



Laboratorio de Formulación, Interfases,
Reología y Procesos

<http://www.firp.ula.ve>
Tel: +58 (0)274 240 2954 Fax: 240 2957



2015 PUBLICATIONS AND SELECTED COMMUNICATIONS BY LAB. FIRP ASSOCIATES

ONTIVEROS J.F., PIERLOT C., CATTE M., MOLINIER V., SALAGER J.L., AUBRY J.
Structure-interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method.

J Colloid Interface Science **448**: 222-230 (2015)

ABSTRACT: The Phase Inversion Temperature of a reference $C_{10}E_4/n$ -Octane/Water system exhibits a quasi-linear variation versus the mole fraction of a second surfactant S_2 added in the mixture. This variation was recently proposed as a classification tool to quantify the Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) of commercial surfactants. The feasibility of the so-called PIT-slope method for a wide range of well-defined non-ionic and ionic surfactants is investigated. The comparison of various surfactants having the same dodecyl chain tail allows to rank the polar head hydrophilicity as: $SO_3Na \geq SO_4Na \geq NMe_3Br > E_2SO_3Na \approx CO_2Na \geq E_1SO_3Na \geq PhSO_3Na > Isosorbide_{exo}SO_4Na \gg Isosorbide_{endo}SO_4Na \gg E_8 \geq NMe_2O > E_7 > E_6 \geq Glucosyl > E_5 \geq Diglyceryl \geq E_4 > E_3 > E_2 \approx Isosorbide_{exo} > Glyceryl > Isosorbide_{endo}$. The influence on the surfactant HLB of other structural parameters, *i.e.* hydrophobic chain length, unsaturation, replacement of Na^+ by K^+ counterion, and isomerism is also investigated. Finally, the method is successfully used to predict the optimal formulation of a new bio-based surfactant, 1-*O*-dodecyl diglycerol, when performing an oil scan at 25°C.

BREGE J.J., PIETRANGELI G., McKELLAR A., QUINTERO L., FORGIARINI A.M., SALAGER J.L.

Fluid formulation for cleaning oil-based or synthetic oil-based mud filter cakes.

US Patent Application (filed Sept 5, 2014) Pub # 2015/0087563A1, March 26, 2015

ABSTRACT: A treatment composition may contact an oil-based mud (OBM) filter cake formed over at least part of the wellbore for incorporating more oil and/or filter cake particles into the treatment composition as compared to an otherwise identical filter cake absent the treatment composition. The treatment composition may include, but not limited to, a surfactant, an aqueous-based fluid, an agent, an optional second acid, and combinations thereof. The agent may be or include long chain alcohols, phenol derivatives, fatty esters, a first acid, and combinations thereof. The first acid may be or include citric acid, oleic acid, tartaric acid, stearic acid, linoleic acid, linolenic acid, aromatic dicarboxylic acids, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, a triacid, a tetraacid, and combinations thereof.

SALAGER J.L., FORGIARINI A., RONDON M.,

Optimization methods on surfactant mixtures to improve performance in EOR.,

106th AOCS Annual Meeting, Orlando FL USA, May 3-6, 2015

ABSTRACT: The formulation of surfactant systems to attain a low interfacial tension in EOR often requires a large number of experiments with many different species, often with trial and error techniques, which are only slightly improved from being random by previous experience or intuition. As a consequence many laboratory studies include hundred of phase behavior and interfacial tension experiments with many variables but little predictive planification, since the huge information available in the literature has not resulted in general rules, but only trends with exceptions. The proper analysis of the optimization concepts, particularly the HLD general relationship between formulation variables, allows to planify a sequence of experiments progressing toward a better performance at each step, so that the total number of experiments to attain a final solution is considerably reduced. It is shown that such optimization method typically requires a combination of three surfactant species with different characteristics linked to the oil/brine/temperature case. The progression toward optimum is described in a ternary diagram in which the EOR performance is mapped versus the composition of a three-surfactant mixture for some examples.

FORGIARINI A., SALAGER J.L.,

Formulation experimental tactic to improve the low-tension performance in chemical enhanced oil recovery (CEOR) by surfactant flooding.

