los tres componentes de un verdadero sistema ternario (SOW) la regla de Gibbs indica que a temperatura y presión constantes se pueden presentar hasta tres fases en equilibrio. Aunque no sea absolutamente verdad en todos los casos, se puede suponer que el surfactante es miscible en todas proporciones con agua de un lado y con aceite del otro, y que por tanto la zona de inmiscibilidad de un ternario se sitúa en la región en que se mezclan agua y aceite, es decir cerca del lado WO del diagrama. Cuando hay suficiente surfactante en el sistema, la estructura, bien sea cristal líquido o microemulsión, es capaz de compatibilizar toda el agua y todo el aceite y el comportamiento de fase es monofásico ( $1\phi$ ). Pero cuando la concentración de surfactante es insuficiente, es decir cerca del lado WO, se produce un comportamiento generalmente difásico, en el cual una microemulsión del tipo que contiene micelas hinchadas ha expulsado el exceso de agua o el exceso de aceite

que no se pudo solubilizar en el corazón de las micelas. (Fig. 3) Se llama diagrama tipo I, cuando el sistema difásico es una solución micelar normal en agua con exceso de aceite, y diagrama tipo II cuando se trata de una solución micelar inversa en equilibrio con una fase exceso de agua. En el diagrama tipo I el surfactante “prefiere” la fase agua y eso ocurre cuando su afinidad por esta fase supera su afinidad por la fase aceite. En el diagrama tipo II es lo inverso (Bourrel y Schechter, 1988; Salager, 1999). Cuando la afinidad del surfactante para la fase agua exactamente equilibra su afinidad para la fase aceite, se obtiene un sistema trifásico en el cual una microemulsión bicontinua está en equilibrio con ambas fases agua y aceite en exceso. En este caso se produce un comportamiento trifásico ( $3\phi$ ) y el diagrama correspondiente es de tipo III (Fig. 3), e incluye también dos zonas de comportamiento difásico. Este tipo de diagrama ocurre en una formulación bien particular llamada “óptima”, que se discute en la sección siguiente. El tipo de diagrama depende de la afinidad relativa del surfactante por las fases agua y aceite, la cual depende de la naturaleza de los tres componentes del sistema y de las condiciones de temperatura y de presión, es decir de por lo menos cinco variables de formulación. En realidad existen más variables por la complejidad de los sistemas reales, aún los más simples. El surfactante posee una parte polar y una parte apolar que deben describirse usualmente con dos variables, y en general se requieren más variables porque los productos comerciales son mezclas de diferentes especies químicas. Por otra parte, el aceite es raramente una sustancia isoméricamente pura y puede ser tan compleja como un petróleo crudo. Finalmente, el agua contiene por lo general electrólitos de diversos tipos en concentración variable. Adicionalmente, la obtención de una microemulsión en lugar de un cristal líquido implica a menudo la adición de un anfífilo de bajo peso molecular como un alcohol, lo que obliga a introducir

dos variables adicionales relativas al tipo y a la proporción de alcohol respecto al surfactante. Si bien es cierto que la presión juega un rol menor en sistemas líquidos que son relativamente incompresibles, la temperatura puede tener un efecto considerable, en particular por el hecho de que afecta a todas las interacciones moleculares entre las especies químicas presentes. Manejar la formulación fisicoquímica para determinar la afinidad relativa del surfactante o de la mezcla surfactante/co-surfactante adsorbida en la interfase, con las fases agua y aceite, es un problema multidimensional complicado que ha tardado años en resolverse.

Después de más de una década de trabajos experimentales sobre la recuperación mejorada del petróleo (Reed y Healy, 1977; Cash y col., 1977; Salager y col., 1979a; Hayes y col., 1979a; Bourrel y col., 1980), y otra década sobre estudios termodinámicos relacionados, se han encontrado expresiones numéricas que permiten determinar la variación de potencial químico al pasar una molécula de surfactante de la fase agua a la fase aceite (Wade y col., 1978), lo cual se ha denominado "Surfactant Affinity Difference" (SAD) entendiéndose que la afinidad se define como el negativo del potencial químico estándar (Salager, 2000). Se relaciona SAD con el coeficiente de reparto del surfactante entre agua y aceite, al igualar los potenciales químicos del surfactante en las fases en exceso de agua ( $C_w$ ) y exceso de aceite ( $C_o$ ) en un sistema trifásico "óptimo".

$$\Delta\mu^*_{w \rightarrow o} = SAD = \mu^*_o - \mu^*_w = RT \ln C_w/C_o \quad (2)$$

Ya que estas concentraciones pueden determinarse mediante un método analítico apropiado (Márquez y col., 2000; Márquez y col., 2002a) se pudo estimar cómo varía el SAD en función de las diferentes variables de formulación en casos relativamente simples. Por ejemplo, cuando el surfactante es una sustancia pura, el aceite un n-alcano y el agua una solución de cloruro de sodio (Márquez y col., 1995; Márquez y col., 1998; Márquez y col., 2002b; Márquez y col., 2003). Estas expresiones se escriben ahora en la forma adimensional de una variable generalizada de formulación llamada HLD ("Hydrophilic-Lipophilic Deviation") que indica la variación respecto a un caso de referencia (Salager y col., 2000; Márquez y col., 2003). La referencia se toma usualmente en la formulación óptima, caso en que las especies anfífilas adsorbidas en la interfase (surfactantes y alcoholes) tienen exactamente la misma afinidad para las fases agua y aceite, lo que corresponde al comportamiento trifásico y a un cierto valor del reparto entre fases tal que la actividad del surfactante es la misma.

Para sistemas que contienen surfactantes iónicos (aniónicos y catiónicos) se encontró (Salager, 1999; Salager y col., 2001):

$$\begin{aligned} HLD &= (SAD - SAD_{ref})/RT = \\ &= \sigma + \ln S - k ACN - f(A) - a_T (T-25) \end{aligned} \quad (3)$$

donde  $\sigma$  es el parámetro característico del surfactante iónico,  $S$  la salinidad en porcentaje en peso de NaCl en la fase

agua, ACN es el número de carbono de la molécula de n-alcano (o su equivalente EACN si el aceite no es un n-alcano), y  $T$  la temperatura.  $f(A)$  indica el efecto del alcohol como co-surfactante y es a la vez función del tipo de alcohol y de su concentración. En primera aproximación y para una concentración inferior al 1 % en volumen, se puede escribir en forma lineal  $f(A) = m_A C_A$  donde  $m_A$  depende de la naturaleza del alcohol y  $C_A$  es su concentración. Para alcoholes hidrofílicos como el metanol o el etanol  $m_A$  es positivo y pequeño, mientras que es negativo para alcoholes lipofílicos como el n-pentanol o el n-hexanol, y con un valor absoluto que aumenta con la longitud de la cadena del alcohol (Salager, 1999). Para sistemas con surfactantes no iónicos, particularmente polietoxilados, se consiguió una relación semejante:

$$\begin{aligned} HLD &= (SAD - SAD_{ref})/RT = \\ &= \beta + b S - K ACN - \phi(A) + c_T (T-25) \end{aligned} \quad (4)$$

donde  $\beta$  es el parámetro característico del surfactante, que para un alcohol o fenol polietoxilado se escribe  $\beta = \alpha - EON$  donde  $\alpha$  es el parámetro característico de la parte apolar y EON es el número promedio de grupos óxido de etileno por molécula.  $S$ , ACN y  $T$  tienen el mismo significado que en la ecuación anterior.  $\phi(A)$  es también una función del tipo y de la concentración de alcohol, y es muy semejante a  $f(A)$  aunque no exactamente igual (Bourrel y col., 1980). Los coeficientes  $k$ ,  $K$ ,  $a_T$ ,  $b$ ,  $c_T$  son constantes características del tipo de surfactante. Se notará que el signo delante de los coeficientes  $a_T$  y  $c_T$  que expresan el efecto de la temperatura, son opuestos. Eso significa que la temperatura tiene efectos contrarios en los dos tipos de surfactantes; las ecuaciones indican que un aumento de temperatura tiende a aumentar la hidrofiliidad de los surfactantes iónicos (como es el caso casi general para sustancias ionizadas) y a reducir la de los surfactantes no iónicos, ya que resulta en la deshidratación de la cadena polietoxilada.