10th World Surfactant Congress CESIO, Istanbul, Turkey, June 1-3, 2015

The attainment of an optimum formulation for reaching a minimum tension in surfactant-oil-water system has been recognized 40 years ago through the so-called scans technique. Even when chemical enhanced oil recovery was abandoned when the crude oil price went down in the 1980's, many formulation studies on surfactant-oil-water systems for different applications showed several trends to improve solubilization and tension performance, such as larger molecular structure with branched tails and complex mixing synergy, however with no general rules. The recent new interest in using alkaline-surfactant-polymer EOR methods in the last decade has showed some partial success, but has exhibited a lot of uncertainties concerning the criteria to improve the performance.

A very recent review¹ has shown that each favorable trend has a limit, which should be respected or pushed away, and that only a controlled gathering of the different trends can warranty an improvement. The clever processing of extremely precise data with ultrapure nonionic surfactants indicated that in absence of surfactant mixture synergy, there is a very simple relationship between the formulation variables and the attainable minimum tension at optimum². This discovery allows to understand the basic physicochemical aspects due to molecular interactions, upon which the mixture synergy effect may be added by a proper mixing, to improve the performance even more.

Using the optimum formulation correlation as a guide, the effect of the mixture of two or more surfactants may be studied in a quantitative way, with a minimum of trial and error experiments. This is extremely important in practice because of the large number of variables, as in the case of the well performing association of a basic alkylarylsulfonate with two or three special structures such as multitail or branched surfactants, as well as so-called extended surfactants with a large polyalkoxy intermediate between their head and tail groups. Some synergistic mixture examples are reported to exhibit that the up-to-date know-how results in a proper tactic to reduce the required experimental work.

¹ Salager JL, et al. *J Surfactants Detergents* 16:631-663 (2013)

² Salager JL, et al. *J Surfactants Detergents* 17:199-213 (2014)

SALAGER J.L.

Recuperación Mejorada del Petróleo – Procesos con Polímeros.

1er Seminario Internacional de Recuperación Mejorada del Petróleo EOR. FIGEMPA Universidad Central de Ecuador, Quito, Ecuador, 20-24 de julio de 2015

ABSTRACT: La recuperación mejorada mediante drenaje con soluciones de polímeros tiene el mismo principio que la recuperación secundaria por drenaje con agua pero con una producción final sustancialmente mejor (10-12% más del petróleo originalmente en sitio) y en forma más rápida. Se ha iniciado hace unos 40 años como el primer método de recuperación mejorado con productos químicos (CEOR) y es hoy en día el más utilizado, mejor dicho el único utilizado con cierta rutina. En inglés se califica de Improved Oil Recovery (IOR) dejando la abreviación EOR para los otros métodos más sofisticados, más rentables pero todavía inciertos. El drenaje con polímero no es sin embargo un método generalizado porque aunque sea el más simple y el menos costoso de los métodos químicos, no es absolutamente seguro, y no se aplica bien a yacimientos de crudo viscoso (>200 cP) y con alta salinidad en particular divalente, y alta temperatura. Así que se aplica más bien cuando las condiciones son definitivamente más favorables que intentar otros métodos para ciertos yacimientos, como por ejemplo en China desde los años 1990 en el yacimiento de Daquin que tiene unos 1000 pozos y una producción notable (300.000 BI/d). Por otra parte hay que señalar que no es muy rentable en recuperación terciaria, es decir después de agotarse el drenaje con agua convencional, y que es recomendable usarlo en recuperación secundaria directa, es decir en sustitución al drenaje con agua. La incorporación de polímero en el agua produce dos efectos. De un lado aumenta la viscosidad de la fase acuosa y del otro reduce la permeabilidad efectiva del agua en las zonas barridas. Por otra parte en general no cambia la saturación residual del aceite pero acelera la velocidad a la cual se llega a este, y por tanto permite alcanzarla en forma más económica.