En la práctica los sistemas reales no contienen surfactantes puros, los aceites no son n-alcános y el agua no es una salmuera de NaCl, por lo que se debió obtener el valor equivalente de las variables correspondientes. Para las mezclas de surfactantes, se puede usar una regla lineal si los componentes mezclados no son muy diferentes (Salager y col., 1979b), particularmente para los no iónicos polietoxilados (Hayes y col., 1979b). En caso de que las sustancias mezcladas tengan afinidades muy diferentes por el agua y el aceite, pueden comportarse no-colectivamente es decir no forman una mezcla interfacial que se puede considerar un pseudocomponente intermedio o promedio entre las sustancias presentes. Estos problemas llamados de fraccionamiento son complejos y se han discutido en detalle en otra parte (Graciaa y col., 1983; Binks y col., 1998; Graciaa y col., 2006; Antón y col., 2008).

En cuanto a los aceites, se pueden caracterizar con el concepto de ACN equivalente (EACN) que es el ACN del alcáno que se comporta como el aceite en cuestión. Más po-

lar o menos hidrófobo es el aceite, más bajo es su EACN. Por ejemplo los hidrocarburos ramificados y cíclicos tienen un EACN inferior al número de átomos de carbono de su molécula. Los aceites polares pueden incluso tener EACN negativos, en cuyo caso esta variable es solo indicativa de la polaridad (Cash y col., 1997; Queste y col., 2007).

En cuanto al efecto de los electrólitos, es relativamente simple para los de cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), y es similar con base en una equivalencia en unidades mol/litro para aniones monovalentes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Para aniones polivalentes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  y otros) de sales de sodio se ha encontrado una equivalencia numérica simple (Antón y Salager, 1990). Para cationes polivalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ), existe una relación simple con surfactantes no-iónicos, pero no es el caso con surfactantes iónicos por los efectos de ión común entre el surfactante y el electrolito que pueden alterar la disociación del surfactante. Por otra parte, el pH puede también alterar el grado de disociación, y por tanto la hidrofiliidad del surfactante en el caso de ácidos carboxílicos y aminas (Rivas y col., 1997).

A pesar de cierta complejidad en casos reales es fácil determinar los valores característicos correspondientes a surfactantes, aceites y salmueras; se puede hacer incluso cuando no se puede aislar el o los productos del sistema como en la deshidratación de crudo, en cuyo caso la mezcla surfactante interfacial contiene asfaltenos y demulsificantes añadidos (Rondón y col., 2006; Rondón y col., 2008). Las reglas de mezclas de sustancias son ideales cuando las sustancias mezcladas no son muy diferentes. En tal caso la idealidad se expresa por una relación lineal entre los parámetros característicos de las sustancias y de su mezcla. En las relaciones que siguen  $X_i$  indica la proporción molar de la sustancia "i" en la mezcla M. Se dividen los parámetros  $\sigma$  y  $\beta$  por  $k$ , puesto que  $k$  depende del grupo polar del surfactante, lo que permite tratar mezclas de surfactantes con diferentes valores de  $k$ .

$$\begin{aligned} \text{Para surfactantes iónicos } \sigma_M/k_M &= \sum X_i \sigma_i/k_i & (5) \\ \text{con } k_M &= \sum X_i k_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para surfactantes no-iónicos } \beta_M/k_M &= \sum X_i \beta_i/k_i & (6) \\ \text{con } k_M &= \sum X_i k_i \end{aligned}$$

y si los surfactantes no-iónicos tienen el mismo grupo apolar y cuya variación depende del grado de etoxilación se tiene también una regla lineal:  $\text{EON}_M = \sum X_i \text{EON}_i$  (7)

$$\text{Para mezclas de n-alcanos } \text{EACN} = \sum X_i \text{ACN}_i \quad (8)$$

y para mezclas de aceites en general

$$\text{EACN} = \sum X_i \text{EACN}_i \quad (9)$$

No se ha determinado una regla de mezcla simple para los electrolitos, con excepción del caso de las mezclas de diversas sales de sodio (Antón y Salager, 1990).

### 3 Formulación óptima

En 1973, la primera alza del precio del petróleo motivó diversas investigaciones para reducir la dependencia de los países industrializados de esta fuente de energía. Se buscaron alternativas como biocombustibles, energía solar, energía de las mareas, licuación del carbón y otras más exóticas. Sin embargo, la más atractiva fue sin duda y todavía es, la recuperación de una parte del 70-75% del petróleo originalmente en sitio que queda en el yacimiento cuando se abandona la producción después del drenaje con agua. El proceso de recuperación terciaria o secundaria por drenaje químico (surfactante/polímero y a veces también alcalino) se discute más adelante.

Por ahora basta decir que las condiciones de formulación para las cuales es más eficiente, que fueron determinadas empíricamente mediante miles de ensayos, son justamente las que corresponden a la misma afinidad del surfactante para las fases agua y aceite, es decir para una formulación tal que  $\text{HLD} = 0$ , que por tal razón fue llamado la formulación óptima (Salager y col., 1979; Bourrel y col., 1980). Como hay varias posibilidades de lograr  $\text{HLD} = 0$ , existen varias formulaciones óptimas, es decir que el formulador dispone de un cierto número de grados de libertad.

Primero conviene revisar cuáles son los fenómenos asociados con la formulación óptima, y eso se estudia realizando lo que se ha llamado un barrido unidimensional, en el cual se hace variar en forma monótona una de las variables de formulación que aparecen en la ecuación del HLD. En general se usan las variables más fáciles de cambiar en forma experimental como la salinidad para surfactantes iónicos o el número de grupos óxido de etileno (EON) para surfactantes no-iónicos polietoxilados, o el tipo de n-alcano (ACN) para cualquier sistema. Sin embargo, en el caso real de un yacimiento petrolero, el tipo de aceite y la salinidad son fijas, así como la temperatura y hay a menudo sólo dos grados de libertad que se usan para la escogencia de los parámetros correspondientes al surfactante y al alcohol. Los gráficos de la Fig. 4 indican las variaciones de diversas propiedades asociadas con un barrido de formulación que pasa por una formulación óptima. Se obtienen variaciones semejantes cualquiera sea la variable utilizada para realizar el barrido, es decir para producir el cambio de HLD. En  $\text{HLD} = 0$  se observa un mínimo de tensión interfacial, y un comportamiento de fase de tipo Winsor III si las condiciones son apropiadas, junto con un máximo de solubilización en la fase microemulsión.

El mínimo de tensión interfacial está asociado a una reducción de las fuerzas capilares que no solo resulta en la movilización de crudo en los métodos de recuperación mejorada, sino también en una reducción del trabajo de cohesión y de adhesión que son críticos en materia de mojabilidad, así como una reducción del trabajo de emulsificación, facilitando los mecanismos de detegencia.

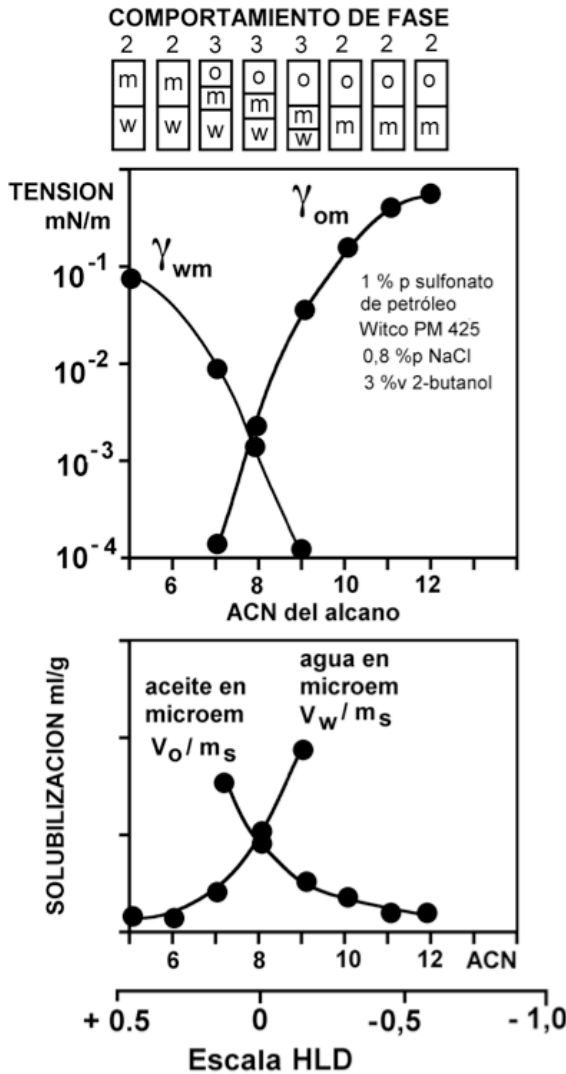


Fig. 4: Variación del comportamiento de fase, de la tensión interfacial, y de la solubilización en función del HLD en un barrido de formulación

Por otra parte se ha encontrado que las propiedades de

las emulsiones varían ampliamente con la formulación en la zona cercana a HLD = 0 (Fig. 5) (Salager, 1996). De un lado el tipo de emulsión se invierte en o cerca de HLD = 0, cualquiera sea la variable usada para producir el cambio de formulación. Por otra parte, las emulsiones formadas poseen una estabilidad mínima en la vecindad de HLD = 0, por lo que puede decirse que esta formulación es la “óptima” para las aplicaciones en las cuales se busca romper las emulsiones como la deshidratación de crudo, pero es pésima si se quiere formar una emulsión estable, en cuyo caso se deberá buscar una formulación con HLD positivo o negativo con por lo menos 2-3 unidades.

En cuanto al tamaño de las gotas formadas, depende de dos efectos opuestos cuando varía la formulación alrededor de HLD = 0. Se encontró que el tamaño de gota pasa por un mínimo a cierta distancia de la formulación óptima de ambos lados de HLD = 0 (Tolosa y col., 2006). Esta variación es la consecuencia del compromiso entre dos efectos contrarios al acercarse a HLD = 0. De un lado una tensión más baja que tiende a facilitar la ruptura y por tanto la obtención de gotas más pequeñas, y por otra parte una fuerte reducción de la estabilidad que favorece la coalescencia de las gotas y por tanto la formación de gotas más grandes, pero esta última muy cerca de HLD = 0.

En cuanto a la viscosidad de las emulsiones, depende de muchos factores pero está sistemáticamente influenciada por la formulación. Al acercarse a HLD = 0, la reducción de tensión interfacial facilita el alargamiento de las gotas en la dirección del flujo, lo que reduce la resistencia al flujo y por tanto la viscosidad aparente, la cual pasa por un mínimo en HLD = 0. Se debe recordar que la viscosidad depende también del tamaño de gota y es por tanto lógico que se presente a veces un máximo a cierta distancia de HLD = 0 de ambos lados, cerca de los puntos en que el tamaño de gota es mínimo (Allouche y col., 2004).

Adicionalmente a la tensión ultra baja, es la combinación de estas propiedades cerca de HLD = 0 (baja estabilidad y baja viscosidad de las emulsiones) que hacen de la formulación óptima una condición favorable para las dos aplicaciones que se discuten a continuación: la recuperación mejorada del petróleo y la limpieza de pozos.

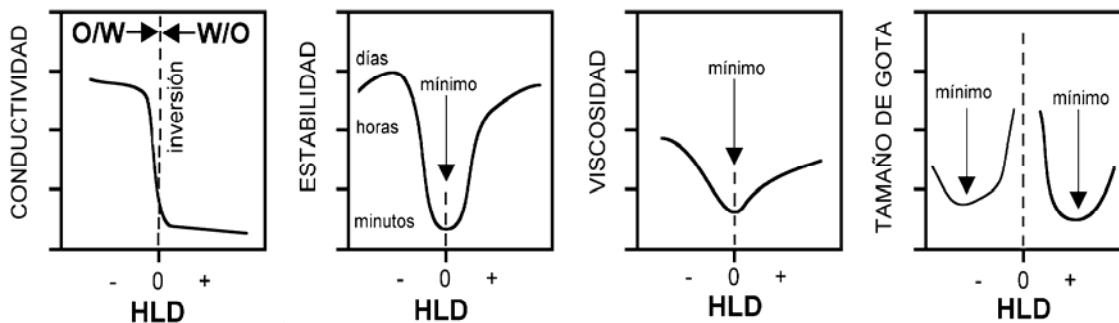


Fig. 5. Variación de las propiedades de las emulsiones (conductividad y tipo, estabilidad, viscosidad, tamaño de gota) en función del HLD a lo largo de un barrido de formulación

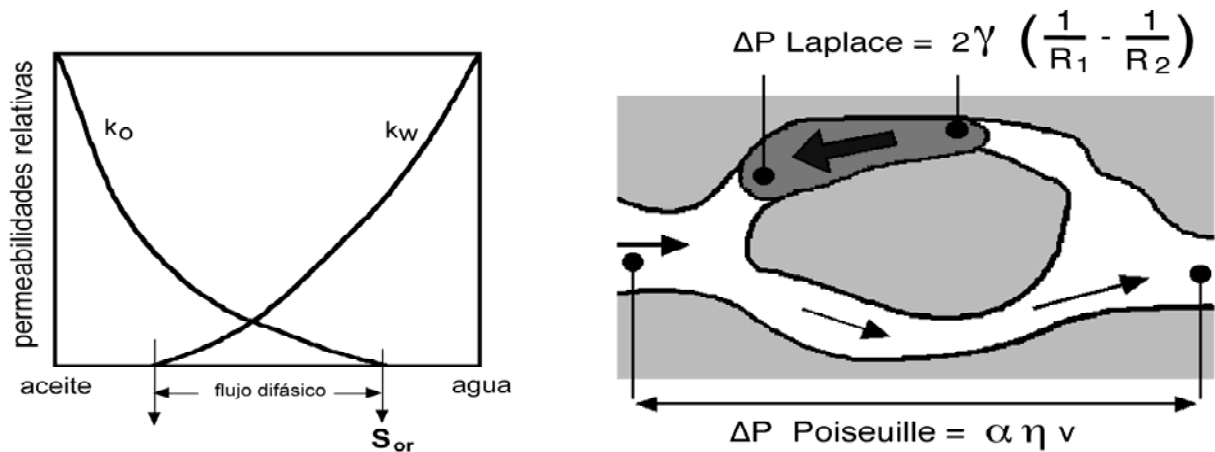


Fig. 6: Izquierda: Permeabilidades relativas en función de las saturaciones de agua y aceite. Derecha: fuerzas capilares y viscosas ejercidas sobre un glóbulo atrapado durante el drenaje con agua

#### 4 Recuperación mejorada por drenaje químico

Durante la recuperación secundaria por drenaje con agua, la permeabilidad relativa del crudo va disminuyendo a medida que su saturación decrece como lo indica la curva de permeabilidad relativa  $k_o$  de la Fig. 6 (izquierda). En cierto valor llamado saturación residual ( $S_{or}$ ) la permeabilidad relativa  $k_o$  se torna nula y el crudo deja de fluir. En la práctica se interrumpe la inyección de agua un poco antes de llegar a la saturación residual, cuando la economía del proceso deja de ser atractiva. La Fig. 6 (derecha) indica cómo está “atrapado” el crudo a saturación residual, a saber en forma de glóbulo desconectado ubicado dentro de un poro. El drenaje al agua ejerce una cierta fuerza, por la diferencia de presión producido por el movimiento del fluido en el poro abierto de acuerdo a la fórmula de Poiseuille. Pero esta diferencia de presión es muchísimo menor, típicamente 1000 veces menor, que la diferencia de presión capilar producida por las interfaces curvas de acuerdo a la fórmula de Laplace.