Hay 3 razones para que el drenaje al agua con polímero torne la recuperación de aceite más eficiente: (1) por el aumento de flujo fraccional de agua (relación aceite/agua en la producción); (2) al disminuir la relación de movilidad entre el agua y el aceite que reduce la digitación; (3) al desviar el agua de las zonas ya barridas (sin petróleo) y así empujarla donde hay petróleo. Estudios de reología y propiedades fisicoquímicas en modelos han permitido prever realaciones entre las condiciones y los efectos producidos, tanto favorables como desfavorables. Los polímeros utilizados son de dos tipos: Primero los sintéticos de tipo poliacrilamida (PAM) y su versión hidrolizada soluble en agua (HPAM) que hoy en día se producen hasta con alto peso molecular (10 millones de daltons) que producen alta viscosidad y alto factor de resistencia (disminución de la permeabilidad al agua), pero que sin embargo se degradan más fácilmente por cizallamiento y son más difíciles de inyectar y no entran en capilares chicos. Son también sensibles a la salinidad en particular divalente. Segundo la goma de xantana es un biopolímero no iónico poliazúcar de más bajo peso molecular, que aguanta la salinidad y es más resistente a la degradación mecánica, pero se degradan más con temperatura y microorganismos.

En los últimos años se han encontrado nuevos candidatos, los llamados AMPS que aumentan la resistencia a la salinidad y a la temperatura. Son a veces sofisticados, quizás demasiado para ser económicamente factibles. Se han hecho también muchos estudios en los últimos 10 años para mejorar el desempeño, la reología y gelificación a la carta pero el bajo número de patentes indica que no es el proceso en que se tratará de encontrar el método estrella de los próximos años, simplemente porque el aumento de recuperación final es demasiado modesto comparados con otros métodos combinados, más caros y más complicados pero más atractivos, como surfactante/polímero, térmico combinado, o aceites de esquistas.

SALAGER J.L.

Recuperación Mejorada del Petróleo – Procesos con Surfactantes.

Ier Seminario Internacional de Recuperación Mejorada del Petróleo EOR. FIGEMPA Universidad Central de Ecuador, Quito, Ecuador, 20-24 de julio de 2015

ABSTRACT: Cuando después del embargo petrolero en 1973, el precio del petróleo subió de aproximadamente 3 \$/Bl a más de 30 \$/Bl al final de la década, se hizo evidente que recuperar un porcentaje apreciable del 70% de crudo que queda en el yacimiento después del clásico drenaje con agua era probablemente factible, ya que se podía inyectar algo más costoso que simple agua. Se puso en práctica la inyección de soluciones de polímeros, que de paso se volvió una alternativa a la recuperación secundaria más bien que una recuperación terciaria. Aunque la inyección de polímeros era económica y relativamente simple, no era sin embargo muy atractiva en su recuperación final del orden del 10% en el 70% restante en el yacimiento.

En consecuencia se empezó también a estudiar métodos sofisticados que podían pretender desplazar una fracción notable del 70% en cuestión. Estudios fundamentales indicaron rápidamente que el atrapamiento del petróleo en la roca del yacimiento se podía reducir suficientemente solo si se bajaba la tensión interfacial entre la solución inyectada y el petróleo a 0,001 mN/m o menos. Eso consistía en bajar la tensión interfacial por lo menos 1000 veces, para aumentar el número capilar al valor requerido del orden de 0,001. Aunque había otros problemas que resolver, este es el más crítico que debe atenderse en prioridad absoluta para cada caso.

Eso implica utilizar una formulación con una sustancia tensioactiva llamada "surfactante", para lograr una condición físico-química extremadamente particular en la cual la interacción del surfactante en la interfase es exactamente la misma para la fase agua y la fase aceite.

Esta condición llamada formulación óptima corresponde a un comportamiento de fase del sistema surfactante-agua-aceite presentando una microemulsión en equilibrio con un exceso de agua y un exceso de aceite, una situación muy escasa llamada Winsor III. Esta formulación depende del surfactante, de la naturaleza del aceite, de la salinidad del agua y de la temperatura.