La única forma de “empujar” el glóbulo fuera del poro es reducir la tensión interfacial por tres o más órdenes de magnitud. Esta situación de atrapamiento capilar es inevitable cuando la saturación se reduce por debajo de 40% como consecuencia de la ley de la capilaridad, que hace que en presencia de una interfase curva, la presión del lado cóncavo es superior a la presión del lado convexo por  $\Delta P = 2 \gamma / R$ , donde  $\gamma$  es la tensión y  $R$  el radio de curvatura. La Fig. 7. (a) ilustra el caso de dos poros de diferentes radios situados en paralelo al momento en que el agua penetra y empuja el aceite hacia delante en el típico desplazamiento por drenaje al agua. Si se supone que la presión es la misma en todas partes en la fase agua y si se calcula la presión cerca de las interfaces curvas del lado de la fase aceite, queda claro que la presión en el aceite es mayor del lado del poro de menor radio por lo que es el aceite que está en este poro que se desplaza hacia delante, e incluso con un posible retorno

hacia atrás del aceite en el poro de mayor radio (b). Cuando el agua llega al punto de conexión de los poros el aceite presente en el poro de mayor radio queda aislado en forma de glóbulo (c), en la forma indicada en la Fig. 7. Si la roca está mojada al aceite, la situación es inversa, pero también quedará atrapado un glóbulo de aceite, esta vez del lado del poro de menor radio. En los métodos de recuperación mejorada por drenaje con surfactantes y polímeros (y a veces también con alcalí) se inyecta en forma continua una secuencia de diferentes formulaciones que se desplazan en forma de “tapón” (“slug” en inglés) uno detrás del otro, e idealmente como pistones, desde el pozo inyector hasta el o los pozos productores (Shah y col., 1977; Shah, 1981; Lake, 1989; Bavière y col., 1997).

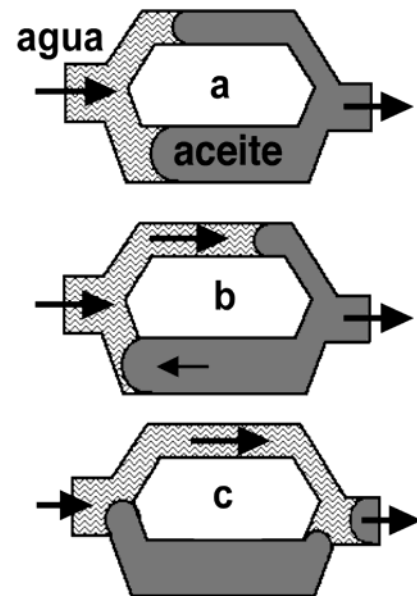


Fig. 7. Inestabilidad capilar que produce el atrapamiento capilar

La Fig. 8 ilustra la secuencia típica que existe en la mitad del proceso de recuperación terciaria, es decir después de la recuperación secundaria por drenaje con agua (Kessel, 1989).

(1) la zona en la cual todavía no ha llegado perturbación alguna se encuentra con una saturación de crudo llamada residual después del drenaje con agua, que es del orden del 30% del volumen de poro. El crudo está en forma de glóbulos desconectados atrapados por las fuerzas capilares, y por tanto no fluye.

(2) la segunda zona es el “banco” de aceite, que es una zona de flujo difásico agua-aceite en régimen de Buckley-Leverett porque la saturación de aceite ha aumentado notablemente encima de la saturación residual. Este aumento de saturación es producido por el aceite movilizado por el tapón de surfactante y que se ha desplazado hacia delante por el mecanismo de alargamiento-conexión entre gotas que se produce en el frente del tapón de surfactante.

(3) la tercera zona, que puede solapar la segunda, no existe en todos los procesos; sin embargo se añade eventualmente para reducir las pérdidas de surfactante por adsorción, absorción o precipitación por interacciones con el medio, particularmente las rocas y el agua de yacimiento. Se llama tapón de prelavado (“preflush” en inglés) o tapón de acondicionamiento, y su papel es preparar el yacimiento a la llegada del tapón de surfactante. Esta zona puede contener, por ejemplo, agua más fresca que el agua de formación con el fin de que los cationes divalentes presentes en el agua o en las arcillas se desorban parcialmente, lo que reduce la probabilidad de adsorción o precipitación de sulfonatos de calcio o de magnesio. Puede contener sustancias alcalinas que se adsorben y confieren a la roca un potencial zeta negativo, lo que reduce la adsorción de sulfonatos (Labrid y Bazin, 1989). También puede ser una solución de sustancias sacrificadas, más económicas que el surfactante, como por ejemplo lignosulfonatos.

(4) la cuarta zona es el tapón de surfactante que con-

tiene una solución más o menos concentrada de surfactante y, eventualmente, un co-surfactante que debe mezclarse con los fluidos presentes en la formación para resultar en una formulación óptima. Dependiendo de la concentración de surfactante se formará una microemulsión monofásica o un sistema microemulsión-agua-aceite en las condiciones de un diagrama Winsor III con tensión interfacial de 0,001 mN/m o menos, suficientemente baja para eliminar o inhibir las fuerzas capilares (Taylor y col., 1998). En el frente del tapón de surfactante, la baja tensión permite a los glóbulos de aceite alargarse considerablemente y fluir por los poros como “serpientes” hacia adelante. Como la formulación óptima también corresponde a una coalescencia instantánea de las gotas, estas gotas alargadas se conectan entre sí y con las gotas atrapadas, formando hilos que contribuyen al régimen de flujo difásico del banco de aceite. En general, el tapón de surfactante está principalmente compuesto de un surfactante económico como una mezcla de sulfonatos de petróleo, y de un co-surfactante, bien sea un alcohol, bien sea un segundo surfactante de tipo noiónico, menos sensible a la salinidad.

(5) Detrás del tapón de surfactante se inyecta un tapón de una solución polimérica cuyo papel es empujar el tapón de surfactante como un pistón para controlar la movilidad de los fluidos sucesivos (Taylor y col., 1998). Eso requiere que el tapón que empuje sea (mucho) más viscoso que el tapón empujado, lo que implica un aumento de viscosidad progresivo en la secuencia de tapones. Sin embargo, es en el límite entre el tapón de surfactante y el de polímero que el control de movilidad es crucial para evitar la formación de dígitos y la degradación hidrodinámica del tapón de surfactante, que por razones de costo tiene el espesor mínimo posible. Los polímeros utilizados deben ser relativamente estables, tanto cuando se someten a un cizallamiento como a las condiciones de salinidad, temperatura y pH utilizadas. Las poliácridamidas parecen ser por el momento los mejores candidatos.

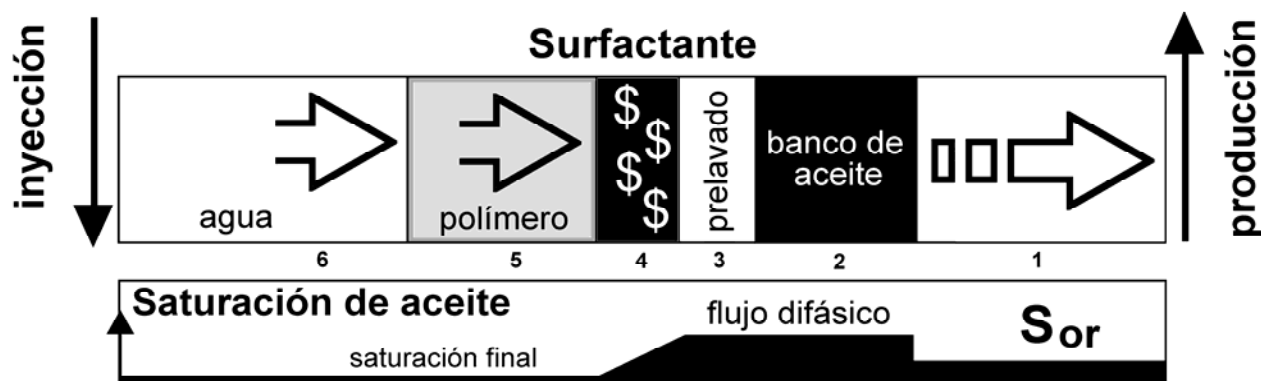


Fig. 8. Secuencia de tapones en un proceso de recuperación mejorada por microemulsión o baja tensión

(6) Inyección de agua de desplazamiento. No se puede inyectar una cantidad de solución polimérica del mismo orden que el volumen de poro del yacimiento, y por tanto se limita el tapón de polímero a una fracción del orden de 20-30% del volumen de poro. Luego, se empuja el tapón de polímero inyectando agua o salmuera de baja viscosidad. En consecuencia, la relación de viscosidad es desfavorable detrás del tapón de polímero y el control de movilidad es deficiente. En la práctica, se produce una variación continua de viscosidad en la parte de atrás del tapón de polímero, lo que hace que en ningún sitio exista una relación muy desfavorable que vaya produciendo digitaciones muy severas, aunque en todas partes sea levemente desfavorable.

Cabe notar que la velocidad de los fluidos inyectados es muy baja, del orden de 50 cm por día, por lo que la difusión molecular permite, en general, asegurar el equilibrio físico-químico local en todas partes. Sin embargo, al desplazarse el tapón de surfactante en el medio poroso, éste entra en contacto con la superficie rocosa (caliza, arenisca y arcillas) y por tanto el equilibrio dinámico de adsorción-desorción puede resultar en un fenómeno de separación cromatográfica de las diferentes sustancias, particularmente los diferentes surfactantes que contienen los sulfonatos de petróleo comerciales (Mannhardt y Novosad, 1991). Por otra parte, en las zonas polifásicas, bien sea porque no se ha logrado la formulación óptima, o porque no hay bastante surfactante a la formulación óptima para producir una microemulsión monofásica, se puede producir una transferencia de la mezcla surfactante o de ciertas especies que la componen de la fase agua a la fase aceite, particularmente si el comportamiento de fase es de tipo Winsor II, lo que puede ocurrir en caso de desorción de iones divalentes (Agharasi y col., 1990). Adicionalmente, ciertas especies contenidas en el tapón de surfactante pueden precipitar y por tanto desaparecer de la solución. Finalmente, el mezclado de la solución acuosa inyectada con el agua de yacimiento produce una dilución (independientemente del cambio eventual de salinidad) que puede resultar en un cambio del equilibrio entre las fases y la interfase. Todos estos fenómenos son susceptibles de cambiar la naturaleza de la mezcla adsorbida en la interfase, y por tanto el valor del HLD, a medida que el tapón de surfactante avanza entre el pozo inyector y el pozo productor. Como una muy pequeña variación del HLD puede producir un cambio considerable de la tensión interfacial, es de vital importancia poder prever los cambios y anticipar una posible compensación, o una corrección, y es en esta temática que se están realizando investigaciones de gran interés práctico (Pillai y col., 1999; Zerpá y col., 2005; Salager y col., 2005). Sin embargo se puede decir que todavía no se dominan suficientemente la combinación de los fenómenos para llevar al campo estos procesos en forma de rutina. Si bien es cierto que el conocimiento acerca de la mayoría de los fenómenos está disponible, transformarlo en saber-hacer (“know-how”) es imprescindible para poder sacarle el mayor provecho a esta tecnología. Es lo que se está intentando en algunos países, particular-

mente China (Han y col., 1999; Demin y col., 1999). Si el precio del crudo se mantiene a un nivel alto habrá aún más motivación para llevar a la práctica estos procesos y dominar las dificultades que están bien identificadas (Haegel y col., 2008).

## 5 Limpieza de pozos

Durante la perforación de un pozo se utilizan diversos tipos de fluidos a menudo llamados lodos porque son en general suspemulsiones, que contienen agua y aceite en forma de emulsión O/W o W/O, a la cual se añaden partículas sólidas para controlar la reología (arcillas) y la densidad (carbonato de calcio, sulfato de bario). Por lo general, los lodos forman un depósito de tipo torta de filtración (revoque) en la pared de la formación. Eso es favorable durante la perforación, porque reduce las pérdidas de fluido por filtración hacia la formación. Sin embargo, no lo es después, porque el revoque tiene que eliminarse para que el cemento pueda adherirse a las paredes de la formación y esté en perfecto contacto con las paredes de la formación en la zona no productora para formar un sello perfecto. En cuanto a la zona productora, la presencia del revoque y la eventual penetración de la suspemulsión en la formación tienden a disminuir la permeabilidad del medio, la cual debe reestablecerse para que el petróleo pueda fluir hacia el pozo e incluso para que se puedan inyectar los fluidos apropiados al tratamiento deseado. Adicionalmente, ciertos tratamientos como la estimulación por acidificación producen daños de formación por emulsiones muy estables o depósitos de asfaltenos que tienden a reducir la permeabilidad y por ende la producción.

En todos estos casos se trata de cambiar una emulsión o una suspemulsión de alta viscosidad por un fluido de menor viscosidad que pueda removerse por simple bombeo. Una solución “elegante” y eficiente a este problema es la formación de una microemulsión, o sea de un sistema monofásico para el cual no existen los efectos capilares responsables del taponamiento y que por lo general posee una viscosidad menor que una dispersión polifásica. Como se trata usualmente de aplicar un volumen reducido de la fórmula remediadora (una “píldora” de algunos pocos metros cúbicos según la jerga petrolera) se puede utilizar un sistema con alta concentración de surfactante (contrariamente al caso anterior) para generar un sistema monofásico en la zona a limpiar. Este tipo de proceso se fundamenta sobre mecanismos básicos de la detergencia (Miller y Raney, 1993; Tongcumpou y col., 2003a; Tongcumpou y col., 2003b; Tongcumpou y col. 2006).

En el caso del fluido espaciador entre el fluido de perforación y el cemento, el problema más delicado es, por supuesto, aquel de un fluido de perforación base aceite (emulsión W/O), que no es miscible con el cemento. Se usan a menudo dos fluidos espaciadores, uno miscible con el aceite y el otro con el agua. Sin embargo, esto puede producir emulsiones estables y viscosas difíciles de remover. En tal caso una microemulsión puede ser el espaciador ideal por-

que de un lado es miscible con el fluido de perforación base aceite y del otro con el cemento o con la fase acuosa que precede el cemento (Fig. 9). Como se conoce en general la composición exacta del fluido de perforación y de la fase del cemento, es fácil formular el fluido espaciador, e incluso si es necesario hacer variar su formulación para facilitar la miscibilidad en ambos frentes.