En los numerosos estudios realizados entre 1974 y 1982 relaciones simples se encontraron para sistemas con un surfactante extrapuro, un alcano isoméricamente puro y una solución de cloruro de sodio en agua, a temperatura dada. Eso representa un manejo de solo 4 dimensiones, algo que parece relativamente fácil. Sin embargo, en la práctica los tres componentes son mezclas, a veces extremadamente complejas como cualquier petróleo, y por tanto se necesitan expresiones con mucho más variables para tratar de modelizar los aspectos sinérgicos y utilizarlos para encontrar una formulación óptima para un campo petrolero dado.

Cuando el precio del petróleo bajo en 1982 se redujeron considerablemente las investigaciones con surfactantes y se pararon los ensayos pilotos. Fue a finales de los años 1990 y a principios de los años 2000 que se reanudaron las investigaciones en materia de formulación, en forma acelerada en los últimos años con el aumento del precio del petróleo.

La situación actual es que se sabe mucho en cuanto a la obtención de una formulación apropiada para inyectar primero una solución de surfactante, a veces con alcalí, y seguido por una solución de polímero. Este es el aspecto más crítico que resolver para lanzarse a recuperar una fracción considerable del 70% que queda después del drenaje al agua.

Sin embargo este conocimiento no es de rutina y se deben realizar estudios particulares determinantes para cada yacimiento en centros de investigación-desarrollo con una competencia que es muy escasa a nivel mundial. La ayuda de los pocos grupos universitarios y empresariales (asociados con productores de surfactantes) que han acumulado esta competencia y el know-how correspondiente, es una emergencia para muchas empresas petroleras que quieren lanzarse en ensayos de tipo piloto en una gran variedad de casos, quizás en forma algo desordenada.

DELGADO-LINARES J.G., BULLON J., SALAGER J.L.,

Aplicaciones de las Micro y Nanotecnologías en la Exploración/Producción del Petróleo y Gas.
Chap. 6 in *Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones*. C.L. Larez-Velasquez, S. Koteich, F. Lopez, Eds. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela 2015. pp 155-182

ABSTRACT: La creciente demanda energética hace necesario el desarrollo y fortalecimiento de energías tradicionales y alternativas de manera articulada y complementaria. El petróleo y el gas son, y seguirán siendo en las próximas décadas una de las fuentes de energía más importante a nivel mundial, por lo que es relevante aplicar a los procesos de exploración, producción y transformación de hidrocarburos las nuevas tecnologías desarrolladas en todos los campos del saber. Aplicaciones recientes de las micro y nanotecnologías están impactando de manera notable a la exploración y producción de hidrocarburos. La generación de materiales a escala nanométrica con propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y químicas superiores a las de los materiales tradicionales, ha mejorado notoriamente las técnicas y procedimientos aplicados en la exploración y producción del petróleo y el gas natural. Nanosensores para la exploración y caracterización de yacimientos de hidrocarburos, materiales y recubrimientos de elevada resistencia mecánica y química, nanopartículas empleadas con fines diversos (como adsorber algunas fracciones del crudo tales como asfaltenos y resinas, cambiar la mojabilidad de las rocas, proteger contra la corrosión, ajustar la viscosidad de fluidos, incrementar la resistencia de los cementos para pozos, formular fluidos “inteligentes” para perforación o recuperación mejorada) o dispersiones líquido-líquido (micro- y nanoemulsiones) para limpiar y estimular pozos productores, son algunos ejemplos donde la nanotecnología impulsa significativamente a la industria petrolera. En este capítulo se presenta una revisión general y pedagógica de las aplicaciones presentes y futuras más relevantes de las nanotecnologías en la exploración y producción de hidrocarburos

FORGIARINI A., MARQUEZ L., CELIS M.T., SALAGER J.L.

Nanoemulsiones — Formación con baja energía.