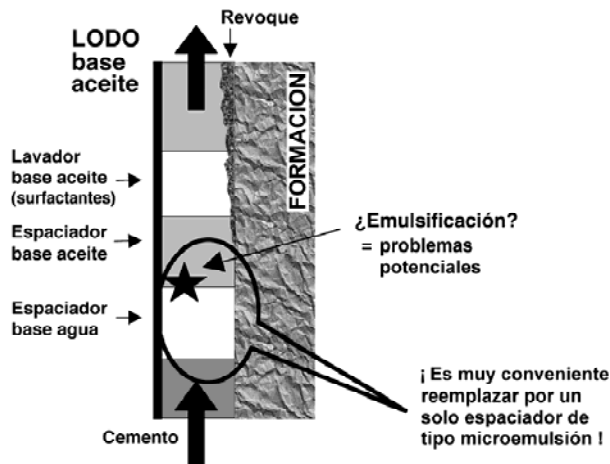


Fig. 9 Distribución de espaciadores entre lodo y cemento

La Fig. 10 indica el camino que sigue la formulación con un espaciador de tipo microemulsión, en el cual se contacta primero el fluido lavador base aceite (L) con una cierta cantidad de solución inicial de surfactante en salmuera (I) cuya mezcla produce una microemulsión (M) al equilibrio, después de algunas horas de remojo. Luego se inyecta en forma continua salmuera (W), lo que resulta en un proceso de dilución a lo largo del camino MW que pasa por una zona de muy baja tensión de tipo Winsor III que asegura el desplazamiento. En la práctica se deben tomar en cuenta la difusión molecular y el mezclado hidrodinámico para predecir más exactamente la variación de formulación y el camino correspondiente, cuyo pasaje por la zona Winsor III requiere un ajuste preciso.

En el caso de limpieza de la zona productora, la situación es a menudo más compleja porque se debe formar una microemulsión al combinar el fluido inyectado con un cierto volumen de fluido presente en la formación; es por supuesto delicado porque este volumen no está bien definido, porque el mezclado depende más que todo de la difusión molecular, que es un proceso lento, y puesto que la composición de los fluidos presentes en la formación es a menudo incierta por diferentes razones desde un error de inyección hasta un desconocimiento de las operaciones anteriores. En general, en este caso debe producirse una disolución de los sólidos, ya que no hay posibilidad de arrastrarlos como en el caso anterior. Eso significa en la práctica que la fase agua contenida en la microemulsión debe contener una sustancia susceptible de disolver los sólidos, por ejemplo un ácido para atacar las partículas de carbonato de calcio o un se-

cuestrante de iones divalentes para disolver la barita. Se debe tomar en cuenta que al disolverse los sólidos en la fase agua, la salinidad de ésta cambiará, lo que producirá un cambio de formulación de acuerdo a la expresión del HLD. Más aún, dicha disolución es a menudo equivalente a añadir al sistema iones divalentes como calcio y bario que tienden a combinarse con los surfactantes iónicos y a reducir su disociación y por tanto su hidrofiliicidad. Encima de esto, la presencia de ácidos en la fase agua, no solo cambia el pH sino también la fuerza iónica, es decir la salinidad, y es susceptible de reaccionar con ciertas sustancias como las aminas, aunque por lo general no ocurre si el pH se mantiene encima de 3. Lo que debe controlarse adicionalmente es el efecto del pH sobre la superficie de las rocas, ya que se pueden producir fenómenos como una acidificación imprevista seguida de arrastre de partículas o el hinchamiento de arcillas por cambio de hidratación, sin contar con la posibilidad de un intercambio iónico indeseado.

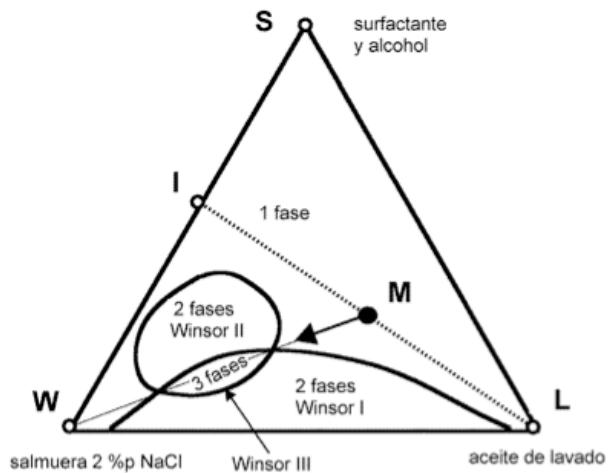


Fig. 10. Variación de formulación en la dilución de un espaciador de tipo microemulsión.

Esto significa que en la práctica formar una microemulsión *in-situ* al combinar una "píldora" con los componentes presentes en la formación no es tarea fácil y exige un análisis muy sofisticado que demanda un saber-hacer considerable. Es a menudo prudente inyectar un mayor volumen de una microemulsión conteniendo a la vez agua y aceite con el fin de disminuir el efecto de los fenómenos que dependen de los componentes desconocidos presentes en la formación. En la práctica eso significa que el camino que describe la variación de la formulación durante el proceso por dilución con la fase agua o la fase aceite presente en la formación, es más corto y por tanto menos arriesgado. En todo caso es extremadamente importante considerar el caso en que la dilución resulta en la pérdida del sistema monofásico, para asegurarse que el sistema polifásico resultante esté ubicado lo más cerca posible de  $HLD = 0$ ; así se pueden seguir cumpliendo las condiciones favorables al desplazamiento de un sistema polifásico enunciado en el caso de

la recuperación mejorada, a saber baja tensión interfacial, acompañada de una baja estabilidad y una baja viscosidad de las emulsiones eventualmente formadas. Alternativamente se pueden formar nanoemulsiones de fácil remoción (Forgiarini y col., 2000; Forgiarini y col., 2001). Es en particular en estas condiciones que se puede producir una emulsión espontánea, en ausencia de agitación mecánica (Lopez-Montilla y col., 2002) y mejorar considerablemente el efecto limpiador (Lopez-Montilla y col., 2005).

Mantener la formulación en o cerca de  $HLD = 0$  es también imprescindible para los otros dos mecanismos susceptibles de remover los hidrocarburos sólidos como los depósitos de asfaltenos que son típicamente geles con estructura de tipo fractal: la emulsificación espontánea que produce una nanoemulsión cuyas gotas son de tamaño suficientemente pequeño para no trancarse en los poros y la solubilización en la fase aceite de la microemulsión que debe contener sustancias compatibles con los asfaltenos como solventes aromáticos o (aún mejor desde el punto de vista ambiental) solventes cíclicos de bajo EACN como monoterpenos.

## 6 Un ejemplo de saber-hacer: cómo utilizar provechosamente una mezcla aniónica-noiónica

En las dos temáticas descritas anteriormente, se destaca que la complejidad en el uso de una formulación óptima radica esencialmente en que el efecto buscado (tensión ultra baja, microemulsión bicontinua) se produce en una condición de formulación muy precisa que se traduce por  $HLD = 0$ . En consecuencia, puede desaparecer por un cambio relativamente menor de una o varias variables de formulación que resulte en una desviación del HLD de una unidad y aún menos. Como en la práctica tales variaciones pueden producirse por efectos bien sean imprevisibles e incontrolables, o bien sean previsibles pero imposibles de eliminar, es imprescindible desarrollar formulaciones menos sensibles a perturbaciones aleatorias o programar cambios que contrarresten perturbaciones previsibles.

El desarrollo de procesos viables necesitará probablemente métodos astutos en los cuales varios efectos se compensan como por ejemplo el caso de las mezclas aniónica-noiónica (Salager y col., 1979; Antón y col., 1995; Kunieda y Solans, 1997).

El interés de usar este tipo de mezcla radica de un lado en que los dos tipos de surfactantes poseen una respuesta opuesta a un aumento de temperatura, como lo indica el signo del coeficiente correspondiente en las expresiones (3) y (4). Al aumentar la temperatura, los surfactantes iónicos se tornan más hidrofílicos mientras que lo contrario ocurre con los no-iónicos polietoxilados. Una mezcla adecuada puede resultar en una compensación perfecta de los efectos, y por tanto en un sistema insensible a la temperatura (Antón y col., 1992), al perder solo un grado de libertad (aquel que se refiere a la proporción de los dos tipos), y guardando todavía dos grados de libertad correspondientes a la naturale-

za de cada tipo de surfactante. Por otra parte tal efecto puede obtenerse no solo mezclando dos especies diferentes, sino también con una mezcla intramolecular, es decir un surfactante conteniendo ambos tipos de grupos como un alquil polietoxi sulfato (Banzal y Shah, 1978) o un alquil polipropoxi sulfato (Miñana y col., 1995). Adicionalmente, se ha entendido recientemente que el fraccionamiento de las mezclas noiónicas entre las fases agua y aceite tiende a aumentar la hidrofiliidad de la interfase (por migración excesiva de las especies lipofílicas en el aceite), mientras que lo opuesto ocurre con una mezcla aniónica. En consecuencia se puede usar los dos grados de libertad remanentes para escoger dos mezclas cuyas desviaciones por fraccionamiento se compensen (Andérez y col., 1993).

Al diluirse el sistema con los fluidos encontrados en el reservorio se incrementarán los fraccionamientos de ambos tipos pero la formulación interfacial se mantendrá constante. Como beneficio adicional es también probable que esta mezcla aniónica-noiónica exhiba una menor sensibilidad a la salinidad de la fase acuosa que el sulfonato puro. Este ejemplo muestra cómo los resultados de diversas investigaciones desconectadas pueden juntarse para diseñar un proceso mucho más robusto del que se obtendría con un sistema simple.

## 7 Conclusión

Los sistemas surfactante-agua-aceite pueden formar microemulsiones bicontinuas en ciertas condiciones de formulación y con propiedades que presentan un enorme potencial en cuanto a aplicaciones. Si bien es cierto que la complejidad y la diversidad de los efectos y el gran número de variables, ha limitado hasta ahora las aplicaciones de las microemulsiones, se vislumbra que en un futuro próximo esta gran variedad fenomenológica es lo que permitirá encontrar soluciones, cuando se logre entender las reglas y las excepciones, es decir cuando el saber-hacer se vuelva suficiente para poder decir que la complejidad vale la pena.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del FONACIT (S1-2001-001156) y del CDCHT-ULA (I-834-05-08-AA) al programa de investigación del laboratorio FIRP sobre micro y macroemulsiones.

## Referencias

- Agharasi-Dormani N, Hornof V y Neale GH, 1990, "Effects of divalent ions in surfactant flooding", *J. Petroleum Science Engineering*, Vol. 4, pp.189-196.
- Allouche J, Tyrode E, Sadtler V, Choplin L y Salager JL, 2004, "Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method". *Langmuir* Vol. 20, pp. 2134-2140.

- Andérez JM, Bracho CL, Sereno S y Salager JL, 1993, "Effect of surfactant concentration on the properties of anionic-nonionic mixed surfactant-oil-brine systems". *Colloids Surfaces A*, Vol. 76, pp. 249-256.
- Antón RE y Salager JL, 1990, "Effect of the electrolyte anion on the salinity contribution to optimum formulation of anionic surfactant microemulsions". *J. Colloid Interface Science*, Vol. 140, pp.75-81.
- Antón RE, Salager JL, Graciaa A, Lachaise J, 1992, "Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part VIII: Optimum Formulation and phase behavior of mixed anionic-nonionic systems versus temperature". *J. Dispersion Science Technology*, Vol. 13, pp.565-579.
- Antón RE, Mosquera F y Oduber M, 1995, "Anionic-Nonionic Surfactant Mixture to attain Emulsion Insensitivity to Temperature". *Progress Colloid Polymer Science*, Vol. 98, pp.85-88.
- Antón R E, Andérez JM, Bracho CL, Vejar F y Salager JL, 2008, "Practical surfactant mixing rules based on the attainment of microemulsion-oil-water three-phase behavior systems". *Advances Polymer Science*, Vol. 218, pp 83-113
- Banzal VK, Shah DO, 1978, "The effect of addition of ethoxylated sulfonate on salt tolerance, optimal salinity, and impedance characteristics of petroleum sulfonate solutions". *J. Colloid Interface Science*, Vol. 65, pp.451-459.
- Bavière M, (Ed.), 1991, "Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes", Elsevier Applied Science, London.
- Bavière M y Canselier JP, 1997, "Microemulsions in the chemical EOR process". En Solans C y Kunieda H (Eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*, Marcel Dekker, New York, pp.331-353.
- Binks BP, Fletcher PD y Taylor DJ, 1998, "Microemulsions Stabilized by Ionic/Nonionic Surfactant Mixtures. Effect of Partitioning of the Nonionic Surfactant into the Oil". *Langmuir*, Vol. 14, pp.5324-5326.
- Bourrel M, Salager JL, Schechter RS y Wade WH, 1980, "A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants" *J. Colloid Interface Science*, Vol. 75, pp.451-461.
- Bourrel M y Schechter RS, 1988, "Microemulsions and Related Systems", Marcel Dekker, New York.
- Cash L, Cayias JL, Fournier G, MacAllister D, Shares T, Schechter RS y Wade WH, 1977, "The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures". *J. Colloid Interface Science*, Vol. 59, pp.39-44.
- Demin W, Jiecheng Ch, Junzheng W, Zhenyu Y y Hongfu L, 1999, "Summary of ASP pilots in Daqing Oil Field", Paper SPE 57288 presented at the Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia. Oct 25-26.
- Forgiarini A, Esquena J, González C y Solans C, 2000, "Studies of the relation between phase behavior and emulsification methods with nano-emulsion formation", *Progress Colloid Polymer Science*, Vol. 115, pp.36-39.
- Forgiarini A, Esquena J, Gonzalez C y Solans C, 2001, "Formation of Nanoemulsions by Low-energy Emulsification Methods at constant temperature". *Langmuir*, Vol. 17, pp.2076-2083.
- Graciaa A, Lachaise J, Sayous JG, Grenier P, Yiv ., Schechter RS, Wade WH, 1983, "The partitioning of complex surfactant mixtures between oil-water-microemulsion phases at high surfactant concentration", *J. Colloid Interface Science*, Vol. 93, pp.474-486.
- Graciaa A, Andérez JM, Bracho C, Lachaise J, Salager JL, Tolosa L y Ysambertt F, 2006, "The Selective Partitioning of the Oligomers of Polyethoxylated Surfactant Mixtures between Interface and Oil and Water bulk Phases". *Advances in Colloid Interface Sci*, Vol. 123-126, pp.63-73.
- Han DK, Yang CZ, Zhang ZQ, Lou ZH y Chang YI, 1999, "Recent development of enhanced oil recovery in China". *J. Petroleum Science Technology*, Vol. 22, pp.181-188.
- Hayes M, Bourrel M, El-Emary M, Schechter RS y Wade WH, 1979, "Interfacial tension and behavior of nonionic surfactants". *Society Petroleum Engineers J*, Vol. 19, pp.349-356.
- Hayes M, El-Emary M, Schechter RS, Wade WH, 1979b, "The Relation between the EACNmin concept and Surfactant HLB". *J. Colloid Interface Science*, Vol. 68, pp.591-592.
- Kessel DG, 1989, "Chemical Flooding -Status report". *J. Petroleum Science Engineering*, Vol. 2, pp.81-101.
- Labrid J y Bazin B, 1989, "Alkaline preflush in a low permeability clayey sandstone". *J. Petroleum Science Engineering*, Vol. 3, pp.111-120.
- Kunieda H y Solans C, 1997, "How to prepare microemulsions: temperature insensitive microemulsions" En Solans C y Kunieda H (Eds.) *Industrial applications of microemulsions*, Marcel Dekker, pp.21-45.
- Lake LW, 1989 "Enhanced Oil Recovery". Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Haegel FH, Lopez JC, Salager JL y Engelskirchen S, 2008, "Microemulsions in large-scale systems: EOR. In Microemulsions: Background, new concepts, applications, perspectives". C. Stubenrauch (Ed.) Blackwell, Oxford UK
- Lopez-Montilla JC, Herrera-Morales PE, Pandey S y Shah DO, 2002, "Spontaneous emulsification: Mechanisms, physicochemical aspects, modeling and applications". *J. Dispersion Science Technology*, Vol. 23, pp. 219-268.
- Lopez-Montilla JC, James MA, Crisalle OD y Shah DO, 2005, "Surfactants and Protocols to Induce Spontaneous Emulsification and Enhance Detergency". *J. Surfactants Detergents*, vol. 8, pp.45-53.
- Mannhardt K y Novosad JJ, 1991, "Chromatographic effects in flow of a surfactant mixture in a porous sandstone". *J. Petroleum Engineering*, Vol. 5, pp. 89-103.
- Márquez N, Antón RE, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL, 1995, "Partitioning of Ethoxylated Alkyl Phenol Surfactants in Microemulsion-oil-water systems". *Colloids Surfaces A*, Vol. 100, pp.225-231
- Márquez N, Antón RE, Graciaa A., Lachaise J, Salager JL, 1998, "Partitioning of Ethoxylated Alkyl Phenol Surfactants in Microemulsion-oil-water systems. Part II. Influence of Hydrophobe Branching". *Colloids Surfaces A*, Vol. 131, pp.45-49