Chap. 11 in *Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones*. C.L. Larez-Velasquez, S. Koteich, F. Lopez, Eds. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela 2015. pp 273-293

ABSTRACT: Las emulsiones son dispersiones formadas por dos líquidos inmiscibles, que son termodinámicamente inestables, y tienen que ser estabilizadas cinéticamente mediante algún efecto que retarde o inhiba la coalescencia de las gotas. Las emulsiones con gotas lo suficientemente grandes como para que el campo gravitatorio las sedimente se denominan generalmente macroemulsiones o simplemente emulsiones. Aquellas con tamaño de gota inferior a 0,5 micras han sido denominadas emulsiones ultra-finas, microemulsiones inestables, emulsiones sub-micrométricas, o miniemulsiones; sin embargo, la terminología más comúnmente utilizada actualmente es nanoemulsión, aunque el tamaño de gota sea netamente mayor que un nanómetro. Las nanoemulsiones se emplean en diversas áreas por sus propiedades particulares, en particular en aplicaciones cosméticas y farmacéuticas. Son transparentes o translúcidas, su estabilidad y su viscosidad pueden ser controladas, y su empleo asegura una mayor disponibilidad de los principios vehiculados en la fase interna. Es particularmente interesante en el campo del higiene y de la salud, porque se puede ajustar la transferencia de fármacos y cosmeceúticos mediante un cambio del área, la adición de agentes facilitadores o inhibidores, o la encapsulación de las gotas. Si bien es cierto que en ciertas aplicaciones se fabricaba y se sigue fabricando las nanoemulsiones mediante una agitación muy violenta, tal método simple de emulsión resulta en un sobrecalentamiento a menudo poco deseable

cuando hay sustancias sensibles a una alta temperatura, como lo son los medicamentos. Es por eso que se han desarrollado en las dos últimas décadas varios métodos que usan poca energía mecánica y que utilizan transiciones de fase llamadas emulsificación espontánea, demixión de mesofases, o inversión de fase transicional o catastrófica. Estos métodos son complejos, pero tienden a extenderse porque contribuyen en ajustar las propiedades y por tanto sus posibles aplicaciones.

KOTEICH S., GONCALVES E., BULLON J.,

La farmacéutica y la dermocosmética como campos de aplicación de la nanotecnología.

Chap. 7 in *Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones*. C.L. Larez-Velasquez, S. Koteich, F. Lopez, Eds. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela 2015. pp 183-201

ABSTRACT: La imperiosa necesidad por la búsqueda de medicamentos más efectivos, seguros y de más rápida acción, obliga al estudio de procesos alternativos en el diseño, síntesis y producción de los mismos. El reconocimiento de que las propiedades de cada material varían según el tamaño, ha abierto las puertas a áreas antes desconocidas, como es el caso del óxido de zinc, uno de los semiconductores de mayor interés debido a la posibilidad de obtener múltiples nanoestructuras, así como sus grandes aplicaciones, entre las que destaca el campo cosmético. Son muchos los materiales que abren un sinnúmero de campos de aplicación, como por ejemplo, su utilización en sensores y sistemas de liberación de fármacos en sitios activos específicos. La nanotecnología brinda herramientas ampliamente utilizadas en distintas áreas de la investigación científica, destacándose la formulación de terapias farmacológicas, cuyo objetivo es aumentar la absorción de moléculas activas, perfeccionar los sistemas de liberación controlada, alcanzar tejidos/barreras específicas, inalcanzables por principios activos convencionales gracias a su pequeño diámetro, así como disminuir los efectos adversos y la toxicidad asociada a la administración del fármaco libre. Las perspectivas en el desarrollo de medicamentos o la utilización de la nanotecnología en la salud, genera aún gran incertidumbre. Es necesario, por tanto, evaluar minuciosamente los riesgos de estos sistemas y su toxicidad, conocer la estabilidad de la formulación y su vida media, evaluar su biodisponibilidad y biodistribución, así como establecer las regulaciones tan necesarias en un campo como el médico, farmacéutico o cosmético

PIERLOT C., ONTIVEROS JF, CATTE M., MOLINIER V., SALAGER JL, AUBRY JM.

Classification of surfactants using the phase inversion temperature: Extension of the method for comparing oils.

6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, November 2015, Sasebo, Japan