- Márquez N, Bravo B, Chávez G, Ysambertt F, Salager JL, 2000, "Analysis of Polyethoxylated Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems". *Analytica Chimica Acta*, Vol. 405, pp.267-275.
- Márquez N, Bravo B, Chávez G, Ysambertt F, Salager JL, 2002a, "Analysis of Polyethoxylated Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems. Part II." *Analytica Chimica Acta*, Vol. 452, pp.129-141.
- Márquez N, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL, 2002b, "Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: Influence of physico-chemical formulation variables". *Langmuir*, Vol. 18, pp.6021-6024.
- Márquez N, Bravo B, Ysambertt F, Chávez G, Subero N, Salager JL, 2003, "Analysis of Polyethoxylated Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems. Part III. Fractionation and Partitioning of Polyethoxylated Alcohol Surfactants". *Analytica Chimica Acta*, Vol. 477, pp.293-303.
- Miller CA, Raney KH, 1993, "Solubilization-emulsification mechanism of detergency". *Colloids Surfaces A*, Vol. 74, pp.169-215.
- Miñana M, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL, 1995, "Solubilization of polar oils with extended surfactants. *Colloids Surfaces A*, Vol. 100, pp.217-224
- Pillai V, Kanicky J, Shah DO, 1999, "Applications of microemulsions in EOR". En Kumar P y Mittal KL (Eds.) *Handbook of microemulsion science and technology*, Marcel Dekker, New York, pp.743-754
- Prince LM, 1977, "Microemulsions-Theory and Practice", Academic Press, New York.
- Queste S, Salager JL, Strey R, Aubry JM, 2007, "The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams". *J. Colloid Interface Science*, Vol. 312, pp.98-107.
- Reed RL y Healy RN, 1977, "Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: A review". En Shah DO y Schechter RS (Eds.) "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press, pp.383-347
- Rivas H, Gutierrez X, Ziritt JL, Antón RE, Salager JL, 1997, "Microemulsion and optimum formulation occurrence in pH-dependent systems as found in alkaline enhanced oil recovery". En Solans C y Kunieda H (Eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*, M. Dekker, New York, pp.305-329.
- Rondón M, Bouriat P, Lachaise J, Salager JL, 2006, "Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physico-chemical phenomenology of demulsifier action". *Energy and Fuels*, Vol.20, pp.1600-1604.
- Rondón M, Pereira JC, Bouriat P, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL, 2008, "Breaking of water-in-crude oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action". *Energy and Fuels*, Vol. 22, pp 702-207.
- Ruckenstein E, 1999, "Thermodynamic Insights on Macroemulsion Stability", *Advances Colloid Interface Science*, Vol. 79, pp.59-76
- Salager JL, Vasquez E, Morgan J, Schechter RS, Wade WH, 1979a, "Optimum formulation of surfactant-water-oil systems for minimum interfacial tension and phase behavior". *Society Petroleum Engineers J.*, Vol. 19, pp.107-115.
- Salager JL, Bourrel M, Schechter RS, Wade WH, 1979b, "Mixing rules for optimum phase behavior formulations of surfactant-oil-water systems". *Society Petroleum Engineers J*, Vol. 19, pp.271-278.
- Salager JL, 1996, "Guidelines for the formulation, composition and stirring to attain desired emulsion properties (type, droplet size, viscosity and stability)". En Chattopadhyay A. y Mittal KL (Eds.) *Surfactants in Solution*. Marcel Dekker, New York, pp.261-295
- Salager JL, Antón RE, 1999, "Ionic Microemulsions". En Kumar P y Mittal KL (Eds.) *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. Marcel Dekker, New York, pp.247-280
- Salager JL, 1999, "Microemulsions" En Broze G (Ed.), *Handbook of Detergents - Part A: Properties*, Marcel Dekker, New York pp. 253-302.
- Salager JL, 2000, "Formulation Concepts for the Emulsion Maker". En Nielloud F y Marti-Mestres G (Eds.), *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Marcel Dekker, New York, pp.19-72.
- Salager JL, Márquez N, Graciaa A, Lachaise J, 2000, "Partitioning of ethoxylated octylphenol Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems. Influence of Temperature and relation between Partitioning Coefficient and Physico-chemical Formulation". *Langmuir*, Vol. 16, pp.5534-5539.
- Salager JL, Antón RE, Andérez JM, Aubry JM, 2001, "Formulation des microémulsions par la méthode HLD". *Techniques de l'Ingénieur, Génie des Procédés* Vol. J2, N° 157, pp.1-20.
- Salager JL, Antón RE., Sabatini DA, Harwell JH, Acosta E, Tolosa LI, 2005, *Enhancing Solubilization in Microemulsions - State of the Art and Current Trends*". *J Surfactants Detergents*, Vol. 8, pp. 3-21
- Shah DO, Schechter RS (Eds) 1977, "Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding". Academic Press, New York.
- Shah DO (Ed.) 1981, "Surface phenomena in enhanced oil recovery". Plenum Press, New York.
- Taylor KC, Nars-El-Din HA, 1998, "Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review". *J. Petroleum Science Technology*, Vol. 19, pp. 265-280.
- Tolosa LI, Forgiarini A, Moreno P, Salager JL, 2006, "Combined effects of formulation and stirring on emulsion drop size in the vicinity of three-phase behavior of surfactant-oil-water systems". *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, pp.3810-3814.
- Tongcumpou C, Acosta E, Quencer LB, Joseph AF, Scamehorn J, Sabatini DA, Chavadej S, Yanumet N, 2003a, "Microemulsion Formation and Detergency with Oily soils: I. Phase Behavior and Interfacial Tension". *J. Surfactants Detergents*, Vol. 6, pp.191-203.
- Tongcumpou C, Acosta E, Quencer LB, Joseph AF, Sca-

- mehorn J, Sabatini DA, Chavadej S, Yanumet N, 2003b, "Microemulsion Formation and Detergency with Oily soils: II. Detergency Formulations and Performance". *J. Surfactants Detergents*, Vol. 6, pp.205-214.
- Tongcumpou C, Acosta EJ, Scamehorn JF., Sabatini DA, Yanumet N, Chavadej S, 2006, "Enhanced Triolein Removal Using Microemulsions Formulated with Mixed Surfactants". *J. Surfactants Detergents*, Vol. 9, pp.181-189.
- Wade WH, Morgan J, Schechter RS, Jacobson JK, Salager JL, 1978, "Interfacial tension and phase behavior of surfactant systems". *Society Petroleum Engineers J*, Vol. 18, pp.242-252.
- Winsor P, 1954, "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworth, London.
- Zerpa LE, Queipo N, Pintos S, Salager JL, 2005, "An optimization of Alkaline-surfactant-polymer flooding processes using field scale numerical simulation and multiple surrogates". *J Petroleum Science Engineering*, Vol. 47, pp.197-208.